

生活垃圾富氧气化实验及热重分析

马成龙

重庆三峰卡万塔环境产业有限公司 重庆 400084

【摘要】：在此对城市生活垃圾模拟样本进行富氧气化非等温热重实验，升温速率为 100℃/min 时，气化过程可分为 4 个阶段：水分挥发干燥段、挥发分析出燃烧段、焦炭燃烧段和复杂成分裂解段。由于升温速率较大，挥发分析出燃烧段和焦炭燃烧段有部分区间重合，所以未出现两个波峰。同时数据还显示，21%~42%O₂ 浓度下第 1、2、4 阶段的气化过程近似相同，第 3 阶段变化比较大。在对各气氛下第 2~4 阶段进行模型描述时，得出，在 21%O₂ 气氛下气化第 2 阶段和 42%O₂ 气氛下气化第 4 阶段反应机理符合 Avrami-Erofeev 方程（n=4）；21%和 28%O₂ 气氛下气化第 3、4 阶段反应机理均为化学反应（n=1.5）；35%和 42%O₂ 气氛下气化第 2、3 阶段反应机理均符合 Zhuravlev、Lesokin 和 Tempelmen 方程（3D）。

【关键词】：垃圾；富氧气化；热重分析

1 富氧气化的概念及意义

一般在垃圾气化过程中使用气化剂，如空气气化、富氧气化（也叫氧气气化）、氢气气化、水蒸汽气化、CO₂ 气化、复合式气化等。空气气化和富氧气化除了 O₂ 的百分比不同外（前者取 21%，后者>21%）；亦有研究贫氧条件下（<21%）垃圾的气化行为^[1]，气化过程及原理基本相同，都是 O₂ 与垃圾中可燃部分发生不完全氧化反应，产生的热量能使气化连续进行。在此探究富氧条件下的垃圾气化行为。

有机垃圾经过处理后比生物质更容易气化，经装有旋风分离器的单流化床空气气化得到产气热值为 6500~7500kJ/m³^[2]，而垃圾富氧气化产生低位热值约为 11000kJ/m³ 的生成气^[3]。

任永志等^[4]在下吸式气化炉对玉米芯分别进行空气气化和富氧气化（O₂ 浓度 29.44%），后者生成气热值比前者高约 1400kJ/m³。

吴创之等^[5]在循环流化床气化炉对砂光木粉进行富氧气化实验，得出生成气热值在 10000~12000kJ/m³ 之间，考虑单位物料耗氧量约 0.15m³/kg，即单位耗电量 0.075kWh/kg，为降低成本可采用 90%的 O₂ 浓度。

可见，富氧气化能提高产气热值，但由于物料、气化炉等的选择不同，且考虑气化炉温、制氧成本等因素，最优 O₂ 浓度亦发生变化。因此，需要对垃圾富氧气化作进一步研究。

2 富氧气化实验

2.1 实验材料准备

为了使实验数据更具有实用性，故采用某垃圾处理厂处理区域的生活垃圾特性数据作为实验原料的准备依据，其特性如下：

表 2-1 垃圾化学成分（单位，%）

C	H	O	N	P	S	Cl
30.74	3.77	16.37	0.93	0.296	0.44	0.369

表 2-2 生活垃圾分类情况（单位，%）

灰土	砖瓦	动物类	植物茎叶果皮类	纸类	布类	橡塑类	木类	金属类	玻璃
14.28	2.85	2.98	36.15	6.82	4.56	15.99	14.08	1.09	1.2

根据表 2-1 和表 2-2，去除灰土、砖瓦、金属类、玻璃后（因在垃圾气化过程中无机不可燃物的影响可忽略），将橡塑类分为橡胶类、塑

料类（按 1:1 分配）得到五种可燃组分质量比如下：

表 2-3 六种组分质量比（单位，%）

动物类	植物茎叶果皮类	纸类	布类	橡胶类	塑料类	木材类
3.70	44.86	8.46	5.66	9.92	9.92	17.47

实验所需模拟样品根据表 2-3 制备，模拟样品的工业分析、元素分析的参考值如下：

表 2-4 模拟样品工业分析、元素分析参考表

名称	工业分析/%				元素分析/%					Q kJ/kg
	M	A	V	FC	C	H	O	N	S	
值	4.77	9.48	73.59	12.15	49.88	6.08	29.00	1.87	0.38	20778

2.2 实验设备

实验用到 STA6000 同步热分析仪及标定氧气瓶、电子天平、电热鼓风干燥箱等、小型粉碎机（间歇式）、标准筛子（80 目，0.2mm；60 目，0.315mm）。

2.3 实验过程

（1）由于枫树叶和鸡翅骨含水分较高，不方便粉碎，故先将其放入干燥箱，在 110℃ 下恒温干燥约两个小时；

（2）分别将上面提到的 7 种原料经粗略预处理后放入粉碎机利用离心作用打碎，再经标准筛（除了鸡翅骨用 60 目，其它用 80 目）；

（3）按表 2-3 的比例通过电子天平称取粉末，之后混合；

（4）将洗净且干燥后的小坩埚放入同步热分析仪的热天平以去皮，取 10mg 模拟样品盛于小坩埚中，装于热天平上，合上盖子；

（5）打开标定氧气瓶（28%、35%、42%O₂）或空气瓶（21%O₂），调节压力为 2.0bar（空气瓶为 1.5bar，数据分析时要考虑进去）；

（6）在仪器的操作软件界面上设定实验参数（吹气流速为 25ml/min，起始温度为 30℃，升温速率为 100℃/min，终止温度为 900℃，终止后恒温保持时间为 5min，冷却速度为 200℃/min）进行气化热重实验；

（7）一次实验结束，关紧调气阀，卸掉本次所用氧气瓶，装下一个氧气瓶，重复（4）~（6）操作。

3 动力学分析

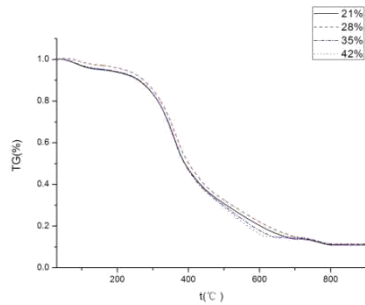


图 3-1 TG-t 曲线

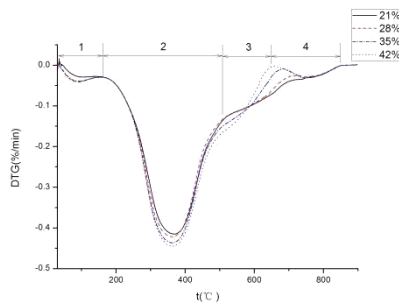


图 3-2 DTG-t 曲线

由图 3-1，注意到随着氧浓度的提高，模拟样品的气化速率增加，但最终的气化转化率相同，约为 11%。图 3-2 可认为是 TG 曲线的微商，能反映出失重速率，由该图可见三个明显的波峰和一个肩状峰，波峰表明该处失重速率变化比较大。结合图 3-1 和图 3-2 可以将气化过程分为 4 个阶段，第 1 阶段为干燥过程，主要是水分的挥发，同时说明了实验初期在 110℃ 下样品的烘干未完全，假想样品中的水分都已析出，则此阶段的曲线应平滑的接到第 2 阶段，也就是直接进入挥发分析出阶段，几乎所有组分，如木屑、枫叶中含有的纤维（挥发分析出起点温度为 325~400℃）以及塑料、橡胶（挥发分析出起点温度约为 340℃），在此阶段都有挥发分析出。预计是升温速率较高，第 3 阶段即焦炭的燃烧过程与第 2 阶段没有明显的区分，我们可以把这两个阶段当做一个阶段处理，此文中称作混合阶段，相应参数值参见表 3-1。

表 3-1 第 2、3 阶段反应参数

O ₂ , %	初温, °C	最大失重处		终温, °C	失重率, %
		温度, °C	失重速率, mg/min		
21	132.5	367.8	-0.41	728.7	83.41
28	157.3	360.4	-0.42	724.8	81.34
35	153.3	362.4	-0.44	681.7	81.91
42	152.3	360.7	-0.44	652.9	81.55

第 4 阶段的温度范围明显高于正常值，可能是样品中的橡胶或纸类的影响，橡胶的成分复杂，而纸类含有难分解的木质素，通过计算该阶段的失重率为 3.3%，推断此现象是由样品中的橡胶引起的。

为了能深入了解曲线的变化因素，可参考以下热重或微分热重曲线的分析：

由上表可见，在 21% 富氧气氛下气化第 2 阶段和 42% 富氧气氛下

气化第 4 阶段反应机理符合 Avrami-Erofeev 方程 (n=4)；21% 和 28%

由图 3-2，在 TG 测定初期有一个很小的重量变化，这是由于样品中存在吸附水的溶剂（低沸物，沸点低于 40℃ 的混合物）引起的。第 2、3 阶段的区分不明显，原因是本实验在 100℃/min 升温速率下进行的气化热重实验，升温速率较高。仅对第 2、3、4 阶段进行动力学分析。

根据图 3-2，将热重过程分为 4 个阶段，由于第 1 阶段主要是水分蒸发引起的，研究中不太关心，故只对第 2、3、4 阶段进行分析，其温度段见表 3-3，比如 21% O₂ 浓度下热重第 2 阶段热力温度范围为 405.67~1001.89K。

表 3-2 热重第 2~4 阶段对应热力学温度

T ₄ , K	O ₂ , %	T ₁ , K	T ₂ , K	T ₃ , K
1073.98	21	405.67	1001.89	794.21
1074.64	28	430.49	997.93	785.1
1074.78	35	426.47	954.81	777.15
1073.76	42	425.45	926.04	768.05

对实验数据进行分析计算，各反应机理模型^[6]在相应 O₂ 浓度下各阶段的动力学分析参数见附录，并将对应的最优模型结果列于表 3-3。表

3-3 富氧气氛下各阶段热重最优动力学模型

O ₂ , %	阶段	动力学模型
21	2	$\frac{d\alpha}{dT} = 147 \exp(-12445.23 / R/T) \cdot 4[-\ln(1-\alpha)]^{-1/4} (\alpha-1) \ln(1-\alpha)$
	3	$\frac{d\alpha}{dT} = 2.49 \times 10^{10} \exp(-167300.45 / R/T) (1-\alpha)^{1.5}$
	4	$\frac{d\alpha}{dT} = 3.25 \times 10^{38} \exp(-741274.23 / R/T) (1-\alpha)^{1.5}$
28	2	$\frac{d\alpha}{dT} = 4.07 \times 10^9 \exp(-122562.07 / R/T) \cdot 3/2[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1} (1-\alpha)^{4/3}$
	3	$\frac{d\alpha}{dT} = 5.12 \times 10^{10} \exp(-170010.17 / R/T) (1-\alpha)^{1.5}$
	4	$\frac{d\alpha}{dT} = 1.92 \times 10^{36} \exp(-698405.93 / R/T) (1-\alpha)^{1.5}$
35	2	$\frac{d\alpha}{dT} = 3.24 \times 10^9 \exp(-120987.33 / R/T) \cdot 3/2[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1} (1-\alpha)^{4/3}$
	3	$\frac{d\alpha}{dT} = 5.20 \times 10^{14} \exp(-402477.31 / R/T) \cdot 3/2[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1} (1-\alpha)^{4/3}$
	4	$\frac{d\alpha}{dT} = 2.39 \times 10^{28} \exp(-543217.59 / R/T) (1-\alpha)^{1.5}$
42	2	$\frac{d\alpha}{dT} = 3.93 \times 10^9 \exp(-121567.11 / R/T) \cdot 3/2[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1} (1-\alpha)^{4/3}$
	3	$\frac{d\alpha}{dT} = 9.36 \times 10^{27} \exp(-443753.68 / R/T) \cdot 3/2[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1} (1-\alpha)^{4/3}$
	4	$\frac{d\alpha}{dT} = 5.32 \times 10^5 \exp(-103856.71 / R/T) \cdot 4[-\ln(1-\alpha)]^{-1/4} (\alpha-1) \ln(1-\alpha)$

4 总结

在 21%、28%、35%、42% 富氧气氛下对模拟城市生活垃圾样品进

行气化热重实验，模型分析结果与实验结果相当，最优模型机理如下：

21% 气氛下气化第 2 阶段符合 Avrami-Erofeev 方程 (n=4)，第 3、

4 阶段符合化学反应 ($n=1.5$)。

28%气氛下气化第 2 阶段符合和 Zhrualev、Lesokin 和 Tempelmen 方程 (3D)，第 3、4 阶段符合化学反应 ($n=1.5$)。

35%气氛下气化第 2、3 阶段符合 Zhrualev、Lesokin 和 Tempelmen 方程 (3D)，第 4 阶段符合化学反应 ($n=1.5$)。

42%气氛下气化第 2、3 阶段符合 Zhrualev、Lesokin 和 Tempelmen 方程 (3D)，第 4 阶段反应机理符合 Avrami-Erofeev 方程 ($n=4$)。

参考文献:

- [1] 梁小平, 潘红, 王雨, 等. 贫氧条件下生活垃圾的气化燃烧特性及其反应速率模型[J]. 过程工程学报, 2009, 9(增刊 z):81-85.
- [2] 蒋剑春, 戴伟娣, 应浩, 等. 城市垃圾气化试验研究初探[J]. 可再生能源, 2003, (108):14-17.
- [3] 何庆, 王启路. 垃圾气化技术与设备研究[J]. 机械设计与制造, 2011, (10):241-243.
- [4] 任永志, 李晓伟, 王贵路, 等. 生物质富氧化作为机动车燃料的初步试验[J]. 现代农业, 2007, (12):135-136.
- [5] 吴创之, 徐冰, 罗曾凡, 等. 生物质中热值气化装置设计与运行[J]. 太阳能学报, 1997, 18(1):1-6.
- [6] Anke Brems, Jan Baeyens, Johan Beerlandt et al. Thermogravimetric pyrolysis of waste polyethylene-terephthalate and polystyrene: A critical assessment of kinetics modelling[J]. Resources, Conservation and Recycling 2011, 55 (8): 772-781.