

混合垃圾在热重分析仪和流化床中的燃烧特性

姜凡, 潘忠刚, 刘石, 王海刚(中国科学院工程热物理研究所, 北京 100080)

摘要: 针对我国目前垃圾焚烧以烧原生垃圾为主的特点, 以热重分析和流化床燃烧实验台为主要研究手段, 对于混合垃圾的燃烧特性展开深入研究并将二者的试验数据进行对比. 实验结果表明: 不同的垃圾在流化床中的燃烧速率的数值比较接近, 而不同的垃圾在热重仪中的燃烧速率差别很大, 针对所选的试样其燃烧速率的变化范围是 0.49 ~ 5.50. 另外, 在热重分析中, 试样完全燃烬的时间一般为 20 ~ 25 min, 而在流化床燃烧实验台中, 试样的燃烧过程发展得非常快, 燃烬时间非常短, 仅需 3 ~ 3.5 min. 混合垃圾在热重分析仪中的燃烧特性可以用单组分子质的叠加来表示, 而混合的垃圾在流化床中燃烧时, 用简单的单组分叠加来表示很不合理.

关键词: 城市固体废弃物; 热重分析; 流化床; 燃烧特性

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)01-05-0114

Combustion Characteristics of Mixed Municipal Solid Waste in Thermogravimetric Analysis and Lab Scale Fluidized Bed

Jiang Fan, Pan Zhonggang, Liu Shi, Wang Haigang (Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: In this paper, thermogravimetric analysis (TGA) and a lab scale fluidized bed facility were used as experimental means. The data in the two different experimental systems were introduced and compared. Experimental results show that the differences of combustion velocity among different wastes in Fluidized Bed (FB) were very small whereas in thermogravimetric analyzer the differences can not be ignored as the value range of combustion velocity variation was between 0.49 and 5.5. It took municipal solid waste 3 ~ 3.5 min to burn out in FB, but in thermogravimetric analyzer, the time was 20 ~ 25 min. It can be concluded that, in general, the behavior of a mixture of waste in TGA can be expressed by simple combination of individual components of the waste mixtures. Only minor deviations from the rule were observed. In FB, it was found that, for some mixtures, there was interference among the components during FB combustion.

Key words: municipal solid waste; thermogravimetric analysis; fluidized bed; combustion characteristics

用焚烧法处理城市生活垃圾, 能够实现垃圾的减量化、一定程度的无害化以及资源化, 具有很好的发展前景. 在我国, 垃圾焚烧以直接烧原生垃圾为主. 因此, 对于混合垃圾燃烧特性的研究显得非常重要和迫切. 热重分析对于固体物质燃烧的机理性研究方面具有简单易行, 重复性比较好的特点. 然而燃料与氧化剂之间相对运动缓慢的特点又制约着它在实际流化床焚烧炉中的应用. 而垃圾在流化床实验台的一些实验数据可以在此方面得到有益的补充^[1].

1 垃圾的热重分析实验

垃圾中主要可燃物有塑料、纸张、木筷、橡胶、厨余及棉布等. 本文以木筷、橡胶及其混合物为例, 在 LCT-2 型微分差热天平上进行实

验. 实验结果见图 1.

实验结果动力学分析见表 1^[2~4].

可燃物的燃烧, 主要是其中可燃组分与空气中氧气发生化学反应的结果, 各个可燃组分之间一般不会发生化学反应, 相互间的影响一般比较小. 因此, 先根据热重分析曲线将单一组分试样在不同时刻的质量与混合试样在不同升温时刻的质量列出, 并将后者与按照质量叠加方法计算得到的混合试样质量随升温时刻变化的数值进行比较, 结果列于表 2 中, 其中“偏差”

基金项目: 国家“九五”重点科技项目(96-A19-05-01-01); 中国科学院应用与发展重大项目(KY95-T-03)

作者简介: 姜凡(1972~), 女, 博士, 主要从事炉内流动、燃烧与传热, 固体废弃物处理, 气、固两相流等方面的研究.

收稿日期: 2001-03-16; 修订日期: 2001-07-02

一项按照{ [混合物质量计算值 - 混合物质量热 量初始 TG 值] 来计算 .
重分析 (thermogravimetric , TG) 值 } / 混合物质

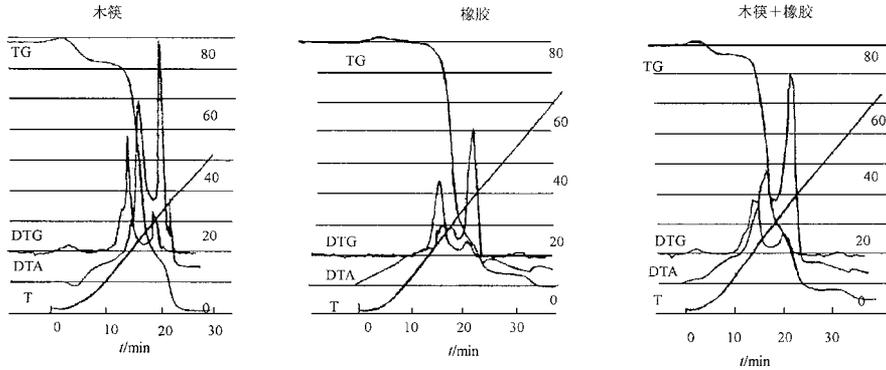


图 1 木筷 橡胶及其混合物的热重分析试验结果

Fig.1 Thermogravimetric analysing experimental results of municipal solid waste

表 1 木筷 橡胶及其混合物的动力学分析结果

Table 1 Kinetic analyzing results of municipal solid waste

试样品种	温度范围/℃	拟合方程	相关系数	频率因子 A/min^{-1}	活化能 $E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
木筷	265 ~ 416	$y = -9.346 + 13.930x$	0.9903	3.49×10^9	115.82
	416 ~ 508	$y = -21.302 + 25.348x$	0.9740	9.60×10^{14}	210.75
橡胶	231 ~ 447	$y = -4.842 + 12.116x$	0.9825	3.43×10^7	100.74
	447 ~ 548	$y = -13.23 + 20.84x$	0.9976	2.51×10^{11}	173.27
木筷	231 ~ 426	$y = -5.997 + 12.125x$	0.9979	1.09×10^8	100.81
橡胶	426 ~ 548	$y = -12.005 + 19.444x$	0.99996	6.91×10^{10}	161.67

表 2 木筷 橡胶及其混合物燃烧过程质量变化对照 / mg

Table 2 The comparison of mass variation of municipal solid waste during the process of burning up

温度 /℃	木筷质量	橡胶质量	1/2(木筷+橡胶)混合物质量		
	TG 数据	TG 数据	TG 数据	计算值	偏差 / %
287	7.8	8.85	8.4	8.325	-0.83
331	5.8	8.5	7.1	7.15	0.56
374	2.4	7.1	4.5	4.75	2.78
395	2.0	5.6	3.4	3.8	4.44
416	1.7	4.1	3.05	2.9	-1.67
447	1.1	2.8	2.6	1.95	-7.22
488	0.2	2.35	1.8	1.28	-5.78

由表 2 可以看到,木筷和橡胶的混合试样的热重实验结果与按“叠加”的假设计算得到的数值基本一致,误差最大不超过 7.22%。说明对于这种混合物,在它们的组分之间,存在着燃烧过程的相互影响,但并不强烈。所以可以认为,木筷和橡胶混合试样的燃烧特性可以用其中各个单独组分燃烧特性按各自组成比例叠加的结果来计算。

2 流化床中的燃烧实验结果

2.1 物料

和热重分析一样,本实验也用废木材、橡胶及其混合物进行了测试实验。即分别采用了木筷和家用橡胶手套作为上述组分的代表物。木筷剪至 5~7cm 长,家用橡胶手套剪成 1cm 左右见方。在进行单一组分的实验研究时,各种代表物的加料量取为 2.7g;混合组分的燃烧试样选取了 3 种:木筷和橡胶各 1.35g,木筷 0.9g、橡胶 1.8g,橡胶 0.9g、木筷 1.8g。

实验台见图 2^[5]。

2.2 实验结果及分析

表 3 给出了在风量为 6.5 m³/h、流化床反应器内床温为 500℃的条件下,橡胶、木筷单独燃烧及混合燃烧时,产气主要成分 CO₂ 在排气中的浓度变化情况。此表除了列出了实验过程中实际测得的数据之外,还给出了按照“线性叠加”的假设原则计算得到的混合试样燃烧排气

中 CO₂ 的浓度.

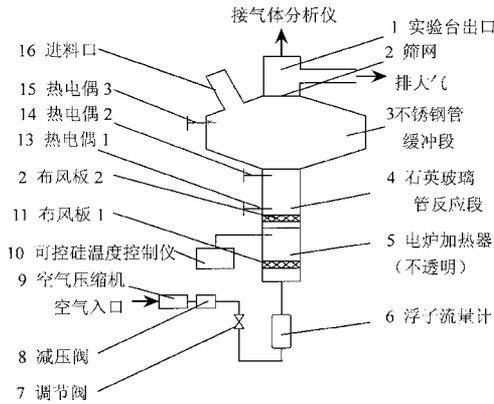


图 2 小型流化床燃烧实验台结构简图

Fig. 2 A lab scale bubbling fluidized bed

由混合垃圾在流化床中的燃烧实验结果,可以得到:

(1) 在流化床反应器中垃圾组分燃烧,无论是单独地或是混合地,反应过程都十分迅速,完全燃烬时间短,仅为 3 ~ 3.5 min.

(2) 物质燃烧产生 CO₂ 仅有一个释放峰,峰值所对应的时间各物质基本接近,约为 40 ~ 60s.

(3) 比较单独燃烧和不同比例物质混合燃烧产生的 CO₂ 体积浓度,可以得到当单独燃烧产生某种气体较多的物质所占比例高时,其混合后燃烧所产生该气体成分含量也较高.

(4) 木筷、橡胶及其混合物燃烧的 CO₂ 浓度

表 3 橡胶、木筷单独燃烧及混合燃烧时,产气中 CO₂ 随时间的变化/ %

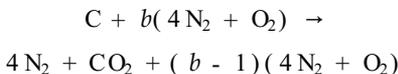
Table 3 The variation of CO₂ concentration during the process of combustion with time

时间/s	橡胶	木筷	1/2(橡胶 + 木筷)		1/3 橡胶 + 2/3 木筷		2/3 橡胶 + 1/3 木筷	
			计算	实验	计算	实验	计算	实验
0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0.8	0	0.7	0	1.2
40	3.2	0.9	2.05	3.8	1.67	3.3	2.43	4.5
60	3.5	2.7	3.1	4.7	2.97	3.4	3.23	3.9
80	2.6	2.6	2.6	3.5	2.6	2.5	2.6	2.7
100	1.7	1.8	1.75	2.3	1.77	1.6	1.73	1.7
120	1.2	1.2	1.2	1.4	1.2	1.0	1.2	1.2
140	0.8	0.7	0.75	1.0	0.73	0.7	0.77	0.8
160	0.6	0.5	0.55	0.5	0.53	0.5	0.57	0.6

的计算值与实验值相差较远,说明物质燃烧时组分之间存在着一定的相互影响,用单纯的“叠加组合”来描述单一组分与混合组分的燃烧关系并不太合理.

2.3 垃圾在流化床中的失重过程描述

在假定反应器内的气体流动为柱塞流的简化条件下,为了简单起见,先根据主要成分碳的反应消耗过程进行进程分析.首先考虑只有 C 燃烧生成 CO₂ 的反应过程:



在已知进入反应器的空气体积流量 Q (L/s) 的条件下,根据检测得到的在烟气中的 CO₂ 的体积百分浓度数值 c_{CO_2} 来推算对应时刻参与

反应的碳的质量,或以碳的质量消耗率 dG_C/dt (g/s) 计,可以表示为:

$$dG_C/dt = 0.536 c_{CO_2} \times Q \text{ (g/s)}$$

通常垃圾中还含有 H、S、N、Cl 等在焚烧过程中消耗的元素,它们也会对烟气组成变化有所贡献.但是这类物质含量很低,所以近似用碳的质量消耗来作为垃圾燃烧时的质量减少的指示参数,即可以直接用 dG_C/dt 来描述垃圾在流化床反应器中的失重过程.木筷、橡胶及其混合物的失重曲线见图 3.

2.4 垃圾在流化床中的燃烧速率

由燃烧转化率的计算式:

$$\alpha = \frac{W_0 - W_f}{W_0 - W_f}$$

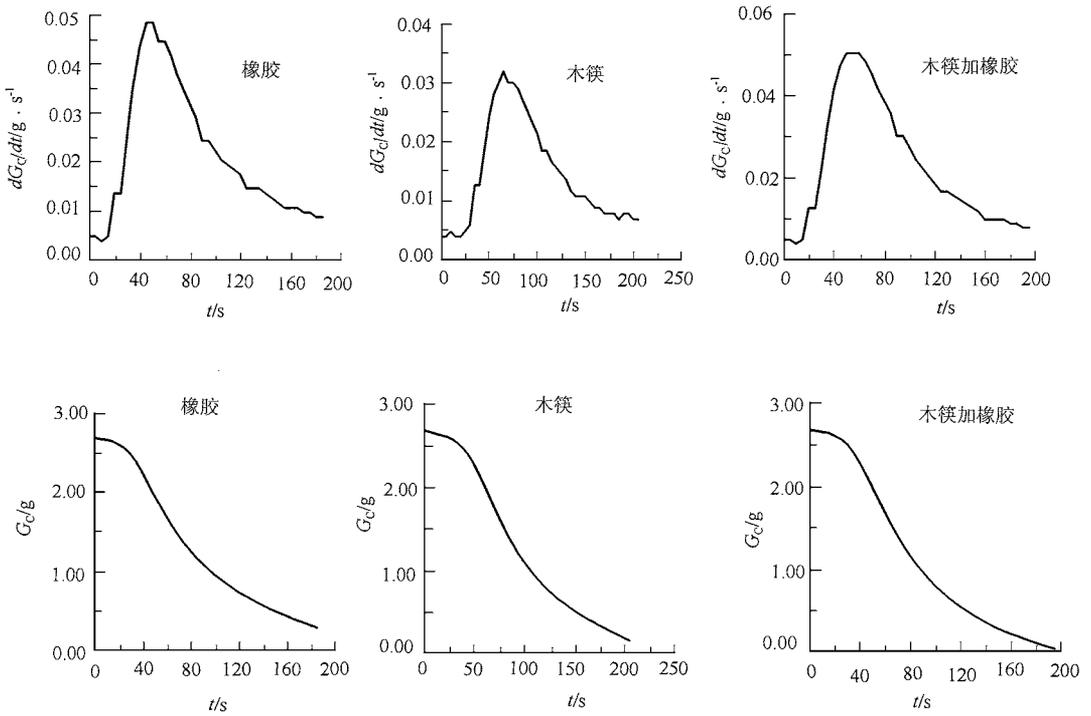


图 3 木筷、橡胶及其混合物的质量消耗率 dG_c/dt 质量 G_c 随时间的变化曲线

Fig.3 The variation curves of dG_c/dt and G_c with time

可以得到： $\frac{d\alpha}{dt} = \alpha \frac{dW_t}{dt}$

α 为比例系数， W_0 、 W_t 、 W_f 分别为初始时刻、 t 时刻、终止时刻物质的质量。在本实验中 dW_t/dt 与碳的质量消耗率 dG_c/dt 相对应。而 dG_c/dt 又与 CO_2 的体积浓度 c_{CO_2} 成正比，即 α 可以

进一步表示为： $\frac{d\alpha}{dt} = \alpha' c_{CO_2}$

积分后 $\alpha' = \frac{1}{\int_0^\infty c_{CO_2} dt}$ ，当 $t = \infty$ 时， $\alpha = 1$ ，故

有：

$$\alpha = \alpha \int_0^t c_{CO_2} dt$$

由此可以得到 t 时刻物料在流化床中的燃

烧速率： $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{c_{CO_2}}{\int_0^\infty c_{CO_2} dt}$

用 t 时刻垃圾的 $\frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dt}$ 值来表示垃圾在流化床中的燃烧速率的计算结果见表 4。

表 4 垃圾在流化床中的 $(1/1-\alpha) (d\alpha/dt)$ 数值

Table 4 The value of $(1/1-\alpha) (d\alpha/dt)$ of waste in fluidized bed

$(1/1-\alpha) (d\alpha/dt)$	20	40	60	80	100	120	140	160	180
木筷	0.129	0.419	0.998	0.966	0.709	0.515	0.354	0.290	0.258
橡胶	0.337	1.082	1.106	0.793	0.553	0.437	0.337	0.264	
木筷+橡胶	0.282	0.932	1.127	2.036	0.867	0.412	0.325	0.217	0.195

由于 $(1/1-\alpha) (d\alpha/dt) = Ae^{-E/RT}$ ，为了将垃圾在流化床中的燃烧速率与垃圾在热重分析中的数据进行比较，将热重分析中所计算的各种

物质的活化能 E 及频率因子 A 代入 $Ae^{-E/RT}$ ，并将温度取为流化床的床温 (773 K)。计算结果如表 5。

表 5 利用热重分析得到的垃圾反应速率 $Ae^{-E/R \times 773}$ 数值Table 5 The value of $Ae^{-E/R \times 773}$ of waste in thermogravimetric analyser

垃圾组分	木筷	橡胶	木筷 + 橡胶
$Ae^{-E/R \times 773}$	5.50	0.491	0.82

3 垃圾的热重分析结果与流化床的结果比较

(1) 无论是单独试样还是混合试样的燃烧,在流化床反应器中的表现与用热重分析方法相比,有较大的差异.垃圾在流化床中的燃烧速率随时间的变化曲线形状差别不大,而且不同的垃圾在流化床中的燃烧速率的数值比较接近.这一方面可以归结为在流化床条件下换热十分强烈,所有试样组分很快被加热到一个相当高的温度水平,彼此之间差异相对不大,使各种物质的燃烧反应都很快达到一个十分剧烈的状态;同时,也不能排除由于流化床内强烈的物质交换掺混作用,促进了不同试样燃烧过程中产物的相互接触和影响,从而可能改变实际燃烧反应进程(步骤)和反应速率.这些因素在热重分析仪的条件下,表现相对较弱.如表 5 所示:不同的垃圾在热重仪中的燃烧速率差别很大,针对所选的试样其燃烧速率的变化范围是 0.49 到 5.50.说明在热重仪中,物质燃烧多遵从着自身的一些规律,较少受到外部环境的影响,并且不同组分物质之间的相互影响也比较小.对这一影响机理的分析和认证,仍然需要做进一步的工作.

(2) 在热重分析实验中,一般试样的热失重曲线有 2 个燃烧峰,即燃烧反应峰和残余碳燃烧峰;而在流化床中试样的燃烧质量减少曲线上则表现为只有一个合并了的峰.这表明在实验的流化床条件下反应进程被加快了,挥发分燃烧和焦碳燃烧这 2 个过程紧密相连、相互重叠.

(3) 热重分析实验中,可以很明显地看到不同物质的燃烧峰区之间相差较大,特别是在混

合试样燃烧时仍然可以分辨出不同物质燃烧所形成的燃烧峰;而在流化床燃烧的条件下,不同物质燃烧质量减少率的峰值所对应的时间基本相差不多.混合物质也仅有一个燃烧峰,所对应的时间也与单一物质的燃烧峰对应的时间基本一致.这就使得 2 种或多种热重燃烧特性相差较多的物质在流化床中混合燃烧时,表现出来的燃烧特性反而相差不多.

(4) 在热重分析中,试样完全燃烬的时间一般为 20 ~ 25 min,而在流化床燃烧实验台中,试样的燃烧过程发展得非常快,燃烬时间非常短,仅需 3 ~ 3.5 min.通过流化床燃烧反应测试装置得到单独的和混合的试样燃烧特性数据,将更为接近实际流化床中的真实反应状况,对发展流化床垃圾焚烧装置具有更为实际的指导作用.

4 小结

通过将垃圾在热重分析仪与流化床中燃烧的实验结果进行对比验证,可以认为混合垃圾在热重分析仪中的燃烧特性可以用单组分物质的叠加来表示,而混合的垃圾在流化床中燃烧时用简单的单组分叠加来表示就不很合理.在热重分析中,物料加热缓慢,燃烧的各阶段区分明显,而在流化床中物质的燃烧非常迅速,燃烧的各阶段变得重叠,难以区分.

参考文献:

- 1 郭小汾,陈勇.我国城市垃圾处理现状及发展战略.新能源,1999,21(5):25~27.
- 2 江淑琴.生物质燃料的燃烧与热解特性.太阳能学报,1995,16(1):40~47.
- 3 Valerio Cozzani, Lurgi Petarca, Leonardo Tognotti. Devolatilization and pyrolysis of refuse derived fuels, characterization and kinetic modelling by a thermogravimetric and calorimetric approach. Fuel, 1995, 74(6): 903~912.
- 4 Ndaji F E et al. Temperature programmed combustion studies of the co-processing of coal and waste materials. Fuel, 1999, 78(2): 301~307.
- 5 姜凡,潘忠刚等.垃圾在流化床中燃烧的特性.环境科学, 2001, 22(1): 62~66.