

压模成型对 RDF 热解动力学的影响

汪雄平,洪丽娟,吴家正,肖郴松,朱彤(同济大学热能工程系,上海 200092, E-mail: angela wxp @sohu.com)

摘要:对城市生活垃圾衍生燃料(RDF)进行压模成型处理,改变其空间结构如比表面积、孔结构等,然后在 TB-1 型热天平中测试不同温度下的热解 TG 曲线,分析各种动力学参数,得出 RDF 性质、空间结构对热解反应速率、活化能、指前因子等动力学参数的影响规律。试验结果表明,压型试样的反应速率明显低于未压型试样,最佳热解反应温度段为 550 °C ~ 650 °C。部分压型试样的活化能和指前因子之间存在着补偿效应,虽然压型试样的活化能有所减少,但指前因子有约 10 倍左右的大幅度减小。

关键词: RDF;热解;压模成型;动力学;孔结构

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)03-05-0102

The Effect of Compression Treatment on RDF Pyrolysis

Wang Xiongping, Hong Lijuan, Wu Jiazheng, Xiao Chensong, Zhu Tong (Dept. of Thermal Energy Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China E-mail: angela wxp @sohu.com)

Abstract: The micropore surface area and micropore structure of refuse derived fuel (RDF) was changed by compression treatment. Thermogravimetric curves can be obtained at different pyrolysis temperatures, to estimate some of the kinetic parameters of different samples. A number of data collected and analysis was presented in the paper, together with the rules of kinetic parameters and discussion on the influence of the character of RDF's micropore structure. The reaction rates of the compressed samples were much lower than those of the uncompressed samples. And the optimal reaction temperature was 550 °C ~ 650 °C. There was a compensation effect between activation energy and the Arrhenius parameters of some compressed samples. The activation energy decreases and the Arrhenius parameters are ten times less than uncompressed samples.

Keywords: RDF; pyrolysis; compression; kinetic; pore structure

对城市生活垃圾进行热解法处理后可以得到燃气、焦油和半焦。当今,为了增加垃圾的处理量,以及便于运输,许多城市的垃圾都要进行压缩处理,这就对垃圾的空间结构产生了影响。而且许多预处理方法的结果和热化学处理工艺要求原料进行压型,压模成型对城市生活垃圾衍生燃料(refuse derived fuel, RDF)热解动力学必将产生影响,可是在这方面的研究报道很少。

本文通过选取几种具有代表性的 RDF 进行压模成型并热解,比较压模成型与未压模成型的 RDF 在相同条件下,空间结构及热解动力学参数的不同,从而得出压型对热解的影响规律。

1 实验系统与测量原理

实验所用的生活垃圾原料取自上海市长宁区烧煤气公寓区域的 3 个里弄的垃圾箱内,实

验前,先将其中的无机组分尽数拣出,随后从有机组分中取出部分在烘箱内于 105 °C 的温度下烘干,直至水分小于 5% 为止,最后经旋转冲击式粉碎机粉碎到 100 目。所采用的填埋熟料试样直接从上海市老港垃圾填埋场收集。从大量熟料样中去除无机物,逐步进行破碎、缩分,以减少料样的重量,即为料样的缩制。缩制料样的全过程可分为破碎、过筛、掺和和缩分等步骤,缩分时采用棋盘式分样法进行。RDF 成分和填埋熟料的组成见表 1 和表 2。对于各种试样的性质,参照《煤炭化验手册》所述的方法,进行元素分析、工业分析以及高位热值的测定。测定结果

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29697003);同济大学科技发展基金资助项目

作者简介:汪雄平(1977~),女,在读硕士,主要研究方向为废弃物焚烧处理及烟气净化。

收稿日期:2001-06-12;修订日期:2001-11-17

见表 3. 由于填埋熟料选取的是其中的有机物, 剔除了其中的无机物, 因此热值较高.

表 1 RDF 分类质量分数/ %

纸	塑橡	竹木	布	厨余	果皮
6.3	2.0	2.3	1.4	83.3	4.7

表 2 RDF 填埋熟料的重量组成/ %

Table 2 Weight of RDF buried waster component

RDF 试样	竹木	塑料	皮革	纸、布
3 年填埋试样	10.48	83.49	5.08	
7 年填埋试样	16.51	62.74	3.77	16.98

表 3 各种 RDF 试样及其组分的元素分析、工业分析及热值分析结果

Table 3 Ultimate, Proximate and caloric value analysis of RDF

试样	元素分析/ %					工业分析/ %					干基热值 $Q_{GW}/\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
	C ^f	H ^f	O ^f	N ^f	S _Q ^f	Cl ^f	W ^f	V ^f	C _{GD} ^f	A ^f	
纸	39.9	4.3	40.6	0.7	0.4		0.5	75.1	10.8	13.6	17140
竹木	42.5	4.8	37.4	0.2	0.1		13.3	70.8	14.2	1.7	16460
3 年填埋熟料	59.4	7.7	14.5	0.5	0.03	6.3	2.4	75.6	2.7	19.2	25580
7 年填埋熟料	54.8	6.9	21.2	0.6	0.1	4.7	2.0	67.3	16.0	14.7	22170

压模成型试样的制备方法: 将木、纸、3 年填埋熟料、7 年填埋熟料和混合垃圾 5 种样品分别采用吴江煤炭电器厂生产的机械式旋转压型机, 以 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力压制成型, 密闭封存于广口瓶中, 备用.

热动力学部分的实验采用国产 TB-1 型常压热天平, 保护气氛为 N_2 , 试样重 1g 左右. 其原理是固相反应物在反应过程中的重量变化通过微力传感器转换成相应的电讯号, 经适当处理直接在记录仪上记录 TG 曲线, 根据所得实验数据计算热解产率和获取动力学数据.

试样比表面及孔隙的测定是在美国麦克仪器公司制造的 ASAP-2000 型表面及孔快速测定仪上进行. 该仪器在液氮饱和温度下 (77K) 对样品进行静态等温吸附测量, 相对压力 p/p_0

在 $0.01 \sim 0.99$ 之间取 40 个压力点进行等温吸附, 通过测量样品在每个相对压力点的氮气吸附量, 以确定样品的比表面和孔隙分布. 此部分的试验数据是由华中理工大学煤燃烧国家重点实验室根据送样进行测试分析而得.

由于垃圾的组成成分复杂, 对于热重曲线、表面积、孔隙率等数据的测量均考虑了样品的质量和粒度的要求, 减小误差, 使数据真实可信.

2 实验结果与讨论

2.1 压模成型对 RDF 热解反应速率的影响

将经压模成型的 RDF 试样在常压热天平进行热解反应, 可得各温度下的热解曲线 (见图 1). 由热解曲线图计算出各温度下的热解产物百分率见表 4.

表 4 各温度下热解产物比率/ %

Table 4 Pyrolysis yield of RDF under different reaction temperature

试样	350 °C		450 °C		550 °C		650 °C	
	固体半焦	气液	固体半焦	气液	固体半焦	气液	固体半焦	气液
木	38.03	61.97	31.59	68.41	23.70	76.30	19.73	80.27
压型木	40.56	59.44	35.24	64.76	26.99	76.01	26.27	63.73
纸	54.55	45.45	37.05	62.95	32.43	67.57	28.05	71.95
压型纸	56.78	33.22	40.06	59.94	37.46	62.54	34.41	65.59
3 年填埋	78.57	21.43	60.43	39.57	35.66	64.34	24.38	75.62
压型 3 年填埋	86.73	13.27	71.75	28.25	37.36	62.64	27.68	72.32
7 年填埋	83.49	16.51	60.43	39.57	30.00	70.00	28.51	71.49
压型 7 年填埋	85.53	14.47	66.23	33.77	34.05	65.95	30.63	69.37
混合垃圾	65.44	34.56	64.68	35.32	64.34	35.66	58.73	41.27
压型混合垃圾	74.12	25.88	67.39	32.61	66.98	33.02	62.19	37.81

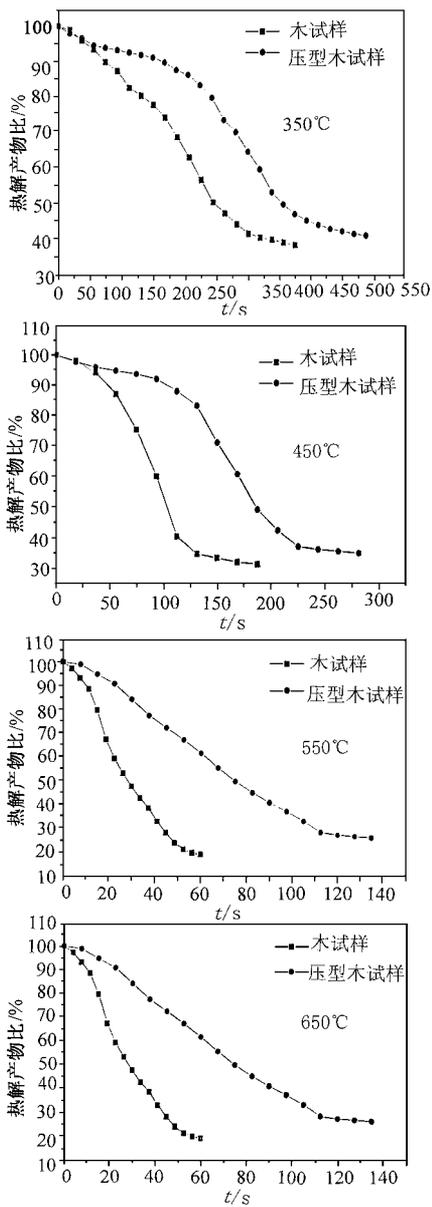


图 1 RDF 热解 TG 曲线

Fig.1 Pyrolysis TG curve of RDF

由表 4 可以看出,随温度的升高热解产物中的固体半焦有较多减少,而气体、液体的产量则相应增加.对于非压模成型试样,其中木、纸、3 年填埋熟料和 7 年填埋熟料在较高温度段的分解率较高,均能达到 70% 以上,这与它们的挥发分达 70.8% ~ 82.0% 的工业分析结果是相符的.而城市混合垃圾成分较为复杂,内含不可分解成分较多,灰分占 40.0%,因而最终分

解率也较低,并且温度升高对它的影响也远远不如其它 4 种物料明显.同时,对于压模成型试样,在各温度下的最终热解率均比同温度下的非压型试样低.这可以理解为,由于压型试样的比表面积比非压型试样的比表面积有了很大程度的降低(见表 5).一方面在低温段,反应主要集中在反应物的表面进行,由于表面软化以及部分部位发生熔融,这使比表面积减小,阻碍了反应的发生;另一方面,在较高温度段,压型试样的表面可提供焦油蒸气发生二次反应的条件,靠近中心产生的热分解产物要向外扩散而逸出,在扩散过程中,它们可能裂解、凝聚或聚合而发生炭沉积.表面积越小气体逸出越困难,沉积量就越大,因而得到的气、液热解产物就越小.

表 5 部分压型试样与未压型试样空间结构比较

Table 5 Dimensional structure comparison of some compressed and uncompressed samples

试样	孔体积 × 10 ⁻³ / m ³ · g ⁻¹	孔面积 / m ² · g ⁻¹
550 °C 3 年填埋熟料	14.126	8.42
550 °C 压型 3 年填埋熟料	12.979	5.714
350 °C 7 年填埋熟料	3.008	3.184
350 °C 压型 7 年填埋熟料	1.017	0.933
650 °C 混合垃圾	44.116	20.574
650 °C 压型混合垃圾	35.157	13.929

按简单反应模式,热解反应进行程度可用式(1)表示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0(1 - \alpha)^n \quad (1)$$

式中, α 为反应物转化率, $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty}$; k_0 为反应速率常数; n 为反应级数.

对式(1)分离变量并积分可得:

$$-\ln(1 - \alpha) = k_0 t \quad (n = 1) \quad (2)$$

$$\frac{(1 - \alpha)^{1-n}}{1-n} - \frac{1}{1-n} = k_0 t \quad (n \neq 1) \quad (3)$$

上两式左端 $f(\alpha)$ 对时间 t 作图,拟合出线性最好的 $f(\alpha) - t$ 图所对应的 n 值即为反应级数.通过对实验数据在不同 n 值下进行拟合,得出反应级数为 1.由 $[-\ln(1 - \alpha)] - t$ 作图拟合直线,

所得斜率 k 即为试样的热解反应比速率。

由表 6 可知,各温度下的压型试样均比同温度下的未压型试样的比热解速率小,这可以理解为,由于压型试样的比表面积比非压型试样的比表面积有很大程度的降低(见表 5),而反应物的比表面积对分解速率有决定性因素,比表面积大分解速率快,压型试样的结构致密,因而试样内部的反应物分解时,挥发分向外扩散时阻力大,反应速率慢。其中,木、纸和混合垃圾的压型试样的比热解速率比非压型试样有较大的减少,而 3 年填埋、7 年填埋的压型试样的比热解速率比非压型试样的比热解速率则相差不多。这是因为,对于填埋熟料,一些易分解的物质已经分解了,剩下物质本身都是较难分解的,压模成型对它的影响相对来说则不是很大。而对于木、纸和混合垃圾,它们的反应速率较快,压模成型对它们热解反应的阻碍则起着主要作用。

表 6 各试样比热解速率 k/s^{-1}

Table 6 The reaction rates of different samples

试样	温度/℃			
	350	450	550	650
木	0.00296	0.00764	0.01720	0.03026
压型木	0.00228	0.00451	0.00755	0.01111
纸	0.00117	0.00917	0.01698	0.02463
压型纸	0.00111	0.00244	0.00480	0.00767
3 年填埋	0.000783	0.000657	0.00658	0.01789
压型 3 年填埋	0.000271	0.000807	0.00386	0.01304
7 年填埋	0.000346	0.000915	0.00699	0.01402
压型 7 年填埋	0.000283	0.000882	0.00620	0.01251
混合垃圾	0.000667	0.000895	0.00278	0.00538
压型混合垃圾	0.000535	0.000741	0.00175	0.00260

同时,可以看到各压型试样 650℃ 时的热解速率与对应非压型试样的较低温度段的热解速率相差不多,即在较高温度段的压型试样的热解速率已有较大提高。且由表 4 可知,较高温度段的压型试样的最终热解率与非压型试样的最终热解率相差不多。这可以理解为,对于木、纸主要由纤维素、木质素组成,低温段以纤维素

热解为主,高温段以木质素热解为主^[1]。造成上述差异的原因,主要是其元素成分及化学结构不同。木质素的含碳高且属芳香族结构,纤维素属杂环结构。芳香族化合物的热稳定性一般比杂环化合物高。热解主要是将这些复杂的大分子分解成简单物质的过程。在 550℃ 的温度下停留足够长时间,已能进行木质素的热解。而对于填埋熟料与混合垃圾,从本实验所取的填埋熟料来看,3 年试样中塑料占有有机部分的 84.3%,7 年试样也高达 62.7%,混合垃圾的塑料与厨余占有有机部分的 85.3%,因而填埋熟料和混合垃圾的热解过程与塑料相似,在较低温度下表现出一定的稳定性,较高温度下热解程度较为剧烈,在 350℃ 情况下,其中塑料发生熔融,少量游离有机物挥发析出,450~650℃,熟料试样中的各组分,尤其是塑料组分随着温度的升高,而引起解聚反应程度的加剧。

此外对于各压型试样,虽然各温度下的热解速率比未压型试样的热解速率均有所降低,但随着热解温度升高,压型试样半焦中挥发分大量析出,产生较多新孔,比表面积有所增加,反应速率与最终热解率均有较大提高。因此对于压型试样,在较高温度段反应足够长时间,其最终热解率与非压型试样相差不多。

2.2 压模成型对 RDF 热解反应活化能及指前因子的影响

由于固体废弃物热解时需经过若干步骤,而非一步到位的基元反应,因而所测得的活化能和指前因子均为表观活化能和表观指前因子。

根据 Arrhenius 公式:

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

或

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A \quad (5)$$

式中: k 为比热解反应速率, s^{-1} ; A 为指前因子, s^{-1} ; E 为活化能, kJ/mol ; R 为气体常数, $8.314 kJ/(kmol \cdot K)$; T 为热解温度, K 。

结合上式对每一组 (k, T) 运用最小二乘法进行线性回归,作 $\ln k$ 对 $1/T$ 图 (Arrhenius 图),直线的斜率和截距分别等于 $-E/R$ 和

$\ln A$,即可求得表观指前因子 A 及表观活化能 E .表 7 列出了计算结果.

表 7 各试样动力学参数

Table 7 The kinetic parameters of different samples

试样	活化能 E / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	指前因子 A / s^{-1}	相关系数
木	37.309	3.9222	0.99969
压型木	25.287	0.3313	0.99996
纸	48.310	17.7140	0.96300
压型纸	31.032	2.2797	0.99967
3 年填埋	53.699	14.2204	0.98496
压型 3 年填埋	62.222	35.9824	0.98799
7 年填埋	62.415	48.0845	0.97964
压型 7 年填埋	64.437	50.2970	0.98576
混合垃圾	34.476	0.4149	0.95774
压型混合垃圾	26.394	0.07693	0.9725

由表 7 可见,木、纸、混合垃圾压型后的热解活化能比压型前的热解活化能有所降低,指前因子则减少了 10 倍左右.表明活化能与指前因子之间存在着明显的补偿效应^[2].普遍认为活化能 E 和指前因子 A 的改变会影响反应速率,其中活化能 E 起主要作用, E 大则反应慢, E 小则反应快^[3].但是当活化能减少不多时,指前因子减少了 10 倍左右,这时活化能和指前因子存在着一种补偿效应,即虽然活化能较低,但由于指前因子的作用,反应速率并未加快,此时指前因子同样起着重要作用.文献[2]认为,煤热解中的补偿效应可能与煤中的微量矿物质、孔隙率、碳氢化合物的组成、官能团之间的键合性质等因素有关.碳含量越高,补偿效应亦越大.但笔者认为,在碳含量影响补偿效应的条件下,孔隙率同样起着重要作用,孔体积越大,补偿效应亦越大.同时文献[2]把活化能 E 、指前

因子 A 和失重百分数 F 结合起来,用 $\frac{E}{100 F \lg A}$ 来表征煤热解的反应活性, $\frac{E}{100 F \lg A}$ 值低反应活性好,反之亦然.而本实验采用如下参数:

$$\frac{k}{k_0} = \frac{A \exp(-E/RT)}{A_0 \exp(-E_0/RT)} = \frac{A}{A_0} \cdot \exp\left|\frac{E_0 - E}{RT}\right| \quad (6)$$

其中无下标表示压型试样的参数,下标 0 表示对应未处理试样的参数.

将表 7 值代入,可以发现各温度下的 $\frac{k}{k_0}$ 值均小于 1,即压型处理后试样的反应活性均有不同程度的降低.

3 结论

(1) 压模成型对 RDF 填埋熟料和混合垃圾的热解均会产生重要影响,压型试样的反应速率明显低于未压型试样,且压型试样的最终热解反应率略低,但在较高温度段时反应速率明显提高,与未压型试样的低温段热解反应速率相差不大.即压型试样的最佳反应温度段为 $550^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$.

(2) 压型试样的活化能与指前因子之间存在着明显的补偿效应.虽然压型试样的活化能比未压型试样的活化能有所减少,但指前因子同时有较大幅度减少(约 10 倍左右),总体表现仍然为活性降低.

参考文献:

- 1 江淑琴等. 生物质燃料的燃烧与热解特性. 太阳能学报, 1995, 16(1): 40 ~ 47.
- 2 魏兴海等. 煤的热解动力学研究. 燃料化学学报, 1992, 20(1): 120 ~ 124.
- 3 Cozzani V et al. Modeling and experimental verification of physical and chemical proceedings during pyrolysis of a refuse-derived fuel. Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35: 90 ~ 96.