

固体废弃物热解半焦特性的研究

李爱民¹, 王志¹, 李永清², 严建华²

(1. 沈阳航空工业学院, 辽宁 沈阳 110034; 2. 浙江大学, 浙江 杭州 310027)

摘要:文中对固体废弃物热解半焦的化学成分及反应活性进行了研究, 物料本身的性质、热解终温等将直接影响半焦产率、半焦中的C、H、N、S元素的残余量及半焦CO₂的反应活性。另外, 混合物料的半焦产率及组成与各组分单质物料在相同条件下热解半焦产率按组分比例的代数和大致相等。

关键词: 固体废弃物; 热解; 半焦; 回转窑; 反应活性

中图分类号: X705

文献标识码: B

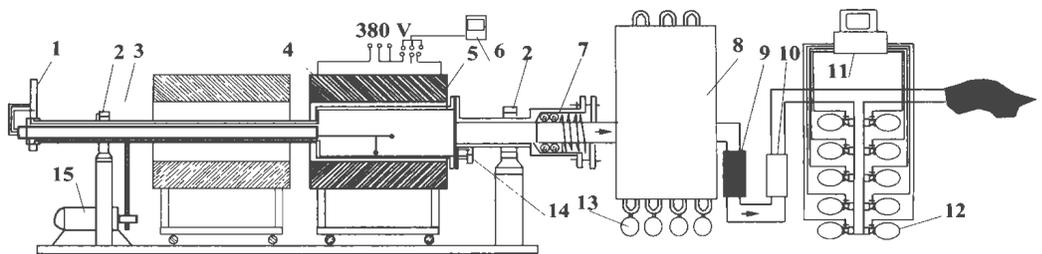
1 引言

半焦也是固体废弃物热解的主要副产品, 对半焦的利用程度和固体废弃物热解技术的发展具有重要意义^[1]。通常, 热解半焦主要用于高炉炼铁及铸造、电石、有色金属冶炼及气化等工业中, 废弃物热解半焦

能否在这些工业中进行应用取决于半焦的特性、半焦的化学成分以及反应活性等指标^[2~3]; 半焦同时也可作为燃料加以进一步利用, 如通过半焦的燃烧或CO₂和水蒸气气化制取气体燃料等最大程度地对废物进行回收利用; 此外, 在特定热分解条件下对木块进行炭化又是生产工业所用活性炭的来源^[4~5]。

国内外学者在不同类型的热解炉上进行的固体废弃物热解半焦的研究主要集中在两个方面: 热解过程中反应条件对半焦的成焦过程的影响(包括半焦产率和炭化模型的研究)以及热解半焦的品质和特性(半焦的化学成分、反应活性、孔结构等)。Cunliffe A. M. 在固定充氮床上废轮胎热解的研究结果

显示, 当热解终温在400℃~600℃之间时, 半焦的产率几乎定格在37.8%±0.5%的范围内^[6], 类似的结论也出现在了Kawakami基于回转窑反应器热解的研究中, 当热解终温在540℃~750℃之间时, 半焦产率为38%~40%^[7]。Teng采用热天平分析了废轮胎的热解特性, 得出了热解终温从400℃升到900℃时, 半焦仅从40%缓慢地降低到36%的结论。Williams等人在废轮胎固定床热解的实验中成功地限制了挥发物在高温区的停留从而最大限度地缩小了二次反应的影响, 得出了热解终温从420℃增到



1—温度计; 2—轴承; 3—传动链条; 4—加热电炉; 5—回转窑筒体; 6—温控仪; 7—密封; 8—管式冷凝器; 9—过滤器; 10—累计流量计; 11—计算机; 12—气体取样装置; 13—焦油收集器; 14—给料及排料口; 15—无级调速电机

图1 试验装置示意图

600℃时, 半焦产率从56.6%显著地降到40.2%的结果, 其后的有关废轮胎热解的中试研究也表明: 热解终温为700℃—950℃之间时, 半焦产率随热解终温而从59.4%降到46.8%^[8~9]。Kaminsky^[7]对废轮胎流化床热解的研究证实了Williams的结论。在废轮胎热解半焦产率的研究中之所以出现了截然不同的结论, Bridgwater et al^[10]的解释为: 热解中半焦形成过程是半焦析出挥发物反应和热解焦油二次炭化反应的共同作用的结果。

文中介绍了热解反应条件对半焦产率和成分的影响情况, 还基于GB220—89分析方法对回转窑垃圾组分的热解半焦活性进行了研究, 从而为固体废弃物在回转窑内热解、气化和燃烧技术的开发提供参考。

收稿日期: 2001-06-06; 修订日期: 2001-07-22

基金项目: 国家自然科学基金重点基金资助项目(59836210)。

作者简介: 李爱民(1968—)男, 辽宁沈阳人, 沈阳航空工业学院教授, 东北大学在职博士生。http://www.cnki.net

2 试验装置与试验物料

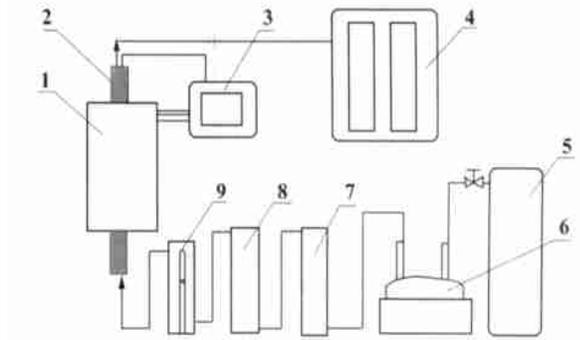
2.1 试验装置

外热式回转窑热解试验装置见图 1, 主要由以下几部分组成: 回转窑筒体、密封系统、焦油冷却及收集装置和热解气体取样系统。回转窑筒体长 0.450 m, 内径 0.205 m, 可一次处理物料 4.5 L。回转窑筒体的转速可以在 0.5 ~ 10 r/min 的范围内调节(本试验中选定转速 3 r/min)。回转窑筒体内安装有三只 K 型热电偶, 一只固定在回转窑筒体的内壁上; 一只埋在物料中; 而另一只则悬于窑腔的中间部位。加热电炉的功率为 12 kW, 电炉可以在滑道上左右移动, 以满足对回转窑不同加热方式的要求。

半焦反应活性测定装置如图 2 所示, 在反应管中加入一定粒度(3~6 mm)的热解半焦, 加热到一定温度后, 以一定流量通入 CO₂ 与热解半焦进行气化反应。测定反应后气体中 CO₂ 的含量, 被还原成一氧化碳的 CO₂ 的量占原通入的 CO₂ 量的百分数, 即 CO₂ 的还原率 x (%), 作为热解半焦对二氧化碳化学反应活性的指标。

CO₂ 的还原率 x 为:

$$x = \frac{100(100 - a - V)}{(100 - a)(100 + V)} \times 100 \quad (1)$$



1—加热电炉; 2—反应管; 3—温控仪; 4—奥氏气体分析仪;
5—CO₂ 气瓶; 6—储气瓶; 7—洗气瓶; 8—气体干燥塔;
9—气体流量计

图 2 测定半焦反应活性的试验装置图

式中 a 为钢瓶 CO₂ 气体中杂质气体含量, %; V 为反应后气体中 CO₂ 含量, %。

2.2 试验物料

本试验以城市垃圾中广泛存在的主要有机物组分: 纸、纸板、布头(棉布)、废塑料[包括 PE(聚乙烯塑料)及 PVC(聚氯乙烯塑料)]、废橡胶、蔬菜、桔皮及木块等作为试验物料, 这些物料的工业分析与元素分析示于表 1, 为了使试验结果具有可比性, 每次试验的物料量均为 1 kg。

表 1 试验物料的工业分析与元素分析

试验物料	工业分析					元素分析				
	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	Q _{h,ad} /J·g ⁻¹	C _{ad}	H _{ad}	N _{ad}	S _{ad}	O _{ad}
稻谷	8.41	12.66	66.75	12.68	159.187	40.09	5.44	0.52	0.14	33.24
废报纸	10.25	2.39	74.15	13.21	321.865	36.12	5.37	0.09	0.17	45.61
纸板	9.28	12.76	65.56	12.4	140.748	38.60	4.90	0.21	0.17	34.08
木块	14.83	2.94	69.41	12.82	158.555	40.32	4.68	0.18	0.06	36.99
干木料	4.38	2.28	78.27	15.07	180.229	45.15	5.76	0.39	0.03	42.01
棉布	5.14	0.79	86.94	7.13	154.433	42.50	5.32	0.20	0.13	45.92
青菜	86.86	2.51	8.60	2.03	2.011	4.39	0.33	0.57	0.07	5.27
桔皮	73.93	0.72	21.51	3.84	47.595	13.42	1.88	0.35	0.02	9.68
PE 塑料桶	0.17	0.06	99.77	0.00	375.752	89.28	13.66	0.06	0.02	0.00
PE 塑料袋	0.28	1.42	98.30	0.00	441.52	83.70	14.12	0.07	0.19	0.22
PVC 管	0.00	14.12	71.39	14.49	180.644	35.13	4.12	0.05	0.01	46.57
PVC 棒	0.28	14.95	64.88	19.89	158.546	34.24	3.85	0.17	0.08	46.43
废轮胎	0.99	19.08	62.49	17.44	300.117	70.79	6.81	0.60	1.03	0.70
造纸污泥	9.87	36.61	43.53	9.99	107.608	27.10	3.00	0.48	0.13	22.81
橡胶	0.45	47.03	39.53	12.99	100.016	25.22	2.45	0.14	0.19	24.52

注: 表中的数据均乘以 100。

3 半焦产率

3.1 物料特性对半焦产率的影响

表 2 试验物料快加热方式下热解终温为 850 °C 时半焦产率

物料	纸板	棉布	桔皮	蔬菜	橡胶	PVC 棒	塑料
半焦产率	0.248	0.158	0.031	0.042	0.769	0.359	< 0.01

物料本身的性质对热解半焦的产率有较大的影响, 不同的试验物料即使在相同的条件下, 其热解半焦的产率也会相差很大。物料的工业分析特性将直接影响半焦产率。另外, 粒度细小的物料将更有利于挥发分的析出, 使半焦的产率降低。

表 2 为各种试验物料在快加热方式下热解终温

为 850 °C 时的半焦产率, 橡胶的半焦产率最高, 为 0.769, 这可能与较高的灰分含量 ($A_{ad}=47.03\%$, 见表 1) 及较低的挥发分 ($V_{ad}=39.53\%$) 含量有关。另外, 橡胶的原始粒度较大 (为 $\Phi 20\text{ mm} \times 25\text{ mm}$), 在热解过程中橡胶颗粒表面形成的胶质体及灰层阻止了挥发分的顺利析出, 造成挥发分在颗粒内部的析出时间增加, 高分子挥发分在析出过程中重新聚合成固态物, 半焦产率增加。PE 塑料桶的半焦产率最低, 在试验中没有收集到 (这并不是说 PE 塑料桶在热解过程中不产生半焦, 而是产生的量太少, 且大都沉积在窑壁和管路上很难收集到), 这是由于其极高的挥发分含量 ($V_{ad}=99.77$) 和极低的灰分 ($A_{ad}=0.06$) 和固定炭 ($FC_{ad}=0$) 含量, 并且, PE 塑料桶的原始形状为薄片状, 厚度仅为 1 mm, 极易反应完全。

3.2 热解终温对半焦产率的影响

不同的热解终温意味着物料的不同升温过程和热解过程, 从而决定了不同的焦炭的产率。表 3 为木块、稻谷、PE 塑料袋、PVC 管和废轮胎在不同热解终温下的半焦产率。表中几种物料在半焦产率随热解终温的变化是相似的: 随着热解终温的提高, 半焦产率减少。

表 3 不同热解终温下的半焦产率

	550 °C	650 °C	750 °C	850 °C
木块	0.25	0.24	0.22	0.21
稻谷	0.40	0.38	0.35	0.33
PE 塑料袋	0.09	0.04	0.02	0.00
PVC 管	0.39	0.37	0.34	0.28
废轮胎	0.57	0.51	0.38	0.31

3.3 加热方式对半焦产率的影响

不同的加热方式意味着不同的升温过程, 慢加热速率会延长热解物料在低温区的停留时间。G. Várhegyi et al 的关于生物质热解研究结果表明, 缓慢的加热会促进纤维素和木质素的脱水和炭化反应^[11]; 同样地, Williams 和 Besler 对废轮胎在小型固定床上热解得出加热速率从 20 K/min 增到 80 K/min 时半焦产率降低的结论, 他们认为快的加热促进了半焦内固定碳水化合物的析出^[8]。图 3 是 PVC 棒和木块 (干基) 在回转窑 850 °C 的热解终温下两种加热方式半焦产率的比较。对 PVC 而言, 慢加热方式比快加热方式半焦的产率提高了 6.8%; 而木块, 则提高了 5.6%。

3.4 给料粒度和水分对半焦产率的影响

图 4 给出了热解终温为 850 °C 时木块粒度和水

分对半焦产率的影响 (产率全部折算成干基)。当木块水分为 14.25% 时, 粒径 $\Phi 34\text{ mm}$ 的木块比 $\Phi 22\text{ mm}$ 的木块半焦产率明显提高, 多出 15.4%; 水分 5.25% 时, 粒径 $\Phi 50\text{ mm}$ 的木块比 $\Phi 24\text{ mm}$ 的木块产率也高出 12.7%。对外热式回转窑而言, 在同样热解终温条件下大颗粒物料比小颗粒升温要迟缓, 即大颗粒物料在低温区的停留要长, 从而促进了木块内纤维素成分的低温炭化反应, 对此文献 [12、13] 也得出了同样的结论。

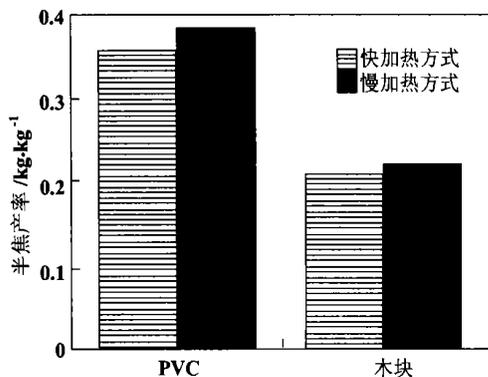


图 3 加热方式对半焦产率的影响

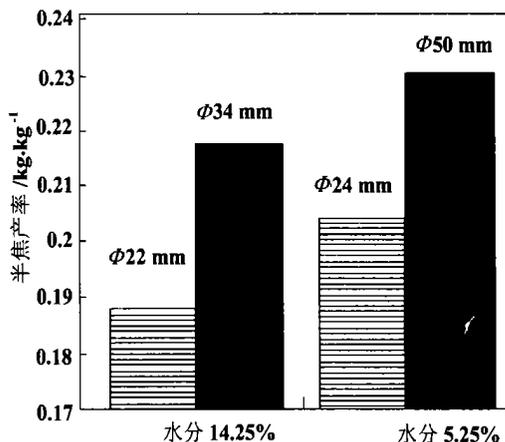


图 4 粒度和水分对半焦产率的影响

从粒径相近的 $\Phi 22\text{ mm}$ 和 $\Phi 24\text{ mm}$ 木块热解半焦的比较可知, 水分从 5.25% 提高到 14.25% 时半焦产率降低了 8.5%。水分的影响主要是由于增加了物料的升温时间。

4 半焦的工业分析与元素分析

4.1 半焦的工业分析

半焦的热值的高低, 化学成分的稳定, 灰分、硫、

磷等杂质的含量是衡量半焦可利用性能的重要指标。文中在不同热解终温下对半焦组成进行研究, 其工业分析见表 4。

从表 4 中可看出: 随热解终温的上升, 所有物料热解半焦中的挥发分含量降低, 这说明了热解终温的提高促进了热解物料的挥发份析出的一次反应; 所有热解半焦中的灰分随温度升高含量升高, 这是因为热解终温的提高使挥发份物质减少, 而绝大部分灰分仍沉积在半焦中; 半焦的固定碳的变化趋势因物料种类不同而变化各异, 木块半焦固定碳随热解终温的提高而含量提高, 这与木材制焦研究得出的结论相符^[4]; 随着热解终温的升高稻谷和造纸污泥半焦的固定碳略有降低, 然而 PVC 管和废轮胎半焦的固定碳含量则显著降低。总的来说, 生物质类木块和稻谷的半焦热值高于其原始物料的热值, 而高分子类 PVC 管和废轮胎的半焦相反; 所有半焦的热值随热解终温的提高而下降, 灰分的提高是半焦热值降低的主要原因。

表 4 半焦的工业分析

试验物料	FPT/°C	A _d /%	V _d /%	FC _{ad} /%	Q _{b,d} /J·g ⁻¹	V/G
干木块	550	9.12	15.48	75.4	33 804.7	0.205
	650	9.64	11.17	79.18	32 319.3	0.141
	750	10.53	10.24	79.23	28 994.3	0.129
	850	11.05	8.04	80.91	29 856.3	0.099
稻谷	550	38.9	12.25	48.85	19 795.7	0.251
	650	40.63	9.79	49.59	20 828.2	0.197
	750	44.46	8.60	46.94	18 356.6	0.183
	850	47.15	7.99	44.86	17 604.9	0.178
PVC	550	38.33	13.33	48.34	13 183.8	0.276
	650	40.08	12.03	47.89	12 362.8	0.251
	750	44.00	10.62	45.38	12 011.7	0.234
	850	52.83	9.13	38.04	9 941.1	0.240
废轮胎	550	33.47	18.91	47.62	20 114.6	0.397
	650	37.41	15.97	46.62	19 006.6	0.343
	750	49.77	7.26	42.97	17 091.8	0.169
	850	61.55	7.41	31.05	12 514.5	0.239
造纸污泥	550	62.23	13.67	24.09	10 599.6	0.567
	650	65.71	12.24	22.06	9 243.6	0.555
	750	66.87	10.38	22.75	9 298.3	0.456
	850	72.46	7.06	20.48	8 297.6	0.345

挥发份和固定碳比值 (V/G) 可反映物料的热解程度, 由表 4 可以看出对生物质组分木块和稻谷而言, 热解终温从 550 °C 生到 650 °C, V/G 值急剧下降, 随后随热解终温升高平缓地降低, 这说明对生物质类物料而言, 热解终温在 550 °C 以上时能较好地促进挥发份析出; 对高分子类物料废轮胎和 PVC 管来说, V/G 值先随热解终温升高而降低, 750 °C ~

850 °C 之间略有回升, 这表明: 当热解终温高于 750 °C 之后, 焦油发生二次炭化反应的沉积效应提高了干燥无灰基下的半焦挥发份的含量, 即 V/G 值。造纸污泥半焦 V/G 值的变化表明, 污泥需要比生物质类物料更高的热解终温。

4.2 半焦的元素组成

表 5 半焦的元素分析 (%)

物料	热解终温/°C	干燥基					干燥无灰基				
		C _d	H _d	N _d	S _d	O _d	C _{daf}	H _{daf}	N _{daf}	S _{daf}	O _{daf}
木块	550	80.33	2.43	0.61	0.07	7.45	88.39	2.67	0.67	0.08	8.20
	650	81.09	1.69	0.43	0.06	7.10	89.74	1.87	0.48	0.07	7.86
	750	80.88	0.86	0.44	0.07	7.22	90.40	0.96	0.49	0.08	8.07
	850	80.54	0.8	0.33	0.07	7.22	90.55	0.90	0.37	0.08	8.12
稻谷	550	50.77	0.48	0.65	0.13	9.19	83.09	0.79	1.06	0.21	15.04
	650	51.18	0.46	0.62	0.10	7.03	86.21	0.77	1.04	0.17	11.84
	750	47.79	0.36	0.57	0.18	6.66	86.05	0.65	1.03	0.32	11.99
	850	46.75	0.29	0.47	0.27	5.07	88.46	0.55	0.89	0.51	9.59
PVC	550	31.24	3.05	0.07	0.18	27.13	50.66	4.95	0.11	0.29	43.99
	650	31.83	3.08	0.08	0.10	24.82	53.12	5.14	0.13	0.17	41.42
	750	30.65	3.06	0.07	0.14	22.07	54.73	5.46	0.13	0.25	39.41
	850	25.70	2.78	0.07	0.12	18.50	54.48	5.89	0.15	0.25	39.22
废轮胎	550	58.38	1.01	0.3	1.20	5.62	87.75	1.52	0.45	1.80	8.45
	650	53.38	0.83	0.33	1.01	7.03	85.29	1.33	0.53	1.61	11.23
	750	41.13	0.35	0.28	0.74	7.69	81.88	0.70	0.56	1.47	15.31
	850	29.86	0.24	0.22	0.57	7.54	77.66	0.62	0.57	1.48	19.61
污泥	550	27.93	1.89	0.37	0.07	7.51	73.95	5.00	0.98	0.19	19.87
	650	25.55	1.23	0.35	0.04	7.12	74.53	3.57	1.03	0.12	20.77
	750	24.91	0.72	0.34	0.08	7.08	75.19	2.18	1.03	0.24	21.36
	850	22.86	0.76	0.32	0.05	3.55	83.02	2.77	1.17	0.18	12.88

*指 PVC 物料的氯元素的分析

表 5 给出了各试验物料热解半焦分别在干燥基和干燥无灰基下的元素分析, 因为热解半焦中水分含量十分低, 因此干燥基分析可大体视为半焦中元素的具体含量。干燥无灰基分析反映了物料在热解过程中元素的迁移和转化。由表 5 可知: 在所有试验物料中, 木块热解半焦的品质最好, 含碳元素高达 80% ~ 81%; 稻谷和废轮胎次之, 分别为 46% ~ 50%、29% ~ 58%; 污泥半焦的品质最差, 仅含碳 22% ~ 27%; PVC 管热解半焦中碳元素含量虽然较低, 但氢元素含量远高于其它物料, 而且氯元素含量为 19% ~ 27%, 是原始 PVC 中 46.5% 氯的一半左右。木块和稻谷热解半焦的成分相对其它三种物料受热解终温的影响小, 即成分较为稳定, 对木块、稻谷和造纸污泥而言, 热解终温越高, 越有利于热解过程的深化, 半焦中碳的份额增多而氢减少, 即半焦碳氢比增大, 氧虽也减少但没有氢明显。

4.3 半焦中元素的残留率

热解半焦中残余的 C、H、O、N、S 和 Cl 等元素的

含量从宏观上反映了热解过程中挥发产物和固体产物中有机成分的转化。半焦中元素的残余率可由半焦的产率、原始物料和半焦的元素分析计算得到的。图5~图9给出了不同垃圾组分或物料中C、H元素在焦炭的中的残留率随热解终温的变化。

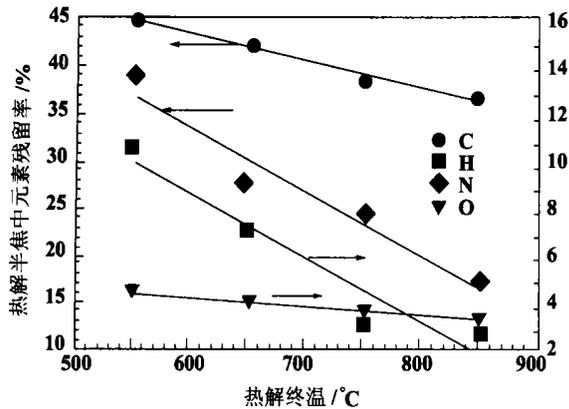


图5 木块热解半焦元素残留率

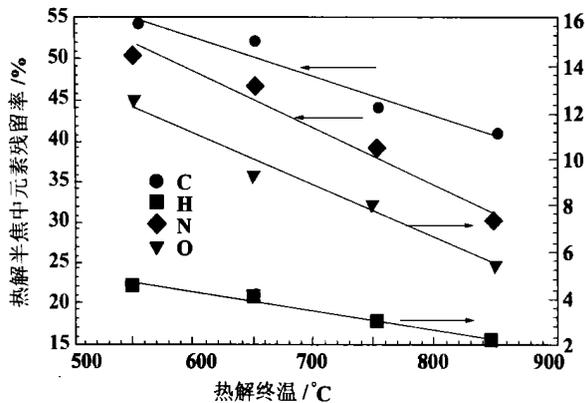


图6 稻谷热解半焦元素残留率

图5和图6分别是木块和稻谷的热解半焦中元素的残留率的变化。木块和稻谷同为生物质类物质,元素组成十分相近,即有机成分中C、O的含量比较高,同为30%~45%之间,而H的含量4%~6%左右,N则低于0.5%,硫含量很低(<0.1%)。无论木块还是稻谷,半焦中C的残留率最高,分为37%~45%、41%~54%,而且随热解终温的提高近似呈比例地减少;而H的份额在750℃(终温)以前急剧下降,此后缓慢地减少。热解终温对N的残留率影响和C相似。比之C和N,H和O在半焦中的残留率低的多,木块半焦H残留率低于11%,O低于4.5%;稻谷半焦H残留率低于4.5%,O低于12%。C、H和O三种元素残留率的大小和变化,说明了生物质类废物热解中H和O的脱除比C要相对容易,这主要是由于生物质中的含氧官能团(羟基

和羧基)在较低的温度下就发生了脱除反应。木块和稻谷半焦中O和H含量低于而C含量高于原始物料及它们的热解气体中较高的CO、CO₂、H₂含量以及热解焦油族分中较高的极性物成分(酚类)含量也是这个原因。此外,这也是木块和稻谷半焦热值反而高于原始物料的热值的原因。

图7是废轮胎热解半焦的元素残留率随热解终温的变化。热解终温对废轮胎半焦C元素残留率影响比其对生物质类物料的影响要剧烈,热解终温从550℃升到850℃时,C残留率从47%急降到13%,同样情况下木块半焦的C残留率仅从45%降到37%。废轮胎中H的脱除十分容易,当热解终温为550℃时,其半焦中H的残留率低于9%,随后随热解终温升高而减少,当热解终温高于750℃后,保持在1%左右。相同热解终温下N残留率仍然低于C残留率,而且随温度升高而减少。废轮胎是高含硫(≈1%)的物料,相比而言,废轮胎热解中S元素残留要高于其它元素,其随温度的变化趋势表明:低温热解(热解终温<550℃)更有利于固硫。

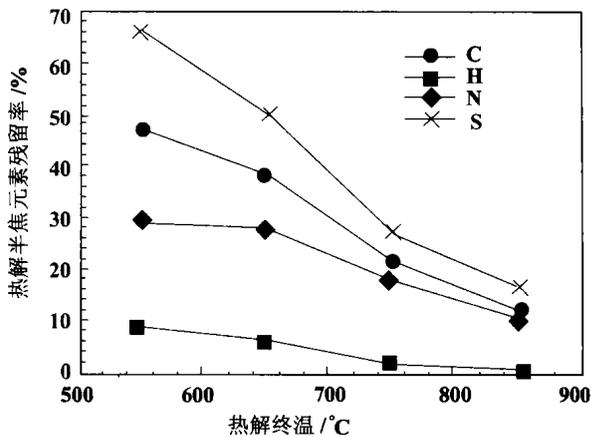


图7 废轮胎半焦元素残留率

图8是PVC热解半焦的元素残留率随热解终温的变化。C元素的残留率仍是最高的,为21%~36%。与木块、稻谷和废轮胎不同的是PVC热解半焦中H的残留率高达21%~30%,即热解中H的脱除程度低,这可能是氯的存在改变了热解反应的途径^[14]。Cl在半焦中的残留率随温度升高从23%线性地减少到11%,而前文所叙热解气体中HCl所含的Cl占原始物料的52%~56%,这意味着有相当一部分Cl存在焦油中而形成有机含氯污染物。

造纸污泥的成分以及热解半焦都类似于煤或煤泥。与煤热解相比,造纸污泥中的C、H、N、S元素在半焦中的残余量要低得多,这说明污泥热解挥发份

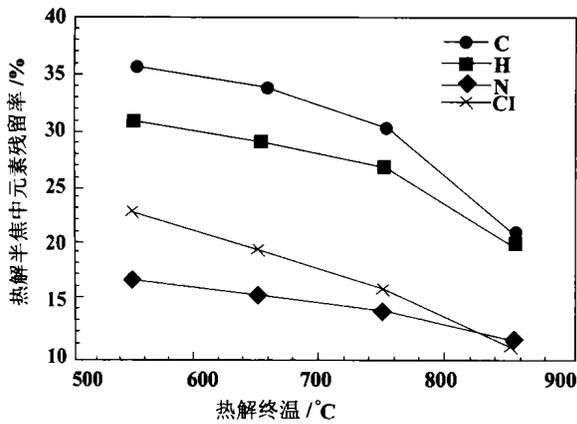


图 8 PVC 热解半焦元素残留率

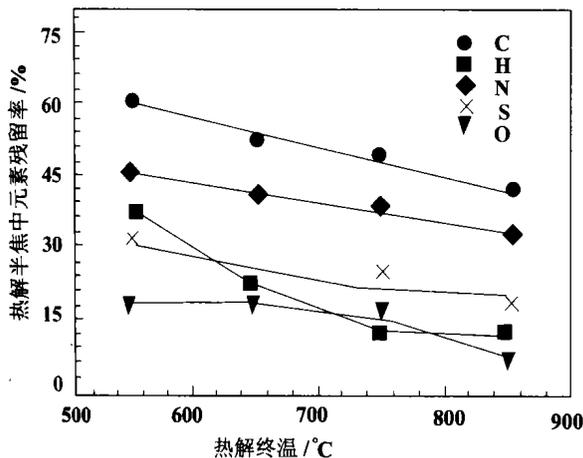


图 9 造纸污泥热解半焦的元素残留率

析出比煤热解更容易。氢和氧最易脱除, 当热解终温为 850 °C 时, 分别仅有 13% 和 8% 左右的原始氢和氧保留下来。热解终温为 550 °C 时, H 元素的残余量为初始值的 37%, 此后随终温提高而急剧下降, 热解终温高于 750 °C 以后, H 元素的残余量的降低幅度逐渐平缓, 残余量保持在 13% 左右。造纸污泥热解半焦中 C 元素随终温的提高而呈比例降低, C 元素残留量约为初始值的 42% ~ 60%; N 元素的残余量为初始值的 33% ~ 46%, 与 C 元素类似, 随终温的提高而呈比例降低; S 元素的残余量为初始值的 20% ~ 30%^[5], 如图 9 所示。

4.4 混合垃圾热解半焦的特性

与热解气体及焦油一样, 混合物料的半焦产率也与各组分单质物料在相同条件下热解半焦产率按组分比例的代数和大致相等。另外, 混合物料的半焦的工业分析与元素分析也同样与各组分单质物料在相同条件下热解半焦产率按组分比例的代数和近似相等, 如图 10 所示。

5 热解半焦的 CO₂ 反应活性

表 6 为 CO₂ 在不同的反应温度下与不同热解终温下得到的半焦的反应率, 随着反应温度的提高, CO₂ 的反应率提高。在相同的反应温度下, CO₂ 的反应率越高, 就意味着半焦的反应活性好, 宜于利用。显然, 木块和废轮胎的热解半焦的 CO₂ 的反应活性比 PVC 塑料管的半焦的 CO₂ 的反应活性要高。另外, 热解终温对反应活性也有显著影响, 在试验温度范围内, 热解终温对半焦反应活性的影响不是十分有规律, 与半焦气化的反应温度都对半焦的反应活性的影响相比, 半焦气化反应温度的影响更为显著。半焦与 CO₂ 气体的反应为气-固两相反应, 在试验条件下, 半焦与气体的反应为表面动力反应控制, 非扩散过程控制。该反应可简化为一级反应, 有如下反应速度方程:

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (2)$$

式中 c 为反应物浓度; t 为反应时间, min; k 为反应速度常数。

表 6 热解半焦的 CO₂ 反应率

试验物料	FPT / °C	不同反应温度的 CO ₂ 反应率 / %					
		750 °C	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C	1000 °C
木块	550	0.500	0.608	0.804	0.928	0.952	/
	650	0.370	0.450	0.518	0.772	0.902	/
	750	0.506	0.594	0.680	0.828	0.924	/
	850	0.35	0.592	0.712	0.848	0.918	/
PVC 管	550	0.225	0.320	0.508	0.606	0.714	0.818
	650	0.230	0.440	0.636	0.734	0.858	0.904
	750	0.240	0.440	0.650	0.746	0.868	0.912
	850	0.230	0.450	0.650	0.828	0.890	0.942
废轮胎	550	0.470	0.556	0.682	0.830	0.902	0.960
	650	0.490	0.642	0.808	0.888	0.956	0.978
	750	0.490	0.688	0.760	0.850	0.908	0.962
	850	0.390	0.636	0.750	0.822	0.946	0.966

对式(2)积分并代入 CO₂ 转化率 x 值, 有:

$$\ln[1/(1-x)] = kt \quad (3)$$

由 Arrhenius 方程可得: $\ln[1/(1-x)] = tk_0 e^{-E_a/RT}$
两边取对数有:

$$\ln \ln[1/(1-x)] = -E_a/RT + \ln(tk_0) \quad (4)$$

式中 E_a 为反应活化能, kJ/mol; k_0 为频率因子; R 为气体反应常数; T 为反应温度, K。

表 7 是根据式(4)确定的不同热解终温下木块和废轮胎热解半焦 CO₂ 反应活性的动力学参数。其

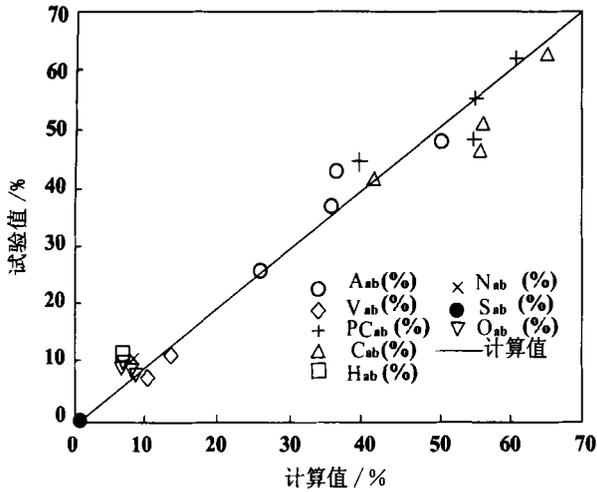


图 10 混合物料热解半焦工业分析及元素分析与各单质组分热解半焦工业分析及元素分析的按比例计算的代数之和的比较

中 CO_2 气体在反应管内料层内的反应时间 t 是一个较难估计的值, 当 CO_2 流量为 500 mL/min 时, 不同反应温度下的 t 值很接近, 因此将频率因子 k_0 与 t 合成一项来考虑。从计算结果可知, 随着热解终温提高 PVC 管热解半焦气化反应的活化能增大。这是因为热解终温的提高促进了半焦结构的有序, 以及增大了微晶的粒度, 从而引起了 E_a 的提高^[16]。而废轮胎在热解终温为 750°C 时的热解半焦的 E_a 可能与半焦中油的沉积效应对半焦结构的影响有关。

表 7 半焦 CO_2 反应活性的动力学参数

试验物料	FTP/ $^\circ\text{C}$	E_a/R	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln(tk_0)$	tk_0
木块	550	9.99×10^3	83.1	9.33	11.31×10^3
	650	10.52×10^3	87.4	8.98	7.93×10^3
	750	8.03×10^3	66.7	7.40	1.64×10^3
	850	10.73×10^3	89.2	9.75	17.23×10^3
PVC 管	550	9.75×10^3	75.4	8.20	3.64×10^3
	650	9.50×10^3	78.9	8.37	4.32×10^3
	750	9.66×10^3	80.3	8.60	5.43×10^3
	850	10.65×10^3	88.5	9.49	13.23×10^3
废轮胎	600	8.77×10^3	72.8	8.64	5.63×10^3
	700	9.34×10^3	77.6	8.74	6.23×10^3
	800	7.82×10^3	65.0	7.34	1.54×10^3
	900	9.91×10^3	82.4	9.09	8.85×10^3

6 结论

物料性质对热解半焦的产率有较大的影响, 不同的试验物料即使在相同的条件下, 其热解半焦的产率也会相差很大。物料的工业分析特性的粒度将直接影响半焦产率。试验物料的热解半焦产率随热解终

温的变化是相似的: 随着热解终温的提高, 半焦产率减少, 随热解终温的上升, 半焦中的挥发分含量降低, 固定碳含量也减少, 但半焦中的灰分含量升高。半焦的热值比原料(干基)的初始热值稍低, 而且随热解终温的提高而下降。元素成分以挥发物的形式析出的量随着热解终温的提高而增加, 与煤热解半焦相比, 试验物料中的 C、H、N、S 元素的在其热解半焦中的残余量要低得多。与热解气体及焦油一样, 混合物料的热解半焦产率及组成与各组分单质物料在相同条件下热解半焦产率按组分比例的代数和大致相等。随着反应温度的提高, 半焦的 CO_2 的反应率提高。木块和废轮胎的热解半焦的 CO_2 的反应活性比 PVC 塑料管的半焦的 CO_2 的反应活性要高。热解终温对半焦反应活性的影响不是十分有规律, 其影响也不如气化反应温度的影响显著。

参考文献:

- [1] MARTIN A ELLIOTT. 煤利用化学[M]. 徐晓, 吴奇虎, 译. 北京: 化学工业出版社, 1991.
- [2] 南京林产工业学院. 木材热解工艺学[M]. 北京: 中国林业出版社 1981.
- [3] AARNE P VESILIND, ALAN E RIMER. 资源回收工程原理[M]. 吴柏青, 译. 北京: 机械工业出版社, 1985.
- [4] 吴新华. 活性炭的制造和加工工艺[M]. 北京: 中国建筑出版社 1994.
- [5] 陈占勋. 废旧高分子材料资源和综合利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [6] CUNLIFFE A M, WALLIAMS P T. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres[M]. *J Anal Appl Pyrolysis* 1998, 44: 131-152.
- [7] KAWAKAMI S, INOUE K, TANAKA H, et al. Pyrolysis process for scrap tyres[A]. Johns J L, Tackling S B. *Thermal Conversion of Solid Waste and Biomass* [C]. Washington DC: American Chemical Society Publishers, 1980.
- [8] WILLIAMS P T, BESLER S, TAYLOR D T. The pyrolysis of scrap automotive tyres: The influence of temperature and heating rate on product composition[J]. *Fuel*, 1990 69: 1474-1482.
- [9] CHANG YU-MIN. On pyrolysis of waste tire: Degradation rate and product yields[J]. *Resources, Conservation and Recycling* 1996, 17: 125-139.
- [10] BRIDGWATER A V, BRIDGE S V. A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies[A]. Bridgwater A V, Grassi G. *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization* [C]. Essex UK: Elsevier Applied Science, 1991.
- [11] VARHEGYI G, ANTALM J, JAKAB JR. E. et al. Kinetics modeling of biomass pyrolysis[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*. 1997, 42: 73-87.
- [12] BRADBURY A G W, SAKAI Y, SHAFIZADEH F. A kinetic model of pyrolysis of cellulose[J]. *J Appl Polym Sci* 1979, 23: 3271-3280.

H₂O—O₂ 自由基簇射结合化学 吸收脱除烟气中的 NO_x

林 赫, 高 翔, 骆仲决, 岑可法

(浙江大学 热能工程研究所, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 研究了直流电晕 H₂O—O₂ 自由基簇射结合 26% 的 NaOH 溶液吸收脱除烟气中的 NO_x, 表明: 通过调节喷嘴电极氧气流量, 可得到稳定的流光电晕; 氧气中水蒸气对电晕放电的 V—I 特性有影响; 在反应器内同时有 HNO₂ 和 HNO₃ 生成, DeNO_x 效率可达 60% 以上; 经吸收液吸收后总 DeNO_x 效率最高可达 80% 左右。

关 键 词: 自由基; 反应器; DeNO_x 过程; 吸收

中图分类号: X511 文献标识码: B

1 前言

电站和化工厂排放的烟气以及车辆尾气中的 NO_x(NO+NO₂) 是主要大气污染物, 它可在大气中形成酸雨和光化学烟雾, 对环境 and 人类健康造成很大危害。

非平衡等离子体过程是目前在烟气处理过程中最有前景的方法, 它不仅能同时脱除烟气中的 SO₂ 和 NO_x, 对烟气中其它有害气体也有脱除作用^[1]。在电子束辐照和脉冲电晕法烟气 DeNO_x 过程中, 电子束或脉冲电晕直接激活烟道中的烟气, 同时, 不可避免地会激活烟气中的 N₂, 造成不必要的能量损失。文献[2]研究了在干燥条件下 NH₃、C₂H₂ 等从喷嘴状电晕电极中经电晕区喷入烟气(直流电晕自由基簇射)的 DeNO_x 过程, 发现 NH₃ 可直接被分解为 NH₃、NH₂, 并产生自由基 OH; 还认为, 此过程减少了分解 N₂ 和 CO₂ 带来的能量消耗。Dros 等人研究了

用气相氧化结合液相吸收脱除 NO_x 过程^[3]。这一方法的特点在于整个过程除了氧气或空气之外, 不需添加别的气体, 可节省费用, 而且反应终产物为硝酸, 有较高的经济价值。

我们在实验中发现, 在直流电晕自由基簇射过程中, 向喷嘴电极中通入含水 O₂, 仍然可以得到稳定的流光电晕放电。这样电晕区内被分解的气体主要是 O₂ 和 H₂O, 产生 O、O₃、OH、HO₂ 等对 DeNO_x 过程起重要作用的活性粒子。本文将对 NO 在电晕放电 H₂O—O₂ 自由基簇射系统中的氧化过程进行研究, 并用 26% 的 NaOH 溶液吸收氧化后烟气中的 NO₂ 和 HNO_x。

2 实验装置和实验方法

采用的实验系统如图 1 所示。电源为直流除尘电源; 等离子体反应器为有机玻璃制成的方形盒, 内部尺寸为 500 mm×100 mm×100 mm。在反应器内部上下两块有机玻璃板上各粘一块 450×80 cm 的不锈钢板作为负极板, 负极板接地。喷嘴电极由一根长 100 mm 的不锈钢管(外径 6 mm, 内径 4 mm)为骨架, 上接四对针形喷嘴(长 5 mm, 外径 1.6 mm, 内径 1.0 mm), 电极放置在反应器的中央, 接正极性高压电源。模拟烟气由 N₂+NO(2 500 mg/m³)和空气混合而成, 其中空气流量(Q₁)和 N₂+NO(2 500 mg/m³)的流量(Q₂)由烟气所需要的 NO 浓度而定。烟

收稿日期: 2001-06-14; 修订日期: 2001-09-12

作者简介: 林 赫(1973-), 男, 江西新余人, 浙江大学博士研究生。

- [13] CHAN W C R, KELBON M, KRIEGER M. Single-particle biomass pyrolysis: correlation of reaction products with process conditions[J]. *Ind Eng Chem Process Res*. 1988, 27: 2261-2275.
- [14] 李爱民, 李水清, 岑可法, 等. 废旧高分子材料在回转窑内热解的试验研究: 热解终温对热解产物的影响[J]. *燃料化学学报*, 1999, 27(4): 340-346.

- [15] 李水清, 李爱民, 岑可法, 等. 造纸污泥在回转窑内热解的试验研究[J]. *工程热物理学报* 1999, 20(3): 373-377.
- [16] KUMAR M, GUPTA R C. Influence of carbonization conditions on the gasification of acacia and eucalyptus wood chars by carbon dioxide [J]. *Fuel*. 1994, 73: 1922.

(辉 编辑)

mid air turbine cycle, off-design operation, performance analysis

船用汽轮机带冠叶片动力特性研究 = **A Study of the Dynamic Characteristics of Marine Steam Turbine Shrouded Blades** [刊, 汉] / LI Jian-zhao, WEN Xue-you, LIN Zhi-hong (Harbin No. 703 Research Institute, Harbin, China, Post Code: 150036), YU Zeng-bo (Harbin Steam Turbine Co. Ltd., Harbin, China, Post Code: 150046) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(2). — 126 ~ 128

With the help of a large-sized finite-element general program MSC/NASTRAN the dynamic characteristics of the shrouded blades of a steam turbine are studied and the treatment of boundary conditions, the "tenseness" between shrouds as well as the load-bearing conditions of the blades discussed. In addition, the analysis of a specific example is conducted to expound the above-cited points. **Key words:** steam turbine, shrouded blade, vibration, finite element

叉排圆柱阵列自由段及顶端对流传热研究 = **Research on the Convection Heat Transfer of the Free Section and Top of a Staggered Cylindrical Array** [刊, 汉] / DONG Hua (Environmental Engineering Department, Qingdao Institute of Architectural Engineering, Qingdao, China, Post Code: 266033), KARNI J (Department of Environmental Science & Energy Research, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel, Post Code: 76100) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(2). — 129 ~ 131

A staggered cylindrical array represents a major structural form of heat exchangers for a solar energy-based thermal power station. Various zones inside a heat exchanger have different heat-exchange features. The authors have studied the free end flow and heat exchange characteristics of the staggered cylindrical array and derived the fitting formula of non-dimensional heat-exchange thermal parameters of the free section and top end. The results of simulation through the use of a multi-zone and continuous model are in good agreement with test data. **Key words:** free section, top end, staggered cylindrical array, convection heat exchange

固体废弃物热解半焦特性的研究 = **A Study of the Pyrolytic Semicoke Characteristics of Solid Waste** [刊, 汉] / LI Ai-min, WANG Zhi (Shenyang Aeronautical Industrial Institute), LI Shui-qing, YAN Jian-hua, CEN Ke-fa (Zhejiang University, Hangzhou, China, Post Code: 310027) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(2). — 132 ~ 138

Studied is the chemical composition and reaction activity of pyrolytic semicoke of solid waste. The property of the material itself and the final temperature of the pyrolysis will have a direct influence on the productivity of semicoke, the residual quantity of such elements as C, H, N and S in the semicoke as well as the reaction activity of CO₂ of the semicoke. Moreover, under identical conditions and on the basis of component ratio the algebraic sum of mixed material and that of single material are approximately equal. **Key words:** solid waste, pyrolysis, semicoke, rotating kiln, reaction activity

H₂O—O₂ 自由基簇射结合化学吸收脱除烟气中的 NO_x = **Removal of NO_x from Flue Gases by DC Corona H₂O—O₂ Radical Shower in Conjunction with Chemical Absorption** [刊, 汉] / LIN He, GAO Xiang, LUO Zhong-yang, CEN Ke-fa (Thermal Energy Engineering Institute under the Zhejiang University, Hangzhou, China, Post Code: 310027) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(2). — 139 ~ 142

A study is performed of the removal of NO_x from flue gases by DC corona H₂O—O₂ radical shower in conjunction with alkali solution (26% by weight of NaOH in water) scrubbing. The results of the study show that a steady streamer corona can be obtained by adjusting the flow rate of oxygen fed into nozzle electrodes. The vapor in the oxygen exercises an influence on the V-1 characteristics of the corona discharge. Both HNO₂ and HNO₃ are simultaneously generated in a reactor