生活垃圾灰渣对生物质的热解特性及动力学的影响

马大朝[1]，霍钰[1]，孙翔[1]，韩彪[2]，刘峥[1]

（1.广西大学资源环境与材料学院，南宁530004；2.广西壮族自治区环境保护科学研究院，南宁530004）

摘要：生活垃圾热解焚烧产生的热灰渣可以作为热解过程的热载体。为研究灰渣对生活垃圾中生物质热解的影响，在热重分析仪中将生活垃圾的典型组分木屑和纸屑分别与2种垃圾灰渣混合热解，并进行热解动力学研究。结果表明，城市生活垃圾的热解焚烧炉灰渣（A灰）可以提高木屑和纸屑的热解转化率，比理论值高出4%~5%。农村生活垃圾热解焚烧炉的灰渣（B灰）对纸屑热解具有促进作用，但对木屑的热解没有显著影响。动力学研究表明，混入A灰后，木屑热解的第1、第2阶段的表观活化能都大幅降低，与其提高木屑的热解转化率的结果相一致。B灰也使得木屑的热解第1阶段活化能降低。此外，A灰和B灰均可以显著降低纸屑第1段热解的活化能。

常见的生活垃圾处理技术有填埋、焚烧和热解等[1]。填埋是处置生活垃圾比较简单有效的方式，但是会占用土地资源。垃圾焚烧可以最大限度对垃圾进行减量化，但会产生大量有害烟气，且烟气处理难度大。垃圾先热解后再焚烧则可以改善焚烧条件，减少废气的产生量，是一种具有广泛应用前景的生活垃圾热处理方式[2-3]。

研究表明，灰含量高的固体石化燃料可以用灰渣作为热解过程的热载体，以提高系统热效率[4-5]，并对热解油进行提质[6]。吕俊复等[7-8]对以循环灰热载体为基础的热电气多联产技术中灰对热解起的催化进行了多方面的研究。梁新星等[9]的研究证明了灰渣对煤炭热解气化有促进作用，并且发现灰渣中主要起促进作用的是碱金属和碱土金属以及过渡金属铁，当灰渣中碱金属的含量很少时，CaO、Fe_2O_3和Fe_3O_4则是灰分的接触活性部分。生活垃圾中灰含量较大，热解过程中灰渣可以认为是一种有潜力的热载体。刘晓峰[10]针对垃圾的灰渣循环热解进行了实验研究和能量平衡等方面理论分析。

王贤华等[11]发现，生物质灰中碱金属盐的存在对生物质热解行为起着重要的催化作用，但只探讨了生物质自身的灰渣对其热解的影响，灰分含量相比生活垃圾要低得多。如将灰渣作为热载体循环参与到生活垃圾热解中，灰渣的量比较大，其与垃圾中生物质的交联方式与前述情况不同。总之，灰渣作为热载体对生物质热解的特性和动力学的影响机制还不清楚。

本研究利用热重分析仪，将生活垃圾中的典型组分木屑与纸屑与灰渣混合热解，对混合前后的热重数据进行分析与对比，探讨了灰渣对2种生物质热解的转化率的影响，并对其进行动力学分析。

1实验部分

1.1实验原料

以生活垃圾中典型的组分木屑（木材加工废料）和纸屑（普通打印纸）作为研究对象。先将普通打印纸和木屑置于烘箱中，在105℃下干燥至恒重，冷却后粉碎并筛分获取100~200目的样品，放入干燥箱待用。木屑和纸屑的样品收到基工业分析结果如表1所示。采集来的垃圾灰渣先置于烘箱中干燥至恒重并筛分至100~200目后置于干燥箱中待用。

表 1　生物质的工业分析

Table 1　Proximate analysis of biomass

生物质	工业分析/%			
	含水率	灰	挥发分	固定碳
木屑	11.84	0.38	74.77	13.03
纸屑	7.15	20.99	71.06	0.81

1.2实验仪器与方法

使用日本岛津（SHIMADZU）DTG-60（H）差热-热重分析仪进行热解实验[12-14]。操作条件如下：惰性气体为氮气，流速为100mL · min^{-1}，初始样品质量为（10±0.5）mg，升温程序为以20℃ · min^{-1}的速率从室温升至800℃。常规的生活垃圾灰分含量为20%~30%[15]，则上一批生活垃圾灰渣与下一批生活垃圾混合后，可燃成分和灰渣比例近似1：1至2：1。因此，本研究分别将垃圾灰渣与纸屑和木屑以1：1比例混合热解。纸屑和A灰还进行了比例为2：1的混合热解实验，以了解混合比例的影响。此外，纸屑、木屑、灰分别进行了热解实验作为对照。

2结果与讨论

2.1灰渣的表征

图1为2种垃圾灰渣的XRD光谱图。其中A灰来自城市生活垃圾的热解焚烧炉的灰渣，工艺为两段式热解焚烧炉。其XRD光谱显示矿物成分有：氢氧化钙（$Ca(OH)_2$），氯盐（NaCl，KCl），碳酸钙（$CaCO_3$），此外，图1（a）中E物质可能为镉（Cd），铝（Al）和硫酸盐组成的矿物质。B灰来自农村生活垃圾的热解焚烧炉的灰渣，工艺为沉降式热解焚烧炉。主要矿物成分为石英（SiO_2），此外有少量硅铝酸钙（$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$）和硅酸钾（$3K_2O \cdot 3SiO_2$）。由此可知，A灰和B灰都含有一定量的碱土金属，B灰中以硅酸盐形式存在，而A灰中以盐或碱的形式存在。张建铭等[16]在用XRD检测生活垃圾焚烧灰渣时发现了灰渣中有CaO、SiO_2、$CaCO_3$等物质。而A灰中发现NaCl和KCl等物质，有可能是A灰的工艺中热解段的温度未达到NaCl和KCl等物质的挥发温度，导致其留在了灰渣中。

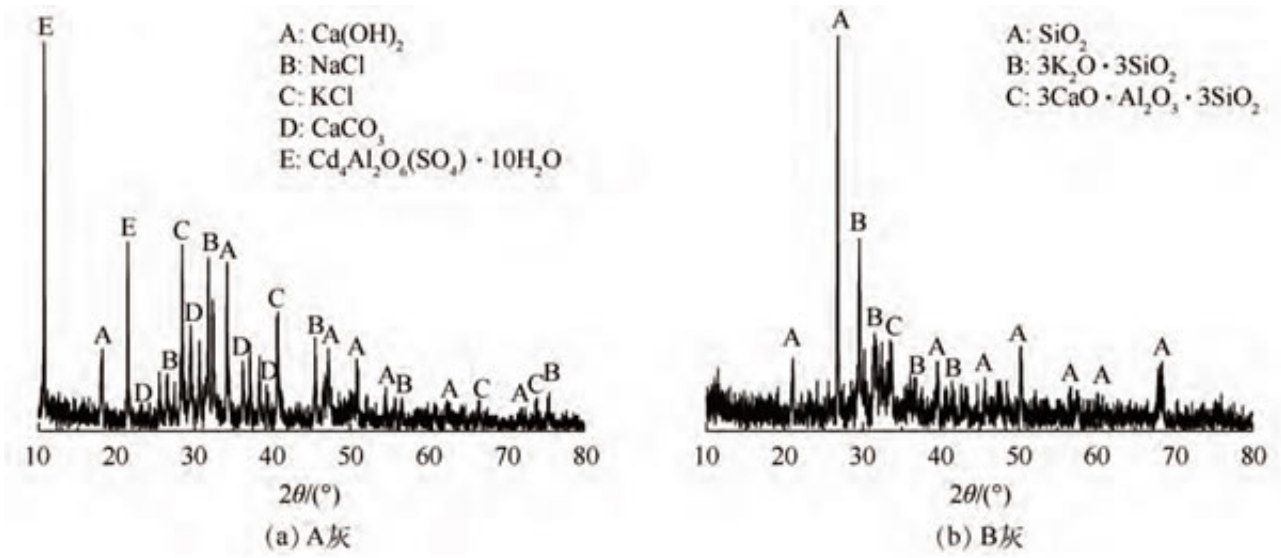

图 1　A 灰和 B 灰的 XRD 曲线

Fig. 1　XRD patterns of ash-A and ash-B

2.2生活垃圾单组分的热解

图2和图3分别是木屑和纸屑的热重曲线（TG=M/M0，M和M0分别表示某一时刻的质量和初始质量）和热重对时间的微分的曲线（DTG=-d（M/M0）/dt）。其中木屑的DTG曲线只在250~410℃范围内显示1个明显的失重峰，表明其热解只经历了一段明显的失重过程；而纸屑DTG曲线分别在250~410℃和680~730℃显示2个峰，表明其热解存在2个阶段。木屑和纸屑在250~410℃段失重主要是纤维素和半纤维素的热解造成的。木屑中木质素热解速度慢，周期长，因此在TG和DTG曲线中体现不明显[17]。纸屑的第2段失重则是其中的添加剂的热分解在起作用[18]。

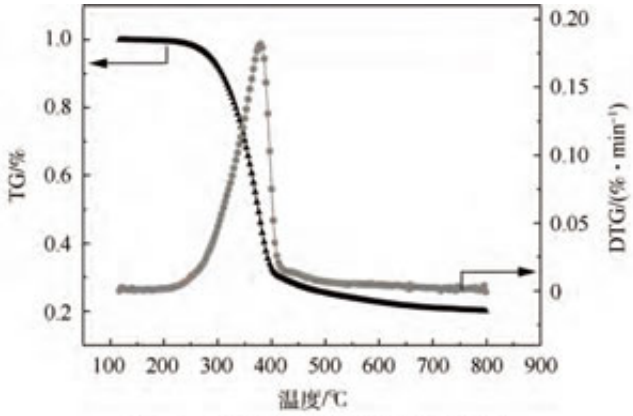

图 2　木屑热解的 TG 和 DTG 图

Fig. 2　TG and DTG curves of wood pyrolysis

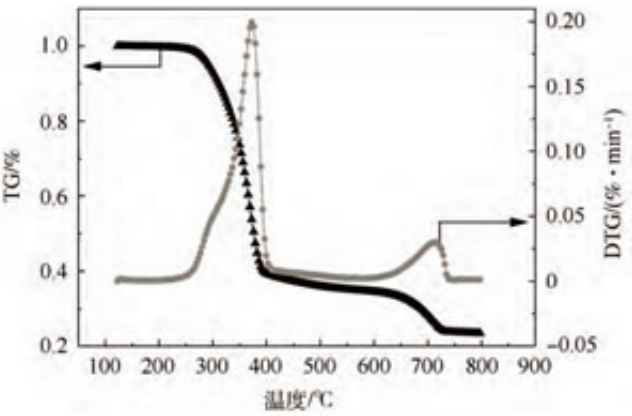

图 3　纸屑热解的 TG 和 DTG 图

Fig. 3　TG and DTG curves of paper pyrolysis

2.3灰渣对生活垃圾各组分热解的影响

2.3.1灰渣对木屑热解的影响

图4是A灰、木屑以及两者混合热解的TG与DTG曲线。其中实验值指的是A灰和木屑两者按1：1比例混合热解的热重曲线，理论计算值由A灰和木屑两者混合比例线性计算得到。通过对比实验值和理论计算值，可以直观地呈现添加灰渣前后的热解特性的变化。

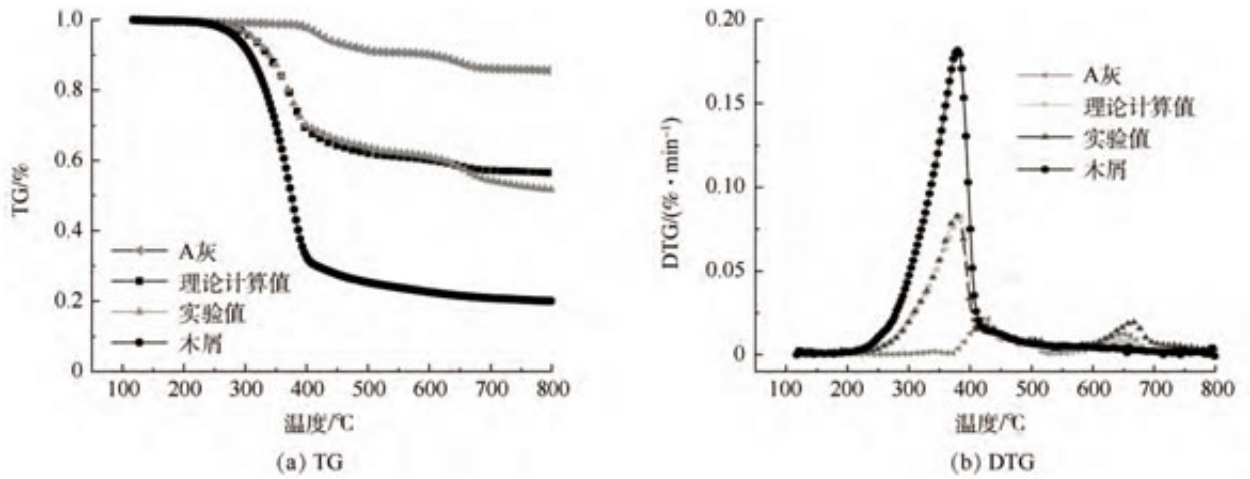

图 4　A 灰、木屑单独和混合热解的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 4　TG and DTG curves of pyrolysis for single ash-A, wood and their mixture

A灰分别到在400~500°C和600~700°C温度段内有明显失重现象，其转化率分别高达10%和4%，热解结束时A灰的总的转化率高至14%左右。第1个热解
阶段主要是由于矿物中的结合水的脱除造成的[19]
，而600~700°C段的失重应该是由于Ca（OH）$_2$热分解析出水所致[19]。

观察图4（a）可发现，A灰渣
加入后木屑热解产生的固体产物大幅提高，廖艳芬等[20]
在研究金属盐对木材热解的影响时观察到了相似的现象。比较实验值和理论计算值发现，在温度升到650°C之前，A灰对木屑热解的TG曲线的值没有影响。但热解温度到达650°C后，TG曲线的实验值开始比理论计算值低，直到达到热解终点时，TG曲线的实验值比理论值低了5%。从DTG曲线也可以看出600~700°C温度段内实验值出现了1个突出的失重峰，表明了A
灰与木屑在600~700°C温度段发生了
较强的协同作用，促进了木屑的热解。丁卫华[19]在热重仪中研究了Ca（OH）$_2$
对煤炭腐殖酸的气化影响，发现添加Ca（OH）$_2$
后，在650°C处焦炭的热解速度明显加快。周锦文[21]的研究发现添加Ca（OH）$_2$
促进了煤热解焦炭进一步热解。其原
因为当温度达到600°C后，A灰中Ca（OH）$_2$
发生热分解，产生的水蒸气与热解焦进行原位接触，水蒸气与木屑热解焦炭发生了气化反应，其机理应该为水煤气反应[22]相关反应：

C+H $_2$O→H_2+CO（1）

C+H $_2$O→H_2+CO_2（2）

图5是B灰、木屑以及两者混合热解的TG与DTG曲线图。B灰和木屑混合比例为1：1。结果显示B灰在加热过程中几乎没有失重。观察B灰的DTG曲线可发现在420°C和650°C处有极小的失重峰，应该是结晶水和碳酸盐的热分解造成的。由于B灰来源于沉降式热解焚烧炉，燃烧温度可达1000°C，燃尽率高，因此B灰的热稳定性较高。图5的实验值和理论计算值没有明显区别。

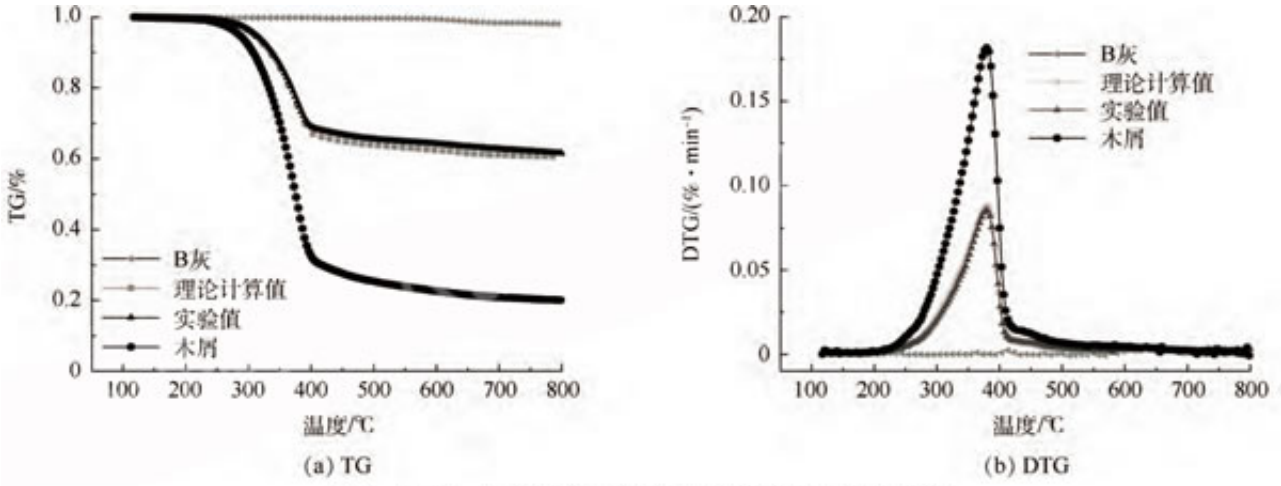

图 5　B 灰、木屑单独和混合热解的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 5　TG and DTG curves of pyrolysis for single ash-B, wood and their mixture

2.3.2灰渣对纸屑热解的影响

图6是A灰，纸屑及两者按不同比例混合热解的实验值及对应的理论计算值的TG与DTG曲线。

纸屑与A灰的比例为1：1和2：1。观察图6可发现，以1：1和2：1比例混合的TG曲线实验值与理论计算值在600℃之前几乎重合。但当温度到达600℃后，TG曲线的实验值比理论计算值逐渐减小，表明了混入A灰后，纸屑热解转化率提高，其原因应该与图4中A灰影响木屑热解的原因类似，即A灰在600℃温度处发生了氢氧化物分解，释放出的水蒸气促发了纸屑热解焦进一步气化[19,21]
，以至纸屑灰混合物最终的质量损失比理论计算值低4%~5%。DTG曲线显示混入A灰后，纸屑第2段热解比纯纸屑热解提前了，即第2段的热解起始温度降低了。

观察图7的B灰与纸屑混合热解的TG曲线发现，B灰的加入使纸屑热解的固体产率从390℃开始比理论计算值有所降低，热解转化率提高。相应的DTG曲线在370℃处也可以明显地看到纸屑与B灰混合热解的第1个失重峰比理论值高。说明B灰促进了纸屑第1阶段的热解，其原因有可能为B灰直接作用于纸屑纤维造成的。最终热解达到800℃时，TG曲线的实验值比理论值低4%，即热解转化率的实验值比理论值高出了4%。观察DTG图中B灰和纸屑的第2段热解峰还可以发现，B灰的加入使其热解结束的温度提前了。综合来看，B灰对纸屑热解过程具有一定的促进作用。

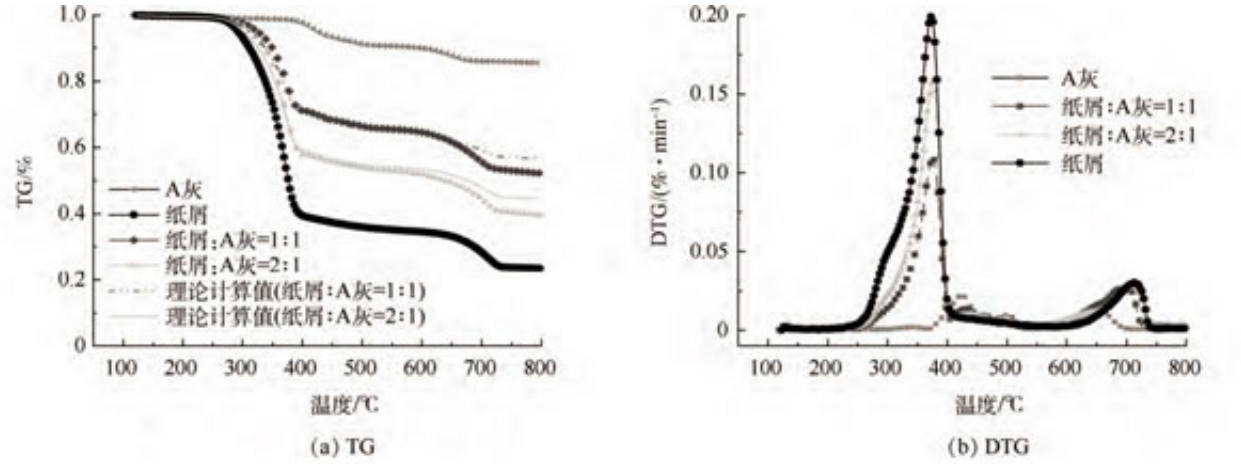

图 6　A 灰、纸屑单独和混合热解的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 6　TG and DTG curves of pyrolysis for single ash-A, paper and their mixture

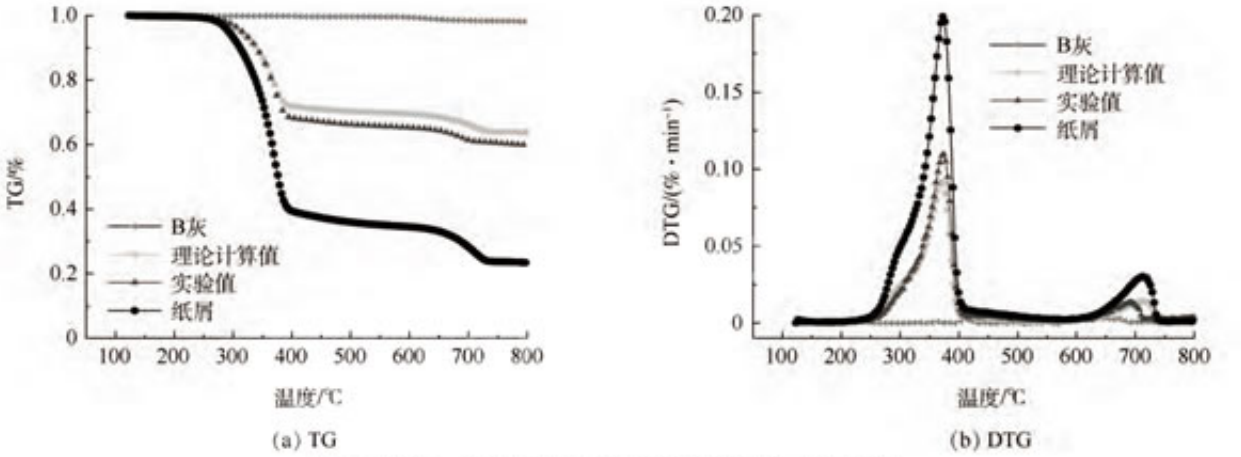

图 7　B 灰、纸屑单独和混合热解的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 7　TG and DTG curves of pyrolysis for single ash-B, paper and their mixture

3热解动力学研究

3.1建立动力学模型

在热解实验中升温速率始终保持20℃ · min $^{-1}$，参考COATS的工作[23]
，结合变温条件下的热解反应方程和阿伦尼乌斯（Arrhenius）方程可得：

$$\frac{d\alpha}{dT}=\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-\alpha)^n \tag{3}$$

式中：β 为升温速率；A 为频率因子；E 为活化能；R 为气体常数，一般为 8.314 J·(mol·K)$^{-1}$；T 为绝对温度；t 为时间；α 为 t 时刻的重量份额。

采用 Coats-Redfern 法[23-26]，对式（3）进行变换，并对等式左右两边进行时间和温度积分。

$$\int_0^{\alpha}\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n}=F(\alpha)=\int_{T_0}^{T}\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)dT \tag{4}$$

由于反应初期反应速率很低，可以认为 0~T_0 时段积分可以忽略，式（4）可以近似为式（5）。

$$\int_0^{\alpha}\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n}=F(\alpha)=\int_{0}^{T}\frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)dT \tag{5}$$

由于温度积分只能求得近似解，令 $u=\frac{E}{RT}$，则由 $T=\frac{E}{Ru}$ 得到方程：

$$F(\alpha)=\frac{A}{\beta}\int_0^T\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)dT=\frac{AE}{\beta R}\int_{\infty}^{u}\frac{-e^{-u}}{u^2}du=\frac{AE}{\beta R}P(u) \tag{6}$$

Coats-Redfern 法[14,26] 中采取近似式 $P(u)=e^{-u}\left(\frac{1}{u^2}\right)\left(1-\frac{2}{u}\right)$，代入（6）中，两边取对数：

当 $n\neq1$ 时，

$$\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]=\ln\left[\frac{AE}{\beta R}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]-\frac{E}{RT} \tag{7}$$

当 n=1 时，

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]=\ln\left[\frac{AE}{\beta R}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]-\frac{E}{RT} \tag{8}$$

对一般的反应温度区间内的 E 值来说，$\frac{E}{RT}$ 远远大于 1，因此 $1-\frac{2RT}{E}\approx1$，所以式（8）右边第 1 项几乎为常数。当 n=1 时，$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图，如果 n 取正确的值，可以得到一条直线，斜率是 $-\frac{E}{R}$，截距近似为 $\ln\frac{AE}{\beta R}$，因此，可以求出活化能 E，进而也求出频率因子 A。

3.2动力学分析结果

表2给出了各组分的不同热解条件下的热解动力学参数。

表 2　各组实验的动力学参数

Table 2　Pyrolysis kinetic parameters of paper, wood and mixtures

生物质	热解阶段	样品	E/（kJ·mol^{-1}）	A/min^{-1}	R
木屑	第 1 段	木屑	144.17	3.1×10^{8}	0.953 0
		木屑+A 灰	81.49	1 258.87	0.999 0
		木屑+B 灰	83.83	2 496.59	0.999 1
	第 2 段	木屑	58.35	1.696	0.930 9
		木屑+A 灰	29.45	0.008	0.976 5
		木屑+B 灰	49.83	1.013	0.968 1
纸屑	第 1 段	纸屑	93.02	1.6×10^{4}	0.997 8
		纸屑∶A 灰 =1∶1	79.26	555.20	0.993 2
		纸屑∶A 灰 =2∶1	91.32	7 810.79	0.998 5
		纸屑+B 灰	89.28	5 238.45	0.995 7
	第 2 段	纸屑	44.39	0.366	0.927 8
		纸屑∶A 灰 =1∶1	71.99	0.047	0.979 6
		纸屑∶A 灰 =2∶1	54.14	0.080	0.932 7
		纸屑+B 灰	73.60	226.52	0.979 0

表2显示，反应级数取1时各组实验数据都有较好的相关性，表明模型合理。木屑第1段热解的活化能为144.17kJ · mol^{-1}，在前人[27-28]关于木屑的热解动力学研究中，热解活化能均在100~250kJ · mol^{-1}，表明本研究的结果具有合理性。混入A灰后，木屑热解的第1、第2阶段的活化能都大幅度地降低。

其中第1段由144.17kJ · mol^{-1}降至81.49kJ · mol^{-1}，第2段则由58.35kJ · mol^{-1}降至29.45kJ · mol^{-1}，再次证实了A灰与木屑的热解具有协同促进作用。虽然在热重曲线上未观察到B灰与木屑热解有显著的协同作用，但B灰使木屑第1和第2阶段的热解活化能减小。对于纸屑，其第1热解段活化能为93.02kJ · mol^{-1}，梁小平等[29]的研究也报道了纸屑第1热解阶段活化能为85kJ · mol^{-1}。A灰的混入使第1热解阶段的热解活化能有所降低，且纸屑与A灰比值为1∶1时的降低效果比纸屑与A灰比值为2∶1时的好，说明在此阶段，纸屑量相同的条件下，A灰投入量越大对热解的促进越明显。而在第2热解阶段，A灰的投入使活化能提高。从图6可见，A灰加入后将纸屑第2段反应提前，平均失重速率（DTG）降低，致使在选定的温度段内计算出来的活化能高于纸屑单独热解。B灰混入同样可以降低纸屑第1个热解阶段的活化能。研究发现，碱土金属[30-31]和碱金属[31-33]均可以有效降低生物质的热解活化能，由此可推断A灰中的Ca、K、Na和B灰中Ca等元素降低了木屑和纸屑的热解活化能。对于木屑和纸屑的第1和第2段热解，混入灰渣前后都对指前因子A值产生了较大的影响，有数量级上的变化，这种现象也在前人的研究[25-27]中发生。

4结论

1）城市生活垃圾的热解焚烧炉灰渣可以显著提高木屑和纸屑的热解转化率。达到反应终点时，木屑和城市生活垃圾的热解焚烧炉灰渣混合物的转化率可比理论转化率提高5%，纸屑和城市生活垃圾的热解焚烧炉灰渣混合物的转化

率可比理论转化
率提高4%~5%。推测其作用机理
为：城市生活垃圾的热解焚烧炉灰渣中的Ca（OH）$_2$
在600~800℃温度段发生热裂解，产生的水蒸气与生物质的热解焦发生反应，触发了热解焦进一步气化失重。

2）农村生活垃圾热解焚烧炉的灰渣可以从390℃左右开始提高纸屑的热解转化率，其最终转化率相较理论转化率提高了4%。但对木屑热解转化率没有显著影响。

3）动力学分析表明，城市生活垃圾和农村生活垃圾的热解焚烧炉灰渣都可以不同程度地降低木屑和纸屑的热解活化能。表明了生活垃圾灰渣作为热载体，可以促进木屑和纸屑生物质的热解。

参考文献

[1]ZHANG D Q，TAN S K，GERSBERG R M.Municipal solid waste management in China：Status，problems and challenges[J].Journal of Environmental Management，2010，91(8)：1623-1633.DOI：10.1016/j.jenvman.2010.03.012.

[2]ARENA U.Process and technological aspects of municipal solid waste gasification：A review[J].Waste Management，2012，32(4)：625-639.DOI：10.1016/j.wasman.2011.09.025.

[3]CHEN D，YIN L，WANG H，et al.Reprint of pyrolysis technologies for municipal solid waste：A review[J].Waste Management，2015，37：116-136.DOI：10.1016/j.wasman.2015.01.022.

[4]王俊琪，方梦祥，刘耀鑫，等.以循环灰热载体热解为基础的热电气多联产技术的开发与进展[J].能源工程，2004(2)：39-43.

[5]LAI D，CHEN Z，SHI Y，et al.Pyrolysis of oil shale by solid heat carrier in an innovative moving bed with internals[J].Fuel，2015，159：943-951.DOI：10.1016/j.fuel.2015.07.068.

[6]SHEN Y，CHEN X，WANG J，et al.Oil sludge recycling by ash-catalyzed pyrolysis-reforming processes[J].Fuel，2016，182：871-878.DOI：10.1016/j.fuel.2016.05.102.

[7]吕俊复.一种循环床循环灰条件下焦油组分的催化裂解[J].清华大学学报 (自然科学版)，1998，38(7)：66-69.

[8]吕俊复，岳光溪.循环床锅炉循环灰对焦油裂解的催化影响[J].工程热物理学报，1999，20(1)：106-110.

[9]梁新星，金国荣，梁杰.灰渣对煤炭地下气化催化效果的初步研究[J].煤炭转化，2008，31(1)：21-25.

[10]刘晓峰.以循环灰为热载体的垃圾热解焚烧技术研究[D].北京：中国科学院研究生院，2007.

[11]王贤华，陈汉平，王静，等.无机矿物质盐对生物质热解特性的影响[J].燃料化学学报，2008，36(6)：679-683.

[12]沈祥智，严建华，白丛生，等.主要垃圾组分热解动力学模型的优化及比较[J].化工学报，2006，57(10)：2433-2438.

[13]温俊明，池涌，罗春鹏，等.城市生活垃圾典型有机组分混合热解特性的研究[J].燃料化学学报，2004，32(5)：563-568.

[14]DENG N，ZHANG Y，WANG Y.Thermogravimetric analysis and kinetic study on pyrolysis of representative medical waste composition[J].Waste Management，2008，28(9)：1572-1580.DOI：10.1016/j.wasman.2007.05.024.

[15]李晓辉，杨宏斌，黄华存，等.水泥窑协同处置村镇生活垃圾[J].环境工程学报，2016，10(6)：3255-3259.DOI：10.12030/j.cjee.201501019.

[16]张建铭，胡敏云，许四法.两种典型垃圾焚烧灰渣特性的试验研究[J].环境污染与防治，2008，30(12)：50-54.

[17]杨海平，陈汉平，杜胜磊，等.碱金属盐对生物质三组分热解的影响[J].中国电机工程学报，2009，29(17)：70-75.

[18]李斌，谷月玲，严建华，等.城市生活垃圾典型组分的热解动力学模型研究[J].环境科学学报，1999，19(5)：562-566.

[19]丁卫华.Ca(OH)2对煤炭腐植酸催化气化影响的实验研究[D].上海：上海交通大学，2008.

[20]廖艳芬，马晓茜，孙永明.木材热解及金属盐催化热解动力学特性研究[J].林产化学与工业，2008(5)：45-50.

[21]周锦文.钙系添加剂对煤热解行为的影响[C]//中国建筑学会建筑热能动力分会.中国建筑学会建筑热能动力分会第十七届学术交流大会暨第八届理事会第 1 次全会论文集.太原，2011.

[22]NEWSOME D S.The water-gas shift reaction[J].Catalysis Reviews，1980，21(2)：275-318.DOI：10.1080/03602458008067535.

[23]COATS A W，REDFERN J P.Kinetic parameters from thermogravimetric data[J].Nature，1964，201(1)：68-69.

[24]金余其，严建华，池涌，等.PVC 热解动力学的研究[J].燃料化学学报，2001，29(4)：381-384.

[25]刘耀鑫，陈炜，卢红伟.稻壳催化热解特性及动力学研究[J].热力发电，2011，40(4)：53-56.

[26]张鹏，王文举.碱金属催化稻壳热解动力学研究[J].化学与生物工程，2016，33(12)：34-37.

[27]杨晓刚，柴勇利，陈英.松木屑非等温热解动力学研究[J].河南科学，2012，30(8)：1024-1028.

[28]MISHRA R K，MOHANTY K.Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis[J].Bioresource Technology，2017，251：63-74.DOI：10.1016/j.biortech.2017.12.029.

[29]梁小平，潘红，王雨，等.城市生活垃圾典型组分的热解动力学分析[J].环境工程学报，2009，3(6)：1118-1122.

[30]张波.钙基添加剂强化生物质热解气化产氢特性及作用机制研究[D].重庆：重庆大学，2016.

[31]武宏香，赵增立，张伟，等.碱/碱土金属对纤维素热解特性的影响[J].农业工程学报，2012，28(4)：215-220.

[32]王树荣，廖艳芬，骆仲泱，等.氯化钾催化纤维素热裂解动力学研究[J].太阳能学报，2005，26(4)：452-457.

[33]ZHAO N，LI B X.The effect of sodium chloride on the pyrolysis of rice husk[J].Applied Energy，2016，178：346-352.DOI：10.1016/j.apenergy.2016.06.082.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/136376.html