

脱脂餐厨垃圾混合热解过程中热解反应机理研究

付超, 郑扬, 孙鹏越, 肖鸾, 刘亮

(长沙理工大学, 能源与动力工程学院, 湖南长沙 410114)

摘要:餐厨垃圾(kitchen waste, KW)的处理已经成为当前我国炙手可热的问题。本文提出“餐厨垃圾与水稻秸秆混合热解”的方法,并利用热重实验结合等转化法(FWO、KAS)对餐厨垃圾、水稻秸秆及混合样进行热解动力学研究。20 /min下餐厨垃圾和水稻秸秆混合热解的TG和DTG曲线都处在单样之间,随着水稻秸秆比例的添加,TG曲线逐渐向高温区移动;通过FWO和KAS法计算得出混合样的平均活化能在餐厨垃圾和水稻秸秆单样之下。随着水稻秸秆的掺混比增加,平均活化能呈上升趋势。餐厨垃圾热解过程中加入水稻秸秆可以降低反应的活化能,促进热解反应的进行。

餐厨垃圾(kitchen waste, KW)的处理问题已受到全世界关注[1]。传统热解油热值低、稳定性差、腐蚀性高,从热解油中分离特定化学物质非常困难[2]。降低餐厨垃圾热解制油的成本是实现餐厨垃圾工业热解制取燃料油的首要问题。因此,在餐厨垃圾热解过程中加入催化剂,有选择地控制热解油的热解过程,直接获得具有改善燃料性质或富集特定有价值化合物的特殊热解油,从而达到改善处理效果、降低热解温度、减少能耗、提高目标产品收率等目标[3]。

脱脂餐厨垃圾主要由淀粉、蛋白质、纤维素以及塑料与骨头等组成。其中,塑料与骨头在500 时已基本完成热解[4],蛋白质在超过300 时肽键会发生断裂,生成小分子的多肽或游离态的氨基酸[5, 6],淀粉与纤维素等糖类化合物热解过程中易与蛋白质或氨基酸发生美拉德反应,生成聚合物[7]。不同品种水稻的组成成分比例(纤维素、半纤维素和木质素)存在很大差异[8]。水稻在N₂气氛中热解时,当温度达到180 时挥发分气体开始析出,而当气氛变为O₂时,300 才开始燃烧[9],在500 下热解可以得到最高的焦油产率[10]。

生物质与废物的共热解能够降低反应的活化能,促进反应的发生。有机食品废物与聚氯乙烯共热解可以降低焦油产率并提高焦炭产率,此外,还能够抑制焦油中大部分含氮物质的产生[11]。可燃固体废物与污泥共热解可以促进烃类物质的生成并减少苯的产生[12]。玉米秸秆与食品废料在600 下热解可以得到最高的芳香烃生成量[13]。餐厨垃圾热解过程中加入废轮胎能够降低热解反应的活化能并促进烃类物质的产生[14]。

本文主要对脱脂餐厨垃圾及水稻秸秆(rice straw, RS)混合热解及动力学特性分析。采用热重实验分析餐厨垃圾与水稻秸秆热处理过程中减重特性,以及混合样品在不同升温速率、不同掺混比下的共同热解特性,探究这两种样品在混合热解过程中可能存在的相互作用。采用动力学分析作用于物质的能量与物质的运动之间的关系。在多升温速率下利用等转换方法FWO和KAS法对餐厨垃圾和水稻秸秆的混合热解的动力学进行研究,分析温度和掺混比例对反应表观活化能和指前因子。本文研究结果有助于为餐厨垃圾催化热解过程提供理论参考,有较高的实用价值。

1 材料与实验

1.1 取样和样品制备

选取湖南省长沙市餐厨垃圾处理厂的餐厨垃圾,去除异物之后,将其进行粉碎处理,将分离出的固体废渣作为研究对象。水稻秸秆取自长沙市郊区,将水稻秸秆自然干燥处理后进行研究。

1.2 实验分析

采用德国NETZSCH公司的STA449F3型常压热重分析仪(TG-DTG)进行样品热解热重实验。采用5E-MAG6700工业分析仪分析样品。KW及RS的工业分析和元素分析实验结果见表1,由工业分析结果可知,KW和RS都有较多的Vad(挥发分)含量和较少的FCad(固定碳)含量,以及较少部分的Mad(水分)和Aad(灰分),其中KW的FCad含量最低,为3.94%。由元素分析结果可知,样品中都含有较高的C元素和O元素,部分H元素以及少量的N和S元素,试样的C/H在4.57~8.52左右都较低,说明样品易于燃烧。

表 1 样品的工业分析及元素分析

Table 1 Industrial and elemental analyses of the samples

样品	工业分析/%				元素分析/%				
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C	H	N	S	O
KW	3.43	8.48	84.15	3.94	51.3	6.3	4.6	0.4	37.5
RS	5.62	9.06	77.93	7.39	46.7	6.3	1.8	0.3	30.1

1.3理论计算

使用 FWO 和 KAS 无模型方法对样品的活化能进行分析。非等温、非均相反应的动力学方程有如公式(1)：

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

式中， α 为转化百分率； t 为时间， $k(T)$ 为速率常数的温度关系式； $f(\alpha)$ 为反应机理函数； T 为热力学温度。其中样品转化率 α ：

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (2)$$

其中， m_0 为实验样品的初始质量； m_t 为反应 t 时刻的质量； m_∞ 为样品的最终质量。

由 Arrhenius 方程:

$$K = A \exp\left(\frac{E\alpha}{RT}\right) \quad (3)$$

式中, A 为指前因子; $E\alpha$ 为表观活化能; R 为摩尔气体常数。对于等速率 β 的升温过程, 动力学方程变形为如公式(4):

$$\beta \frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E\alpha}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

FWO 法假设热解过程活化能为常数, 代入 Doyle 积分近似表达式得式(5), 作 $\ln(\beta)$ 与 $\frac{1}{T}$ 的线性拟合直线。

$$\ln\beta = \ln\left[\frac{AE}{Rg(x)}\right] - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (5)$$

KAS 法假定 α 为常数, 表达式见式(6), 作 $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$ 与 $\frac{1}{T_m}$ 的线性拟合直线, 可求出反应活化能。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\ln\left[\left(\frac{E}{AR}\right) \int_0^\beta \frac{d\alpha}{f(\alpha)}\right] - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_m}\right) \quad (6)$$

2结果与分析

2.1餐厨垃圾在不同升温速率下的TG和DTG曲线

餐厨垃圾在 N_2

氛围且升温速率为 20、30、40 / min 条件下的 TG 和 DTG 曲线如图 1 所示。由 TG 曲线可得到, 在三种不同升温速率下, 餐厨垃圾热解的失重率均在 77% 左右, 分别为 78.71%、77.81% 和 77.17%, 热解残碳分别为 21.29%、22.19% 和 22.83%; 升温速率的提高对餐厨垃圾热解的残炭没有明显的影响。从 TG / DTG 的曲线上可以看出餐厨垃圾有一个明显的失重峰, 且在 200 以前有一个微弱的失重峰, 该失重峰为脱脂餐厨垃圾的内部水分蒸发, 并且有少量的动植物油脂挥发

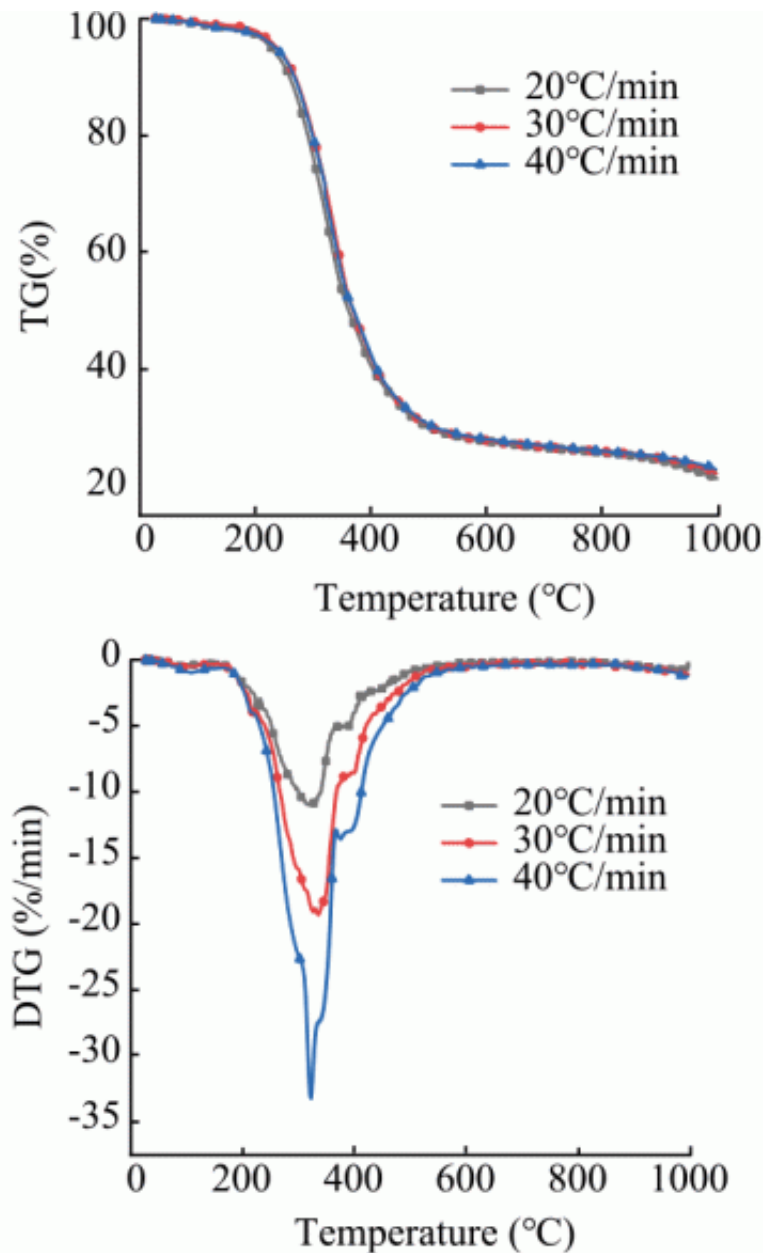


图 1 升温速率对餐厨垃圾 TG 和 DTG 的影响

Fig. 1 Effect of heating rate on TG and DTG of kitchen waste

从DTG曲线可以得到，餐厨垃圾热解过程中有两个失重峰，分别在200~360 及360~550 两个温度区间内。当热解温度上升到200~360 时，餐厨垃圾开始发生热解，主要为蛋白质肽键（C O）的断裂，所需温度约为290 ，CO和CO₂大量生成，同时伴随着部分动植物油脂的蒸发。当热解温度超过400 时，油脂发生热解，焦油生成量提高。同时前一阶段热解过程中产生的大分子物质发生二次热解，CH₄与H₂等气体大量析出，并随热解温度的提高而大量增加。更高的升温速率在该阶段所对应的失重率也更大，快速热解能增加上一阶段热解产物在高温区的停留时间，促进二次热解，提高热解气中H₂和CH₄等小分子气体的产生。当温度达到550 时为碳化阶段，该阶段主要生成碳和灰分，随着反应的进行，TG / DTG曲线慢慢接近直线，800 以后热解失重速率几乎不变。

2.2 水稻秸秆在不同升温速率下的TG和DTG曲线

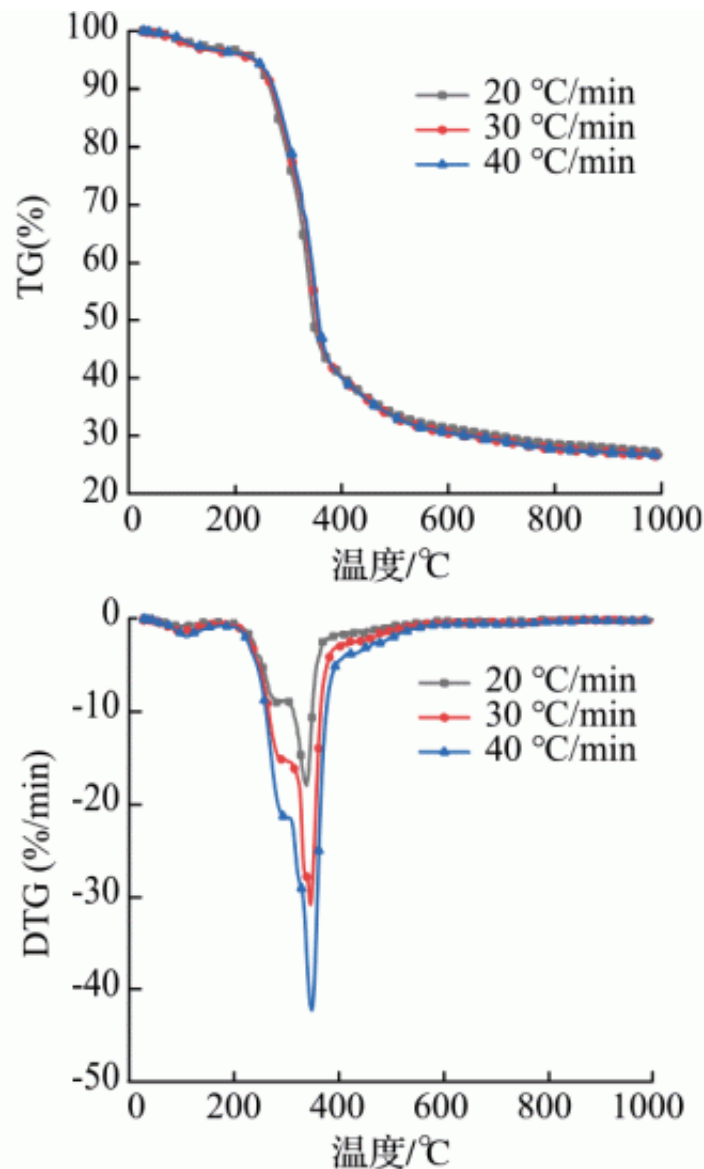


图2 升温速率对秸秆的TG和DTG

Fig. 2 Effect of temperature increase rate on TG and DTG of straw

图2展示了水稻秸秆在不同升温速率下的TG和DTG曲线，第一阶段为秸秆失水干燥阶段（ <110 ），该阶段出现较小的肩状失重峰。第二阶段为预热解过渡阶段（ $110\sim 240$ ），此阶段主要是秸秆发生解聚、重组及“玻璃化转变”。第三阶段为挥发份析出阶段（ $240\sim 440$ ），该阶段热解反应最剧烈， 380 时失重速率达到最大，说明该温度范围内秸秆热解有大量挥发性气体析出，这是秸秆中纤维素组分快速裂解所致。第四阶段为碳化阶段，该阶段主要生成碳和灰分，随着反应的进行，TG和DTG曲线慢慢接近直线， 800 以后热解失重速率几乎不变。从秸秆内部组分分析可知，相比于纤维素和半纤维素的热裂解过程，木质素热裂解的温度范围较宽，一般发生在 $200\sim 700$ ，可见该阶段主要是木质素的热解过程[15]。

当升温速率升高时，最大失重速率峰值逐渐减小，且其对应温度向高温区移动。达到相同的热解终温时，随着升温速率的增大，考虑到实验中实测点与样品试样及试样内外间的传热温差和温度梯度的影响，往往造成热解反应过程中一定的热滞后现象。当升温速率较低时，秸秆在某一特定热解温度下停留时间相对长，有利于稻壳中的纤维素、半纤维素和木质素分子上的较弱的氧桥键和苯环上的侧链断裂，最终从秸秆内部释放出大量挥发性气体。

2.3不同质量配比的TG和DTG曲线

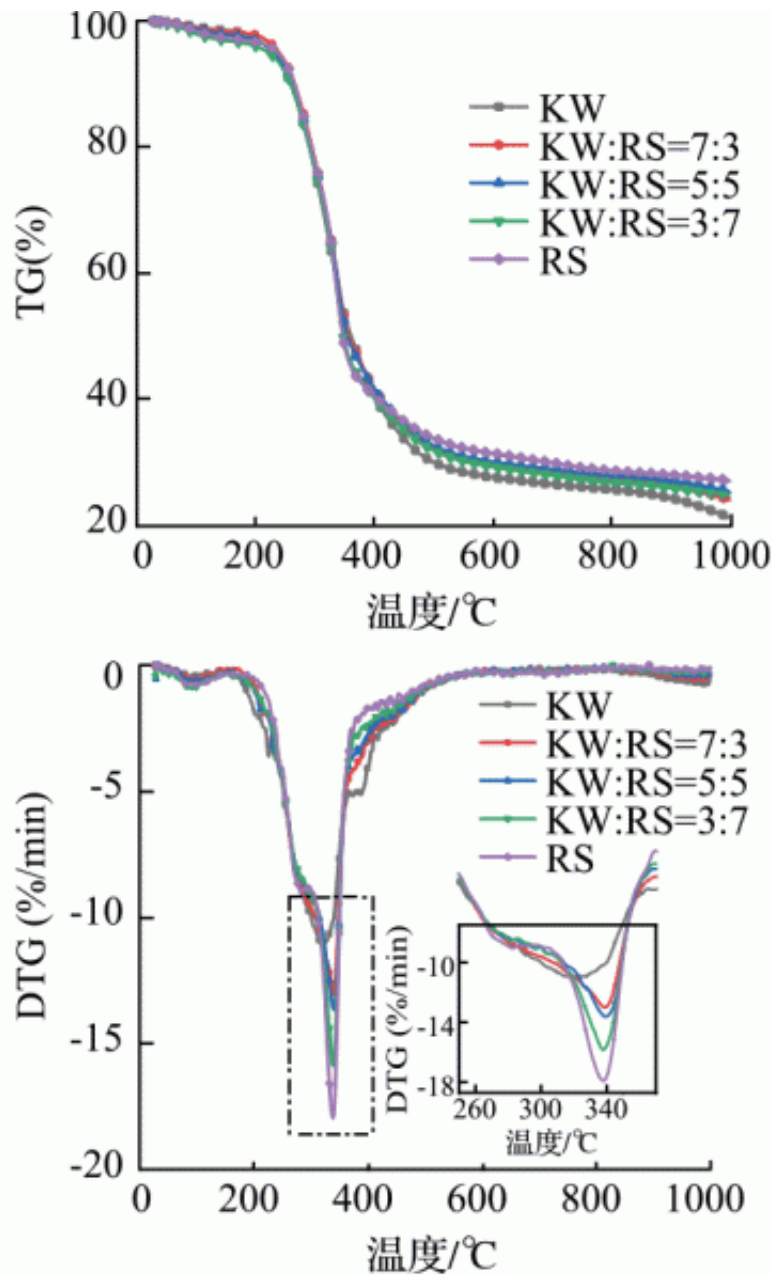


图 3 20 °C/min 升温速率下不同质量配比的 TG 和 DTG

Fig. 3 TG and DTG with different mass ratios at
20 °C/min temperature rise rate

由图3的DTG曲线可知，混合样的TG和DTG曲线都处在单样之间，水稻秸秆掺混比越大，混合物的TG和DTG曲线越接近水稻秸秆单样的失重速率曲线。并随着水稻秸秆比例的添加，TG曲线整体趋势逐渐向高温阶段移动，初始温度从276.5 增加到280 ，存在明显的变化，初始温度主要是受活化能的影响，表明混合样的热解反应随着水稻秸秆掺混比的增加而更不容易发生，这与餐厨垃圾的成分（主要蛋白质，脂类及淀粉）相较于水稻秸秆的成分（三组分）更容易分解，从而延缓了餐厨垃圾的热解温度。随着水稻秸秆掺混比的增加，样品的残碳量略微地增加，从21.3%增加到27.1%。

由于餐厨垃圾和水稻秸秆之间成分及热失重特性的差异,混合热解存在两个主要的失重峰(200~550),在低温区(250~380)热解特性主要受餐厨垃圾的影响,而在高温段(超过380)水稻秸秆占据主导地位,主要是蛋白质、脂肪热解温度低于木质素。在热解过程中原料中的挥发份含量影响热失重特性,高挥发分可以改善热解特性,与水稻秸秆相比,餐厨垃圾的挥发份和固定碳含量更高,因此餐厨垃圾热解过程中更早出现尖锐的失重峰。随着水稻秸秆掺混比的增加,热解反应被促进,DTG曲线明显变陡峭,对应于餐厨垃圾的DTG峰值从11.03%/min上升至15.84%/min。上述发现表明,混合热解过程有利于餐厨垃圾的分解。

2.4餐厨垃圾的活化能与不同转化率的变化关系

不同转化率下FWO和KAS法计算的活化能和频率因子见表2,通过两种动力学方法计算所得的餐厨垃圾转化率在0.1~0.8时线性拟合度较高,线性拟合相关系数均达到0.9以上,证明计算结果准确可靠。在不同转化率下的活化能的曲线变化趋势一致。其活化能的变化范围为121.31~323.52kJ/mol(FWO)和118.85~329.41kJ/mol(KAS)。较大的活化能数值跨度可能是由于餐厨垃圾中复杂的组成成分。餐厨垃圾的活化能随着转化率变化过程中,存在明显的转折峰,在转化率为0.7时活化能达到峰值(323.52kJ/mol),此时的温度约为360;转化率到达0.7之前,活化能呈增长趋势。TG曲线的第一阶段主要是蛋白质和油脂的裂解,木质素热解所需温度较高[16],热解过程需要消耗大量的热量,导致活化能迅速增加。

表2 FWO和KAS法下餐厨垃圾的表现活化能和频率因子

Table 2 Apparent activation energy and frequency factors of food waste under FWO and KAS methods

转化率(α)	FWO			KAS		
	E(kJ/mol)	logA	R^2	E(kJ/mol)	logA	R^2
a=0.1	121.31	15.22	0.90983	118.85	8.92	0.90022
a=0.2	154.68	17.74	0.99521	153.45	11.60	0.99465
a=0.3	187.54	20.24	0.93749	187.70	14.25	0.93121
a=0.4	257.45	26.11	0.96823	260.97	20.37	0.96579
a=0.5	263.73	26.03	0.98343	267.30	20.29	0.98213
a=0.6	296.20	28.13	0.99983	301.16	22.46	0.99981
a=0.7	323.53	29.20	0.98982	329.41	23.56	0.98912
a=0.8	317.86	27.37	0.97719	322.86	21.67	0.97558

2.5水稻秸秆的活化能与不同转化率的变化关系

不同转化率下FWO和KAS法计算的活化能和频率因子见表3,通过两种动力学方法计算所得的水稻秸秆转化率在0.1~0.8时线性拟合度较高,线性拟合相关系数均达到0.9以上,证明计算结果准确可靠。在不同转化率下的活化能的曲线变化趋势一致,数值十分接近。其活化能的变化范围为196.69~273.45kJ/mol(FWO)和197~273.29kJ/mol(KAS)。

表3 FWO和KAS法下水稻秸秆的表现活化能和频率因子

Table 3 Apparent activation energy and frequency factors of rice straw under FWO and KAS methods

转化率(α)	FWO			KAS		
	E(kJ/mol)	logA	R^2	E(kJ/mol)	logA	R^2
$\alpha=0.1$	196.98	25.26	0.90166	197.00	16.79	0.932
$\alpha=0.2$	196.69	21.79	0.99094	197.66	15.86	0.9901
$\alpha=0.3$	202.19	21.63	0.97583	203.11	15.70	0.97356
$\alpha=0.4$	207.05	21.50	0.78027	207.95	15.56	0.76149
$\alpha=0.5$	212.09	21.54	0.98544	213.02	15.60	0.98407
$\alpha=0.6$	197.18	19.94	0.9745	197.17	13.93	0.97186
$\alpha=0.7$	205.67	20.38	0.94316	205.94	14.39	0.9375
$\alpha=0.8$	273.45	21.62	0.90916	273.29	21.49	0.9712

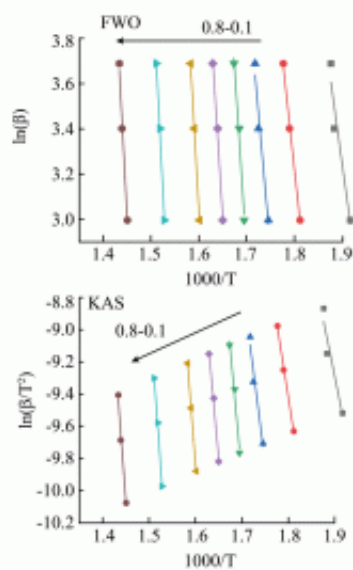


图4 餐厨垃圾FWO和KAS动力学分析

Fig. 4 Kitchen waste FWO and KAS kinetic analysis

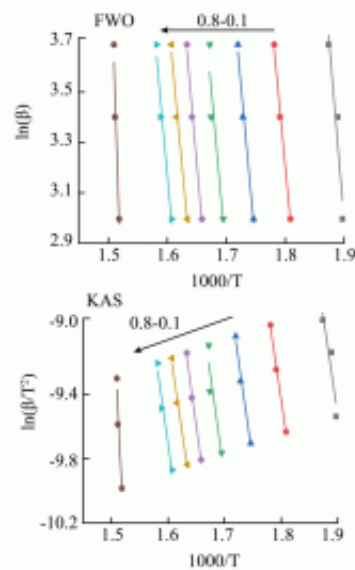


图5 水稻秸秆动力学分析

Fig. 5 Kinetic analysis of rice straw

水稻秸秆的活化能随着转化率由0.2增加至0.8的过程中,存在两个明显的拐点。当转化率从0.1增加到0.5,水稻秸秆的活化能从196.98kJ/mol升高至212.09kJ/mol,这表明反应越来越难以进行。水稻秸秆热解初期主要是纤维素与半纤维素的分解[17],由于半纤维素热稳定性比较差,热解反应活化能较小。当转化率为0.5时对应的温度约为340℃,此时活化能达到局部最大,为212.09kJ/mol(FWO)和213.02kJ/mol(KAS),这一阶段主要是木质素的热解,木质素结构较复杂,是由苯丙烷结构单元通过-O-4醚键和C-C键连接而成的三维非晶高分子无定形聚合物,热解所需的活化能较大[15]。当转化率为0.5~0.6时,活化能降低,此时释放出大量H₂O、CO和CO₂等气体[18],这与DTG曲线表现的规律一致。当转化率0.6~0.8时,活化能上升。这表明最后的固定碳的碳化需要较高的活化能。

2.6混合样品热解活化能与转化率之间的关系

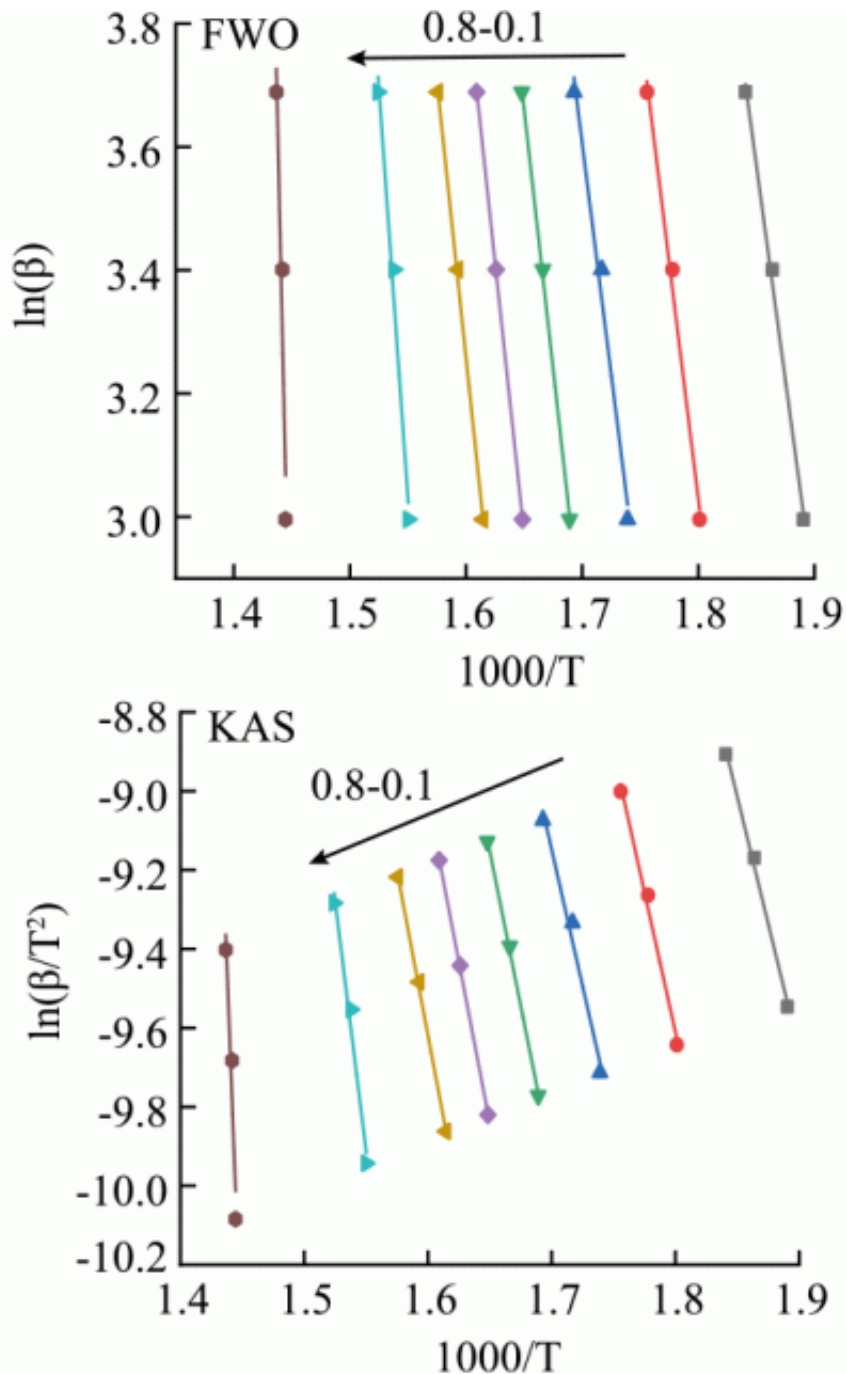


图 6 水稻秸秆添加比为 30% 时动力学分析

Fig. 6 Kinetic analysis at 30% rice straw addition ratio

图6展示了由FWO和KAS两种方法获得的不同转化率下的活化能。图7展示了不同掺混比下平均活化能与转化率的关系。当水稻秸秆的掺混量为30%时活化能变化范围为110.22~263.13kJ/mol (FWO) 和107.04~286.07kJ/mol (KAS)，当水稻秸秆的掺混量为50%时活化能变化范围为113.88~235.67kJ/mol (FWO) 和110.51~246.91kJ/mol (KAS)。当水稻秸秆的掺混量为70%时活化能变化范围为99.74~294.98kJ/mol (FWO) 和96.18~294.64kJ/mol (KAS)，随着掺混比增加，平均活化能呈上升趋势，在水稻秸秆添加30%时，平均活化能最低。与餐厨垃圾和水稻秸秆单样相比，混合样品降低了整个热解过程的反应阈值，混合样品有利于热解反应的进行。

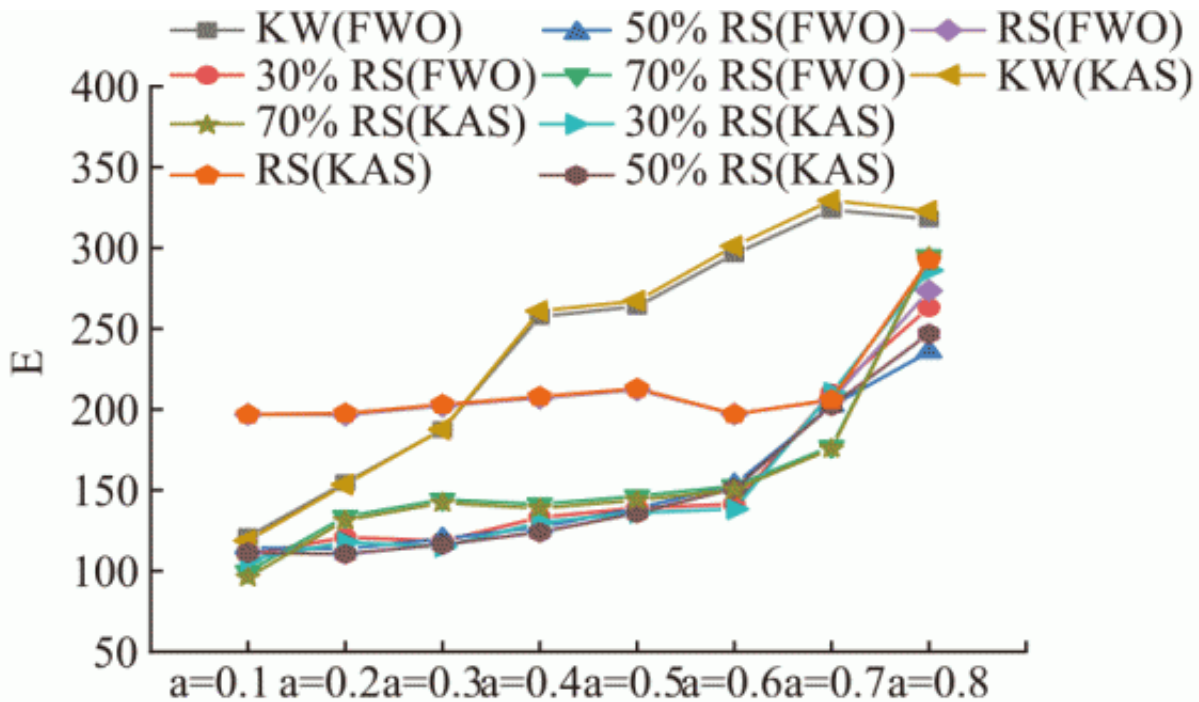


图 7 利用 FWO 和 KAS 得出不同掺混比下的平均活化能与转化率关系图

Fig. 7 Average activation energy versus conversion for different blending ratios using FWO and KAS

3结论

通过对餐厨垃圾和水稻秸秆及其混合物的热重实验分析及动力学分析，得到以下结论：

(1) 餐厨垃圾和水稻秸秆热解过程都主要分为四个阶段，分别是失水干燥阶段、预热解过渡阶段、挥发份析出阶段和碳化阶段。餐厨垃圾热解过程中主要有两个失重峰，分别在200~360 及360~550 两个温度区间，主要为蛋白质的裂解和油脂的解聚。水稻秸秆热解过程中失重主要有两个阶段，分别在110~240 及240~440 两个温度区间，主要为水稻秸秆三组分的热解，析出大量挥发性气体。

(2) 在升温速率20 / min下餐厨垃圾和水稻秸秆混合热解，混合样的TG和DTG曲线都处在单样之间，随着水稻秸秆比例的添加，TG曲线整体趋势逐渐向高温阶段移动。初始温度从276.5 增加到280 。同时样品的残炭量略微地增加，从21.3%增加到27.1%。餐厨垃圾成分的DTG峰值从11.03% / min上升至15.84% / min，混合热解过程有利于餐厨垃圾的分解。

(3) 通过FWO和KAS法计算餐厨垃圾和水稻秸秆混合热解的活化能和频率因子，餐厨垃圾的活化能的变化范围为121.31~323.52kJ / mol (FWO) 和118.85~329.41kJ / mol (KAS) ，在转化率为0.7活化能达到峰值。水稻秸秆的活化能的变化范围为196.69~273.45kJ / mol (FWO) 和197~273.29kJ / mol (KAS) ；在转化率为0.5和0.7处出现两个拐点。混合样的平均活化能在餐厨垃圾和水稻秸秆单样之下。随着水稻秸秆的掺混比增加，平均活化能呈上升趋势。

参考文献 (References) :

- [1] Rotavisky-Sinisterra P, A Pérez-Vidal, LF Marmolejo-Rebellón, et al. Physicochemical, microbiological characterization and phytotoxicity of digestates produced on single-stage and two-stage anaerobic digestion of food waste [J]. Sustainable Environment Research, 2021, 35(11): 1-10.
- [2] Park C, Lee N, Kim J, et al. Co-pyrolysis of food waste and wood bark to produce hydrogen with minimizing pollutant emissions [J]. Environmental Pollution, 2020, 270: 116045.
- [3] 范天一. 以生物催化转化为基础的餐厨垃圾的资源化利用 [D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- [4] 黄博, 张傑, 常风民, 等. 餐厨垃圾分选有机废物热解动力学特性分析 [J]. 环境工程学报, 2017, 11(11): 6000-6006.
- [5] 黄云龙, 郭庆杰, 田红景, 等. 餐厨垃圾热解实验研究 [J]. 高校化学工程学报, 2012, 26(4): 721-728.
- [6] 何晶晶, 邵立明, 陈正夫, 等. 污水厂污泥低温热化学转化过程机理研究 [J]. 中国环境科学, 1998(1): 40-43.
- [7] 宫梦, 方阳, 陈伟, 等. 纤维素组分对氨基酸热解的影响 [J]. 化工学报, 2020, 71(5): 2312-2319.

- [8] Bhattacharyya P, Bhaduri D, Adak T, et al. Characterization of rice straw from major cultivars for best alternative industrial uses to cutoff the menace of straw burning [J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 143: 111919.
- [9] Calvo L F, Otero M, Jenkins B M, et al. Heating process characteristics and kinetics of rice straw in different atmospheres [J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 85(4): 279–291.
- [10] Pütün A E, Apaydin E, Pütün E. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis[J]. *Energy*, 2004, 29(12): 2171–2180.
- [11] Tang Y, Huang Q, Sun K, et al. Co-pyrolysis characteristics and kinetic analysis of organic food waste and plastic[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249: 16–23.
- [12] 方诗雯. 城市生活垃圾与造纸污泥混合热解特性及其机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [13] Zhang B, Zhong Z, Min M, et al. Catalytic fast co-pyrolysis of biomass and food waste to produce aromatics: Analytical Py-GC/MS study[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 189: 30–35.
- [14] Chen J, Ma X, Yu Z, et al. A study on catalytic co-pyrolysis of kitchen waste with tire waste over ZSM-5 using TG-FTIR and Py-GC/MS[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 289: 121585.
- [15] 李保卫, 李解, 杨仲禹, 等. 玉米秸秆热解特性及动力学研究 [J]. *太阳能学报*, 2017, 38(12): 3444–3449.
- [16] Yang H, Rong Y, Chen H, et al. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis [J]. *Fuel*, 2007, 86(12–13): 1781–1788.
- [17] Worasuwannarak N, Sonobe T, Tanthapanichakoon W. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG – MS technique[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 78(2): 265–271.
- [18] Huang Y F, Kuan W H, Lo S L, et al. Hydrogen-rich fuel gas from rice straw via microwave-induced pyrolysis [J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101(6): 1968–1973.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/200885.html>