

---

# 厨余垃圾的燃烧与热解特性研究

刘海力 著

西南交通大学出版社

· 成 都 ·

---

-----  
图书在版编目 ( C I P ) 数据

厨余垃圾的燃烧与热解特性研究 / 刘海力著. —成都: 西南交通大学出版社, 2015.9  
ISBN 978-7-5643-4318-7

I. ①厨… II. ①刘… III. ①生活废物—高温分解—研究 IV. ①X799.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 228178 号  
-----

厨余垃圾的燃烧与热解特性研究

| 刘海力 著

| 责任编辑 牛 君  
装帧设计 墨创文化

印张 8.75 字数 142千

成品尺寸 165 mm×230 mm

版次 2015年9月第1版

印次 2015年9月第1次

印刷 成都蓉军广告印务有限责任公司

书号: ISBN 978-7-5643-4318-7

出版 发行 西南交通大学出版社

网址 <http://www.xnjdcbs.com>

地址 四川省成都市金牛区交大路146号

邮政编码 610031

发行部电话 028-87600564 028-87600533

定价: 38.00元

图书如有印装质量问题 本社负责退换  
版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

---

# 前 言

随着社会经济的发展，人们生活水平不断提高，厨余垃圾的产量与日俱增。厨余垃圾含水率高，有机物质含量丰富，极易腐烂变质，散发恶臭，传播细菌和病毒，会对周围大气及环境卫生造成非常恶劣的影响。尤其严重的是，不法商贩以厨余垃圾为原料，从中提炼“地沟油”，并非法送上餐桌，严重危害人们的身体健康。因此，如何安全有效地处理厨余垃圾已受到社会各界的广泛关注。

本书利用电热干燥实验台、微波干燥实验台、热重<sup>①</sup>分析实验台、管式炉烟气分析实验台以及微波裂解系统，对厨余垃圾的干燥、燃烧及热解特性进行了全面研究，为厨余垃圾处理提供新的技术路线和理论指导。

(1) 对厨余垃圾进行微波干燥与电热干燥实验研究，比较了 6 种典型的恒温干燥模型，建立了微波干燥的动力学模型，并进行了动力学分析。结果表明，在 6 种典型的恒温干燥模型中，Modified Page 模型最适合拟合厨余垃圾的干燥过程；微波干燥具有显著的节能效果，同样的装载量，微波干燥的能耗不足电热干燥的 10%；微波功率和装载量都对干燥特性影响很大，选择恰当的装载量与微波功率既能保证干燥的质量，又可降低干燥单位质量垃圾的能耗；厨余垃圾干燥的活化能为 16.00 kJ/mol 左右，物质获得非热效应能以及指前因子的增大，是微波加快干燥速率的主要原因；微波使干燥过程的反应级数  $n$  增加，而增大微波强度又有降低反应级数  $n$  的作用，非热效应能占比系数  $\beta$  可能与物质的结构、种类、体积等因素有关。

(2) 利用热重分析的方法，求解厨余垃圾中的典型组分菜叶与米饭的燃烧特性参数以及燃烧动力学参数。结果表明，干燥的米饭与菜叶都是较好的燃料，它们的综合燃烧特性指数皆高于麦秆与锯木屑等典型生物质；微波干燥改善了厨余垃圾的燃烧性能，随着微波干燥强度的增大，燃烧性能变好；微波干燥对菜叶燃烧性能的改善非常显著，而对米饭的

---

<sup>①</sup> 实为质量，包括后文的称重、重量等，但在生物、农林等相关行业的生产实际中一直沿用，为使读者了解、熟悉生产、科研实际，本书予以保留。——编者注。

---

改善较小，1 500 W 微波干燥后，菜叶综合燃烧特性指数比电热干燥时增加了 34.47%，而米饭的综合燃烧特性指数仅增加 8.12%；微波干燥改变了厨余垃圾的燃烧动力学，通过在低温段减少活化能而在高温段增加活化能，从而加快了厨余垃圾的燃烧速度。

(3) 利用自行搭建的管式炉烟气分析平台，分析厨余垃圾的典型组分（米饭与菜叶）燃烧过程中的烟气污染物排放情况。结果表明，米饭与菜叶的燃烧烟气中，存在  $\text{NO}_x$  及少量的  $\text{CO}$  与  $\text{H}_2$ ；每条  $\text{CO}$  的排放曲线都存在一个峰值，当燃烧温度从  $400\text{ }^\circ\text{C}$  逐渐增至  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  时，峰值先增大再减少，燃烧耗时逐渐缩短；在  $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ ， $\text{CO}$  的排放量较大，而在  $800\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$  较小，因此，从控制  $\text{CO}$  排放的角度考虑，厨余垃圾应该避免在  $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$  燃烧； $\text{H}_2$  排放规律与  $\text{CO}$  相似，某一温度下的  $\text{CO}$  排放量较大，则该温度下的  $\text{H}_2$  排放量也较大；部分  $\text{NO}_x$  的排放曲线出现了双峰（米饭  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ，菜叶  $600\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ），温度越高，第二排放峰越高；米饭在  $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$  下燃烧， $\text{NO}_x$  排放量较大，而菜叶则是  $600\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$  取较大值，因此，从减少  $\text{NO}_x$  排放的角度，米饭应该避免在  $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$  燃烧，而菜叶则应避免在  $600\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$  燃烧。

(4) 对厨余垃圾的热解产气特性进行了探究，分析了热解温度与催化剂种类对热解产气规律的影响，建立了热解产气的动力学模型并进行了动力学分析。研究表明，当燃烧温度从  $400\text{ }^\circ\text{C}$  逐渐升高至  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  时， $\text{CO}$  与  $\text{H}_2$  的排放量先增大再减少， $750\text{ }^\circ\text{C}$  时取最大值；随着温度升高，合成气能量产出率先增大再减小， $750\text{ }^\circ\text{C}$  时取最大值（米饭为 27.54%，菜叶为 20.04%）；催化剂能提高合成气能量产出率（菜叶中添加活性炭除外），从合成气能量产出的角度考虑， $\text{MgO}$  与  $\text{CuO}$  分别是米饭与菜叶的最佳催化剂，增幅分别为 11.08% 与 21.34%；米饭热解生成合成气是一级反应，而菜叶是二级反应； $\text{H}_2$  的生成活化能比  $\text{CO}$  大 1 个数量级；米饭催化热解过程中， $\text{CO}$  与  $\text{H}_2$  生成活化能的顺序分别为  $E_{\text{MgO}} < E_{\text{active carbon}} < E_{\text{CuO}} < E_{\text{without catalyst}} < E_{\text{CaO}}$ ，以及  $E_{\text{CaO}} < E_{\text{MgO}} < E_{\text{CuO}} < E_{\text{active carbon}} < E_{\text{without catalyst}}$ ；菜叶催化热解， $\text{CO}$  与  $\text{H}_2$  生成活化能的顺序分别为  $E_{\text{CuO}} < E_{\text{CaO}} < E_{\text{without catalyst}} < E_{\text{MgO}} < E_{\text{active carbon}}$ ，以及  $E_{\text{CuO}} < E_{\text{MgO}} < E_{\text{without catalyst}} < E_{\text{active carbon}} < E_{\text{CaO}}$ ；动力学分析结果与实验结果一致。

(5) 对厨余垃圾进行了微波热解实验，分析了微波功率、不同的催化剂或微波吸收剂对热解特性的影响。研究表明，厨余垃圾能转化为固体残渣、生物油及可燃气体等能源，400 W 是测试功率中的最佳裂解功

---

率，此时的生物油产率达 35.73%，ERPC 值为 0.91；CuO、CaO 及 MgCl<sub>2</sub> 对裂解过程具有负面作用，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 NaCl 对裂解过程的影响甚微，而 MgO、MnO<sub>2</sub> 及 CuCl<sub>2</sub> 对裂解过程具有显著的催化作用；金属氧化物 MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub> 及氯盐 CuCl<sub>2</sub>、NaCl 能降低生物油产率而提高气体产率，同时，金属氧化物 MgO、MnO<sub>2</sub> 还能降低固体残渣的热值而提高下层生物油的 pH，而氯盐 CuCl<sub>2</sub>、NaCl 则相反；从能量输入与产出的角度考虑，氧化物中最佳的催化剂为 MnO<sub>2</sub>（ERPC=1.93），氯盐中最佳的催化剂为 CuCl<sub>2</sub>（ERPC=2.04）；厨余垃圾的裂解固体残渣是一种较好的微波吸收剂，使物料升温加快，裂解能耗降低；当固体残渣含量从 0 逐渐增加到 15% 时，固体产率先增大再减小，而气体产率则是先减小再增大，液体产率逐渐增大，固体残渣的热值逐渐降低，下层生物油的 pH 逐渐增大；当固体残渣含量为 5% 时，ERPC 值最大，为 1.95；功率 400 W，固体残渣含量为 5% 是测试中的最佳裂解工况。根据该结论设计出一套较完整的厨余垃圾微波热解系统，该系统由螺旋挤压脱水机、2 个传送带、微波螺旋干燥器、微波裂解炉、冷凝系统、燃气发电系统及控制系统组成。

本书的研究仅为一个开始，对厨余垃圾的处理，很多问题有待进一步的研究与解决。由于作者水平有限，书中难免存在疏漏与不妥之处，敬请专家、学者批评指正。

作者

2015 年 7 月

---

目 录	
1 绪 论	1
1.1 研究背景与意义	1
1.1.1 厨余垃圾概况	1
1.1.2 厨余垃圾无害化处理的必要性	2
1.1.3 厨余垃圾的主要处理方法	3
1.2 国内外厨余垃圾热处理研究现状	4
1.3 课题来源及本书的主要内容	6
1.3.1 课题来源	6
1.3.2 本书主要研究思路及研究内容	6
2 厨余垃圾的干燥特性及其动力学模型	8
2.1 引 言	8
2.2 材料与方法	9
2.2.1 实验材料	9
2.2.2 实验主要装置	9
2.2.3 实验方法	11
2.3 电热干燥特性及动力学模型	13
2.3.1 电热干燥特性	13
2.3.2 电热干燥的动力学模型	14
2.4 微波干燥特性及动力学模型	17
2.4.1 微波加热的原理与优点	17
2.4.2 微波干燥特性	20
2.4.3 微波干燥的动力学模型	24
2.5 本章小结	31
3 微波干燥对厨余垃圾燃烧特性的影响	32
3.1 引 言	32
3.2 材料与方法	33
3.2.1 材 料	33
3.2.2 实验主要装置	34
3.2.3 分析指标	35
3.3 厨余垃圾的燃烧特性	37
3.4 微波干燥对燃烧的影响	41
3.4.1 微波干燥对燃烧特性的影响	41

---

3.4.2	微波干燥对燃烧动力学的影响	42
3.5	本章小结	46
4	厨余垃圾的燃烧烟气污染物排放特性	47
4.1	引言	47
4.2	材料与方法	48
4.2.1	材料	48
4.2.2	实验装置	48
4.2.3	方法	49
4.3	燃烧气体排放规律	50
4.3.1	CO 排放规律	51
4.3.2	H <sub>2</sub> 排放规律	53
4.3.3	NO <sub>x</sub> 排放规律	56
4.4	本章小结	59
5	厨余垃圾的热解产气特性及其动力学	60
5.1	引言	60
5.2	实验方法	61
5.3	不同温度下的热解产气规律	62
5.3.1	CO 产生规律	62
5.3.2	H <sub>2</sub> 产生规律	65
5.3.3	合成气产率、失重率及合成气能量产出率	67
5.4	催化热解产气规律	68
5.4.1	催化剂对合成气产生的影响	68
5.4.2	催化剂对失重率与合成气能量产出率的影响	72
5.5	催化剂对热解气生成动力学的影响	74
5.5.1	动力学模型的建立	74
5.5.2	催化剂对热解气生成动力学的影响分析	75
5.6	本章小结	81
6	厨余垃圾的微波热解特性及其系统设计	82
6.1	引言	82
6.2	实验设备、材料及方法	83
6.2.1	实验设备	83
6.2.2	实验材料	85
6.2.3	实验方法	86

---

6.3	实验结果与讨论	88
6.3.1	不同微波功率下的裂解特性	88
6.3.2	金属氧化物作用下的裂解特性	93
6.3.3	氯盐作用下的裂解特性	98
6.3.4	固体残渣作用下的裂解特性	101
6.4	厨余垃圾的微波裂解系统设计	104
6.4.1	工艺流程	104
6.4.2	主要设备功能设计	105
6.4.3	整套系统及工艺流程说明	109
6.5	本章小结	112
7	结论与展望	114
7.1	研究结论	114
7.2	本研究创新之处	116
7.3	进一步工作展望	117
	参考文献	118



---

# 5 厨余垃圾的热解产气特性及其动力学

## 5.1 引言

热解是指物料在无氧或缺氧条件下，受热使大分子裂解成为小分子直到变为气体，从而获得可燃气体以及生物油的技术<sup>[89]</sup>，是生物质利用的重要途径，也是当前国内外学者研究的热点<sup>[90-92]</sup>。由于热解是在无氧或缺氧的条件下进行的，因此，热解在能源回收与污染控制方面具有直接焚烧无法比拟的优势<sup>[93]</sup>，目前，该技术已广泛应用于固体废物的处理。李爱民等人<sup>[93]</sup>利用外热型热解炉对城市垃圾进行热解实验，分析了物料的挥发分、加热方式以及热解终温对产气特性的影响；王艳等人<sup>[94]</sup>利用外热式固定床对城市生活垃圾中 9 种典型的可热解成分组成的混合物进行了热解实验，分析了热解温度对热解耗时、热解气产率以及热解气热值的影响；刘汉桥等人<sup>[95]</sup>分析了水分对城市生活垃圾热解产气特性的影响，并提出了 2 种有效的解决途径。

有研究表明<sup>[96]</sup>，在物料中添加催化剂不但可以降低物料的热解温度，还能改变热解产物分布，改善产物品质。目前，已有研究者将催化热解技术应用于生物质的处理<sup>[97, 98]</sup>，也有将其应用于生活垃圾的处置<sup>[99, 100]</sup>，然而，鲜有专注于厨余垃圾催化热解的研究报道。

本章主要探讨热解温度与催化剂对热解产气特性的影响，分析热解气的生成动力学特性，为厨余垃圾的热解炉工艺参数的确定提供理论

---

依据。

## 5.2 实验方法

本章所用的材料与实验装置与第 4 章相同，实验操作流程与第 4 章相同，只是气体改为  $N_2$ ，流量依然为  $0.1 \text{ m}^3/\text{h}$ 。本章除计算浓度峰值、峰值出现时间、平均浓度（AC）、产生气体的体积（GV）、产生气体的质量（GM）以及元素排放率（ER）外，还需计算以下量：

### 1) 某种气体的产率

$$Y_i = \frac{m_i}{m_m} \times 100\% \quad (5-1)$$

式中  $Y_i$ ——某种气体的产率，%；

$m_i$ ——该气体的质量，g；

$m_m$ ——物料的质量，g。

### 2) 合成气产率

$$Y_s = \frac{m_{CO} + m_{H_2}}{m_m} \times 100\% \quad (5-2)$$

式中  $m_{CO}$  与  $m_{H_2}$  ——CO 与  $H_2$  的质量。

### 3) 热解失重率

$$R_w = 100 - \frac{m_s}{m_m} \times 100\% \quad (5-3)$$

式中  $m_s$ ——固体残渣的质量，g，在催化热解实验中， $m_s$  还应减去催化剂的质量。

### 4) 合成气能量产出率

$$\eta_s = \frac{Q_{CO} \cdot m_{CO} + Q_{H_2} \cdot m_{H_2}}{Q_m \cdot m_m} \times 100\% \quad (5-4)$$

---

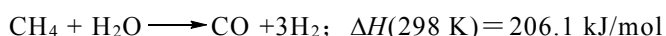
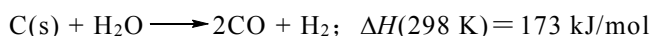
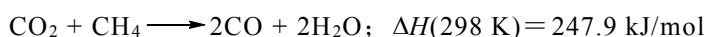
式中  $Q_{\text{CO}}$ ,  $Q_{\text{H}_2}$  ——CO 与  $\text{H}_2$  的热值, kJ/g;  
 $Q_{\text{m}}$  ——物料的热值, kJ/g。

## 5.3 不同温度下的热解产气规律

### 5.3.1 CO 产生规律

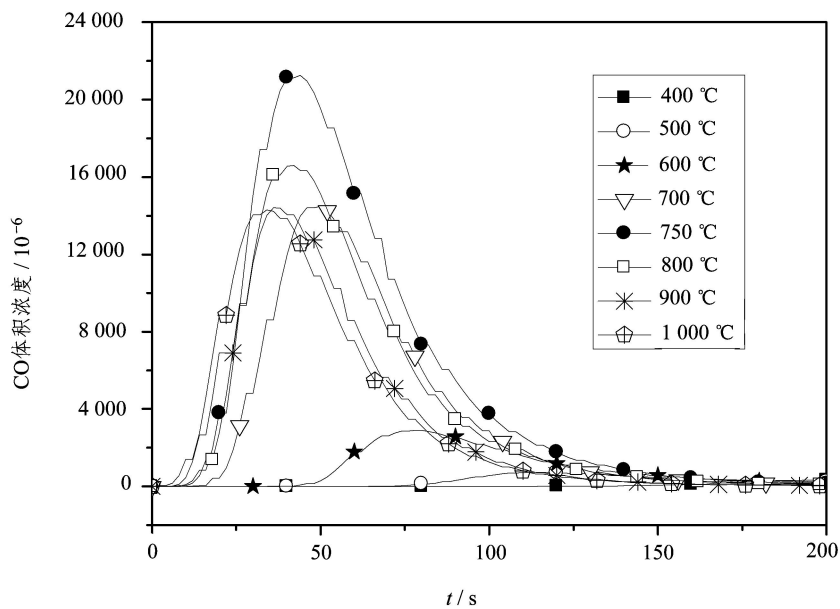
从图 5-1 可知, CO 的析出经过了 3 个阶段, 第一阶段是慢速析出阶段, 该阶段物料经过初步升温后释放出少量挥发分; 第二阶段是快速析出阶段, 随着物料温度的继续升高, 挥发分快速析出, 同时, 产生的生物油在高温下发生二次裂解反应; 第三阶段是降速阶段, 随着物料中挥发分含量的减少, CO 的排放速率逐渐减小直到停止。每条 CO 的排放曲线都存在一个峰值, 当热解温度从 400 °C 升高至 1 000 °C 时, 峰值先增大再减小, 温度为 750 °C 时, 米饭与菜叶的峰值最大, 分别为  $21\,260 \times 10^{-6}$  及  $8\,789 \times 10^{-6}$ ; 随着温度的增加, 峰值时间逐渐减少, 当热解温度从 400 °C 升高至 1 000 °C 时, 米饭的峰值时间从 196 s 逐步降至 34 s, 而菜叶则从 159 s 降至 44 s。

从表 5-1 可知, 随着热解温度的升高, CO 的排放量先逐步增加再减少, 米饭与菜叶都在 750 °C 时排放量最大, 分别为  $3.47 \times 10^{-2}$  g 及  $1.98 \times 10^{-2}$  g。这也许是由于热解过程中存在一系列的吸热反应<sup>[101]</sup>:

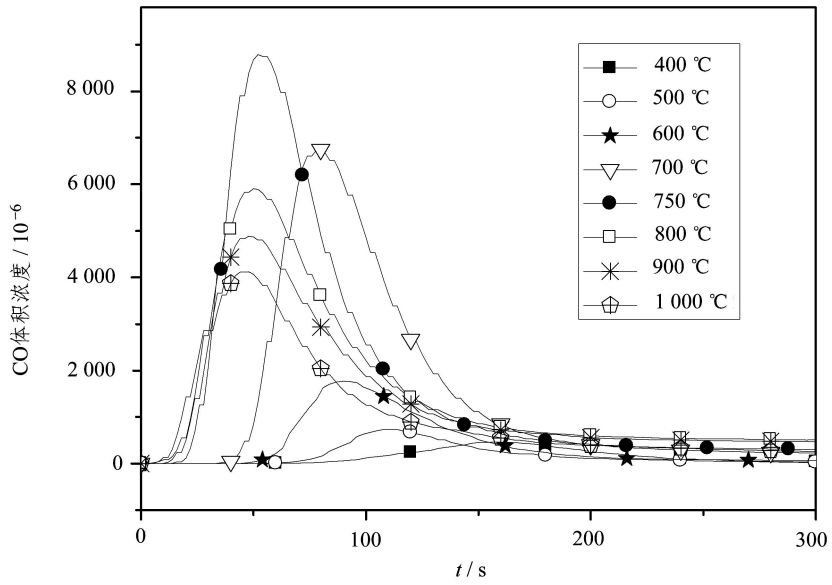


温度越高, 越有利于上述 4 个吸热反应的进行, 因而会产生更多的 CO; 然而, 温度越高, 热解反应越剧烈, 产气速率也越快, 产生的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  及  $\text{H}_2\text{O}$  在管式炉内的停留时间越短, 来不及参加吸热反应就被排出, 因此, 当温度增加到一定程度时 (750 °C), CO 的产量下降。

与 CO 产量随温度的变化规律一样，米饭与菜叶中的碳元素以 CO 形式排放的比例及 CO 的产率也都在 750 °C 时最大，分别为 34.33%、34.67%，以及 20.75%、19.78%。



( a ) 米饭



( b ) 菜叶

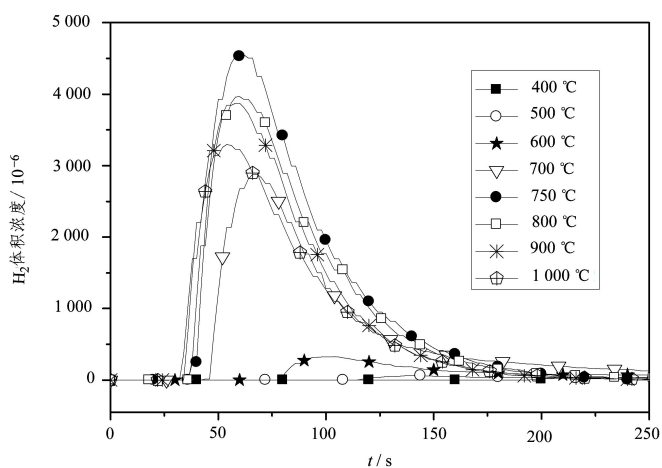
图 5-1 厨余垃圾在不同温度下热解的 CO 产生情况

表 5-1 米饭与菜叶在不同温度下热解的 CO 析出情况

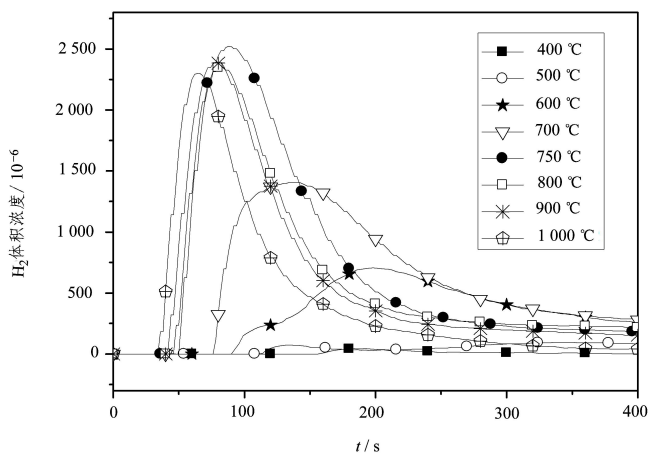
物料	参数	温度/°C							
		400	500	600	700	750	800	900	1 000
米饭	峰值浓度/ppm	336	735	2 899	14 486	21 260	16 600	14 417	14 300
	峰值时间/s	196	114	78	50	44	42	36	34
	平均浓度/ $10^{-6}$	79.86	160.76	407.92	1 469.76	2 216.33	1 680.82	1 363.25	1 359.71
	$GV_{CO}/L$	$1.11 \times 10^{-3}$	$2.23 \times 10^{-3}$	$5.67 \times 10^{-3}$	$2.04 \times 10^{-2}$	$3.08 \times 10^{-2}$	$2.33 \times 10^{-2}$	$1.89 \times 10^{-2}$	$1.88 \times 10^{-2}$
	$GM_{CO}/g$	$1.25 \times 10^{-3}$	$2.51 \times 10^{-3}$	$6.38 \times 10^{-3}$	$2.30 \times 10^{-2}$	$3.47 \times 10^{-2}$	$2.63 \times 10^{-2}$	$2.13 \times 10^{-2}$	$2.12 \times 10^{-2}$
	$ER_C/\%$	1.24	2.49	6.32	22.77	34.33	26.04	21.12	21.06
菜叶	$Y_{CO}/\%$	1.25	2.51	6.38	22.99	34.67	26.29	21.33	21.27
	峰值浓度/ $10^{-6}$	464	731	1 771	6 746	8 789	5 902	4 888	4 113
	峰值时间/s	159	111	90	80	52	50	48	44
	平均浓度/ $10^{-6}$	82.97	96.54	234.47	827.46	1 053.77	1 044.70	900.95	613.68
	$GV_{CO}/L$	$1.3 \times 10^{-3}$	$1.61 \times 10^{-3}$	$3.91 \times 10^{-3}$	$1.38 \times 10^{-2}$	$1.76 \times 10^{-2}$	$1.74 \times 10^{-2}$	$1.50 \times 10^{-2}$	$1.02 \times 10^{-2}$
	$GM_{CO}/g$	$1.56 \times 10^{-3}$	$1.81 \times 10^{-3}$	$4.40 \times 10^{-3}$	$1.55 \times 10^{-2}$	$1.98 \times 10^{-2}$	$1.96 \times 10^{-2}$	$1.69 \times 10^{-2}$	$1.15 \times 10^{-2}$
	$ER_C/\%$	1.63	1.90	4.62	16.29	20.75	20.57	17.74	12.08
	$Y_{CO}/\%$	1.56	1.81	4.40	15.53	19.78	19.61	16.91	11.52

### 5.3.2 H<sub>2</sub>产生规律

当 CO 析出达到峰值浓度时, 开始有 H<sub>2</sub> 析出, 其析出规律与 CO 相似, 米饭与菜叶都在 750 °C 时峰值浓度最大, 分别为  $4\,550 \times 10^{-6}$  及  $2\,521 \times 10^{-6}$ , 随着温度的升高, 峰值时间逐渐缩短 (图 5-2、表 5-2)。随着热解温度的升高, H<sub>2</sub> 的产量先增加再减少, 750 °C 时米饭与菜叶的产率都达到最大值, 分别为 0.59% 与 0.70%, 它们分别是 400 °C 时的 46.2 与 68.5 倍。这主要是因为太低的热解温度不利于 5.3.1 节中 4 个反应中后 2 个吸热反应的进行, 从而导致在 400 °C 时 H<sub>2</sub> 的产量特别低。



(a) 米饭



(b) 菜叶

---

图 5-2 厨余垃圾在不同温度下热解的 H<sub>2</sub> 产生情况



表 5-2 米饭与菜叶在不同温度下热解的 H<sub>2</sub> 析出情况

物料	参数	温度/°C								
		400	500	600	700	750	800	900	1 000	
米饭	峰值浓度/10 <sup>-6</sup>	39	61	328	2 878	4 550	3 966	3 869	3 295	
	峰值时间/s	232	138	104	66	62	60	58	54	
	平均浓度/10 <sup>-6</sup>	11.5	18.37	77.81	370.27	531.33	482.39	451.62	393.96	
	GV <sub>H<sub>2</sub></sub> /L	1.60×10 <sup>-4</sup>	2.55×10 <sup>-4</sup>	1.08×10 <sup>-3</sup>	5.14×10 <sup>-3</sup>	7.38×10 <sup>-3</sup>	6.70×10 <sup>-3</sup>	6.27×10 <sup>-3</sup>	5.47×10 <sup>-3</sup>	
	GM <sub>H<sub>2</sub></sub> /g	1.28×10 <sup>-5</sup>	2.05×10 <sup>-5</sup>	8.69×10 <sup>-5</sup>	4.14×10 <sup>-4</sup>	5.94×10 <sup>-4</sup>	5.39×10 <sup>-4</sup>	5.05×10 <sup>-4</sup>	4.40×10 <sup>-4</sup>	
菜叶	ER <sub>H<sub>2</sub></sub> /%	0.16	0.26	1.08	5.15	7.38	6.70	6.28	5.48	
	Y <sub>H<sub>2</sub></sub> /%	0.01	0.02	0.09	0.41	0.59	0.54	0.50	0.44	
	峰值浓度/10 <sup>-6</sup>	45	95	705	1 407	2 521	2 357	2 390	2 301	
	峰值时间/s	183	336	198	138	88	82	78	64	
	平均浓度/10 <sup>-6</sup>	7.58	50.68	288.79	479.71	519.56	475.83	430.74	321.89	
菜叶	GV <sub>H<sub>2</sub></sub> /L	1.26×10 <sup>-4</sup>	8.45×10 <sup>-4</sup>	4.81×10 <sup>-3</sup>	8.00×10 <sup>-3</sup>	8.66×10 <sup>-3</sup>	7.93×10 <sup>-3</sup>	7.18×10 <sup>-3</sup>	5.36×10 <sup>-3</sup>	
	GM <sub>H<sub>2</sub></sub> /g	1.02×10 <sup>-5</sup>	6.80×10 <sup>-5</sup>	3.87×10 <sup>-4</sup>	6.43×10 <sup>-4</sup>	6.97×10 <sup>-4</sup>	6.38×10 <sup>-4</sup>	5.78×10 <sup>-4</sup>	4.32×10 <sup>-4</sup>	
	ER <sub>H<sub>2</sub></sub> /%	0.15	1.02	5.83	9.69	10.49	9.61	8.70	6.50	
	Y <sub>H<sub>2</sub></sub> /%	0.01	0.07	0.39	0.64	0.70	0.64	0.58	0.43	

### 5.3.3 合成气产率、失重率及合成气能量产出率

当热解温度从 400 °C 逐渐升高到 1 000 °C 时，合成气产率先增大再减小(图 5-3)，米饭与菜叶都在 750 °C 时产率最高，分别为 35.26%及 20.48%。

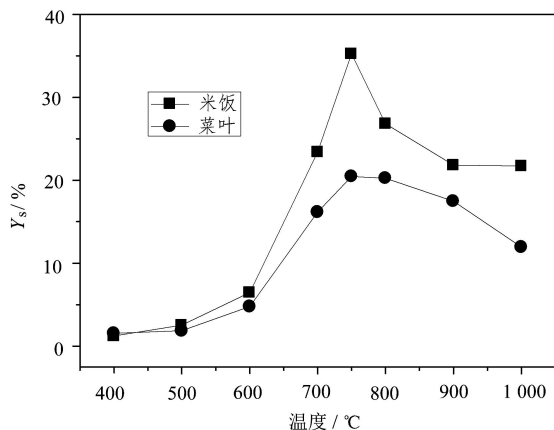


图 5-3 不同温度下热解的合成气产率

从图 5-4 可见，随着温度升高，失重率逐渐增大，意味着气体与液体产率之和逐渐增加。当温度从 400 °C 逐渐升高到 1 000 °C 时，米饭的失重率缓慢增大(80%~96%)；而菜叶的失重率曲线则分为两段，400~600 °C 之间比较陡峭，600~1 000 °C 之间比较平缓。这说明米饭的挥发分析出比较容易，400 °C 时绝大部分挥发分已析出，因此升高温度后对失重率影响不大；而菜叶的挥发分析出相对较难，因此，当热解温度从 400 °C 升高到 600 °C 时，挥发分迅速析出，失重率迅速增加。

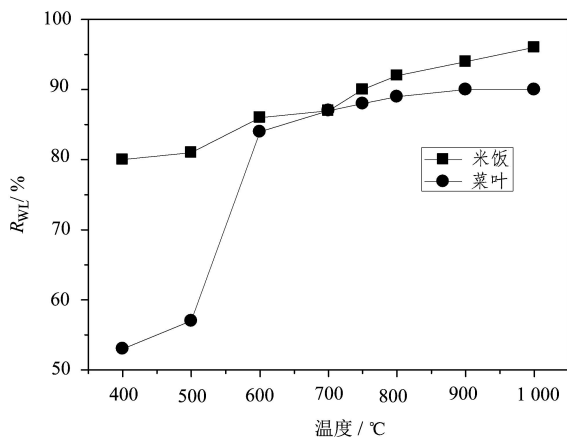


图 5-4 不同温度下的热解失重率

从图 5-5 可知，随着热解温度的升高，厨余垃圾的合成气能量产出率先增大再减小，当温度为 750 °C 时取最大值，该温度下米饭与菜叶的合成气能量产率分别为 27.54% 及 20.04%。因此，从合成气能量产出的角度考虑，750 °C 是最佳的热解温度，以下的实验，都在该温度下进行研究。

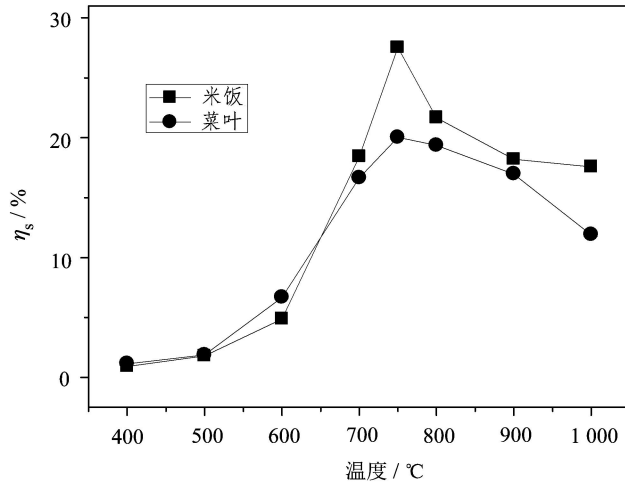


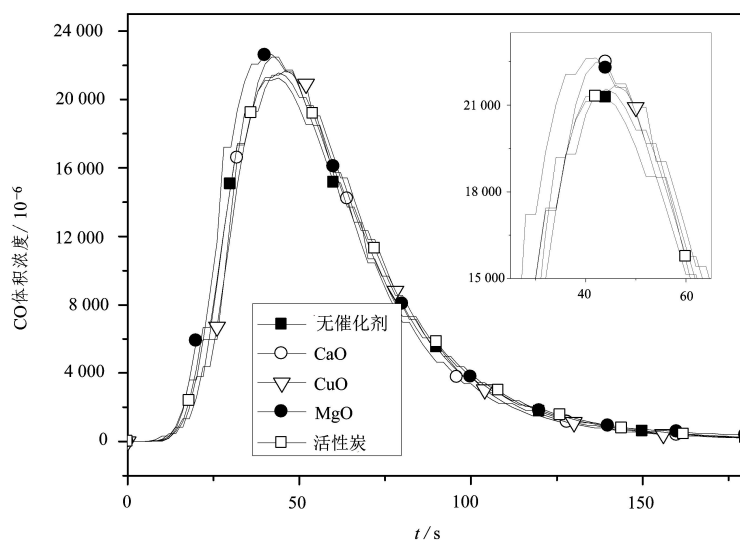
图 5-5 不同温度下的合成气能量产出率

## 5.4 催化热解产气规律

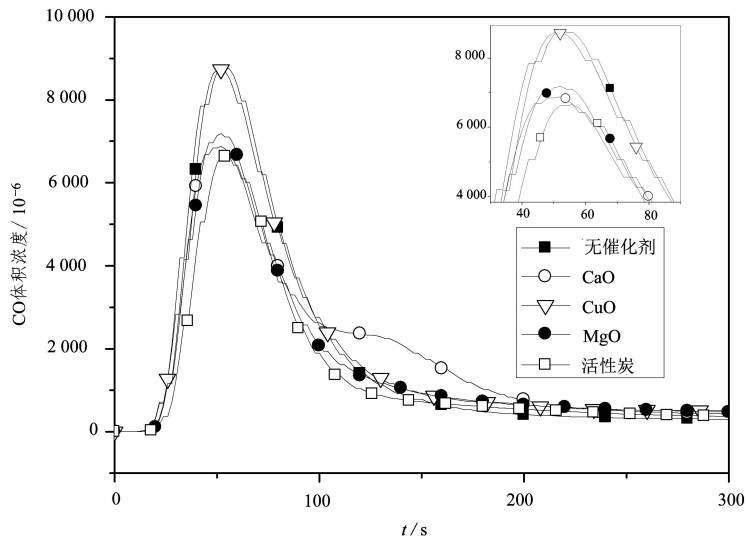
金属氧化物与活性炭是常用的热解催化剂，Veses<sup>[102]</sup>等人用 CaO 与 CaO · MgO 作为催化剂，对松木屑的热解进行了研究，发现它们不但能增加裂解生物油的热值与 pH，还能减少 CO<sub>2</sub> 排放，增加合成气的产量。Mohanty<sup>[103]</sup>等人将 CaO 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为催化剂，对黑芝麻进行了热解实验研究，发现催化剂虽然降低了热解油的产量，但增加了热解油的热值与 pH，减小了热解油的黏度，从而优化了热解油的燃料性能。田禹<sup>[104]</sup>等人将活性炭与污泥进行了混合热解实验，发现活性炭能大幅减少 H<sub>2</sub>S 的排放。本节选取 CaO、CuO、MgO 与活性炭为催化剂，在 750 °C 下进行热解实验，探讨它们对厨余垃圾热解产气特性的影响。

### 5.4.1 催化剂对合成气产生的影响

向米饭与菜叶中分别添加 10%与 30%的催化剂，CO 与 H<sub>2</sub> 的产生情况分别如图 5-6、图 5-7 及表 5-3 所示。由此可见，不同的催化剂对合成气的产生有不同的影响，同种催化剂对不同的物料也有不同的影响。催化剂使米饭的峰值浓度增大，而使菜叶的峰值浓度减小。催化剂对峰值时间影响甚微，仅菜叶中添加活性炭时 H<sub>2</sub> 的峰值时间延迟了 26 s，其他热解工况下，峰值时间变化都在 4 s 以内。

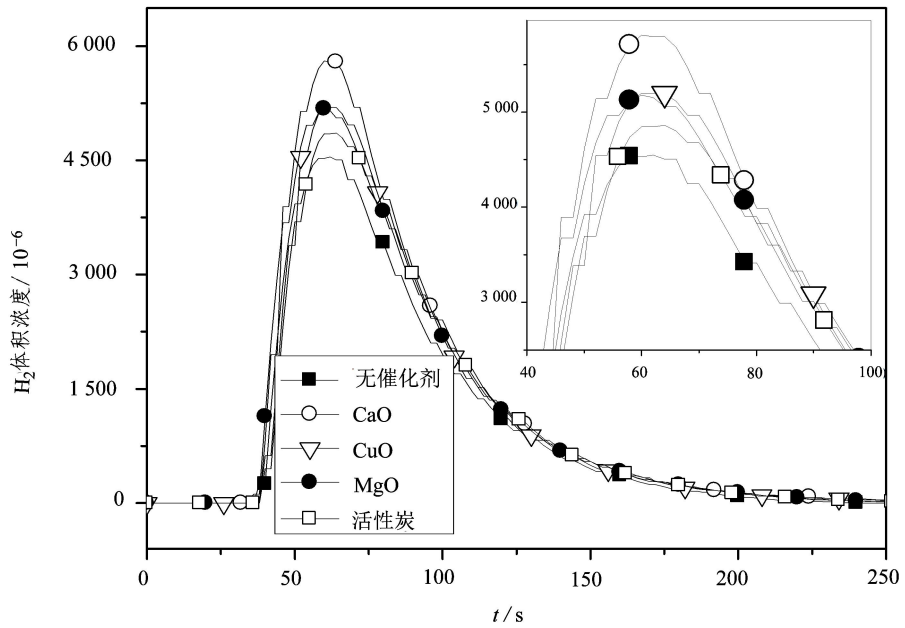


( a ) 米饭

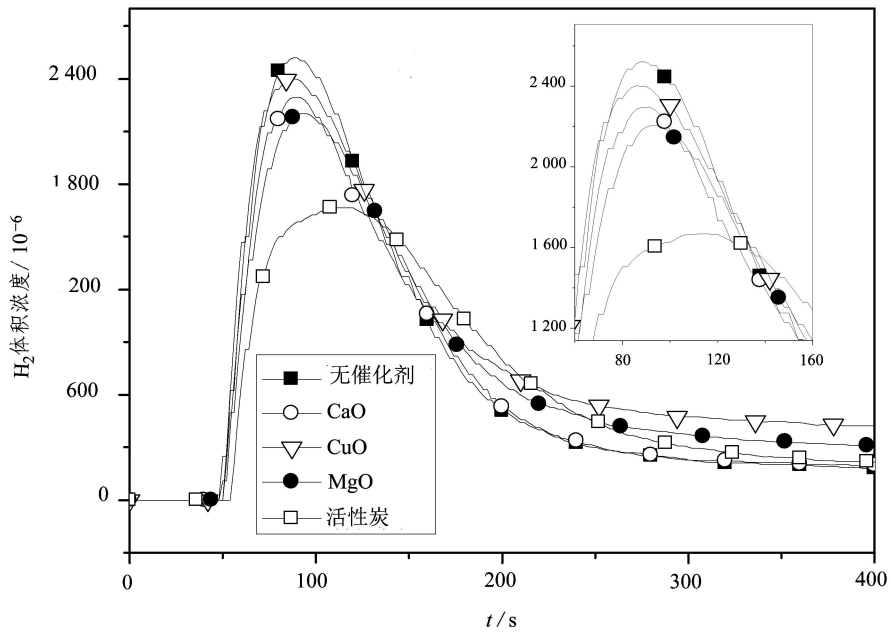


(b) 菜叶

图 5-6 不同催化剂作用下的 CO 产生情况



(a) 米饭



(b) 菜叶

图 5-7 不同催化剂作用下热解的 H<sub>2</sub> 产生情况



CaO 与 CuO 对米饭热解的 CO 产量影响很小，其产率变化幅度不足 1%；MgO 与活性炭使米饭热解 CO 的产量增加，与无催化剂相比，增幅分别为 9.76%与 4.41%。而催化剂对菜叶热解的 CO 产量有不同的影响：与无催化剂相比，CaO 与 CuO 分别使 CO 产量增加了 8.99%与 15.70%，MgO 与活性炭则分别使 CO 产量降低了 0.65%与 16.09%。催化剂促进了米饭热解 H<sub>2</sub> 的生成，其中 CaO 效果最好，增幅达 24.70%，MgO 其次，增幅为 16.57%，活性炭效果最差，只增加了 8.17%；而对菜叶则不同：CuO 与 MgO 效果较好，增幅分别为 32.69%与 13.20%，CaO 与活性炭效果较差，H<sub>2</sub> 产量反而分别降低了 3.13%与 3.00%。

不同催化剂对米饭与菜叶合成气产率的影响如图 5-8 所示，CaO 略微减少了米饭合成气产率，但促进了菜叶的合成气产生；MgO 与活性炭增加了米饭的合成气产率，但减少了菜叶合成气的产生；CuO 则使米饭与菜叶的合成气产率同时增加，增幅分别为 0.74%与 16.28%，这是由于 CuO 促进了 5.3.1 节中 4 个化学反应中的后 2 个反应<sup>[105]</sup>。

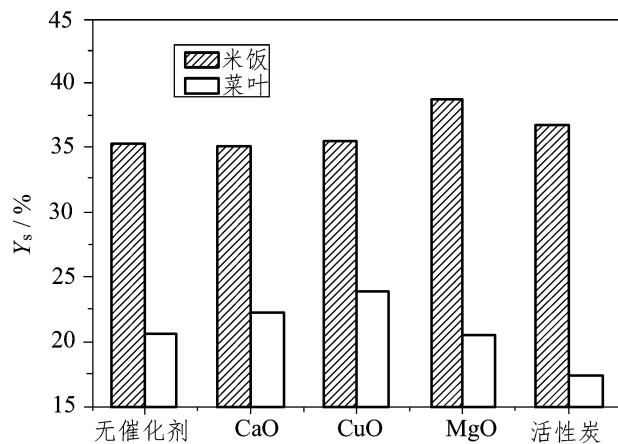


图 5-8 不同催化剂作用下的合成气产率

#### 5.4.2 催化剂对失重率与合成气能量产出率的影响

催化剂都使失重率增加（图 5-9），表明催化剂都能促进厨余垃圾热解气或生物油的产生，文献[105]与[106]也得到了相似的结论。对于米饭，



添加 CuO 时失重率最大，与无催化剂相比，增加了 5.56%；而菜叶则不同，添加活性炭时失重率最大，增加了 6.82%。

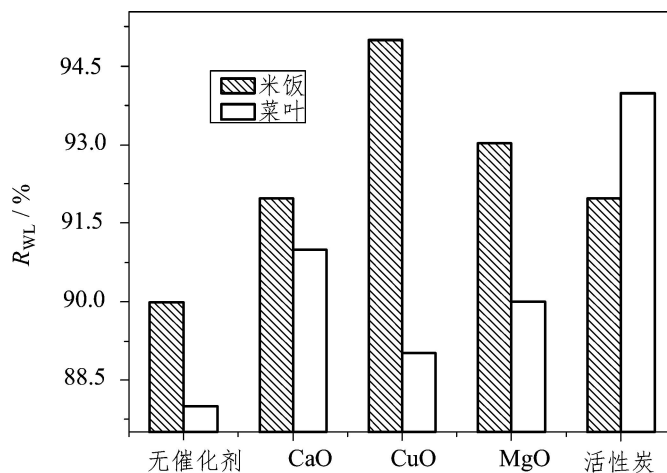


图 5-9 厨余垃圾在不催化剂作用下热解的失重率

不同催化剂作用下合成气能量产出率如图 5-10 所示，由此可见，催化剂能提高合成气能量产出率(菜叶中添加活性炭除外)。对于米饭而言，添加 MgO 效果最好，增幅为 11.08%；而对于菜叶，则 CuO 效果最好，增幅达 21.34%。

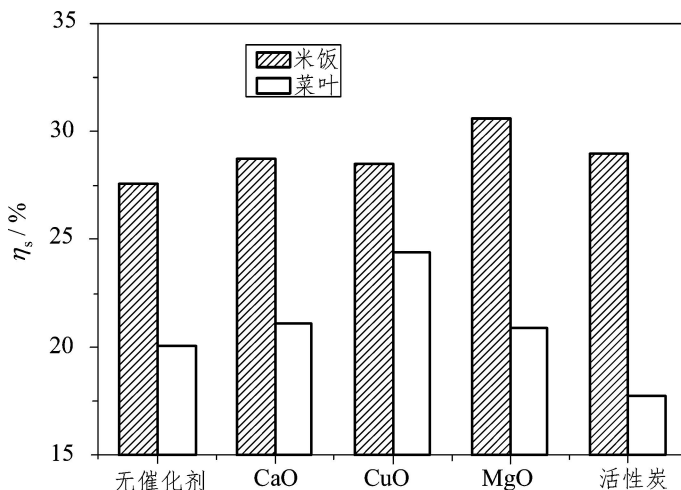


图 5-10 不同催化剂作用下的合成气能量产出率

---

## 5.5 催化剂对热解气生成动力学的影响

### 5.5.1 动力学模型的建立

#### 5.5.1.1 热解过程中物料温度的描述

在本章的研究中，管式炉的温度恒定，物料的质量仅 0.1 g，而表面积达  $10^3 \text{ mm}^2$ ，因而物料厚度与物料表面积之比很小，物料内部的导热热阻很小，远小于物料表面的传热热阻，因此，可采用集总参数法计算物料的温度<sup>[107, 108]</sup>。

设物料的体积为  $V$ ，表面积为  $A$ ，密度为  $\rho$ ，比热容为  $c$ ，物料表面与炉内石英管之间的传热系数为  $h$ ，物料的温度为  $T$ ，物料的初温为  $T_0$ ，石英管的温度为  $T_\infty$ ，加热时间为  $t$ 。根据能量守恒方程，可得

$$\rho c V \frac{dT}{dt} = hA(T_\infty - T) \quad (5-5)$$

设过余温度  $\theta = T_\infty - T$ ，式 (5-5) 可改写为

$$\rho c V \frac{d\theta}{dt} = -hA\theta \quad (5-6)$$

通过分离变量，式 (5-6) 可写成

$$\frac{d\theta}{\theta} = -\frac{hA}{\rho c V} dt \quad (5-7)$$

因而

$$\int_{\theta_0}^{\theta} \frac{d\theta}{\theta} = -\int_0^t \frac{hA}{\rho c V} dt \quad (5-8)$$

从而可得

$$\theta = \theta_0 \exp\left(-\frac{hA}{\rho c V} t\right) \quad (5-9)$$

因此，热解过程中物料的温度可表示为

$$T = T_{\infty} - (T_{\infty} - T_0) \exp\left(-\frac{hA}{\rho cV} t\right) \quad (5-10)$$

令  $\varphi = \frac{hA}{\rho cV}$ ，则式 (5-10) 可写成

$$T = T_{\infty} - (T_{\infty} - T_0) \exp(-\varphi t) \quad (5-11)$$

### 5.5.1.2 动力学模型

固体热分解过程中，气体的生成速率可表示为<sup>[109]</sup>

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-x)^n \quad (5-12)$$

式中  $x$  —— 热解气体生成率；

$T$  —— 热解时间，s；

$A$  —— 指前因子， $s^{-1}$ ；

$E$  —— 反应活化能，J/mol；

$R$  —— 通用气体常数，J/(mol · K)；

$T$  —— 物料温度，K；

$n$  —— 反应级数。

将式 (5-11) 代入式 (5-12)，可得

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left[-\frac{E/R}{T_{\infty} - (T_{\infty} - T_0) \exp(-\varphi t)}\right] (1-x)^n \quad (5-13)$$

式 (5-13) 就是厨余垃圾催化热解过程中，合成气的生成动力学方程。

式 (5-13) 又可写成

$$\ln\left[\frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{(1-x)^n}\right] = \ln A - \frac{E/R}{T_{\infty} - (T_{\infty} - T_0) \exp(-\varphi t)} \quad (5-14)$$

在本章的研究中， $T_{\infty}=1\ 023.15\ \text{K}$ ， $T_0=303.15\ \text{K}$ 。根据式 (5-14)，将实验数据进行非线性拟合，就可以求出适合的  $n$ 、 $A$ 、 $E$  及  $\varphi$  等参数。

## 5.5.2 催化剂对热解气生成动力学的影响分析

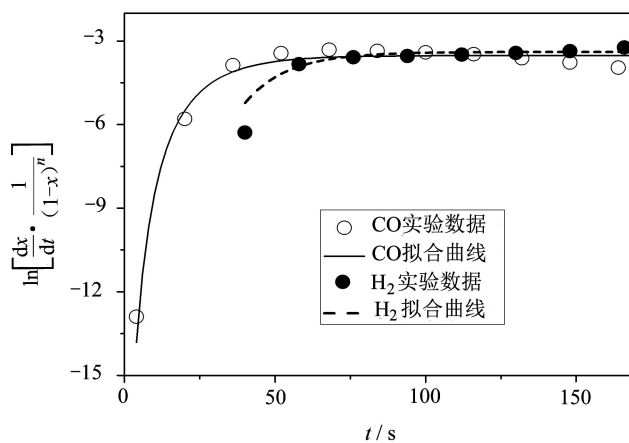
通过非线性拟合，得到米饭与菜叶催化热解过程中合成气的生成动力学情况，分别如表 5-4 及图 5-11 所示。从图 5-11 及表 5-4 可知，拟合效果良好，大部分相关系数都大于 0.90，说明所建立的动力学方程能较好地描述合成气的生成过程。

从表 5-4 可知，米饭与菜叶热解生成合成气的机理函数不同，米饭是一级反应，而菜叶是二级反应；对于同种物料，加入催化剂后， $\phi$  的值不变，说明催化剂的加入对物料的升温过程几乎没有影响；与菜叶相比，米饭的  $\phi$  值更大，说明米饭升温更快，经计算，米饭的时间常数为 14.77 s，而菜叶的为 22.87 s，前者比后者慢 35.42%。

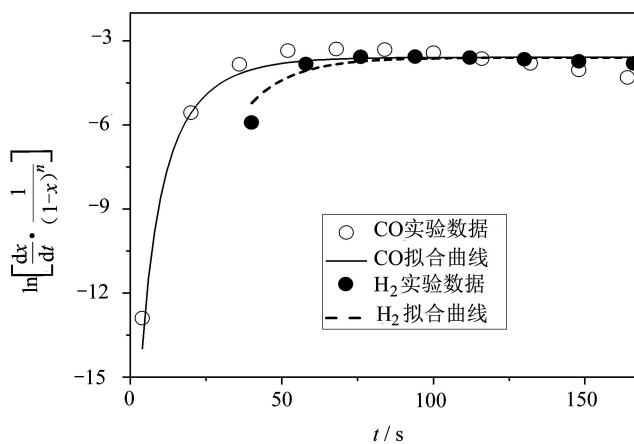
表 5-4 催化热解过程中合成气生成的动力学参数

物料	气体	催化剂	$A/s^{-1}$	$E/(kJ/mol)$	$\phi/s^{-1}$	$n$	$R^2$
米饭	CO	无催化剂	$2.12 \times 10^2$	75.55	0.067 7	1	0.972 62
		CaO	$2.20 \times 10^2$	76.38	0.067 7	1	0.949 58
		CuO	$1.73 \times 10^2$	74.22	0.067 7	1	0.961
		MgO	$7.75 \times 10$	67.59	0.067 7	1	0.966 46
		活性炭	$1.33 \times 10^2$	71.97	0.067 7	1	0.964 11
	H <sub>2</sub>	无催化剂	$5.44 \times 10^{14}$	317.49	0.067 7	1	0.933
		CaO	$6.55 \times 10^{12}$	281.65	0.067 7	1	0.814 83
		CuO	$4.90 \times 10^{13}$	299.02	0.067 7	1	0.830 5
		MgO	$1.40 \times 10^{13}$	287.11	0.067 7	1	0.953 43
		活性炭	$1.20 \times 10^{14}$	305.45	0.067 7	1	0.941 74
菜叶	CO	无催化剂	$9.10 \times 10^2$	87.85	0.043 72	2	0.924 4
		CaO	$3.23 \times 10^2$	81.51	0.043 72	2	0.970 23
		CuO	$2.11 \times 10^2$	79.01	0.043 72	2	0.905 76
		MgO	$6.04 \times 10^2$	88.56	0.043 72	2	0.882 66
		活性炭	$1.10 \times 10^3$	93.15	0.043 72	2	0.907 55
	H <sub>2</sub>	无催化剂	$1.36 \times 10^{13}$	289.36	0.043 72	2	0.984 43
		CaO	$9.06 \times 10^{14}$	325.95	0.043 72	2	0.953 36

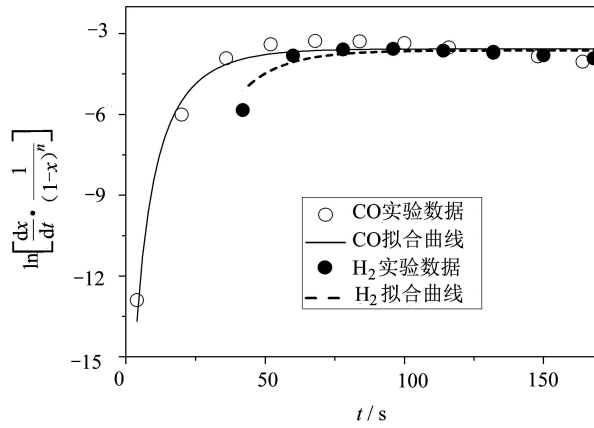
CuO	$1.86 \times 10^9$	220.1	0.043 72	2	0.904 3
MgO	$1.21 \times 10^{11}$	253.8	0.043 72	2	0.974 12
活性炭	$4.05 \times 10^{14}$	320.76	0.043 72	2	0.874 11



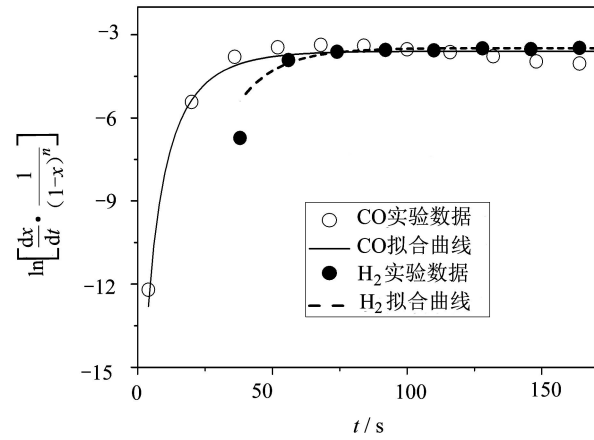
( a ) 米饭，无催化剂



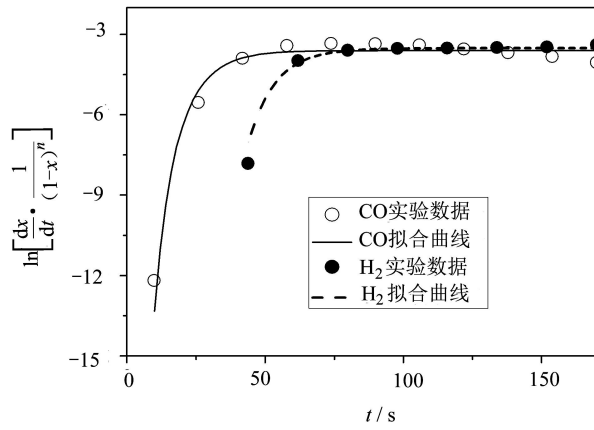
( b ) 米饭，CaO



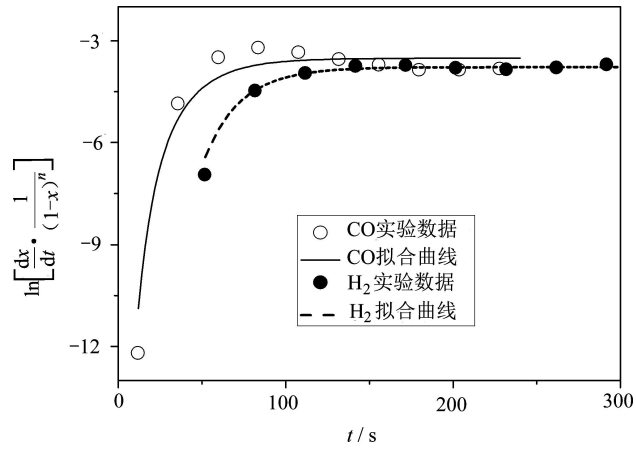
(c) 米饭, CuO



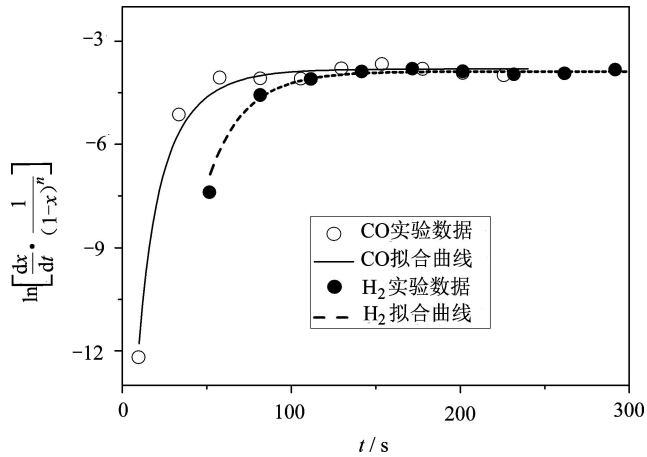
(d) 米饭, MgO



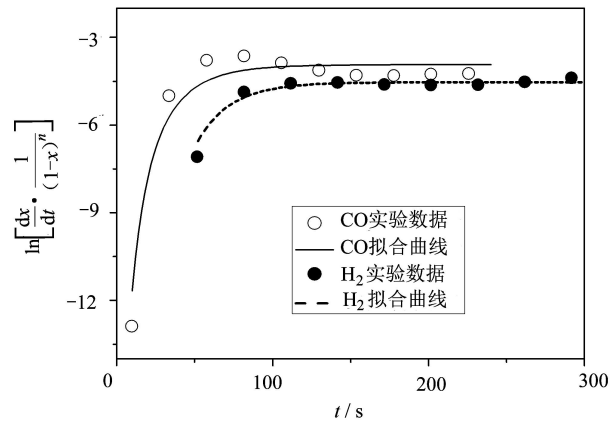
(e) 米饭, 活性炭



( f ) 菜叶，无催化剂



( g ) 菜叶，CaO



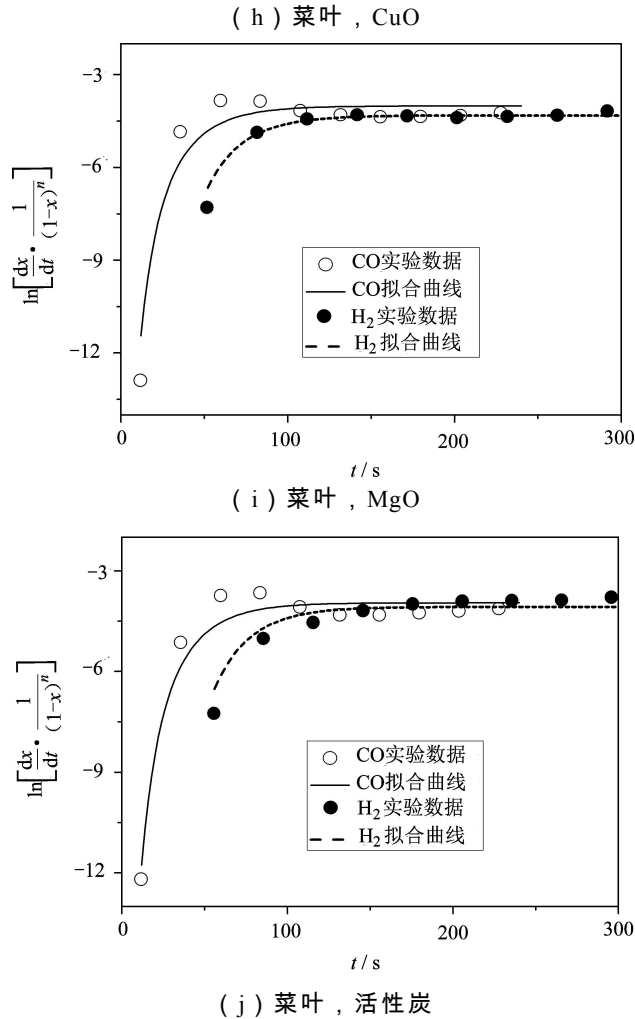


图 5-11 催化热解过程中合成气生成的  $\ln \left[ \frac{dx}{dt} \times \frac{1}{(1-x)^n} \right] - t$  曲线

从表 5-4 可知,  $H_2$  生成的难度要比 CO 大得多, 不管是米饭还是菜叶,  $H_2$  生成活化能比 CO 大 1 个数量级, 这与  $H_2$  的峰值时间总比 CO 的晚 (米饭约晚 18 s, 菜叶约晚 36 s) 一致。不同的物料生成可燃气的难易程度不同, 相对而言, 米饭生成 CO 更加容易, 其生成活化能 (与无催化剂时相比) 比菜叶低 14.00%; 而菜叶则生成  $H_2$  更加容易, 其活化能 (与无催化剂时相比) 比米饭低 8.86%。这也与无催化剂作用时, 米饭的 CO 产率较高, 而菜叶的  $H_2$  产率较高的结果一致。

不同的催化剂对不同物料合成气的生成动力学有不同的影响。对于



---

米饭而言，CuO、MgO及活性炭降低了CO的生成活化能，与无催化剂相比，它们的生成活化能分别降低了1.76%、10.54%及4.74%，说明它们能促进CO的生成；而CaO则相反，其生成活化能反而增加了1.10%，说明CaO抑制CO的生成；4种催化剂都降低了H<sub>2</sub>的生成活化能，其活化能次序为 $E_{CaO} < E_{MgO} < E_{CuO} < E_{active\ carbon}$ ，与无催化剂相比，分别降低了11.29%、9.57%、5.82%及3.79%，说明它们都能促进H<sub>2</sub>的生成。而对于菜叶，CuO与CaO使CO的生成活化能降低，降低幅度分别为10.06%与7.22%，说明它们能促进CO的生成；而MgO与活性炭则抑制CO的生成，它们使CO的生成活化能分别增加了0.81%与6.03%。与无催化剂相比，CuO与MgO分别使H<sub>2</sub>的生成活化能降低了23.94%与12.29%，而活性炭与CaO则分别使其生成活化能增加了10.85%与12.65%，说明CuO与MgO促进H<sub>2</sub>的生成，而活性炭与CaO则抑制H<sub>2</sub>的产生。

米饭催化热解过程中，CO与H<sub>2</sub>生成活化能的次序分别为 $E_{MgO} < E_{active\ carbon} < E_{CuO} < E_{without\ catalyst} < E_{CaO}$ ，以及 $E_{CaO} < E_{MgO} < E_{CuO} < E_{active\ carbon} < E_{without\ catalyst}$ ；菜叶催化热解CO与H<sub>2</sub>生成活化能的次序分别为 $E_{CuO} < E_{CaO} < E_{without\ catalyst} < E_{MgO} < E_{active\ carbon}$ ，以及 $E_{CuO} < E_{MgO} < E_{without\ catalyst} < E_{active\ carbon} < E_{CaO}$ 。生成活化能的大小次序与其产率的高低次序一致，进一步说明了该动力学模型的合理性。

## 5.6 本章小结

本章对厨余垃圾的热解进行了探究，分析了热解温度与催化剂种类对热解产气规律的影响，建立了热解产气的动力学模型并进行了动力学分析，得出如下结论：

(1) 厨余垃圾热解时会产生大量的CO与H<sub>2</sub>。当热解温度从400℃升高至1000℃时，CO与H<sub>2</sub>的产量都先增大再减小，在750℃时达到最大值。

(2) 当热解温度从400℃逐渐升高到1000℃时，厨余垃圾的失重率逐渐增大，合成气产率与能量产出率都先增大再减小，在750℃时达到最大值。因此，从合成气产率及能量产出的角度考虑，750℃是最佳的热解温度。

(3) 不同催化剂对米饭与菜叶合成气的产生有不同的影响，CaO略微减小了米饭的合成气产率，但促进了菜叶的合成气产生；MgO与活性

---

炭增加了米饭的合成气产率，但阻碍菜叶合成气的产生；CuO 则使米饭与菜叶的合成气产率同时增加，增幅分别为 0.74% 与 16.28%。

(4) 催化剂能提高合成气能量产出率（菜叶中添加活性炭除外），从合成气能量产出的角度考虑，MgO 与 CuO 分别是米饭与菜叶的最佳催化剂，增幅分别为 11.08% 与 21.34%。

(5) 根据集总参数法，建立了厨余垃圾热解生成合成气的动力学方程。动力学分析表明，米饭热解生成合成气是一级反应，而菜叶是二级反应。H<sub>2</sub> 的生成活化能比 CO 大 1 个数量级。米饭催化热解过程中，CO 与 H<sub>2</sub> 生成活化能的次序分别为  $E_{\text{MgO}} < E_{\text{active carbon}} < E_{\text{CuO}} < E_{\text{without catalyst}} < E_{\text{CaO}}$ ，以及  $E_{\text{CaO}} < E_{\text{MgO}} < E_{\text{CuO}} < E_{\text{active carbon}} < E_{\text{without catalyst}}$ ；菜叶催化热解 CO 与 H<sub>2</sub> 生成活化能的次序分别为  $E_{\text{CuO}} < E_{\text{CaO}} < E_{\text{without catalyst}} < E_{\text{MgO}} < E_{\text{active carbon}}$ ，以及  $E_{\text{CuO}} < E_{\text{MgO}} < E_{\text{without catalyst}} < E_{\text{active carbon}} < E_{\text{CaO}}$ ；动力学分析结果与实验结果一致。