等离子体热解气化有机废弃物制氢的关键技术分析

杜长明*,吴 焦,黄娅妮 (中山大学环境科学与工程学院,广东 广州 510006)

摘要：等离子体热解气化有机固体废物制氢是一种先进高效的废物处理及资源化利用技术.首先,本文讨论了等离子体热解气化有机废弃物的机理,也概括了等离子体发生器的类型及其特点,其次分析了等离子体处理固体废弃物的影响因素,认为输入功率和载气类型等是影响等离子体处理的主要因素,最后总结了等离子体处理医疗垃圾、农林生物质、污泥等的应用现状与前景,指出等离子体热解气化固体废弃物是一种很有潜力的制氢方法.

关键词：等离子体；热解；气化；有机固体废物；制氢

中图分类号：X705 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2016)11-3429-12

Analysis of critical technology for hydrogen production in plasma pyrolysis and gasification of organic waste. DU Chang-ming*, WU Jiao, HUANG Ya-ni (School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China). *China Environmental Science*, 2016,36(11)：3429~3440

Abstract：Plasma pyrolysis and gasification of organic solid waste to produce hydrogen is an advanced and efficient technology for waste treatment and resource utilization. Firstly, the mechanism of the plasma pyrolysis and gasification technology for solid waste treatment was described, the types and characteristics of the plasma generator was also summarized. Then, the influence factors of plasma treatment of solid waste were analyzed, the input power and the carrier gas type were the main factors influencing the plasma treatment. At last, the application status and prospect of using plasma technology to treat medical waste, agriculture and forestry biomass, sludge etc. were introduced and analyzed in details, points out that the plasma pyrolysis and gasification of solid waste technology is a potential method for hydrogen production.

Key words：plasma；pyrolysis；gasification；organic solid waste；hydrogen generation

由于人口和经济的增长,能源消耗总量持续增加,由此产生的环境污染、气候变化、能源短缺等问题极大地影响着人类的正常生活[1].为了解决能源短缺和环境恶化的问题,世界上的所有国家都在积极寻找可以替代的新能源,如太阳能、风能、水力发电、核能、生物质能、海洋能、地热能和氢能等.其中,氢能被认为是最清洁的能源,具有很高的能量,燃烧产物是水,没有任何污染[2].但是氢气属于二次能源,需要利用其他原材料制备.而生物质和有机废物被认为是最有发展前景的制氢原材料[3].

目前,生物质和废物的利用技术多种多样,生物质的主要利用技术包括燃烧、生物发酵、热解液化和气化[4-5].热解和气化是其中利用生物质和有机废物制氢的最有效的方法之一.热解是在完全缺氧的惰性条件下将有机材料热分解,而气化是在有氧或者限制供氧的条件下(氧化介质为空气、水蒸气等等)将材料热分解,最终产物是固体含碳化合物,液体焦油和气体混合物[6-7].热解被细分为常规热解、真空热解和快速热解.常规热解加热速率慢、反应温度低和热解效率低.快速热解的特征为高加热速率、少的停留时间和高热解速率[8].等离子体热解与气化属于快速热解,具有高加热速率、短停留时间、反应温度易于控制、材料转化效率高的优点,可以处理废水、废气和废渣等各种类型的废物[9-13].

收稿日期：2016-03-15

基金项目：广东省公益研究与能力建设专项(2015A020215013);广东省自然科学基金(2016A030313221);广东省应用型科技研发专项资金项目(20153800042020618)

* 责任作者, 副教授, glidarc@163.com

本文阐述了等离子体热解气化固体废物制取氢气的机理,常用于固体废弃物处理的各种类型的等离子体源及其特点与应用,分析了影响等离子体处理固体废弃物的因素,概括了国内外利用等离子体技术处理各种类型的废物的相关研究.

1 等离子体热解气化机理

目前,对于生物质的气化热解的机理研究比较多,Fabry 等[14]详细描述了热解和气化过程中发生的各种主要的均相和非均相的化学反应,其反应式如下.

(1)$C_nH_mO_k$ 局部氧化

$$C_nH_m+n/2O_2\longleftrightarrow m/2H_2+nCO$$

(2)蒸汽重整

$$C_nH_m+nH_2O\longleftrightarrow(n+m/2)H_2+nCO$$

(3)干重整

$$C_nH_m+nCO_2\longleftrightarrow m/2H_2+2nCO$$

(4)碳氧化

$$C+O_2\rightarrow CO_2$$

(5)碳局部氧化

$$C+1/2O_2\rightarrow CO$$

(6)水气反应

$$C+H_2O\longleftrightarrow CO+H_2$$

(7)焦炭溶损反应

$$C+CO_2\longleftrightarrow 2CO$$

(8)加氢气化

$$C+2H_2\longleftrightarrow CH_4$$

(9)一氧化碳氧化

$$CO+1/2O_2\rightarrow CO_2$$

(10)氢气氧化

$$H_2+1/2O_2\rightarrow H_2O$$

(11)水转化反应

$$CO+H_2O\longleftrightarrow CO_2+H_2$$

(12)甲烷化

$$CO+3H_2\longleftrightarrow CH_4+H_2O$$

Zhang 等[15]提出了一个两阶段模型.这个模型将热解分为两个阶段,其表达式如下:

原料 气体+一次焦油+炭

一次焦油 气体+二次焦油

他们认为热解的产物主要是合成气、焦油和固体炭,这与两阶段理论相符合.

Demirbas[16]则提出了关于生物质热解的四个主要的反应,反应如下所示:

焦炭溶损反应:

$$C+CO_2\rightarrow 2CO$$

$$\Delta H=172.6MJ/kmol$$

水转化反应:

$$CO_2+H_2\rightarrow CO+H_2O$$

$$\Delta H=-41.2MJ/kmol$$

水气反应:

$$C+H_2O\longleftrightarrow CO+H_2$$

$$\Delta H=131.4MJ/kmol$$

甲烷产生反应:

$$C+2H_2\rightarrow CH_4$$

$$\Delta H=-75MJ/kmol$$

在 Shie 等[17]的研究中,他们也提出了上述反应机制.从上面的反应机制可知,反应终产物是合成气,而且水含量会促进氢气和二氧化碳的产生.而以上几个主要的反应的反应焓表明,在反应过程中需要吸收大量的热.

对于焦油裂解反应,Kim 等[18]指出焦油裂解反应的途径如下所示:

裂解:$pC_nH_x\rightarrow qC_mH_v+rH_2$

碳产生:$C_nH_x\rightarrow nC+x/2H_2$

其中:C_nH_x 和 C_mH_v 分别代表焦油(例如大分子化合物)和轻烃.

如果在等离子体反应器中,引入水蒸气,在高能电子和蒸汽热化学裂解的作用下,在等离子体放电区域会产生活性的自由基,如 OH·,H·和 O·,在反应过程中自由基的产生、利用和终止以及炭黑的反应机制可以用以下反应解释:

自由基产生:$e+H_2O\rightarrow e+H+OH$

自由基反应:OH+焦油→产物

自由基终止反应:$OH+CO\rightarrow CO_2+H$

炭黑分解:$C_x+OH\rightarrow C_{x-1}+CO+1/2H_2$

$$C_x+2OH\rightarrow C_{x-1}+CO_2+H_2$$

在等离子体反应器中,产生的自由基参与反应可以加快 Fabry 等[14]提出的各种均相与非均相化学反应的反应速率.轻质气体在焦油分解之

后产生,这可以用水气转移反应,蒸汽重整反应和干重整反应来解释.

水气转移反应:$CO+H_2O\rightarrow CO_2+H_2$

蒸汽重整:$C_nH_m+nH_2O\rightarrow(n+m/2)H_2+nCO$

干重整:$C_nH_m+nCO_2\rightarrow m/2H_2+2nCO$

其中:C_nH_m 表示轻烃.

虽然上述这些机制与实际情况下不完全一致,但是引入这些假设的机制有助于研究者建立一个模型来模拟热解/气化过程.利用这些模型,我们能够更好的理解等离子体过程,利用更科学的方式来改善反应器的设计.

2　热解气化等离子体源

等离子体通常被认为是除固态、液态和气态之外的物质第四态,是含有能量的电离气体.它通过给气体施加足够的能量(通常为气体放电)而电离形成,将电子从中性气体分子和原子中分离.等离子体包含的带电粒子包括自由电子,以及正负离子,它们对施加的电场和磁场发生响应[19].实验室等离子体一般由高压放电产生.放电等离子体产生两种主要的种类,即热和非热等离子体.热等离子体通常为平衡系统,所有物质的温度超过 10000K,处于局部热平衡状态.相反,非热等离子体是热力学和化学非平衡状态,电子温度(>10000K),远大于气体温度(~300K).用于热解气化的等离子体发生器,有直流或者交流电弧等离子体系统、射频等离子体系统、微波等离子体系统等.在直流电弧等离子体中,等离子体焰的中心温度可大于 30000K,而在边缘区域,温度急剧减少,平均操作温度可以高达 5000K.在射频等离子体射流中,中心通道的温度可以高达 6000K[2,20].

2.1　热电弧等离子体

2.1.1　直流等离子体炬　直流电弧放电在两个施加了高电压的电极之间产生高能量密度和高温度区域,如果存在足够高的气流,等离子体将超出一个电极,形成等离子体射流.等离子体焰的中心温度可高于 3×10^4K,事实上,极高温度只出现在等离子体中心,而边缘区域的温度则大幅度降低.电弧等离子体发生器可以分为非转移弧炬和转移弧炬.转移弧炬在炬的一端和金属熔池或者反应器墙的导电衬底之间产生电弧.在非转移弧炬装置中,电弧在炬之间产生.将等离子体工作气体输入等离子体炬,加热,然后通过炬的一端推出[21-24].

直流转移电弧等离子体炬在任何单个炬中只包括一个等离子体形成电极.其特点是等离子体在阴极和阳极之间有相对大的间距,其范围为几厘米到大约 1m.炬可以为阴极炬或者阳极炬,一般电极与射流炬同轴,电弧转移到外部电极,如图 1 所示[21].

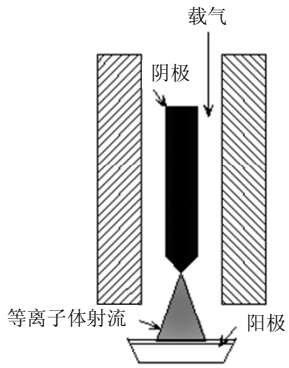

图 1　直流转移电弧等离子体炬的示意

Fig.1　Schematic diagram of DC transfer arc plasma torch

在这个等离子体反应器中,被处理的材料放置在接地的金属容器上,作为另一个电极(通常为阳极),因此反应材料应该为导电材料,这一性质限制了直流转移电弧等离子体在废物处理方面的应用.在这种装置中,待处理的废物材料暴露在等离子体中,其中心温度峰值为 12000K~20000K,这取决于等离子体工作气体,电弧的位置以及电弧的冷却.而非转移电弧装置的优势是它们可用用于感应的双炬模型,也可以处理不导电的材料.图 2 为直流非转移电弧等离子体炬的示意图[25].其中,两个电极不参与反应,仅仅只有产生的等离子体作用.在这种类型的炬中,电弧在轴向的,尖端阴极和环形阳极之间产生,电弧在等离子体炬中,等离子体射流离开等离子体炬.离开水冷等离子体炬的等离子体的最高温度可达 10000~14000K,取决于炬的功率大小,等离子体工作气体以及炬的设计.这种类型的炬的缺点是

它们会污染产物,而且具有较低的能量效率[21].在转移电弧装置中,工作件是辅助电极,而在非转移电弧装置中,辅助电极没有包含在炬和等离子体射流中.

非转移直流电弧等离子体炬主要有两种电极配置:(1)壁稳定或者弧收缩的热电弧.镀钨的阴极和环形的铜阳极炬常用于功率小于 100kW 的装置.最常用的气体是氩气、氦气、氢气、氮气及其混合物.氧化性气体不能用于这种类型的等离子体炬,因为它们会氧化钨电极.气流速率通常小于 100L/min,热气体的能量效率可能达到 145MJ/m^3,等离子体温度在 6000~15000K 之间[26].(2)壁稳定或者弧收缩的冷电极.冷却铜电极(阳极和阴极都是)的炬具有非常高的热导率(385W/m K),可以用于含氧化气体的等离子体.它们有两个轴,管状电极之间的间距很小,等离子体在间距中间产生,发生强烈的涡旋运动.这可以由磁场或者气流涡旋诱导产生.这种类型的商业应用的炬的功率范围为 100kW ~6MW,在 1MW 的炬中,气体流速高达 300m^3/h.在大气压下等离子体的温度低于 8000K[27].

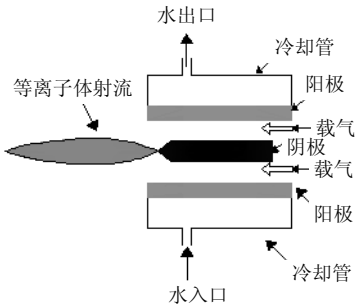

图 2 直流非转移电弧等离子体炬的示意

Fig.2 Schematic diagram of DC nontransfer arc plasma torch

Shie 等[28]利用一个 60kW 的小规模等离子体炬测试葵花籽渣的热解,实验得到的主要的产物成分是 H_2(47.35~56.13vol.%),CO (39.82~51.17vol.%),CO_2(0.43~1.65vol.%) 和 NO_x(1.67~6.65vol.%).Shie 等[17]使用等离子体炬热解稻草,这种新颖的处理方法具有几个优势,包括高加热速率,短停留时间,无粘性焦油和低残留炭(7.45~13.78wt.%)或者熔渣.实验结果显示在气体产物中氢气和一氧化碳是主要产物(91.85~94.14vol.%),具有相对高的反应速率.气体产物最大的浓度发生在时间少于 1min 时.几乎 90% 的气体产物在反应时间 4min 内出现.氢气产量随着温度和输入功率的增加而增加.随着水分的增加(5~55wt.%),氢气和二氧化碳的质量产量也增加,可以解释为水参与反应被分解.然而,由于二氧化碳的产生,合成气的累计百分比随着水分增加而减少.Vaidyanathan 等应用等离子体炬从地毯废弃物和模拟美国空军基本远征机场资源基地部署产生的固体废物制备燃料气体[29].废物在配备有 100kW 等离子体电弧炬的反应炉内处理.通过气相色谱仪分析气体产物来决定其组成,结果表明产生的气体主要由一氧化碳和氢气组成,也检测到具有少量的甲烷,苯和甲苯.气体产物中的氧气和氮气的浓度较高,是由于在采样点之前空气进入系统内.半挥发性物质的分析表明,苯是主要的产物.而且发现挥发性样品中有微量的甲苯,苯乙烯,苯乙炔,氰苯.实验中观察到的固体是残渣,留在坩埚中,而且在烟气中收集到煤烟颗粒.

2.1.2 交流等离子体射流 热电弧等离子体炬广泛用于工业应用中,包括有机和无机材料的废物处理,钢铁工业等等.大多数这类的技术都是基于配备有水冷电极的直流等离子体炬.虽然这些技术广泛应用,但是目前面临严重的技术和经济约束,主要受到其高设备成本和开发成本的限制.由于有限的电极寿命,敏感的电子产品等等,极大的影响了直流等离子体技术的可行性.而三相交流等离子体技术可以克服直流等离子体技术的某些缺陷,就设备和开发成本而言,高效而可行.图 3 为交流等离子体系统的示意图[30].在电极两端施加交流高压电,再往反应器内通入载气,可在高压电极最小间距处形成等离子体射流.

Rutberg 等[31]研究了使用交流电弧气化高热量废物.在实验中,在电压降 1.0~1.8kV、电流 28.5A、功率 52~86kW 的电弧参数下,等离子体炬的热效率为 94%~95%,实验结果表明:增加蒸汽—空气等离子体的水蒸气含量,导致电弧温度和电导率降低;利用平衡方法分析,等离子体气化

的合成气产量估值为 3.62~3.48m^3/kg.

然而,交流等离子体炬的使用并不广泛.这是由于产生等离子体的电极参数随着时间而变化,容易导致其他的难题[32].因此,在材料处理工艺中通常使用的等离子体发生器为直流而不是交流等离子体,因为与交流相比,直流等离子体产生更少的闪变和噪声,而操作更稳定,更易于控制等等[23].

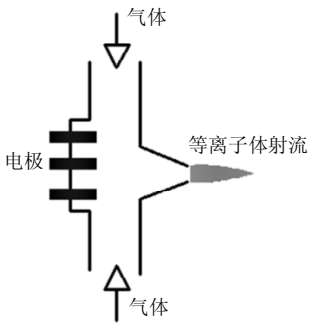

图 3　交流等离子体发生器示意

Fig.3　Schematic diagram of AC plasma generator

2.2　射频等离子体

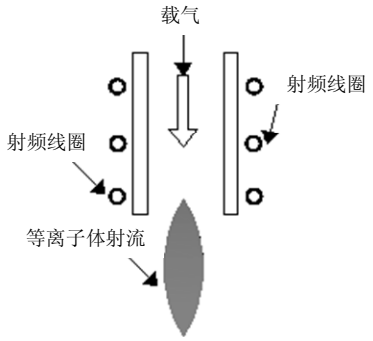

图 4　射频电感耦合放电装置的示意

Fig.4　Schematic diagram of the RF inductively coupled discharge device

射频等离子体技术是使用高频率的交流电来产生电磁场,通过感应耦合,电磁场的能量可以从射频电源转移到等离子体工作气体,使气体发生电离而产生等离子体,诱导目标物质发生剧烈的碰撞与摩擦而自动加热.在射频感应等离子体炬中,耦合到等离子体的能量完全由电磁场通过电感线圈产生,如图 4 所示[33].反应器不需要电极,因而等离子体气体不与电极发生接触,从而消除潜在的污染源,而且允许其在各种操作条件下进行,包括惰性、还原性、氧化性以及其他腐蚀性气氛中.

Tang 等[34]利用射频感应耦合等离子体处理木屑生物质,在低压 3000~8000Pa 下,热解得到的可燃气体包含 H_2、CO、 CH_4、 CO_2、轻碳氢化合物的混合物以及固体碳.研究也证明了通过调整输入功率,操作压力和电极结构,射频等离子体反应器的能量效率可以大幅度提高.

2.3　微波等离子体

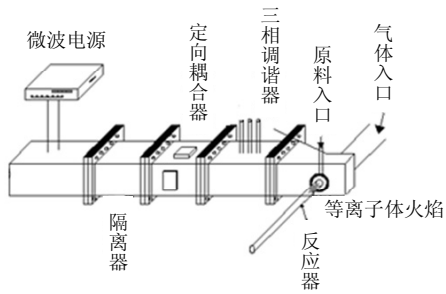

图 5　微波等离子体炬装置的示意

Fig.5　Schematic diagram of the microwave plasma torch

微波是在红外和无线电波之间区域的电磁波谱,其波长为 0.001~1m,相应频率为 0.3~300GHz.微波辅助热解具有低加热成本,可以快速直接加热各种微波吸收材料,极大的减少了热解时间,而且可以通过调控参数,控制产物的性质.大量的材料可以吸收微波,而且将其转化为热量,产生水、金属、金属氧化物以及含碳材料.图 5 为典型的微波等离子体炬装置的示意图[35].基本配置包括一个电源、一个微波发生器(磁控管)、矩形波导组件(包括一个隔离器、一个定向耦合器、一个三相调谐器、等离子体、一个短路活塞),气体供应和给料部分.微波发生器产生的微波通过波导传播.微波的电磁功率由初始的等离子体吸收,由顶部喷嘴的点火器点火,导致强烈的气体电离和加热,产生等离子体焰.微波等离子体无电极工作,这种配置防止了电极腐蚀、气体污染、额外的能量冷却消耗以及电极替换等问题.此外,由于蒸汽易于损坏电极,这限制了蒸汽在电弧等离子体的应用,在微波等离子体中,无电极也意味

着蒸汽不仅仅可以作为气化剂,也可以作为等离子体工作气体.

在 Lin 等[36]的研究中,通过微波诱导热解稻草产生合成气(主要为氢气、一氧化碳和二氧化碳),随着功率的增加以及上行式的给料方式有助于氢气的产生.

2.4 非热电弧等离子体

非平衡性质的非热等离子体,在相对低的温度下,能够诱导气体之间的物理和化学反应.在非热等离子体中电子的温度可以达到 10^4~10^5K (1~10eV),这决定了非热等离子体特殊的化学性质,而气体温度可以低至室温.

Du 等[5]研究了利用非热电弧等离子体处理玉米芯,实验所用的反应器示意图及工艺流程图如图 6 所示.在反应器内通入载入,在同轴的两个石墨电极上施加高压电,调整放电间距,电弧在两电极之间产生.

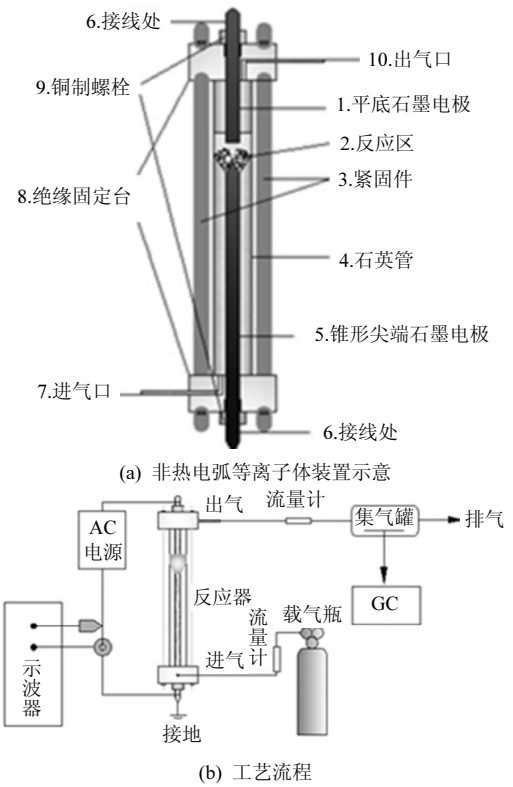

图 6 非热电弧等离子体装置及工艺流程

Fig.6 Schematic diagrams of (a) thedevice and (b) theprocess flows ofnon-thermal arc discharge reactor

Du 等[6]的实验研究了放电功率,载气类型及含水量对气化效果的影响,结果表明,改变放电功率,气相产物中 H_2、CO、CO_2 占总气相产物比率改变不大,从高到低均为:H_2>CO>CO_2.载气种类为空气时,气体产率、CO 选择性和 H_2/CO 最高,同时 H_2 和 CO 占总气相产物的比率也最高,但碳转化率最低;载气种类为氮气时,反应速率最快、碳转化率最高,CO 选择性与载气为空气时相近.含水率越低,越不利于气体产率的提高,反应速率越慢,碳转化率和 H_2/CO 也随含水率的下降而下降;含水率的提高有利于降低 CH_4、提高 CO 选择性.

3 等离子体热解气化的影响因素

热解气化产生的气体与固体产物取决于操作条件,如功率、载气的类型、停留时间等.

3.1 原料的组成

原料的组成极大的影响产物的分布.废物通常根据其出现的形式和其中包含的危险材料的含量分类.等离子体可以处理各种类型的废物,包括有害液体和气体,城市固体废物,医疗固体废物,城市污泥废物以及其他污泥废物,生活垃圾和农业以及森林生物质等等.

一些废物具有高浓度的有机材料,具有高热值,例如生物质,经等离子体处理后倾向于产生合成气.具有高浓度卤素的废物,包括大多数塑料材料,一方面,其需要更高的温度处理和淬火,另一方面,通过等离子体热解它们更可能产生焦油和其他碳氢化合物.等离子体压实和玻璃化无机固体废物,而且将其转化为不可浸出的炉渣.

不同类型的废物,从塑料和报废的轮胎到农业残留物和医疗废物,已经在实验室和试点工厂进行热等离子体热解测试研究.等离子体热解有机废物通常产生两种产物流:热值范围为 4~9MJ/Nm^3 的可燃气体和含碳残留物[37].有研究证明从等离子体热解废旧轮胎的产物中,可回收炭黑[38].也有等离子体热解处理聚合物,医疗废物以及低水平的辐射废物的研究.

Khacef 等[39]已经研究了在非平衡等离子体放电条件处理生物油转化.他们选择两种类型的

生物油:轻生物油和重生物油来处理,实验结果表明,在相同的条件下相比于纯重生物油(未用水稀释的重生物油),非热等离子体处理纯轻生物油产生的氢气和一氧化碳的浓度更高,以及更低浓度的二氧化碳和甲烷和 C_2 化合物.

3.2　载气

气体例如 Ar、He、H_2 和 N_2 通常作为等离子体工作气体.水蒸气与氮气或者氩气的混合物也可以作为等离子体工作气体.所有的载气应该比较便宜而且具有良好的热值.载气的类型和性质能够影响等离子体的加热和动量传递.

使用氧气作为等离子体气体减少了反应器的总气流和氮气的含量,在一些应用中具有优势.氮气和二氧化碳也可以作为等离子体气体,因为更高的电弧电压增加了射流功率.蒸汽等离子体也可以得到相似的结果;然而,氢气、氧气和羟基自由基的混合物会导致强烈的电极腐蚀.

在一些条件下,等离子体反应器电极应该具有很长的寿命,而所使用的气体不能接触或者腐蚀电极,例如在直流/交流等离子体系统,通常使用氩气和氮气.然而,产生的气体含有大量的氮气和氩气,降低了产生的合成气的热值.如果纯氧气或者水蒸气作为等离子体气体,合成气的热值会增加.在射频和微波等离子体系统没有电极腐蚀问题,氧化性气体如水蒸气和氧气可以作为等离子体工作气体.

考虑到研究者们已经证明了蒸汽存在时的等离子体气化,氢气和一氧化碳作为主要的产物,如果使用恰当的含碳材料[40-41].本质上,在水或者蒸汽等离子体时产生更多的一氧化碳,比在氮气和氩气等离子体中,在相同的时间,氢气浓度和总气体产率明显增加.这可以推断为除了气体含碳化合物和蒸汽的反应,在处理过程中碳和蒸汽之间的反应也其重要作用,根据反应:$C+H_2O\rightarrow CO+H_2$.

Oost 等[42]研究了使用蒸汽和少量氩气的混合气体作为载气,来热解废物.在气稳定的阴极电弧室产生等离子体,进入水稳定的二次室.炬阴极部分的气流保护阴极尖端,因此用于水炬消耗的碳阴极可以由固定的钨阴极替代.由于水涡旋电弧稳定的原理,等离子体气流的流速非常小,等离子体焓超过 200MJ/kg,平均等离子体温度超过 15000K.合成气具有高热值,产生的氢气和一氧化碳含量高,二氧化碳浓度低.

3.3　输入功率

输入功率对等离子体热解产物的影响相对比较好理解.当操作功率增加时,能量密度和等离子体的放电区域增加.更长的等离子体区域导致颗粒在高温区域更长的停留时间,反过来,增加了主要自由基形成和气体产率的可能性[43-44].

Oost 等[42]开发了一种初步估算等离子体热解系统能量的方法.研究结果表明,随着输入功率的增加,比能量消耗急剧增加,在一个特定的温度点以上,当输入功率增加时,在放电区域得到的最大的温度仅仅略微增加,因为辐射增加了放电功率的损失.

Tu 等[45]使用一个射频等离子体热解反应器来热解稻草生物质.结果表明当负载功率从 137W 增加到 591W,等离子体的稳定温度从 607K 增加到 954K.相应的在 607K 和 954K 时,达到稳定温度所需的加热时间分别为 5min 和 2min.因此,更高的负载功率产生更高的稳定温度,以及更短的加热时间.

3.4　电极结构

Liu 等[46]在室温下,进行了利用双炬等离子体电弧处理有害废物的研究,并且与其他的多炬等离子体电弧和单炬等离子体电弧实验进行了比较.结果表明单炬等离子体电弧的电弧电压几乎恒定为 30V.然而,多炬和双炬等离子体电弧的电压比单炬电弧的高 1.3~1.5 倍,随着电弧电流而减少.

当直流电弧电流 I=100A 和氩气流量 Q=15slpm,测量值表明靠近阴极的单炬的温度大约为 12000K.而双炬电弧等离子体靠近阴极,阳极和中心点的区域的温度分别为 10000K、11000K 和 9000K.在多炬等离子体的情况下,温度大约为 10000K 或者在中心点更低.多炬等离子体电弧的温度分布区域是双炬或单炬等离子体电弧的两倍或更多.

多炬和传统双炬等离子体电弧模型对比可

以发现,电弧的形貌变化从一个 V(双炬)变为一个 Y(多炬)模型.这意味着从 V 模型变为 Y 模型高温区域增加.阳极的电极射流比阴极的更高.因此,阳极的电弧模型总是更强.观察到阳极点的尺寸比阴极点的尺寸更大.

3.5 温度

气体温度是重等离子体颗粒能量的一个指标,它们参与等离子体产生自由基的激发反应.等离子体的电离程度是原子失去或者得到电子的比例,这主要由温度控制[47].放电产生的热等离子体的温度可以达到 20000 或者更高.热等离子体具有高能量密度和重粒子(原子,分子和离子)温度相等的特点.热等离子体用于分解有害废物.

与热等离子体相比,非平衡等离子体具有更低的解离程度,具有更低的能量密度,电子温度和重粒子温度相差很大.等离子体用于表面局部改性和表面活化,因为离子,原子和分子仍然比较冷,接触的时候对表面没有热损坏.等离子体的高温以及高加热速率导致有机废物的分解.

3.6 停留时间

停留时间是影响废物分解和氢气产生的关键因素.其他因素,例如电极间距,载气流量,颗粒尺寸,给料速率,水分含量也影响废物重整活性.通常将原材料破碎成小粉末,为了增加表面积和转化为气体产物的总转化率.由于等离子体高焓的特征,所以固体转化和最终产物形成发生在非常短的时间内.在等离子体反应器中,颗粒速度取决于等离子体射流的速度以及粉末距离等离子体射流的距离.颗粒的速度和温度受到它们的尺寸,比热容和密度的影响.小尺寸以及高加热速率更有助于转化为气体产物.

4 等离子体热解气化的应用

与常规的热解/气化系统相比,等离子体热解气化系统具有独特的特征,例如极高的反应温度,以及超快的反应速度.因此,等离子体热解气化被认为是一种新型的热解气化技术,而且在固体废物处理方面极具潜力.

4.1 农林生物质垃圾

生物质资源产量大,种类繁多,如各种农作物秸秆,森林植物等[48].目前,对等离子体气化生物质的研究比较广泛,涉及的生物质的种类也比较多.

国内的赵增立等[49]研究了利用氮气等离子体热解杉木粉,结果发现在改变输入功率的条件下,热解产物主要是气体产物(主要是氢气和一氧化碳,占气体总体积 90%以上),以及固体残焦,没有液相产物焦油形成.当在等离子体热解的同时引入水蒸气,由于发生下面的反应:

$$C+H_2O\rightarrow CO+H_2$$

$$CO+H_2O\rightarrow CO_2+H_2$$

因此,氢气和二氧化碳产量增加,而一氧化碳产量减少.研究结果表明,引入水蒸气,H_2 和 CO 的含量之和保持在 95%左右.

Arabi 等[50]研究了非热等离子体蒸汽重整木材.研究了不同放电间距条件下,对气相产物产量的影响.实验结果表明主要的气体产物是 H_2、CO_2、CO 和 CH_4.在电极间距为 1cm 和 2.5cm 时,产生的气相产物的浓度处于同一数量级.然而,当等离子体柱的长度增加时,气体产物的流量增加(从 5.6L/h 到 13.6L/h).

吴昂山等[51]研究了等离子体热解纤维素.结果表明产物主要为可燃气体及少量的固体碳,没有焦油产生.气体产物主要为合成气(氢气和一氧化碳).

4.2 生物油液体混合物

Khacef 等[39]研究了非热等离子体处理生物油.实验所用的生物油来源于木材生物质快速热解所得.根据生物油的粘性不同将原材料分为重生物油和轻生物油.处理时分别用水稀释和不稀释.实验结果表明生物油主要分解为氢气、一氧化碳和二氧化碳.用水稀释有助于提高氢气的产量.轻生物油的 H_2/CO 比例明显高于重生物油.

Graciela 等[52]研究了利用非热等离子体重整重油.实验结果表明产物主要为氢气和碳氢化合物,如甲烷,乙烯,乙炔等,其中乙烯为主要碳氢化合物产物,以及少量固体残碳.改变放电间距和放电功率,发现能量效率随着功率的增加而减少,随着电极间距的增大而增大.在最大间距和最小的放电功率时得到最大的能量效率 2.3μmol/J.

4.3　城市垃圾

城市垃圾是城市固体废物的混合物,包括工业废物,建筑废物和生活垃圾.家庭垃圾是在生活中产生的固体废物,其范围广泛,包括有机物和无机物,例如,厨房垃圾、废纸、废玻璃、废旧塑料等.

Vaidyanathan 等[29]利用等离子体炬从地毯废弃物和模拟美国空军基本远征机场资源基地部署产生的固体废物制备燃料气.实验结果表明两种废物产生的气体大致相同,主要由氢气和一氧化碳组成,含有少量的甲烷,苯和甲苯.在地毯废物试验中,气相产物占 90%以上.产品主要是 CO 和 H_2.而气相中高浓度的 O_2 和 N_2,是由于空气在采样点之前已进入系统中了.半挥发性化合物的分析表明,苯是主要的半挥发性化合物.美国空军基地废物的测试结果,其产品的分布与地毯废物测试结果非常相似,由于泄露进入排气管路的空气少,CO 和 H_2 的浓度略高.

Diaz 等[53]进行了利用等离子体蒸汽重整系统处理废物的研究.该研究利用两种不同的等离子体机制,即辉光放电和电弧炬来处理校园内产生的一定比例的总液体废物流以及当地的有机固体废物破碎物.因此,该废物转化为能源的工艺共包括两个阶段,其中一个阶段是液体在辉光放电室中产生蒸汽和氢气混合物,第二阶段是第一阶段产生的混合气体与固体废物在反应器中混合,在蒸汽条件下,通过等离子体炬处理,产生高品位的合成气.实验得到的气体产物的组成表明,二氧化碳的含量随着温度升高而减少,而氢气和一氧化碳是主要的气相产物.

Byun 等[54]研究了利用非转移弧等离子体炬处理造纸厂废物,得到的合成气再经过净化系统得到高纯度的氢气.在湿式洗涤器出口采样,结果表明经等离子体处理后得到的合成气主要为氢气和一氧化碳,其平均浓度分别为 34.90% 和 39.56%,二氧化碳含量较少,其平均浓度为 12.6%.整体碳转化率高达 97%,表明固体废物已被完全气化.而污染气体如氯化氢、氮氧化物和二氧化硫的浓度均低于排放限值.

4.4　医疗垃圾

医疗垃圾是包含人类和动物组织、血液、排泄物、药品、棉签、注射器,以及无毒物品如纸,纸板和塑料的废物的统称.危险医疗废物以生物和传染性组件、化学、生化、有毒,医药制剂,手术刀和其他用具的形式存在.

Huang 等[55]利用水蒸气等离子体热解医疗废物.处理温度为 1000K~4100K.作者研究了典型的医疗废物在高温热解条件下的平衡组成,进行了吉布斯自由能的计算,利用最小的总系统吉布斯自由能来确定平衡组成.计算结果表明,系统内 C−H−O 的平衡组成在 C/O=1,温度范围为 1400K~2000K 时,一氧化碳和氢气是主要的气体成分,其他的组分(CO_2, C_2H_4, C_2H_2, CH_4 等)体积比少于 1%,而且原材料的转化程度将近 100%.与空气等离子体相比,如果原材料中不含有氮元素,那么蒸汽等离子体处理不会产生氮氧化物.

Chernets 等[56]研究了利用蒸汽电弧等离子体处理医疗废物和含碳材料.结果表明该过程可以确保杀死细菌,而不产生呋喃和二噁英物质.同时原材料几乎完全转化.

4.5　聚合废弃物

聚合物指的是高分子化合物.废轮胎是比较常见而处理比较困难的聚合废物.

Huang 等[57]研究了利用一个电容耦合射频等离子体反应器热解处理废轮胎粉末.利用氮气作为载气.反应时间为 10min.实验结果表明主要的气体产物是 H_2, CO, CH_4 和 CO_2 等等.结果表明射频功率是主要的影响因素,当射频功率从 1600W 增加至 2000W,固体转化率从 40%增加至 76.8%,而且氢气产率从 36.58ml/min 增加至 84.53ml/min.同时,当压强从 3000Pa 增加至 8000Pa,固体转化率从 54.8%增加到 78.4%,氢气产率从 33.19ml/ min 增加到 99.14ml/min.实验中得到的热解炭(轮胎的尺寸为μm, 1800W, 8000Pa)的元素分析表明,含有 85%的碳.热解炭的 XPS 测量光谱表明热解炭的主要成分除了碳和氧以外,主要为硫和钙.

Mohsenian 等[58]研究了利用双直流热等离子体炬处理聚合废物.两个炬的夹角为 120°,电极尖端的水平间距为 7mm.氩气作为载气.反应时

间为 3min.处理的原材料包括 PP, PE, PVC 和 ABS.实验结果表明,处理 ABS 样品得到的氢气浓度和产率比其他样品的更高.而炭黑是热等离子体热解聚合物最主要的固体产物.处理 ABS, PP, PE 和 PVC 的炭黑的产率分别为 10.44, 11.24, 10.85 和 12.11g/min.PP 和 PE 样品处理得到的炭黑浓度比气相产物的浓度更高.

4.6 污泥

Janetta[59]研究了蒸汽等离子体炬气化城市污泥.污泥来自于索菲亚污水处理厂,污泥的组分结果表明污泥含有将近 60%的有机物和大约 40%的无机物.实验结果表明一氧化碳和氢气是主要的气体产物,而产生的二氧化碳的体积少于 4%.气体产物中没有甲烷,但有硫化氢产生.

4.7 废油

Rafiq 等[60]研究了利用滑动弧等离子体反应器自热重整含丙烷的废食用油.实验结果表明随着蒸汽流量的增加,H_2, CO_2 和 C_{2+}浓度增加,而 CO 和 CH_4 浓度减少.而且氧气转化率,一氧化碳和氢气产率以及热效率都降低.在固定的丙烷和空气流速下,蒸汽时间分别为 2h 和 10h 的冷、热 WCO 流速的影响表明,在相应的 C/O 物质的量比下,随着 WCO 流速的增加,氢气,一氧化碳和二氧化碳的浓度上升,而 C_{2+}的浓度则有轻微的下降,但是甲烷浓度几乎保持不变.

5 结论

5.1 相对于常规的热解气化生物质及有机固体废物处理技术,等离子体热解因具有更高的反应温度,更多的活性粒子参与热化学反应的特点,可以得到更高的转化率,得到分子量更小的气体产物,如氢气和一氧化碳等,原料分解更彻底,而且得到的终产物的品位更高,更具有经济价值.

5.2 等离子体电弧产生的主要方式是交流或直流放电、射频感应放电和微波放电.其中交流或直流放电起弧容易,电弧稳定,常用于实验室或者大规模的商业处理模式,但是存在电极腐蚀,等离子体炬寿命短的缺点.

5.3 等离子体处理废物的效果受反应操作压力、原材料的特性、载气的类型及流量等多种因素的影响.在等离子体气化过程中,加入水蒸气,可以提高反应的气体产量,特别是气体产物中氢气和一氧化碳的含量.

5.4 等离子体处理技术可以处理各种类型的废物,如有机物含量较高的生物质垃圾和城市垃圾,重金属含量较高的污泥以及危险废物医疗垃圾等等.等离子体处理技术在高温下将原料中的有机组分分解为小分子气体产物,而无机组分则固化为稳定的玻璃渣.可以有效降低废物原料的环境毒性.

参考文献:

[1] Nguyen SCVT. Hydrogen production in a radio–frequency plasma source operating on water vapor [D]. University of Michigan, 2009.

[2] Du C M, Mo J M, Li H X. Renewable hydrogen production by alcohols reforming using plasma and plasma–Catalytic technologies: challenges and opportunities [J]. Chem. Rev., 2014, 115(3):1503–1542.

[3] Nzihou A. Waste and Biomass Valorization [M]. Waste & Biomass Valorization, 2010.

[4] 罗 婕,刘志国.生物质利用技术研究进展 [J]. 株洲师范高等专科学校学报, 2006,11(2):48–51.

[5] Du C M, Wu J, Ma D Y, et al. Gasification of corn cob using non–thermal arc plasma [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015,40(37):12634–12649.

[6] Tendler M, Rutberg P, Oost G V. Plasma based waste treatment and energy production [J]. Plasma Physics & Controlled Fusion, 2005,47(5A):A219–A230.

[7] 邓文义,于伟超,苏亚欣,等.生物质热解和气化制取富氢气体的研究现状 [J]. 化工进展, 2013,32(7):1534–1541.

[8] 杨海平.油棕废弃物热解的实验及机理研究 [D]. 武汉:华中科技大学, 2005.

[9] 吴玉萍,赵之骏,张建良,等.介质阻挡放电降解苯乙烯的研究 [J]. 中国环境科学, 2003,23(6):94–97.

[10] 刘亚纳,严建华,李晓东,等.气液两相滑动弧等离子体处理甲基紫 [J]. 中国环境科学, 2007,27(6):786–791.

[11] 李胜利,李 劲,王泽文,等.用高压脉冲放电等离子体处理印染废水的研究 [J]. 中国环境科学, 1996,16(1):73–76.

[12] 唐 兰,黄海涛,赵增立,等.废聚丙烯塑料等离子体热解研究——水蒸气的加入对改善气体品质的影响 [J]. 燃料化学学报, 2003,31(5):476–479.

[13] 唐 兰,黄海涛.生物质在高频耦合等离子体中的热解气化研究 [J]. 可再生能源, 2005,3:24–27.

[14] Fabry F D, Rehmet C, Rohani V, et al. Waste gasification by

thermal plasma: areview [J]. Waste &Biomass Valorization, 2013, 4(3):421–439.

[15] Zhang Q, Dor L, Biswas A K, et al. Modeling of steam plasma gasification for municipal solid waste [J]. Fuel Processing Technology, 2013,106(2):546–554.

[16] Demirbas A. Hydrogen production from biomass by the gasification process [J]. Energy Sources, 2002,24(1):59–68.

[17] Shie J L, Tsou F J, Lin K L, et al. Bioenergy and products from thermal pyrolysis of rice straw using plasma torch [J]. Bioresource Techonology, 2010,101(101):761–768.

[18] Kim S C, Lim M S, Chun Y N. Hydrogen–rich gas production from a biomass pyrolysis by using a plasmatron [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013,38(34):14458–14466.

[19] Attri P, Arora B, Choi E H. Utility of plasma: a new road from physics to chemistry [J]. Rsc Advances, 2013,3(31):12540–12567.

[20] Locke B R, Sato M, Sunka P, et al. Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006,45(3): 882–905.

[21] Bonizzoni G, Vassallo E. Plasma physics and technology: industrial applications [J]. Vacuum, 2002,64(3):327–336.

[22] Tang L, Huang H, Hao H, et al. Development of plasma pyrolysis/ gasification systems for energy efficient and environmentally sound waste disposal [J]. Journal of Electrostatics, 2013,71(5):839–847.

[23] Gomez E, Rani D A, Cheeseman C R, et al. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: a critical review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,161(s2/3):614–626.

[24] Ruj B, Ghosh S. Technological aspects for thermal plasma treatment of municipal solid waste–A review [J]. Fuel Processing Technology, 2014,126(5):298–308.

[25] Fauchais P, Vardelle A. Pending problems in thermal plasmas and actual development [J]. Plasma Physics and Controlled Fusion, 2000,42(12):365–383.

[26] Auciello O, Flamm D L. Plasma diagnostics: discharge parameters and chemistry [J]. Plasma Diagnostics Discharge Parameters and Chemistry, 1989,1:447–456.

[27] Boulos M I. New frontiers in thermal plasma processing [J]. Pure and Applied Chemistry, 1996,68(5):1007–1010.

[28] Shie J L, Chang CY, Tu WK, et al. Major Products Obtained from Plasma Torch Pyrolysis of Sunflower−Oil Cake [J]. Energy & Fuels, 2007,22(1):75–82.

[29] Vaidyanathan A, Mulholland J, Ryu J, et al. Characterization of fuel gas products from the treatment of solid waste streams with a plasma arc torch [J]. Journal of Environmental Management, 2007,82(1):77–82.

[30] Rutberg P G. Plasma pyrolysis of toxic waste [J]. Plasma Physics and Controlled Fusion, 2003,45(6):957–969.

[31] Rutberg P G, Kuznetsov V A, Serba E O, et al. Novel three–phase steam–air plasma torch for gasification of high–caloric waste [J]. Applied Energy, 2013,108(8):505–514.

[32] Snapkauskienė V, Valatkevičius P. Water vapor plasma technology for biomass conversion to synthetic gas [J]. Catalysis Today, 2011,167(1):135–140.

[33] Murphy A B. Plasma destruction of gaseous and liquid wastes [J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 2006,891(1):106–123.

[34] Tang L, Huang H. Biomass gasification usingcapacitively coupled RF plasma technology [J]. Fuel, 2005,84(16):2055–2063.

[35] Sang J Y, Lee J G. Syngas production from coal through microwave plasma: influence of oxygen, steam, and coal particle size [J]. Energy & Fuels, 2011,26(1):524–529.

[36] Lin Y C, Wu T Y, Liu W Y, et al. Production of hydrogen from rice straw usingmicrowave–induced pyrolysis [J]. Fuel, 2014, 119(3):21–26.

[37] Huang H, Tang L. Treatment of organic waste using thermal plasma pyrolysistechnology [J]. Energy Conversion and Management, 2007,48(4):1331–1337.

[38] Tang L, Huang H. Thermal plasma pyrolysis of used tires for carbon black recovery [J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(14):3817–3819.

[39] Khacef A, Luche J, Aubry O, et al. Bio–oil treatment by non thermal plasma [C]//Meeting on Combustion of the Italian Section of the Combustion Institute. 2008.

[40] Nishikawa H, Ibe M, Tanaka M, et al. A treatment of carbonaceous wastes using thermal plasma with steam [J]. Vacuum, 2004,73(s3/4):589–593.

[41] Ivan B G, Boris I M. Some general conclusions from the results of studies on solid fuel steam plasma gasification [J]. Fuel, 1992, 71(8):895–901.

[42] Oost G V, Hrabovsky M, Kopecky V, et al. Pyrolysis of waste using a hybrid argon–water stabilized torch [J]. Vacuum, 2006, 80(s11/12):1132–1137.

[43] Guddeti R R, Knight R, Grossmann E D. Depolymerization of polypropylene in an induction–coupled plasma (ICP) reactor [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000,39(5):1171–1176.

[44] Tang L, Huang H, Zhao Z L, et al. Pyrolysis of polypropylene in a nitrogen plasma reactor [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003,42(6):1145–1150.

[45] Tu W K, Shie J L, Chang C Y, et al. Pyrolysis of rice straw using radio–frequency plasma [J]. Energy & Fuels, 2007,22(1):24–30.

[46] Liu B, Kikuchi M, Li H, et al. Dual torch plasma arc furnace for medical waste treatment [J]. Journal of Dental Research, 2007, 86(6):709–712.

[47] Jimenez M, Rincon R, Marinas A, et al. Hydrogen production from ethanol decomposition by amicrowave plasma: influence of the plasma gas flow [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013,38(21):8708–8719.

[48] McKendry P. Energy production from biomass (part1): overview of biomass [J]. BioresourceTechnology, 2002,83(1):37–46.

[49] 赵增立,李海滨,吴创之,等.生物质等离子体气化研究 [J]. 太阳能学报, 2005,26(4):468–472.

[50] Arabi K, Aubry O, Khacef A, et al. From wood to syngas by non thermal arc [J]. Power, 1970.

[51] 吴昂山,聂 勇,孙艳朋,等.纤维素在等离子体射流水平床内热解气化特性 [J]. 化学工程, 2010,12:80–84.

[52] Prieto G, Okumoto M, Shimano K, et al. Reforming of heavy oil using nonthermal plasma [J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2001,37(5):1464–1467.

[53] Diaz G, Quiros E L, Smith R A, et al. Syngas generation from organic waste with plasma steam reforming [C]. Journal of Physics: Conference Series, 2014,511(1):222–226.

[54] Byun Y, Cho M, Chun J W, et al. Hydrogen recovery from the thermal plasma gasification of solid waste [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011,190(1–3):317–323.

[55] Huang J J, Guo W K, Xu P. Thermodynamic study of water–steam plasma pyrolysis of medical waste for recovery of CO and H_2 [J]. Plasma Science& Technology, 2006,7(6):3148–3150.

[56] Chernets O V, Korzhyk V M, Marynsky G S, et al. Electric arc steam plasma conversion of medicine waste and carbon containing materials [C]. International Conference on Gas Discharges, 2008:465–468.

[57] Huang H, Tang L. Pyrolysis treatment of waste tire powder in a capacitively coupled RF plasma reactor [J]. Energy Conversion and Management, 2009,50(3):611–617.

[58] Mohsenian S, Esmaili M S, Shokri B, et al. Physical characteristics of twin DC thermal plasma torch applied to polymer waste treatment [J]. Journal of Electrostatics, 2015,76: 231–237.

[59] Janetta B. Plasma chemical gasification of sewage sludge [J]. Waste Management &Research, 2003,21(21):38–41.

[60] Rafiq M H, Hustad J E.Biosyngas production by autothermal reforming of wastecookingoil with propane using a plasma–assisted gliding arc reactor [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011,36(14):8221–8233.

作者简介：杜长明(1978–),男,辽宁兴城人,副教授,主要从事废弃物处理及资源化技术、环境与能源交叉技术、等离子体科学与技术的研究.发表论文 80 余篇.

秸秆变成宝 谁还舍得烧

在山东省乐陵市安起家庭农场的 600 多亩玉米地里,一台大型玉米茎穗兼收机来回穿梭.

从摘穗、剥皮到秸秆苞叶粉碎、收集,一亩地仅用 10min 就能完成作业,不仅效率高,收获还格外精细:玉米穗单独收获,30cm 以下的秸秆打碎还田,30cm 以上的秸秆晾晒之后打包成捆.

看着一捆捆打包好的秸秆,农场经理王安起有着自己的盘算:现在要是卖,一吨是 200 元,等到明年清明节前后再卖,那时候能到 350 元左右.

近年来,山东省坚持“疏堵结合,以疏为主”的工作思路,全力构建属地管理、层层负责的禁烧体系,不断拓宽秸秆综合利用渠道,以禁促用,让秸秆变废为宝,成为农民不敢烧也舍不得烧的“宝贝”.

今年,中央财政对山东德州、滨州、临沂等试点市县分别给予 1000 万元~2000 万元资金支持,促进秸秆还田、饲料化、肥料化、能源化等综合利用.目前,全省实现玉米秸秆综合利用面积 4200 万亩,利用率达到 90%.

摘自《中国环境报》

2016-11-04