[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
F01K 27/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94194126.4

[45]授权公告日 2000 年 8 月 23 日

[11]授权公告号 CN 1055741C

[22]申请日 1994.11.14 [24]颁证日 2000.5.25
[21]申请号 94194126.4
[30]优先权
[32]1993.11.15 [33]US [31]08/152,796
[86]国际申请 PCT/US94/13009 1994.11.14
[87]国际公布 WO95/14850 英 1995.6.1
[85]进入国家阶段日期 1996.5.13
[73]专利权人 环境能量技术股份有限公司
地址 美国佐治亚州
[72]发明人 N·L·迪肯森
[56]参考文献
US4414813 1983.11.15 F01K23/02
审查员 23 57

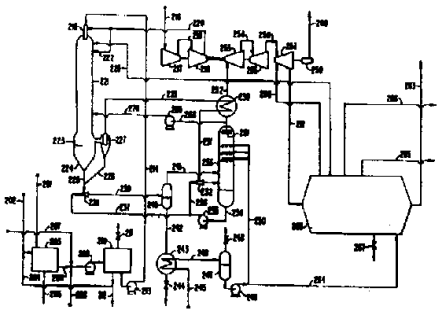
[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 林蕴和

权利要求书 3 页 说明书 48 页 附图页数 6 页

[54]发明名称 含氯和含水燃料的有效利用方法

[57]摘要

本发明公开一种从低级燃料如工业废物、城市废物、农业废物、低级含碳燃料 如褐煤及类似固体燃料中回收能量的方法和系统。将燃料粉碎成细颗粒并在水 浆化。将浆料的含碱量调节到至少等于浆料中含卤量的化学当量，然后加压，加热至燃料中所含的氧分解成二氧化碳，产生碳浆和溶解的杂质。从碳浆中分 离出碳粒，用净水重新浆化成有使能量密度最大化的粘度的浆料。然后在低于 其燃点的温度下使碳粒与空气反应，将其燃烧值转化成热能。



ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种利用有燃烧值的较低级含碳燃料的能量的可连续操作的方法，其特征在于它包括如下步骤：

提供浆状燃料；

对燃料浆进行加压，以使它基本上保持在液态；

将加压的燃料浆加热到 260－315℃的温度，使含碳燃料分子中化学结合的大部分氧裂解成二氧化碳，形成一种包括从燃料产生的碳粒的碳浆和一种放出的气体；

使碳浆中的碳粒与含氧的气体 480-870℃、870-1426℃或 1200－1600℃的温度范围内反应，以便将碳浆中的碳粒的燃烧值转化成热能；并

在燃烧室、燃气轮机中利用该热能，作为可用热能或用于发电。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于燃料浆和碳浆中分别含有水，并包括与加压的浆状物的含水量相比碳浆中含水量降低的步骤。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于浆状物中含有卤素，并包括将浆状物中的含碱量调节到至少等于卤素含量的化学当量的步骤，以便在加热步骤中形成可溶性卤素盐。

4. 如权利要求 1－3 中任一项所述的方法，其特征在于包括从含卤素的盐的剩余碳浆中分离碳粒的步骤。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于包括将基本上不含卤素的水加入从剩余的碳浆中分离出的碳粒，以形成碳浆，加入碳粒中的水量应小于在分离步骤中从碳粒除去的水量。

6. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于它还包括如下步骤：

调节浆状物的含碱量，使它至少等于浆状物中卤素含量的化学当量；

从碳浆和溶解在其中的卤素盐中分离出碳粒。

7. 如权利要求 1 项所述的方法，其特征在于提供浆状燃料的步骤包括如下各步：提供固体废物；碾碎废物；将废物与水混合，形成废物浆；将废物浆捣烂；对废物浆进行密度分离，以从废物浆中除去可能存在于废物浆中的碎片、金属和玻璃；然后从废物浆中除去部分水，形成含碳的燃料浆。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于提供浆状燃料的步骤包括如下各步：

供应固体化石燃料；碾碎固体化石燃料；对固体化石燃料进行富集，以从中除去部分不可燃物；并用固体化石燃料形成浆状物。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于提供浆状燃料的步骤包括如下各步：

供应含阳离子的低级含碳燃料；用水夹带燃料形成浆状物；并在浆状物中加入促进阳离子溶解的试剂。

10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于反应一步包括在加压反应器中使碳粒反应，生成热的气体产物和从热气体产物中除去包括细微颗粒的固体的步骤，以及所述的利用步骤，包括在燃气轮机中用热的气体产物产生机械能。

11. 如权利要求 1 项所述的方法，其特征在于反应一步包括如下步骤：使浆状物与部分含氧气体充分混合，并使碳粒与含氧的气体反应，生成含有所夹带的固体颗粒的热的燃料气体；从热的燃料气体中分离出夹带的固体颗粒，形成纯气体；使干净气体与其余的含氧气体反应，形成热的气体产物，并用热的气体产物驱动汽轮机。

12. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于使浆状物反应形成热的燃料气体的步骤在有固体颗粒的循环流化床的流化床反应器中进行。

13. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于使碳粒反应的一步包括如下步骤：调节与浆状物混合的含氧气体中的含氧量，使随后形成热的燃料气体的反应步骤在 1200～1600℃进行，以便夹带的颗粒熔融，然后将熔融颗粒的温度降至颗粒的固化温度以下，以便热燃料气体中的颗粒转化成玻璃化的颗粒。

14. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于使碳粒反应的一步包括如下步骤：在主反应阶段使碳浆与选择的数量的含氧气体反应，使热气体产物的温度为 1200-1600℃，结果热气体产物中的固体被转化成熔融颗粒，然后通过加入其余量的含氧气体，使热气体产物的温度降低到小球状颗粒的固化温度以下，而使小球状颗粒固化成玻璃化颗粒。

15. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于包括碾碎至少部分碳粒的步骤。

16. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于加热一步包括逐渐降低热的碳浆的压力，由此在多个逐渐递减的压力下产生蒸汽，使最低压力下产生的蒸汽流入并与燃料浆混合，然后逐渐使燃料浆增加压力，使在每个逐渐增高的压力下产生的蒸汽可以流入并与燃料浆混合，再进一步增加燃料浆的压力并从外部来源向燃料浆提供足够的热量，使它达到所需的反应温度。

17. 如权利要求 16 所述的方法，其特征在于包括提供粘度至少为 1000 厘泊的浆状物的步骤。

18. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于加热一步包括热的碳浆的压力逐渐降低，当使碳浆降压时从碳浆逐渐回收蒸汽，由此在多个逐渐降低的压力下回收蒸汽，然后逐渐将燃料浆与压力逐渐增高的回收蒸汽混合，逐渐增高燃料浆的压力。

说　明　书

含氯和含水燃料的有效利用方法

发明的背景

本发明涉及在不污染环境的条件下从低质有机材料中回收能量的方法。

众所周知，燃料（除核能以外）是含碳的，即燃料包括碳的骨架。流体燃料即油和燃气基本上是烃的混合物，而固体燃料的分子结构中含有相当量的氧。

煤是按照地质年代“分级”的。高级（最老）的煤有高的含碳量和低的含氧量、极低的亲水性，且是矿物状的。无烟煤和烟煤被认为是高级的。当煤的等级（年代）降低时，其含碳量降低，含氧量和亲水性增加，且更具纤维状。次烟煤和褐煤是低级煤。虽然泥炭不称为煤，但它是更低级、更年轻的化石燃料。

次烟煤和褐煤是重要的工业燃料，它们的开采成本通常较低。（粉末状的江河流域次烟煤还有另一个突出的特点—它的含硫量低，因此许多难以满足二氧化硫排放规定的企业非常需要这种煤。）然而，它们的高含水量和较低的热值造成其运输费用高，而燃烧效率低。

通常报道的热值会使人误认为水仅是一种稀释剂。除稀释作用以外，水的蒸发还浪费了另外的能量，这样使这种杂质有更大的缺点，特别对高价运输的固体燃料而言。

更低级的是许多具有干热值的有机废物和副产物（生物材料），虽然它们通常不算作能源，但它们可对家庭供应作出有益的贡献。这类有机废物和副产物包括城市固体废物、工业废物、建筑和拆毁废

物、造纸厂淤泥和污泥。其中包括许多农业、林业和采用农林原料的工业的木质和纤维副产物。与等级最低的化石燃料相比，这类废物和副产物的含碳量更低，含氧量更高。其中大多数也是纤维状的，且一般含有大量的水分。

发明家和企业家提出了许多碳化方法，企图克服低级煤的水/热值缺点，这些方法通过加热赶出水分和氧。换句话说，使含碳材料的碳富集。虽然提高了热值，但这种产物会有粉尘飞扬和自发燃烧的麻烦。被复杂有机化合物严重污染的副产物水产生了难于解决的处理问题(参见本发明人的美国专利5,000,099)。另外，这些碳化工艺通过一系列固体输送、加热、冷却、碾碎、筛分等步骤处理和加工原料和固体燃料产物，代价较高，且有污染和损失的可能。

与在国内管道输送流体燃料的容易、经济和干净相比，固体需用开放式的机械挖土机、输送机、推垛机、粉碎机、加料斗、火车车箱、堆土机、回收设备、研磨机等输送。所有这些设备都需要劳动力，且会产生噪声、粉尘、损失和污染废物的排出。现有的利用固体燃料的机械设备(culture)需要尺寸范围受到限制的块状燃料。在碾碎过大的材料使其尺寸一致的过程中必须剔除相当多过小的材料。这些"细"燃料几乎没有市场，它们造成材料的损耗和环境的污染。

能源部(DOE)和私人企业家曾试图解决固体燃料相对于流体燃料即油和燃气所具有的常被忽略的形式的困难。这些极普遍的尝试中的一种包括将煤转化成液体浆状燃料的方案，所述的液体浆状燃料称为煤－水燃料(CWF)，它已成功地在锅炉和为燃油设计的炉中进行燃烧。特别制备的煤－水燃料也已在实验用柴油机和燃气轮机燃烧器中燃烧。但不幸的是，大多数煤需要广泛的富集和昂贵的添加剂，这样使煤－水燃料的成本大约是所用煤的二倍。在提出本申请时，世界上油价很低，结果这种技术上可行的替代变得没有经济意义。

高级煤(无烟煤和烟煤)可被碾碎并浆化成50%或更高浓度的可泵送的固体浓缩物。当等级降低时(次烟煤至褐煤),浆化能力变差。低级和废物燃料的浆化性差与其纤维性和亲水性有关。然而,在我的美国专利4,380,960中曾指出,通过将亲水性燃料浆加热到一个发生分子重排并裂解出二氧化碳和水的温度,使所述的燃料浆浓集,可得到低亲水性和纤维性的燃料(炭),这样大大地提高了其可泵送的最大浓度。我曾称这种方法为"浆料碳化"。

北达科他大学的能量和环境研究中心(EERC)曾广泛研究北达科他和其它地方的褐煤的碳化(他们称这种方法为水热处理或水热干燥)。在一个连续的中间试验装置中与DOE签订合同的EERC碳化了低灰次烟煤浆。在浓集后,theAllison Division of General Motors第一次成功地用这种固体燃料为工业规模的燃气轮机供应燃料。

EERC也曾研究了木质副产物如锯木屑的浆料碳化,使可泵送浆料的浓度(及能量密度)提高了约300%。

在能源市场上使煤这种形式的缺点复杂化的是它的杂质。可变的含灰量增加了运输费、排放(emmision)控制费、维持费和处理费。水份增加了运输费用并降低了锅炉效率。含硫量和含氮量被认为是酸雨的原因,为符合洁净空气的标准需要昂贵的控制设备。某些煤中的氯造成昂贵的锅炉管道腐蚀,和/或需要高价的合金。另外,氯与一系列还未被控制的,被认为存在于燃煤排放物中痕量毒物有关(最有害的是二噁英类(dioxins))。国家研究委员会的国家地球化学委员会在1980年将元素:砷、硼、镉、铅、汞、钼和硒确定为与煤有关的"对环境影响最大的因素",并将元素:钒、铬、镍、铜、锌和氟确定为"对环境影响中等的因素"。

伊利诺斯煤田是一个较大的已探明的烟煤资源。虽然含硫量和含氯量随矿层而变化,但两者都较高。随着环境压力的增加,在该地

区广大的采矿业遭受到经营和就业的损失。伊利诺斯清洁煤研究所(ICCI)(以前为煤中硫研究中心(CRSC))管理的大型研究预算没有得出处理这些杂质的经济的办法。本人的美国专利4,714,032和5,050,375专门考虑硫和氮的氧化物而在环境上合理地利用伊利诺斯的6号煤。本申请的发明涉及到除去其它杂质,特别是氯。

杂质同样也妨碍了将城市固体废物转化为能量。含水量高且变化极大。含灰量也高。美国每年所用的1000吨汞中约一半用在一次性的电池中,其中大多数进入城市固体废物。抛弃的电池也是镉和铅的可观来源。有毒的铅、镉和汞出现在烟道气中,需通过洗涤器和过滤器控制。来自氯化塑料如PVC(40%氯)的氯平均约为0.5%,但可高达1.8%。氯可在燃烧室中形成腐蚀条件,因此需要碱洗涤器,并导致形成二噁英类、呋喃类物质和其它可能的空气污染物。环境保护论者对烟道气中的汞蒸汽特别敏感;现在对它是否能充分说明其甲基化形式的原因存在着争论。

另外,根据环境保护局(EPA)TCLP沥滤试验,有时将底灰分类于有害物质,而飘尘(飞灰)几乎总是有害物质。进入灰分的有毒金属包括铅、砷、镉、硒、铬和汞。文献揭示了一种将有害灰分加热达到或超过其熔点而使其通过TCLP试验的方法,这种方法称为"玻璃化"。

因为当煤燃烧时,硫氧化物的排放常是一个问题,而城市固体废物和来源于它的燃料(RDF)含硫量低,所以曾作过无数将燃料掺合的试验,结果燃烧混合燃料(称为共燃)产生的烟道气能符合硫氧化物的规定。共燃在硫污染方面的优点被包括对过量空气的较高要求、较差的燃烧控制、增加了炉渣和腐蚀等实际锅炉问题所掩盖。最近,由于某些证据表明煤产生的硫氧化物能抑制RDF中的氯形成二噁英类,所以重新对此产生了兴趣。然而,由常规干资源回收方法产生的RDF不能被粉末化,因此不能与粉末化的煤共燃,限制了在较老

式的小型机动和活动炉排锅炉中的应用。

几十年甚至几世纪来，世界上有许多地方倾倒垃圾。虽然已改进了倾倒的方法，倾向于采用“废渣埋填法”，但大量的废弃物在现认为不利于环境的条件下腐烂。公众要求改善这些旧的垃圾场和填土场地，而这些场地肯定会增加。除了这些潜在的危险以外，大量的可再生材料和潜能处于埋没状态，需要有经济的回收方法。

许多造纸厂淤泥(除因含水量和含灰量高，而引起麻烦之外)也含有大量的氯，因此有着妨碍从城市固体废物中回收能量的引起腐蚀和产生空气毒物的危险。另一个氯含量高的潜在生物燃料是粪肥。

虽然氯受到最大的关注，但城市固体废物(以及工业和建筑及拆毁垃圾)可能含有较少量的其它卤素。更具体地说，在某些情况下从氟化(或氯氟化)聚合物产生的氟可能有毒和/或引起污损的结果。氟和溴都存在于某些煤中。

环境保护论者一直把林场或其它生物材料看作可再生能源(它们有“循环”二氧化碳而不是增加温室气体产生的优点)。可再生的生物燃料的主要杂质是水，水大大降低或甚至抵消了它们在常压锅炉中的净能值。这些燃料一般有低的含灰量，不过，低的含灰量会造成与低熔点炉渣有关的严重问题，这些问题常与钠和/或钾相关联。

本发明的一个目的是减少国家对进口石油的依赖。本发明的第二个目的是提供一个从低级燃料获得热和能量的改进方法。第三个目的是提供一种利用对常规方法来说太小的燃料颗粒的经济的方法。第四个目的是提高燃料灰份的软化点，以减少腐烂和成渣。第五个目的是提供一种处理城市固体废物和其它废物的改进方法。第六个目的是通过提供处理回收含泥土的城市固体废物的经济安全的方法加快现有的废渣埋填法的改进。第七个目的是提供一种将非均匀的固体燃料如城市固体废物或RDF转化为均匀的液体燃料的方法。第八个目的是提高利用被水和氯污染的燃料的经济效益。第九个目的是提供一种减进

有机氯污染物和有毒金属排放到大气中的方法。第十个目的是提供一种高效和连续地使可能有害的灰份玻璃化的方法。第十一个目的是提供一种生产用于驱动燃气轮机的干净的高温高压气体的经济方法。本发明的其它目的可以在讨论附图及其说明后得到理解。

发明的概述

正如我在美国专利 4,714,032、4,898,107、5,000,099 和 5,050,375 中已揭示的那样，含碳燃料含水浆状物的潜能最好在连续加压燃烧或氧化下释放，如在一个与燃气轮机结合的反应器中，该燃气轮机可间接传递也可不传递反应热给沸腾的供水。该过程的热效率是用 Btu/Lb 或 cal/g(浆料)表示的燃料能量密度的函数。干品热值稍有变化而能量密度的主要决定因素是浆料中固体燃料颗粒的浓度。换句话说，它与含水量成反比。所述的浓度受粘度限制。因为所述的粘度必须足够低，这样浆料才可泵送、加热、控制并分散到反应器或燃烧器中。本文把这种浆料描述为具有“可处理的粘度”。

另外，常规的利用方法常受水以外的杂质、特别是硫、氯、氮和形成炉渣的阳离子如钠和钾的不良影响。硫的影响已被上述专利所描述的方法所改善。本发明也减少硫和氮，但本发明特别针对水、氯和形成炉渣的阳离子的减少。

粘度的限制对于高级煤来说是可以承受的，在不加添加剂的情况下浓度可达约 50%，在加添加剂的情况下浓度可达到约 70%，当等级下降时，在可处理的粘度下浆料浓度或能量密度降低了，这样就使这些燃料对常规用途来说越来越没有吸引力。

我已发现，大量由于形态、体积、产地、低热值、水份和成浆能力差而对常规燃烧没有吸引力的固体废物含碳材料可以转化成有用的高能量密度的浆状燃料。我也已发现，同时可明显减少因腐蚀、成渣和/或有毒物排放而妨碍利用的钠、钾、钙、硫、氯、氮和其它难

溶杂质的量。

这些重要的提高是由于提供了浆状燃料的缘故，这种浆状燃料在加压下，通常在碱存在下被加热到一个发生明显分子重排的温度，其特征是以二氧化碳的形式裂解出大部分的氧。这种重排所必需的温度视原料而变化，但通常在260-315℃(500-600°F)。这种苛刻的水解条件释放出氯(甚至从PVC之类的稳定聚合物中)、硫和其它阴离子与碱反应，并溶入水相。原被结合的阳离子如钠和钾也类似地进入水溶液。含水的浆料形式及其它热处理方法将大量的工业化学和纯化学的经验用于处理不需要的杂质(包括那些还未被鉴别的杂质)。例如在加热前或后或在加热过程中可加入专用于提取或中和一种或多种杂质的试剂，这些试剂包括酸、过氧化物和螯合剂。含碳骨架大大减少了纤维性质，并被分解成较小的碳粒，产生流变性大大改善了的浆料，即产生在可处理的粘度下有更高浓度(或能量密度)的浆料。

一些生物材料有机质如淤泥可作为浆料提供。其它的有机质如粪肥可能是半固体，并当与额外的水或稀的废物混合时会变成浆料。如果是固体，如粗的燃料经撕碎、切碎、磨碎和/或捣碎，也能制备可处理的浆料。如果浆料含有显著量的可借助于密度或其它物理性质分离的无机物质，则可进行适当的分离。(在城市固体废物的情况下，撕碎、成浆和密度分离被称为“湿资源回收”。)由于固体的粉碎和浆料的流动性，除去比重较高的有毒金属基本上是完全的。(如可行，还可以纯化分得的无机物质，以便再循环或用于其它用途。)当未经处理的燃料含有显著数量的卤素、硫或其它成酸阴离子时，如不含碱，可以加入碱。

本发明特别适用于共燃低级煤与城市固体废物或RDF。而碳化和浓集后，在特定的粘度下化石燃料和生物燃料的浆状掺合物(由于颗粒的双峰值(bi-modality))常比任何一种燃料的浆料显示更高的能量密度。可以调节基本燃料的比例以满足硫和氮氧化物的排放要求，

而不用担心产生过量的炉渣或腐蚀。因为碳浆燃料有极好的均一性，所以可以使共燃所需的过量空气降至最低，并可更精确地加以控制。另外成浆燃料可用燃油和/或粉煤(PC)所用的类似燃烧器燃烧，因此不受机动或活动炉排锅炉的限制。

在掺合前最好将致密的无机物质分离，掺合可以在碳化前或后进行。当混合物碳化时，某些低级煤中天然存在的碱可减少需加入的碱量，或使加碱不有必要。当用这种方法将低级煤和其它生物燃料一起处理时，可以发生类似的情况。

(习惯上“共燃”只是指将煤和生物燃料一起燃烧。将这个概念用于本发明可能导致误解，因为基础燃料常在“共燃”之前一起进行碳化。)

因为粗 RDF 含有氯(它可以形成盐酸)而多数其它生物燃料含碱性元素如钠和钾，它们自然适合于浆料碳化共同处理。两者不仅会被转化成均匀的高能量密度的液体浆状燃料，而且它们的化学杂质会相互中和。(根据比例，可能需要另加一些碱。)将低硫燃料混合物共处理的方法推广到包括其它难处理的化石燃料是合乎逻辑的。

如果由这种方法制得的碳浆基本上不含有害的已溶解的盐，它可被浓缩到适于氧化或其它用途的最大粘度。另一方面，如碳浆含有显著量的会在氧化时引起操作困难或释放污染物的已溶解的盐和/或矿物，可从水相中基本上完全分离出固体碳，并用清水重新形成浆状物并达到最大的可操作粘度。在某些情况下可能需要在重新浆化之前用清水洗涤湿碳。浓缩或重新浆化的碳是有价值的液体燃料，它最好经加压氧化转化为有用的能量。

虽然碳化大大地降低了颗粒大小，并大大地提高了能量密度，但经研磨进一步降低粒度常能进一步提高固体含量和能量密度。选择性地降低部分碳的粒度(双峰值)常导致进一步的改进。加入煤-水燃料行业中已知能改善粘度的一种或多种添加剂是使浆状产物的能量密

度达到最大的另一种方法。

碳本身或浓缩的浆状物中的碳也可用作气化合成煤气的碳与氢的反应源、经催化或生化反应生成低分子量有机物质如甲醇、乙酸等以及水解、转化、液化的原料，或用作生产炭黑、活性炭的原料。高能量浆料是优选的燃料形式，也可将固体碳脱水，干燥并造粒形成高级固体燃料，这种固体燃料适合于需用这种燃料的取暖设施或运输到遥远或分散的目的地。

按本发明方法由低级燃料和生物材料生产的碳还有另一新的有意义的性质。这些碳甚至在水或蒸汽存在下仍是极有活性的。这种活性使它们能在加压下不经点火常规燃烧特有的高温火焰且没有不经点火且没有常规燃烧特有的高温火焰自发地释放化学能。这种我称之为热氧化的控温反应最大限度地减少了硫及氮氧化物和有机氯污染物的形成、有毒金属的挥发和粘结的沉积物的形成。

在常规的常压燃烧的领域中，已知分二步或多步引入助燃空气，主要理由是减少氧化氮的形成。实际上，第一级(一次)空气将固体燃料转化为可燃气体(不一定完全转化)，而在其后一步或几步中二次及/或三次空气使燃烧完全。多级燃烧的温度范围可以为480－870℃(900-1600°F)、870-1426℃(1600-2600°F)或1200-1600℃(2200-2900°F)。当用本发明方法制备碳浆时，这些碳浆是高活性的，尤其在加压条件下可以用理论上完全氧化所需的氧气的一部分和该阶段常用的480～870℃(900-1600°F)的温度基本上将所有的碳在第一阶段氧化，所述的温度明显低于常规部分或完全燃烧所需的温度。然后可以在第二阶段中用余量的经压缩的氧化剂完全氧化之前，分离气体中的灰粒，第二阶段氧化可能在燃气轮机的反应器中进行。然后将产生的热能和压力能转化为有用的机械能和/或电能。

对于本申请中的任何实施方案可用氧气或经富集的空气代替空气，为富集氧而采用空气分离置也可能是有利的，经富集的空气仅用

作第一阶段的那部分氧化剂，而让用在第二或第三阶段的氧化剂仍采用天然状态。

在湿资源回收中进行的密度分离基本上从城市固体废物中除去了所有的有毒金属。在浆料碳化过程中发生的分子重排为残余的有毒金属溶解或悬浮于过热的水中提供了第二次机会(过热的水可能含有溶解促进剂)。当按本发明方法氧化时，较低的温度和较高的压力(与常规燃烧相比)最大限度地减少了挥发。产生的气体明显较小的体积按比例地含有较少的有毒物质。

然而当从如城市固体废物或污泥中得到的碳浆含有有毒金属的量使其产生的灰份有害时，可以增加第一阶段氧化过程中的一次氧化剂(空气和/或氧气)，使入口区的反应温度超过大部分灰分的熔点，使灰粒转化成熔融颗粒(炉渣)，这种熔融颗粒在短时间内仍悬浮于气相中。然后用二次和/或三次氧化剂、蒸汽、水和/或已冷却的气体的骤冷流使温度降低到使熔融颗粒重新固化的水平。骤冷在从氧化的气体产物中分离灰粒之前进行。

附图的简要说明

图 1 是将固体废物如城市固体废物转化成适于加压氧化的高能量密度减氯碳浆的实施方案的正视示意图。

图 2 是从固体废物中回收能量的实施方案的正视示意图，所述的实施方案包括如下步骤：制成浆并分离密集的无机杂质、在碱存在下加压加热、将碳浆浓缩至高能量密度以及在带热量回收蒸汽发生器的注入蒸汽的燃汽轮机中经热氧化回收电能。

图 3 是联合循环能量转换实施方案的正视示意图，该实施方案包括燃气轮机、热量回收蒸汽发生器和冷凝式汽轮发电机。

图 4 是联合循环能量转换实施方案的正视示意图，其中碳浆的热氧化分二步进行，而在二步间清除颗粒。

图 5 是包括加压循环流化床锅炉和冷凝蒸式汽轮发电机的另一

能量转换实施方案的正之视示意图。

图 6 是不用间接传热表面而将热量从热的含碳浆传递至进料的含碳浆状物的另一方法的正视示意图。

优选实施方案的描述

图 1 的实施方案是用本发明方法处理固体废物的典型例子，所述的固体废物含有比水重的不可燃物、一种或多种有腐蚀和/或空气污染作用的阴离子如氯、和/或一种或多种在氧化或燃烧温度下能帮助成渣的阳离子。为了便于说明，采用取自现有填土垃圾或经街头再循环和/或合理的预分离处理的城市固体废物。

用输送机 101 将废物装入设备中，经管道 102 引入补给水。在如 Newest, Inc. 许可的湿资源回收(RR)工段 103 中将城市固体废物捣碎并与新鲜水或循环水混合。在湿资源回收工段中沉淀出重的碎片和泥土(dirt)，将这些东西分离为废弃物和铁及非铁金属，废弃物从管道 104 排出，铁及非铁金属从管道 105 排出。将已沉淀出废弃物和重金属的浆状物捣烂，稀释并在一系列密度分级器如水力旋流器中进行选择性密度分离，得到经管道 106 排出的富含玻璃的湿固体，以及经管道 107 排出的富含铝的湿固体。也在湿资源回收工段 103，残留的主要是含碳组分的浆状物进行初步浓缩到大致为可处理的最大粘度，从中分出的水可在内部循环用于最初的混合操作。

含碳的浆状物经管路 108 离开湿资源回收工段 103，并有来自管路 109 的碱的溶液或浆状物如石灰浆加入。如原来不含碱，则碱的加入量至少应与有机浆状物中形成酸的阴离子在化学上等当量。碱是有助于释放和溶解形成酸的阴离子的极好的试剂。然而在某些场合，除去阳离子包括成渣的金属以及有潜在毒性的金属，可能应优先考虑。在这些场合，这类元素的有效增溶剂包括(但不限于)某些酸和螯合剂，可以补充或代替经管线 109 加入的碱。

根据相对高度，在管线 108 或管线 110 中可能需要有一个输送泵(未画出)将含碳的浆状物送到储罐 111。如含碳浆状物容易腐烂，可以灭菌，例如经管线 112 将低压蒸汽喷入浆状物进行加热。为连续生产碳浆产物可能要使含碳浆状物在储罐 111 中保持一段时间，这时可能必须灭菌。为保持显热，储罐 111 可以绝热，并应用一个或几个混合器及/或循环泵(未画出)以保持浆状物性质的均一。

进料泵 113 将含碳浆状物从储罐 111 抽出，同时提供足够的压力使它进入其后的压力装置，并使其基本维持液相。含碳浆状物从泵 113 流经管线 114 进入低温热交换器 115 的低温侧，在其中它被来自管线 125 的碳浆间接加热，并升温至接近碳浆的温度。经部分加热的含碳浆状物从热交换器 115 流入高温热交换器 116 的低温侧，在其中它被来自管线 120 的已碳化的(碳)浆间接加热，并升温至接近后者的温度，然后经管线 117 从那里流出。

典型的含碳生物材料分子与生成的含碳分子的自由能差值加上放出的气体(主要是二氧化碳)表明该过程是是放热的。理论上，反应热可以使此碳浆比原来的浆状物热得多，而不需要外来的热源为热交换器 116 的操作提供必需的推动力。实际上考虑到热损失以及原料性质可能不同、放热的数量及位置，而宁愿供应少量的热来保证碳化的温度得到控制。这种功能在图 1 中用加热器 118 表示，在加热器 118 中，必需的热量可以间接传递，如由冷凝的高压蒸汽、道氏热载体(Dowtherm，联苯及二苯氧化物的混合物)之类传热流体、火焰加热器、电阻元件或者热的烟道气或来自相关装备的汽轮机废气加热的盘管间接传递；也可喷入高压蒸汽、来自加压燃烧器的热烟道气或者含少量空气或氧气的烟道气直接传递。

依靠物理安排，加热器 118 与热交换器 116 的高温侧进口之间的管道可以提供充分的时间使碳化完全。如果特殊的含碳浆状物要求在该温度比如上提供的时间保持更长时间，可延长该部分管道

119 或用盘管插入，再提供几分钟反应时间。这样，粘度大大降低的碳浆和碳化反应放出的气体(或者因喷入加热剂而改性的碳浆)就经管线 120 流入高温热交换器 116 的高温侧。在这里它们向含碳的浆状物间接供热，该含碳浆状物在低温热交换器 115 中已经过部分加热。在那里(116)它们被冷却到与某一压力相应的温度，该压力足以使其在高压闪蒸槽 122 中经分离之后，放出的气体能经控制装置 123 和管线 124 流入加压氧化反应器。

碳浆从闪蒸槽 122 底部经管线 125 流入低温热交换器 115 的高温侧，在这里它将热量间接传递给进入的含碳浆状物，这已如前述。经冷却的碳浆其温度接近其常压沸点，在流速控制装置 127 的控制下流经管线 126，127 的操作能使闪蒸槽 122 的液面维持在所需范围之内。虽然在闪蒸槽 122 中大部分气体已经分离，但残留在碳浆溶液中的少量气体(主要是二氧化碳)在低压闪蒸槽 128 中与平衡量的蒸汽一起分离。该气体经管线 129 流入储罐 111，在储罐中它大部分被含碳的浆状物吸收，也可以使气体经其他方法处理。

碳浆经管线 130 流入粉碎装置 131，它将在其后的利用中会引起麻烦如引起堵塞的大颗粒粉碎，碳浆从粉碎装置经管线 132 流入液-固分离装置 133，它可以是几种类型的连续离心机或过滤器中的一种，或者是一个或几个水力旋流器。分离装置的操作使水相基本上除去了固体碳粒。水相经管线 134 流出装置 133。水相的一部分或者全部用循环泵 135 经管线 136 作为循环水送到资源回收工段 103。也可以将部分或全部水相从该装置经流速控制装置 137 排出，以清除装置 133 中的盐、溶解的有机化合物及/或未经分离的固体细颗粒。这种排出物可进行常规污水处理，或者用本人在美国专利 4，898，107 中所述的一种工艺使其中可燃烧的成分氧化。

虽然将粉碎装置 131 描述成一种分离并使过大的颗粒减小其尺寸的装置，这两种功能也可以独立完成。自管线 130 进入的碳浆先流

入一个粒度分级装置(未画出)如筛选机,只有过大的颗粒才从它进入研磨装置如球磨使其尺寸减小(未画出)。经研磨的颗粒可循环进入粒度分级装置。以保证流经管线132的浆状物中不残留过大的颗粒。分级和过大颗粒的研磨也可以不放在分离装置133之前,而放在133之后。

由于温资源回收装置103进行了密度分离,无机杂质已经很低,但碳化反应及/或其后的机械粉碎引起颗粒大大减小,在某些情况下可能释出新的无机物质,它们可以用常规用于"除砂"类型的水力旋流器之类的装置(未画出)(靠密度)进行分离,最好是在分离装置133之前。

分离装置133可以采取措施用清水洗涤湿的含碳固体以进一步减少其中不需要的阴离子及/或阳离子的含量。在这种情况下洗涤液与循环的水相及/或排出的水相合并。对于操作的连续性来说,循环水储罐(未画出)可能是有用的,或者是必需的。

从装置133排出的含碳固体经管道138进入混合装置140中,用来自管线139的清水重新形成浆状物,并使其粘度达到认为适用于其后处理的最大粘度,并经管线141流入缓冲罐142,其中蓄积的能量密度高并除去氯的碳浆可经过管道143运送以转化成热能及/或电能。罐142可以绝热以保留显热,可装一个或几个混合器及/或一个循环泵(未画出)以维持浆状物性质的均一。

可利用大体相同的方法,从其市场价值受到氯和/或硫和/或成渣灰份不利影响的煤回收能量。但是不用资源回收工段103,而用常规的洗煤及富集实践来减少无机杂质,并将调整到可处理的大致最大粘度的煤粉浆状物送到管线108或泵113。虽然碳化时煤的情况有所不同,但可以预期,大部分氯和相当比例的硫会被装置133分除的水流所提取,不希望有的阳离子也会减少。

在林业和农业副产物的场合,可用切片、制浆、除砂的方法(这些

是纸浆和造纸工业所熟悉的)来得到粗的含碳浆状物,并送到管线108。这些燃料由于通常含氯和硫较少,可以省去经管线109加碱一步。而且粗燃料中的大部分钠和钾将在水的循环及/或排放过程中溶解并被分离,而碳浆在高能量密度时具有可以处理的粘度。

在原来就是浆状物的场合,例如对污水或者造纸厂污泥,用于形成浆状物以及进行无机杂质密度分离的装置即管线110之前的设备可以省去,或者限于简单的除砂。只有在粗原料中含有相当量的成酸阴离子或者有潜在麻烦的阳离子,且原来不含可利用的碱时,才须经管线109加入碱或者其他增溶剂。如果没有细菌分解的危险,就不必经管线112通入蒸汽。

虽然可在任一阶段将化石及生物燃料掺合以供共同燃烧,但较好的方法是在储存于罐111之前,或在用泵113加压之前将经富集的煤浆与离开湿资源回收工段103的含碳浆状物掺合。在有一些这类场合,经管线109加入的碱溶液或浆状物的量可以减少,甚至省略。如果希望与已有满意的能量密度的化石燃料浆共同燃烧,可能要绕过碳化,而在罐142中将它与来自生物的碳浆掺合。

同样,如果生成的碳浆没有可能堵塞下游设备的大颗粒,也可以省去粉碎机131。如果粗进料不含明显数量的可提取的阴离子或阳离子,碳浆可以只在装置133中浓集到可处理的最大粘度,而不必分离到基本完全并用清水再形成浆状物。在这种情况下,可以很经济地用单级或多级水力旋流器(它可使洗涤水逆流)完成浓集。

处置浓集碳浆的最好方法是对燃料进行加压氧化。然而,它可在类型的常压加热炉和锅炉中燃烧,没有腐蚀作用,对热量释放具有积极作用,而不象粗的浆状物在类似的设备中会产生消极的热作用。如果碳浆预定在常压加热炉或锅炉中燃烧,则流程安排中在形成浆状物并分除重的无机杂质之后可以作如下简化:将热交换器115和116合并,省略闪蒸槽122,而在低压闪蒸槽128中分离所产生的所

有气体，并将其输送去供适当使用或在加热炉或锅炉中煅烧。

另一方面，对于预定进行加压氧化或燃烧的碳浆，在与闪蒸槽122中高压闪蒸基本相同的压力下进行粉碎(必要时)，从水相分离碳粒然后重新形成浆状物，可以得到稍高的总热效率，浆状物(以及气体)可不用泵就流到氧化或燃烧反应器。这时碳浆可以在比其常压沸点热得多的饱和温度下输送。然而必须用加热器118之类提供额外的热量，来代替原来在低温热交换器116(现在是多余的了)中传递的热量。

图2的实施方案结合了图1以及将高能量密度的碳浆转换成电的实施方案，其方法是在喷入的蒸汽的存在下进行热氧化、从热的气体中分除灰粒，并将其热能及压力能转换成电。

固体废物、低级或含氯燃料、或者它们的混合物经输送机201被送进研磨、混合及制浆的设备203，同时加入来自管线202的补偿给水和自管线204的循环水。设备203可以是湿资源回收工段(可联系图1更完整地描述)及/或洗涤及富集装置，在203中，颗粒尺寸被减小，重的无机杂质被分除并通过输送装置205送出，接近可处理的最大粘度的主要含碳的浆状物经管线206离开设备203，可以经管线207注入碱的溶液或浆状物碱化。如果可能发生细菌的分解作用，可以经管线208注入低压蒸汽进行灭菌。如要求操作具有连续性，可在管线206和碳化进料泵209之间插入缓冲罐(未画出)。

泵209使含碳浆状物具有足够高的压力而使其能流过碳化工段210，正如图1更完整地描述的，并使其基本上保持液相。碳化时产生的气体在工段210中分离，并经控制装置211送去进行适当处理。过量的水相离开工段210，并可经管线204循环及/或从该装置经管线212排出。经浓集或再形成浆状物的碳浆从工段210经一反应器进料泵213抽出，经管线214送至分散及混合装置215。如果管线214中的碳浆处于接近其常压沸点的温度，则将通常会浪费的过程热传

递是经济的，可以在管线 214 中插入一个热交换器(未画出)。

从管道 216 把空气(在管道 216 上可安装一个常规的滤尘器(未画出))抽入一级空气压缩机 217 的吸入口，217 在较高压力下将它经过连接管 218 送到二级空气压缩机 219，后者将它在热的和进一步加压的条件下送至管线 220。(某些制造厂的两级燃气轮机压缩机可能在一级和二级之间有一个中间冷却器和分离冷凝水的槽。)

来自管线 214 的碳浆和来自管线 220 的空气(氧化剂)在混合装置 215 内或紧接在 215 之后充分混和。空气可以在一次和二次通道之间分配，而装置 215 可装有旋流档板及/或其他混合器技术方面熟知的分散及混合装置、燃烧器及/或喷雾干燥器，包括空气及/或蒸汽雾化。空气-碳浆的混合物出料至长形氧化反应器 221 的入口区，它可以有美国专利 5,050,375 中图 1 所述的内部构造(未画出)，这些构造能引导热氧化产物循环到入口区以便迅速加热燃料-空气混合物至反应能迅速进行的温度。二次或三次空气可通过连接管 222 等加入内部循环。

管线 220 中的部分或全部空气可以转向空气分离单元使氧富集。尤其是作为一次氧化剂要与碳浆混合时的那部分可以这样富集。

碳化工段 210 放出的气体(标明经控制装置 211 流出)也可引入混合器 215 或者反应器 221 的入口区(经过未画出的连接管)。

选择反应器 221 的内径，使反应区具有较高的速度，从而使固体颗粒仍被气相夹带并随气相流动。燃料颗粒与氧反应生成二氧化碳和水蒸汽，放出相应的反应热，引起混合物温度上升。然而，调节氧化剂与碳浆的比率可以限制最高温度。

在下降至直径扩大的分离区 223 时，固体颗粒的动能与重力一起引起多数颗粒与气体产物分离并掉至锥形底部 224，它们通过竖立的主管道 225 排出。锥形底部 224 可以含有通气管(未画出)，空气及/或蒸汽可通过通气管注入，使固体颗粒保持自由流动状态。

虽然氧化温度的控制主要靠燃料与氧化剂的比例，但通过以管线226表示的一条或多条连接管注入高压蒸汽可以调节温度。

虽然图2中反应器221的流动方向是向下，但本发明的夹带流动反应器也可以向上流动或者水平流动，产物循环通道可以在外部而不是在内部。美国专利5,050,375的图3描述了一种U形反应器，其外循环通道较短。图2实施方案的反应器不一定要求是夹带流动式的，可以具有循环流化床反应器之类的结构，如图5所示，它包括在"输送"期进行操作的反应器。

带有一些细颗粒灰份的气体产物从分离区223放出并进入旋风分离器227。分离器227利用离心力对气体与夹带颗粒进行进一步的分离，颗粒靠重力落入竖管228，后者并入竖立的主管道225。其他旋风分离器结构，包括多级的，或者其他已知的气固分离装置可用于代替旋风分离器227。

仍夹带有在旋风分离器227中未被分离的细尘粒的气体产物流经管线229进入二次热交换器230的高温侧，在那里它们通过与干净的气体进行间接热交换而被冷却至接近其露点的温度。经冷却的气体产物然后经管线231流入气液接触器232，在其中它们进一步冷却至它们的露点。并通过与从洗涤器233底部经吸入管线234、细浆泵235和循环管线236循环的细浆状物接触，而使夹带的尘粒润湿。

作为使经冷却的气体产物与细浆状物在接触器232中接触的替代方法，也可在洗涤器233的下部靠浆状物喷嘴或其他气液接触部件(未画出)的帮助进行接触。

泵235也通过管线237向喷射器238供应细浆状物的大部分产物，而喷射器通过竖管225及228接受在分离区223和旋风分离器227中分离的灰粒。在喷射器238中伴有某些气体的灰粒被冷却、湿润、形成浆状，并经管线239进入流化气体分离器240。在分离器240

中，流化气体与灰份浆状物分离，并与平衡量的蒸汽一起经管线 241 排至洗涤器 233。(在管线 241 中混有气体的蒸汽的潜热，代表着从热的灰份回收的热量。)灰份浆状物经底部连接管排入管张 242，它从该管线流入灰份浆状物-给水热交换器 243 的高温侧，在其中它冷却到适于通过压力控制装置 244 放料进行常规灰份浆状物处理的温度。在某些场合，管线 242 中的灰份浆状物的热量可用于加热进入的碳浆而不是加热给水。

经处理的锅炉给水从装置外的泵在压力下经管线 245 进入装置，并在热交换器 243 中经与灰份浆状物进行间接热交换而预热。它从热交换器 243 经管线 246 流入锅炉给水储器 247(它可以是具有专有设计的“脱气器”)。在热交换器 243 中加热产生的气体从储器 247 的顶部经压力控制装置 248 排入大气。锅炉给水泵 249 从储器 247 吸取给水，并经管线 250 将其排至在洗涤器 233 上部截面排列的一系列喷嘴。喷嘴可以安排在多个水平面上，给水喷入在洗涤器 233 中上升的气流的目的，是将其冷却至稍低于其露点，并从中冷凝其所含蒸汽的一小部分。水在尘粒上及其周围冷凝能使其有效地湿润，并使其从气相中除去。为增加喷雾接触的液/气比，可以使用一个内部污水循环泵(未画出)使喷雾水循环。来自其他适当来源的水可以代替锅炉给水。

纯气体产物(含大量蒸汽)离开洗涤器 233 并经过湿气洗涤器 251 流入二次热交换器 230 的低温侧，在这里它被热的气体产物加热到接近其温度。经再次加热的纯气体产物经过管线 252 回到汽轮机。

用二次热交换器 230、洗涤器 233、接触器 232、湿气洗涤器 251 及有关的连接管道组成的洗涤系统，可以被从热气体-蒸汽分离细粉尘的其他方法代替，例如采用多个多孔陶瓷套管。

热的纯气体通过一级汽轮机 253 发生部分膨胀，一级汽轮机

253 将机械能以轴输出功率的形式传递给二级空气压缩机 219。为了使汽轮机 253 的关键部件维持在安全操作温度之内，可以从管线 220 供应高压蒸汽及/或空气至内部冷却通道(通过未画出的连接管)。

在汽轮机 253 中损失能量而冷却之后，已部分膨胀的气体经输送管 254 流入二级汽轮机 255 进一步膨胀，255 将机械能以轴功率的形式传递给一级空气压缩机 217。在汽轮机 255 中损失能量进一步冷却之后，经进一步膨胀的气体流经输送管 256 流入三级汽轮机 257 再次膨胀。在开动汽轮机 257 时经管线 258 向汽轮机 255 排出的气体补充中等压力的过热蒸汽。汽轮机 257 将机械能以轴输出功率的形式传递给发电机(或交流发电机)259，它将此能量用于转换成电能。在少量电能被用作厂内维修用能如润滑油泵(线路未画出)之后，产生的大部分的电能从该装置经线路 260 输出。

经管线 226 向反应器注入蒸汽，以及经管线 258 向汽轮机 257 注入蒸汽，使这种燃汽轮机组被称为“注入蒸汽的燃汽轮机”或“STIG”。

设计图 2 的实施方案，是想利用在商业上可得到或者预期可以得到燃汽轮机。反应器 221 的压力由压缩机 219 的排出压力决定。可调节汽轮机 253 的排出压力，使它只产生与压缩机 219 所消耗的数量同样多的能量。同样，可调节汽轮机 255 的排出压力，使它只产生与压缩机 217 所消耗的数量同样多的能量，气体过剩的势能以被压缩的废气的形式传递给汽轮机 257。

虽然用某一厂供应的汽轮机作了说明，但是图 2 的实施方案很容易作出修改，使之适应由其他厂生产的具有不同的排气压力的汽轮机及/或每种机器的数目以及它们的相互联系的变化。

汽轮机 257 的排气进入排气歧管 261，它将已充分膨胀的气体送入热量回收蒸汽发生器(HRSG)262。HRSG262 是具有某种程度

标准化的省热器、锅炉及过热器的机组，用于从汽轮机废气回收热量，它可以从几个生产厂得到。作为本实施方案的设计，它包括一个省热器、低、中及高压锅炉以及一个中等压力蒸汽的过热器，许多其他设计都是可以实行的替代方案，特别是省热器和过热器的蒸汽压力和安排。

其经济上可以利用的热量已被回收的废气经放气口 263 排入大气。泵 249 经管线 264 向 HRSG262 供应给水，低压蒸汽经管线 265 送至装置外使用，如经管线 208 用于粗浆状物灭菌(必要时)，以及寒冷气候下的建筑物取暖。中压蒸汽可使之过热，经管线 258 送至汽轮机 257 的入口、高压蒸汽经管线 226 送至空气-浆状物混合器 215 及/或反应器 221。某些中压蒸汽可经管线 266 转用于装置外。高压蒸汽虽然名义上不过热，但实际上希望给它以较低程度的过热以尽量减少其在管线中冷凝而产生麻烦。废气依次从高压锅炉排入中压锅炉再排入低压锅炉，经控制装置 267 自 HRSG262 排出。预计装置外对低压蒸汽的需要是间歇式的，HRSG262 附有给水连接管和阀门，可使传热面从低压锅炉改变为省热器盘管和中压锅炉。

HRSG262 可以装有用补充燃料进行加热的装置(即应用“管式燃料器”)，可以包括一个盘管，用以完成将含碳浆状物加热至碳化温度。

图 2 的实施方案也可以修改成采用湿空气汽轮机(HAT)循环，该循环中在管线 252 上插入一个饱和器，至少有一部分“锅炉给水”在 HRSG262 的省热器中预热之后被送到饱和器。废气的一些热量从蒸汽发生器(及其经管线 226 注入)改为用于预热进入饱和器的水。

尽管在装置 203 中进行了密度分离并在装置 210 中进行了提取，但有时送入反应器 221 的碳浆仍可能含有有毒的金属而使其灰份被认为具有危险性，这时可以增加在混合器 215 中与浆状物混合

的一次氧化剂的量及/或其氧浓度，以便反应器 221 上部达到的温度超过大部灰分分的熔点。悬浮的灰粒然后就变成经熔融的小球状渣。其后经管线 226 通入蒸汽及/或经管线 222 加入二次或三次氧化剂(除了完成氧化之外)使混合物温度骤冷至低于灰份熔点的水平，而使分离区 233 及旋风分离器 227 中从气体产品中分出的灰份形成基本为球形而不粘结的颗粒。

从洗涤器顶部经管线 268、气体循环机 269 及骤冷管线 270 循环的已冷却的纯气体产物也可能使热气体-小球装渣粒的混合物部分或全部骤冷。也可以在分离区 223 之上注入水完成部分或全部骤冷(所用管线未画出)。用其他这类方法的任何一种或并用这些方法骤冷，能减少调节在区域 223 中气体产物的温度所需要的过量空气的量，从而使更多空气可用于使额外的碳浆氧化。

用循环的纯气体产物使之骤冷，可形成经分离区 223、旋风分离器 227、热交换器 230 高温侧以及洗涤器 233 的一个重要循环。热交换器 230 低温侧的纯气体产物的热容量可能不足以起到这一作用。额外的冷却作用在某种程度上可以依靠热交换器(未画出，但与图 5 的热交换器 545 类似)，它插在管线 236 上，使碳浆或锅炉给水预热。但也可能必须通过与热交换器 230 并联或串联的一个热交换器或废热锅炉(未画出)，例如将部分热量传递给锅炉给水，来补充这种使热的氧化产物冷却的作用。

虽然蒸汽、空气、经冷却的气体及/或水在图中都分别被画作一条连接管，但是实际上它们都可以通过多个分布在周围且不在一个水平面上的连接管注入反应器 221。

图 2 中未画出辅助系统及装备，例如使设备从低温起动至连续开工、备用燃料及能源、排污及除解压力的系统所需要的装备。

图 3 的实施例结合了图 1、通过热氧化、从热的气体中分离灰粒将高能量密度的碳浆转换成热能，以及用燃气轮机发电机将其热能

及压力能转换电能的实施方案。汽轮机废气残留的热能被转换成蒸汽，蒸汽通过冷凝式汽轮发电机膨胀而产生额外的电。

经浓集或者再形成浆状物的碳浆通过管线 301 进入装置，进入时的温度最好是碳浆生成时的温度；并用反应器进料泵 302 压缩，该泵将管线 303 中的碳浆处于接近其常压沸点的温度，向其传递通常令浪费的过程热是比较经济的，可以在管线 303 中插入一个热交换器(未画出)。

通过管线 305 将空气吸至一级空气压缩机 306 的吸入口，在管道 305 上可以放一个常规的滤尘器(未画出)，306 将其在已升高的压力下经连接管 307 送到二级空气压缩机 308，308 将其在热的并且进一步提高压力的状态下送到管线 309。(有些生产厂的两级燃气轮机压缩机，在一级与二级之间插入一个中间冷却器和分离冷凝液的槽。)

采自管线 303 的碳浆以及来自管线 309 的空气在混合装置 304 或紧接在其后充分混合。空气可以在一次及二次通道之间进行分配，而装置 304 可以装有流挡板及/或其他为混合器技术所熟悉的分散及混合手段、燃烧器及/或喷雾干燥器设计，包括使空气及/或蒸汽雾化。该空气-碳浆混合物进入长形反应器 310 的入口区，为了迅速将燃料-空气混合物加热到反应能迅速进行的温度，氧化反应器可以有美国专利 5,050,375 图 1 中所描述的内部构造(未画出)而引导热的氧化产物循环到入口区。一部分管线 309 中的空气可以经连接管 311 及 312 作为二次或三次空气在混合装置 304 的下游送入反应混合物。

如图 1 所描述的碳化工段放出的气体(经管线 124 流出)也可以进入混合器 304 或反应器 310 的入口区(经过未画出的连接管)。

应选择反应器 310 的内径，使反应区有一个较高的速度，从而让固体颗粒仍被气相夹带并随气相流动。含碳颗粒与氧反应生成二氧

化碳和水蒸汽，放出相应的反应热，而引起混合物温度升高。然而可以调节空气与碳浆的比例限制其最高温度。

当固体颗粒进入直径扩大的分离区 313 时，其功能与重力一起使大部分颗粒与气体产物相分离，并掉到锥形底部 314，它们从底部经竖立的主管道 315 排除。底部 314 可以装有通气管(未画出)，通过它可以注入空气及/或蒸汽以维持固体颗粒处于自由流动状态。

虽然图 3 中的反应器 310 的流向是流向下的，本发明的夹带流动式反应器也可以是向上流动或者水平流动的，产物循环通道可以在外部，而不是在内部呈轴向。美国专利 5,050,375 的图 3 描述了一种 U 形反应器，它的外形循环通道较短。图 3 的实施方案的反应器未必是夹带流动式的，也可以设计成循环流化床反应器结构，如图 5 所示(图 5 包括了在“输送”期操作的这种反应器)。

带有一些细灰粒的气体产物从分离区 313 进入旋风分离器 316。分离器 316 利用离心力使气体与夹带的颗粒进一步分离，这些颗粒受重力作用掉入竖管 317，后者又并入竖立的主管道 315。其他旋风分离器结构，包括多级的，或者其他熟悉的气-固分离装置可以代替旋风分离器 316。

仍带有在旋风分离器 316 中未被分离的细尘粒的气体产物经过管线 318 流入二次热交换器 319 的高温侧，在其中它们通过与纯气体产物的间接热交换冷却到稍高于其露点的温度。经冷却的气体产物然后经管线 320 流入接触装置 321，在其中它们与从洗涤器 322 底部经吸入管线 323、细粉浆泵 324 和循环管线 325 循环的细粉浆接触，而冷却到其露点，并使夹带的尘粒被湿润。

作为使冷却的气体产物与细粉浆在装置 321 中接触的替代方法，可以在洗涤器 322 的下部的截面上带有浆状物喷雾嘴或其他气-液接触部件(未画出)帮助进行接触。

泵 324 也通过管线 326 将大部分细浆状物送到喷射器 327，它

通过竖管 315 和 317 接受分离区 313 和旋风分离器 316 分离的灰粒。在喷射器 327 中伴有一些气体的灰粒被冷却、湿润形成浆状物，并经管线 328 送入流化气体分离器 329。在分离器 329 中流化气体与灰份浆状物分离，并经管线 330 与平衡量的蒸汽一起送入洗涤器 332。(在管线 330 中伴随着气体的蒸汽潜热代表着从灰份回收的热量)。灰份浆状物从底部连接管排至管线 331，它从这里流入灰份浆状物-给水热交换器 332 的高温侧，在这个热交换器中它被冷却到适合于经压力控制装置 333 放料进行常规灰份浆状物处理的温度。在某些场合来自分离器 329 的灰份浆状物的热量可以用于加热进入的碳浆，而不用于加热给水。

经处理的锅炉给水在装置外的一个泵的压力下通过管线 334 送入装置，并在热交换器 332 中与灰份浆状物经间接热交换而被预热。它从热交换器 332 经管线 335 流入锅炉给水储罐 336(它可以有一个专门设计的“脱气器”)。在热交换器 332 中加热放出的气体从储罐 336 的顶部经压力控制装置 337 放至大气。锅炉给水泵 338 从储罐 336 抽出给水并经管线 339 送到洗涤器 322 中排列在上部截面上的多个喷嘴。喷嘴可以安排在多于 1 个的水平面上。将给水喷入在洗涤器 322 中上升的气流的目的是将其冷却至稍低于其露点，从中冷凝它所含的一小部分蒸汽。尘粒之上及其周围水份的冷凝能使尘粒有效地湿润，并从气相中将其除去。为了增加喷雾接触的液/气比例，可以用一个内部污水循环泵(未画出)使喷雾水循环。来自其他适当来源的水可用来代替锅炉给水。

纯气体产物离开洗涤器 322 经湿气提取器 340 流入二次热交换器 319 的低温侧，在其中它被热的气体产物间接加热到接近它的温度。经再次加热的气体经管线 341 回到汽轮机。

作为二次热交换器 319、洗涤器 322、接触器 321、湿气提取器 340 和有关连接管线组成的洗涤系统可供选择的替代方法，可采用

从气体-蒸汽中分离细粉尘的其他方法，如采用多个多孔陶瓷过滤套管。

在一级汽轮机342中热的纯气体发生部分膨胀，汽轮机将机械能以轴向输出功率的形式传递到二级空气压缩机308。为使汽轮机342的关键部件维持在安全操作温度之内，高压蒸汽及/或压缩机308放出的空气可供应给内部冷却通道(通过未画出的连接管)。

部分膨胀的气体在汽轮机342中损失能量而被冷却，经连接管343流入二级汽轮机344进一步膨胀，汽轮机344将机械能以轴向输出功率的形式传递给一级空气压缩机306。经进一步膨胀的气体在汽轮机344中损失能量而被进一步冷却，流经连接管345被送到三级汽轮机346再次膨胀，汽轮机346将机械能以轴向输出功率的形式送到发电机(或交流发电机)347，发电机347将机械能转换成电能，并将其经线路348发出。

反应器310的压力由压缩机308的排出压力决定。调节汽轮机342的排出压力，使它只产生与压缩机308消耗量相等的能量。同样，调节汽轮机344的排出压力，使它产生的能量只与压缩机306消耗量相等，气体-蒸汽过剩的势能被以经压缩的排气的形式传递给汽轮机346。

图3用某一生产厂供应的汽轮机作了描述，但它容易修改而适应由其他生产厂生产的具有不同的空气排出压力的汽轮机及/或每种机器的台数及其相互联系的变化。

汽轮机346将废气排放到排气歧管349，后者将已完全膨胀的气体产物送到热量回收蒸汽发生器(HRSG)350。HRSG 350是某种程度上标准化的省热器、锅炉及过热器的机组，其设计用于从汽轮机废气回收热量，可从几个生产厂得到。如本实施方案的设计，HRSG 350包括省热器、低、中及高压锅炉以及高压和中压蒸汽的过热器。许多其他设计也可以选择，特别是关于蒸汽压力、再热盘管及省热器

及过热器的安排。

经济上可利用的热量已被回收的废气经出口 351 放入大气。泵 338 将锅炉给水经管线 352 送入 HRSG 350。可能需要一个高压给水升压泵(未画出)来给高压锅炉加水。低压蒸汽经管线 353 送到装置外使用,主要用于粗浆状物灭菌(必要时)以及寒冷气候环境中建筑物保暖。过热的高压蒸汽经管线 354 流入冷凝式汽轮机 355 的入口。过热的中压蒸汽经管线 356 流入适合其压力的汽轮机 355 的级间。在汽轮机 355 中高压及中压蒸汽膨胀产生的能量以轴向输出功率的形式传递给发电机(或交流发电机)357,它将其转化成电能,电能经线路 358 与线路 348 并网。少量电能转换成内部使用的能量,如润滑油泵(其所经线路未画出),大部分电能经线路 359 从装置输出,如该地点其他装置需要饱和及/或过热的中压蒸汽,可从汽轮机 355 通过一条或几条管线(未画出)转送一定数量。由于对低压蒸汽的需求可能具有间歇性,也可以用一条连接管道(未画出)将过量的低压蒸汽输送到汽轮机 355 的相应的级。废气从高压锅炉依次进入中压和低压锅炉,并从 HRSG 350 经控制装置 357(译注:应为 360)排出。HRSG 350 可以有补充燃烧的装置(即应用“旁路燃烧器”)并可包括盘管完成含碳浆状物至碳化温度的加热过程。

完全膨胀的蒸汽离开汽轮机 355,通过真空管线 361 进入真空表面冷凝器 362 的高温侧。如图所示,蒸汽冷凝并产生真空所必须放出的热间接传递给冷却水,后者由管线 363 送到冷凝器 362 的低温侧,并经管线 364 回到装置外的冷却塔。也可以用空气冷却的冷凝器代替水冷却的冷凝器 362。蒸汽冷凝液收集于冷凝器 362 底部,它从这里靠重力经管线 365 排放至冷凝接受器 366。抽真空的装置 367 可以是真空泵或蒸汽喷射器,它连接于接受器 366 的顶部,以将与从汽轮机 355 排出的蒸汽一起进入冷凝器 362 的任何不能冷凝的气体排出至大气。蒸汽冷凝液从接受器 366 经管线 368 流入冷凝液泵

369，该泵给冷凝液以足够的压力将其排至储器 336。

图 3 的实施方案也可以改为采用湿空气轮机(HAT)循环，在其中插入一个饱和器在管线 341 上，管线 352 中的“锅炉给水”至少有一部分在 HRSG 350 的省热器中被预热后进入饱和器。废气中的一部分热量从蒸汽发生器转用于进入饱和器的水的预热。

碳浆在其制备过程中尽管进行了密度分离和提取，送入反应器 310 的碳浆仍可能含有有毒的金属而使其灰份被认为具有危险性，如果是这种情况，可以增加在混合器 304 中与碳浆混合的一次氧化剂的数量及/或它的氧浓度，以便在反应器 310 上部达到的温度能超过大部分灰份的熔点。悬浮的灰粒这时变成小球状的熔渣。其后通过管线 311 及 312 送入的二次或三次氧化剂(除了完成氧化之外)使混合物的温度骤冷至低于灰份熔点的水平，而使分离区 313 及旋风分离器 316 中从气体产生分离的灰份形成大体是球形的不粘附的颗粒。

利用从洗涤器 322 顶部经管线 370、气体循环泵 371 和骤冷管线 372 而循环的已冷却的纯气体产物，也可以完成热的气体-小球状渣粒混合物的部分或整个骤冷过程。也可以在分离区 313 之上(用一根未画出的管线)注入水来完成骤冷。用这些手段中的一种或者合用这些手段进行骤冷，可减少调节管线 318 中的气体产物的温度所需的过量空气的数量，从而可使更多空气用于使额外的碳浆氧化。

利用循环的纯气体产物进行骤冷可能需要一个经过分离区 313、旋风分离器 316、热交换器 319 的高温侧以及洗涤器 322 的重要循环。进入热交换器 319 低温侧的大部分纯气体产物的热容量可能不足以完成这一任务。额外的冷却任务可以在某种程度上移交给在管线 325 上的一个热交换器(未画出，但类似于图 5 的热交换器 545)，用以预热碳浆或锅炉给水。然而也可能需要靠与热交换器 319 并联或串联的一个热交换器或者废热锅炉，将部分热量例如传递给

锅炉给水，来帮助完成这一热的气体产物冷却的任务。

空气、被冷却的气体或者水在图中都分别只用一条连接管表示，但实际上可以通过多条分布在反应器 310 的周围且不在一个水平面上的连接管注入反应器 310。

图 3 中未表示出辅助系统及装备，例如使设备从低温起动连续开工所需设备、补充燃料及能量、泄料及解除压力的系统。

图 4 的实施方案结合了图 1、通过两级热氧化，从一级气体中分除灰粒将高能量密度碳浆转化成电能，以及用燃气轮机发电机将其化学能、热能及压力能转换成电能的实施方案。残留在汽轮机废气中的热被转化成蒸汽，它在冷凝式汽轮发电机中膨胀而产生额外的电能。

经浓集或重新形成的碳浆通过管线 401 进入装置，最好是在其产生时所达到的温度之下，然后用反应器进料泵 402 压缩，将其通过管线 403 送入分散及混合装置 404。如果管线 403 中的碳浆的温度接近其常压沸点，向其传递通常会被浪费的过程热是较为经济的，可以管线 403 中插入一个热交换器(未画出)。

空气通过管道 405 被吸入一级空气压缩机 406 的吸入口，在管道 405 上可以装一个常规的滤尘器(未画出)，空气压缩机 406 将其在升高的压力下经连接管 407 送入二级空气压缩机 408，后者将部分经压缩的空气在热的和进一步加压的状态下送入管线 409。(某些生产厂的两级燃气轮机压缩机可能有一个中间冷却器，并在一级和二级之间插入一个槽分离冷凝水。)

管线 409 中的部分或全部空气可以送入空气分离装置(未画出)，使进入混合器 404 的氧化剂可以有大于通常空气的氧浓度。

来自管线 403 的碳浆以及来自管线 409 的经压缩的氧化剂在混合装置 404 中或紧接在其后充分混合。氧化剂可在一次及二次通道之间分配，装置 404 可以装有旋流挡板及/或混合器技术方面熟悉的

其他分散及混合手段、燃烧器及/或喷雾干燥器设计，包括空气及/或蒸汽雾化。氧化剂-碳浆混合物进入长形氧化反应器 410 的入口区，它可以有美国专利 5,050,375 中图 1 所示的内部构造(未画出)，以使热的氧化产物循环到入口区，其目的是将碳浆-氧化剂混合物迅速加热到反应能迅速进行的温度。

碳化工段放出的气体(如图 1 所示经管线 124 流出)也可以引入混合器 404 或反应器 410 的入口区(经过未画出的连接管)。

选择反应器 410 的内径使反应区具有相当高的流速，从而让固体颗粒仍被气相所夹带并随气相流动。含碳颗粒与氧反应生成一氧化碳、二氧化碳和氢，放出相应的反应热，并引起混合物温度升高，导致含碳颗粒也放出一些轻质烃气体，而形成可燃气体。然而可调整氧化剂与碳浆的比例限制最高温度。

在进入直径扩大的分离区 413 时，固体颗粒的动能加上重力使多数颗粒与可燃气体分离而掉入锥形底部 414，它们从后者竖立的主管道 415 排出。锥形底部 414 可以包括通气连接管(未画出)，通过这类管道可注入蒸汽及/或经冷却的气体以维持固体颗粒处于自由流动的状态。

虽然图 4 所示的反应器 410 中流动方向是向下的，但本发明的夹带流动式反应器也可以向上流动或水平流动，产品循环通道可以在外部而不是在内部呈轴向。美国专利 5,050,375 的图 3 描述了一种 U 形反应器，其外部循环通道较短。图 4 的实施方案的反应器不一定是夹带流动式的，而可以设计成循环流化床反应器器，如图 5 所示，图 5 中包括在“输送”期操作的这种反应器，它能在氧已耗尽之后将碳浆送到氧化剂入口之上。

热可燃气体带有某些细的灰粒，从分离区 413 送入旋风分离器 416。分离器 416 利用离心力完成了气体与所夹带颗粒的进一步分离，颗粒靠重力掉入竖管 417 并并入竖立的主管道 415。其他结构的

旋风分离器，包括多级的，或其他已知的气-固分离装置也可以代替分离器 416。

热的可燃气体仍带有在旋风分离器 416 中未被分离的细尘粒，气体通过管线 418 流入二次热交换器 419 的高温侧，在其中它们通过与经洗涤的气体的间接热交换被冷却到接近其露点的温度，经过冷却的可燃气体然后流经管线 420 进入接触装置 421，在这里它们进一步冷却到其露点，并使所夹带的尘粒通过与循环的细浆状物接触而湿润，循环的细浆状物从洗涤器 422 的底部经吸入管线 423、细浆状物泵 424 和一条循环管线 425 进行循环。

作为经冷却的气体产物与细浆状物在装置 421 中接触的替代方法，可以在洗涤器 422 下部发生接触，可采用细浆状物喷嘴或者其他蒸汽-液体接触部件(未画出)。

泵 424 也将细浆状物的基本部分经过管线 426 送入喷射器 427，喷射器接受分离器 413 和旋风分离器 416 通过竖管 415 及 417 分离的尘粒。在喷射器 427 中伴有一些气体的灰粒被冷却、湿润、形成浆状物，并经管线 428 进入流化气体分离器 429。在分离器 429 中流化气体与灰份浆状物分离，并与平衡量的蒸汽一起经管线 430 排出而进入洗涤器 422。(在管线 430 中伴随着气体的蒸汽的潜热代表从热的灰份回收热量。)该灰份浆状物经过底部连接管排入管线 431，它从管线 431 流入灰份浆状物-给水热交换器 432 的高温侧，在这里它冷却到适于经压力控制装置 433 放出进行常规的灰份浆状物处理的温度。

经过处理的锅炉给水在装置外的泵的压力下经管线 434 进入装置，并在热交换器 432 中与灰份浆状物进行间接热交换而被预热。它从热交换器经过管线 435 流入锅炉给水储罐 436(它可以是具有专门设计的“脱气器”)。在热交换器 432 中加热放出的气体从储罐 436 的顶部经压力控制装置 437 排入大气。锅炉给水泵 438 从储罐 436

经管线 439 将给水打入位于洗涤器 422 的上部截面上的一系列喷嘴。喷嘴可安排在几个水平面上。

向沿着洗涤器上升的气流喷水的目的是使其冷却到稍低于其露点，从中冷凝出它所含的小部分蒸汽。水在尘粒上及其周围冷凝能有效地使其湿润，并从气相中将其除去。为了增加喷雾接触的液/气比例，喷淋水可以用一个内部污水循环泵(未画出)进行循环。来自其他适当来源的水可以代替给水。

洗涤系统包括二次热交换器 419、洗涤器 422、接触器 421、给水喷淋管线 439、湿气提取器 440 和有关的连接管线，作为其替代系统可以应用从热的可燃气体中分离细尘的另一方法，如用多个多孔陶瓷过滤套筒。

纯可燃气体离开洗涤器 422 通过湿气提取器 440，流入二次热交换器 419 的低温侧，在其中它被热的可燃气体间接加热到接近后者的温度。经过再热的气体流经管线 441 进入二级氧化反应器 442，在其中它与来自压缩机 408、通过管线 443 进入的余量空气合并和混合。反应器 442 可以是汽轮机生产厂为天然气体燃料供应的反应器的简单的改进形式，在其中，在空气充分过量的情况下使氧化完全，能使温度限制在该汽轮机规格所容许的范围之内。然后热的纯气体产物经管道 444 进入燃气轮机 445 的入口。

碳化工段放出的气体(如图 1 所示，经管线 124 排出)，可以绕过混合器 404 和反应器 410 与进入反应器 442 的纯可燃气体合并(经过未画出的连接管)。

热的气体产物经过一级汽轮机 445 发生部分膨胀，它将机械能以轴向输出功率的形式传递给二级空气压缩机 408。为了使汽轮机 445 的关键部件维持在安全操作温度之内，高压蒸汽及/或压缩机 408 排出的空气可以送入内部冷却通道(经过未画出的连接管)。

部分膨胀的气体在汽轮机 445 中损失能量而被冷却，它流经连

接管 446 进入二级汽轮机 447 进一步膨胀，汽轮机将机械能以轴向输出功率的形式送到一级空气压缩机 406。进一步膨胀的气体在汽轮机 447 中损失能量而进一步冷却，它流经连接管 448 进入三级汽轮机 449 再次膨胀，它将机械能以轴向输出功率的形式传递给发电机(或交流发电机)450，后者将其转换成电能，而经线路 451 送出。

反应器 410 的压力由压缩机 408 的排出压力确定。调节汽轮机 445 的排出压力，使它产生的能量只与压缩机 408 所消耗的同样多。同样，调节汽轮机 447 的排出压力，使它产生的能量只与压缩机 406 所消耗的同样多，气体过剩的势能被以经压缩的排气的形式传递给汽轮机 449。

图 4 用某一生产厂供应的汽轮机进行了描述，它容易修改成适应于其他厂的具有不同的空气排出压力的汽轮机，及/或每一机器的台数及其相互联系的变化。

汽轮机 449 的废气经排气歧管 452 排出。后者将经完全膨胀的气体产物引入热量回收蒸汽发生器(HRSG) 453。HRSG 453 是省热器、锅炉和过热器的在某种程度上标准化的机组，是为从汽轮机废气回收热量而设计的，可从几家生产厂得到。在本实施方案的设计中，HRSG 453 包括省热器，低、中及高压锅炉，以及高及中压蒸汽的过热器。其他许多结构也是可以实施的选择方案，特别是蒸汽压力、再热盘管以及省热器和过热器的安排。

废气中经济上可利用的热量被回收之后，经出口 454 排入大气。锅炉给水由泵 438 经管线 455 供应 HRSG 453。低压蒸汽经管线 456 送到装置外使用。过热的高压蒸汽经过管线 457 流入冷凝式汽轮机 458 的入口。过热的中压蒸汽经管线 459 流入与其压力相应的汽轮机 458 的级间。由于低压蒸汽的需求可能具有间歇性，可以用连接管(未画出)将过剩的低压蒸汽送到汽轮机 458 的相应的级。高压及中压蒸汽在汽轮机 458 中膨胀所产生的能量，作为轴向输出功率传递

到发电机(或交流发电机)460,后者将其转换成电能,电能经线路461送出,并与线路451合并。少量电能用于内部服务如用于润滑油泵(通过未画出的线路),其余大部分电能从该装置经线路462送出)。

经充分膨胀的蒸汽通过真空管线463离开汽轮机458,463将它引入真空表面冷凝器464的高温侧。如图所示,蒸汽冷凝并形成真空所应放出的热量被间接传递给冷水,它由管线465供应至冷凝器464的低温侧,并经管线466回到装置外的冷却塔。也可以用空气冷凝器来代替水冷却的冷凝器464。蒸汽冷凝液收集在冷凝器464的底部,它从这里靠重力经管线467排入冷凝液接受器468。抽真空的装置469可以是真空泵或者蒸汽喷射器,它被连接在接受器468的顶部,用于将与汽轮机458排出的蒸汽一起进入冷凝器464的任何不能冷凝的气体排入大气。蒸汽冷凝液从接受器468经管线470流入冷凝液泵471,后者给它以足够的压力,使之排入储罐436。

废气从高压锅炉依次排入中压及低压锅炉,并从HRSG 453经控制装置472排出。HRSG 453可以装有辅助燃料燃烧装置(即应用"旁路燃烧器"),可以包括一个盘管,用它完成含碳浆状物加热碳化温度的过程。

图4的实施方案也可以改为采用湿空气轮机(HAT)循环,在其中插入饱和器在管线409及/或管线443上,管线455中的"锅炉给水"至少有一部分在HRSG 453的省热器部分被预热后进入饱和器,废气中的一部分热量从蒸汽发生器转用于进入饱和器的水的预热。

碳浆在其制备过程中尽管进行了密度分离和提取,送入反应器410的碳浆仍可能含有有毒的金属而使其灰份被认为具有危险性,如果是这种情况,可以增加在混合器404中与含碳浆状物混合的一次氧化剂的数量及/或它人氧浓度,以便在反应器410上部达到的温

度能超过大部分灰份的熔点。悬浮的灰粒这时变成小球状的熔渣。其后从洗涤器422的顶部经管线473、循环泵474及骤冷管线475注入经冷却的纯可燃气体使混合物温度骤冷至低于灰份凝固点的水平，使自分离区413及旋风分离器416的气体中分出的灰份具有大体上为球形的不粘结的颗粒的形式。

为了使热交换器419的管子可以用铁而不用陶瓷构成，骤冷时通常必须将可燃气体从明显高于使小球状渣粒凝固所需的温度冷却至1800℉以下，因此可能需要有一个可燃气体经分离区413、旋风分离器416、热交换器419高温侧以及洗涤器422的重要循环。进入热交换器419低温侧的纯可燃气体的基本部分的热容量可能不足以完成这一任务。额外的冷却任务可能在某种程度上移交给插在管线425上的一个热交换器(未画出，但类似于图5的热交换器545)，用以预热碳浆或锅炉给水。然而也可能需要靠与热交换器419并联或串联的一个热交换器或者废热锅炉，将部分热量例如传递给锅炉给水，来帮助完成这一热的气体产物冷却的任务。

也可在分离区413之上注入水(经未标出的管道)使热气体-小渣粒混合物完成部分或全部骤冷过程。

如果从配备有进料空气压缩机的空气分离装置向混合器404供应氧气或富集的空气，则可以省去管道409，所有由压缩机408排出的空气被送入管道443和二级反应器442中。

虽然图中为单个连接管，但实际上已冷却的气体(或水)可用许多分布在周围且位于多个水平面上的连接管注入反应器410中。

图4中没有画出辅助系统和设备，如将装置自低温起动所需的装置、备用燃料和能源系统、泄料和解除压力系统。

图5中的实施方案也包括图1中的实施方案和将高能量密度的碳浆转化成高压过热和中压蒸汽，这种蒸汽可在装置外的常规冷凝式汽轮发电机中转化成电能和/或用于其它现场用途。碳浆中的水可

在内部被蒸馏，成为有用的副产物。浓缩或重新浆化的碳浆经管道501进入装置，最好在产生碳浆的温度下进入装置。反应器进料泵502给它以足够的压力，使它经管道503流入灰浆-碳浆热交换器504的低温侧，并经管道505流入循环流化床反应器506中。

如图1所示的碳化工段中产生并经管道124排出的气体也可以引入反应器506的较低部分(经未标出的连接管)。大气经可装有常规滤尘器(未标出)的管道507抽入一级空气压缩机508的吸入口，一级空气压缩机将其在热和高压的状态下经管道509送到中间冷却器510的高温侧，在中间冷却器中空气经与高压锅炉给水间接热交换而被冷却。大气含有数量不定的水蒸汽(湿气)。空气所带的大部分水蒸汽在中间冷却器510中冷凝成液态水，并与被冷却的空气一起排入管道511中。这种水在二级压缩机的吸入鼓512(suction drum)和湿气提取器513中与空气分离，并经液面控制器514从装置中排出。

部分压缩的空气从湿气提取器513流入二级空气压缩机516的吸入口，二级空气压缩机将其在进一步增高的压力和热的状态下送入管道517中。管道517将一次空气经管道518供入反应器506的底部。因为分阶段导入空气是最大程度地减少氧化氮形成的已知方法，一次空气可大大少于理论上完全氧化所加碳浆中的碳所需的量，压缩机516排出的其余空气可通过如管道519所示的高度逐渐升高的反应器连接管加入。

反应器506的入口区的温度使燃料浆中的水立即汽化，结果碳粒和灰粒与大量进行热循环的固体一起被夹带入上升的空气和水蒸汽之中。当气体-固体混合物以相当高的湍流速度流经反应器506时，碳粒开始并迅速进行氧化。氧化释放的热量使温度升高，但间接传递到沿反应器506内壁排列的一圈竖式锅炉管道中的沸腾给水的热量以及循环固体的热容量使温度不超过预定的最高温度。

经给水歧管520为锅炉管(未标出)供应热的给水,并将给水和蒸汽的混合物排入导出歧管521。

当大部分碳已被氧化的气-固混合物到达反应器的顶部时,经横跨管道522排入热的旋风分离器523。在旋风分离器523中离心力使绝大部分固体颗粒从气态产物中分离出来,并受重力作用向下落入竖管524中。固体受重力作用沿竖管524流入较稠密的相,产生一个略高于反应器506类似高度处的底部压力。这种压力差使所有或大部分固体颗粒作为热固体循环物质经阱(或密封)525流入反应器506的入口区,在入口区固体颗粒与导入的空气和碳浆混合,并加热之。竖管524和阱525可装有通气连接管(未标出)。

虽然在本实施方案中没有说明,但可用一个利用氧化的空气和/或使浆中的水汽化动能的离析装置促进固体循环,在美国专利4,714,032的图2中描述了这样一种方案。也可利用循环流化床原理的其他改变的特征,包括从经旋风分离器和竖管循环的稠密固体中提取热量。

某些在本发明中遇到的碳可以含有的灰不足以在反应器506中形成固体循环,和/或这种灰可以细到不足以被旋风分离器523保留的程度。在这种情况下可以用粒度范围适当且耐磨损的外来惰性颗粒补充循环的固体。在任何情况下最初加入这种物质总是有用的,因为起动时将有足够的物质供循环。

高压蒸汽和给水从导出歧管521流入高压蒸汽罐526,在高压蒸汽罐526中分除水,并在重力作用下经下水管527流入导入歧管520,用作循环给水。经分离的蒸汽向上流动,经湿气提取器528排出高压蒸汽罐526,继续向前进入蒸汽过热交换器529,在其中蒸汽被过热到它将作为产生的主要能量经管道530从装置送出的温度。

带有未被旋风分离器523分离的细微固体颗粒的气体产物经歧管531离开反应系统,所述的歧管可以包括二级旋风分离器、多孔陶

瓷过滤器或其它用于从气体中分离细微固体的装置(未标出)。歧管531供应热气体作为加热介质,经管道532通入蒸汽过热交换器529,经管道533通到次要的一级烟道气再热交换器535,并经管道534通到二级烟道气再热交换器536。气体产物在热交换器529、535和536中通过间接热交换而部分冷却,之后在歧管537中重新合并,并流入一个主要的一级烟道气再热交换器538,在其中气体产物被冷却到接近其露点的温度。

根据各自的热平衡,离开反应体系的热气体产物的显热可能超过使热交换器529、535、536和538适当运转所需的热量。在这种情况下可在管道531或歧管537中插入平衡(trim)废热锅炉,增加高压或中压蒸汽的生成。

经冷却的气体产物经管道539流入接触装置540。在接触装置540中它被冷却至它的露点,并夹带经与细浆状物接触而被润湿的尘粒,所述的细浆状物从排出气体脱水塔541的底部开始经吸入管道542、细浆状物的泵543、循环管道544、细浆-给水热交换器545和返回管道546进行循环。接触装置540的物料流入排出气体脱水塔541的闪蒸区547,在该区域中向上流动的气体产物和掉向塔541底部的浆状物发生分离。

作为在接触装置540中使细浆与已冷却的气体产物接触的另一个选择方案,可在排出气体脱水塔541的下部用浆料喷嘴或其它蒸汽-液体接触元件(未标出)进行接触。

细浆状物的泵5453也经管道548向灰分喷射器(ash eductor)549供应细浆的基本部分,灰分喷射器549经底部竖管550从反应器506接受灰粒的基本部分。在灰分喷射器549中,带有一些气体的灰粒被冷却、润湿、浆化并经管道551排入流化气体分离器552中。在分离器552中流化气体与灰浆分离,并与平衡量的蒸汽一起经管道553排入排出气体脱水塔541。(管道553中伴随气体的蒸汽其潜

热相当于从热灰中回收的热量。)灰浆经底部连接管抽入管道 554 中,灰浆从该管道流入灰浆-碳浆热交换器 504 的高温侧,在该热交换器中灰浆被冷却到适于经压力控制装置 555 排出进行常规灰浆处理的温度。如果进入装置的碳浆太热,不能充分冷却灰浆,则可在热交换器(未标出)中与锅炉给水进行热交换而补充冷却。

在从闪蒸区 547 向上流动的气体在热水槽 557 中经轴向通道上升之前,将其在一个或多个逆流蒸汽-液体接触部件 556 中洗涤除去夹带物,该热水槽经流量控制装置 558 向接触部件 556 供应洗涤水,并向循环泵 559 供应热水,所述的循环泵将水通过废热锅炉 560 的高温侧排出,该废热锅炉将热水间接冷却,以便经管道 561 循环回流到位于塔 541 中部的许多逆流蒸汽-液体接触部件 562 的最高处。向下流经部件 562 的经部分冷却的水冷却向上流动的气体,并从中冷凝蒸汽,在冷却水被收集在热水槽 557 之前,它在该过程中被重新加热。

锅炉 560 中的循环热水传递的热量使部分经管道 563 供应锅炉 560 低温侧的给水汽化。蒸汽和水经管道 564 排出锅炉 560 的低温侧,并在中压蒸汽罐 565 中分离成各自的相。未蒸发的给水从该中压蒸汽罐的底部经管道 566 再循环到锅炉 560 低温侧的入口。从中压蒸汽罐分离的蒸汽经湿气提取器 567 排出,并作为第二种能量产物经管道 568 离开该装置。

由于在塔 541 的中部气流中有蒸汽冷凝,水的基本部分经液面控制装置 569 排至塔 541 上部类似的循环系统。在塔 541 的中部被循环水部分冷却和脱水后,仍含有显著数量的蒸汽的气体上部升通过上槽 570 的轴向通道。该上部槽给循环泵 571 供应温水,该循环泵将热水排入给水预热交换器 572 的高温侧,在该交换器中温水被冷却,并经管道 573 循环回流到位于塔 541 上部的许多逆流蒸汽-液体接触部件 574 的最高处。冷却后的水向下流过接触部件 574,进一步

冷却向上流动的气体，并从气体中冷凝进入该部分时所带的绝大部分蒸汽。在塔541的中部和上部冷凝的净水作为本实施方案的一种产物经液面控制装置575排出。除了含有少量的溶解气体之外，这种净水是溶解固体含量低的高质量水。

在热交换器572中循环温水传递的热量，预热经管道576从装置外进入装置的中压锅炉给水，并使它经管道577送入中压给水储器578(它可以是专门设计的“脱气器”)。在热交换器572中加热释放的气体在储器578中被分离，并经控制装置579排出。脱气后的中压给水从储器578经管道580流入中压锅炉给水泵581的吸入口，该泵将其补充排入锅炉560的循环系统。

如图所示，排出气体脱水塔541有三个部分。根据各自的热平衡和经济因素，可以增加一个或多个附加部分，结果可以在较小温度损失的情况下利用回收的显热和潜热。可以利用在其他部分中循环水的热量，例如，用于产生另一压力水平的蒸汽，或增加锅炉给水的预热。

高压锅炉给水在装置外的泵的压力下经管道582进入装置，管道582将其导入中间冷却器510的低温侧，在该中间冷却器中高压锅炉给水被热的压缩空气间接加热。经管道583离开中间冷却器510之后，部分加热的给水流过细浆-给水交换器545的低温侧，在该交换器中已经部分加热的给水被热的细浆间接加热。经加热的给水继续经管道584流入高压锅炉给水储器585(它可以是专门设计的“脱气器”)。在交换器510和545中经加热释放的气体在储器585中被分离，并经控制装置586排出。脱气后的高压给水从储器585经管道587流入高压锅炉给水泵588的吸入口，该泵将其作为补充物排入高压锅炉管线的循环系统。

脱水的纯气体产物经湿气提取器590离开塔541，并在交换器538中被部分冷却的气体产物间接重新加热，然后经管道591流入

交换器535的低温侧，在该交换器中它被热的气体产物间接加热到接近它的温度。然后，被充分重新加热的脱水的纯气体经管道592导入一级燃气轮机593的入口，该燃气轮机将能量轴向输出功率的形式传递给二级空气压缩机516。在燃气轮机593中释放能量而被冷却之后，部分膨胀的气体流经管道594进入交换器536的低温侧，在该交换器中部分膨胀的气体被来自管道534的平行流动的热气体产物间接再热到接近它的温度。然后，再热的纯气体经管道595流入第二级汽轮机596充分膨胀，该汽轮机向一级空气压缩机以轴向输出功率的形式传递机械能。在汽轮机596中释放能量而被冷却之后完全膨胀的气体经放气口597被排到大气中。在某些情况下留在汽轮机596排出的气体中的显热可能为在排气管道597中装入用于预热中压或高压给水的省热交换器提供了依据。

对设计工艺设备有经验的工程师可以理解，可以有替代方案安排热交换器使热量从需要冷却的流体传递到可以利用回收的热量的流体。提供最佳热效率和/或利益的安排可视情况而异；这种变化可以被预料。

图5说明了一个极限情况，其中脱水的气体仅被再热到以在膨胀时提供足以驱动空气压缩机所需能量的温度，而图2—4描述的实施方案中膨胀的气体被加热到足以产生超过使空气压缩所需的功率，多余的功率被转化成电能。图5的实施方案不能产生与引用的几个实施方案一样多的用于燃气轮机的过量功率，但在某些情况下图5中一个或二个汽轮机也可能产生可转化成电能的适当过量的功率。

如图所示，图5中的汽轮机和压缩机的结构为分立的定制的机器，这种机器具有可根据整个工艺的经济学选择反应器506的压力水平的优点。因为这些机器未必能达到相同的转速，所以一组或二组机器间的轴可以配备用于调速的齿轮传动装置。另一方面，在某些情

况下将这种压力调节至汽轮机和/或燃气轮机目录上的可能输出的功率可能更为经济。

虽然图5显示了驱动一级压缩机的一级汽轮机和驱动二级压缩机的二级汽轮机，但可将一级和二级汽轮机的装置倒过来。

在图5中没有显示辅助系统和设备，如将装置从低温起动所需的装置、备用燃料和能源系统、泄料和解除压力的系统。

图6描述了在已碳化的碳浆与进料的含碳浆状物之间进行热交换的新方法。该交换的生产量(duty)是浆状物浓度的反函数。另一方面，间接热交换器如图1中的装置115和116的大小和成本是浓度(粘度)的直接函数。如果取消间接交换，便易于将更浓的浆料进料进行碳化，它可以有糊状或淤泥的浓度。在图6的实施方案中分步降低热的碳浆的压力，以便在逐渐降低的压力下从中闪蒸蒸汽。将每一压力下闪蒸的蒸汽与加压的粗浆状物(在稍低的压力下)混合，其温度因蒸汽的潜热而升高。

参见图6，明显比图1中由泵113进料的浆状物浓度更大的RDF浆状物经管道601被输送到压力装置如泵或挤压机602的吸入端，该压力装置对RDF浆状物提供了比管道603中的三级闪蒸蒸汽稍低的压力。如用螺旋输送机器(未标出)可以促进管道601中的流动。将蒸汽与一级掺合装置604中的浆状物混合。被三级闪蒸蒸汽的冷凝物加热和稀释的浆状物流入二级泵605的吸入口，该泵对浆状物提供了比管道606中二级闪蒸蒸汽稍低的压力。将该蒸汽与二级掺合装置607中的浆状物进行混合。被二级闪蒸蒸汽的冷凝物进一步加热和稀释的浆状物流入三级泵608的吸入口，该泵对浆状物提供了比管道609中一级闪蒸蒸汽稍低的压力。将该蒸汽与三级掺合装置610中的浆状物进行混合。被一级闪蒸蒸汽的冷凝物进一步加热和稀释的浆状的流入四级泵611的吸入口，该泵对浆状物提供了当它流过加热装置612时使其基本保持液态所需的压力，该加

热装置的功能和可供选择的类型与图 1 中装置 118 所描述的一样。

根据物理安排，加热器 612 与旋风分离器 614 间的管道可为完全碳化提供足够的时间。如果具体的含碳浆状物在该温度下需要比这样提供的时间更多，可以插入放大部分或盘管 613，以提供额外反应时间几分钟。

现在经被冷凝的闪蒸蒸汽和粗浆状物中所含的水加热和稀释而粘度大大降低的已碳化的浆状物（或碳浆）与反应中释放的气体一起流入分离器 614。在该分离器中气体与液体分离，并经压力控制装置 615 通过管道 634 流到常压燃烧室或其它处理装置。在分离器 614 和装置 615 之间的管道可包括用于从离开分离器 614 的气体中回收蒸汽的潜热的热交换器（未标出）。碳浆在重力作用下经尾管 616 落入密封罐（sealpot）617，密封罐中的液面用流量控制装置 618 进行维持。

流量控制装置 618 中的压力降低使热浆中的一部分水汽化。蒸汽以及部分冷却和浓集的碳浆一起流入一级旋风分离器 619 中，在该分离器中它们被分离，蒸汽经管道 609 离开。碳浆在重力作用下经尾管 620 落入密封罐（sealpot）621，密封罐中的液面用流量控制装置 622 进行维持。

流量控制装置 622 中的压力降低使碳浆中剩下的水有一部分汽化。蒸汽以及经进一步冷却和浓缩的碳浆一起流入二级旋风分离器 623 中，在该分离器中它们被分离，蒸汽经管道 606 离开。碳浆在重力作用下经尾管 624 落入密封罐 625，密封罐中的液面用流量控制装置 626 进行维持。

流量控制装置 626 中的压力降低使碳浆中一部分剩余的水汽化。蒸汽以及进一步冷却和浓缩的碳浆一起流入三级旋风分离器 627 中，在该分离器中它们被分离，蒸汽经管道 603 离开。碳浆在重力作用下经尾管 628 落入密封罐 629，密封罐中的液面用流量控制

装置 630 进行维持。

碳浆从流量控制装置 630 流入仅名义上稍大于大气压的收集筒 631。由于装置 630 中压力的降低而产生的少量蒸汽经管道 632 离开收集筒 631，并可用于较小的加热装置或被注入粗浆状物储罐如图 1 中的罐 111 中。已冷却并减压的碳浆经管道 633 离开收集筒 631，以便进一步进行如对离开图 1 中收集筒 128 的碳浆所述的处理。

碳化过程中产生的气体主要是二氧化碳(一种相对可溶的化合物)。虽然升高了温度，但仍有一部分溶解在从旋风分离器 614 中分离的液体碳浆中。在装置 618 之后的压力降低过程中大部分溶解的气体与蒸汽一起被气化，并经旋风分离器 619 和掺合器 610 再循环。少量的气体仍留在流入装置 622 的液体碳浆中，并被闪蒸和经掺合器 607 再循环。虽然详细的设计会考虑二氧化碳的再循环，但它对所述实施方案的操作不会产生实质性影响。

为了说明和解释简单化，图 6 显示了三级减压过程。整个减压过程分级越多，该系统越接近理想(可逆)热交换，加热器 612 就可提供较少的外加热量，以补偿其低效率。最佳的级数取决于具体情况的经济性，但常多于三级。

在图 6 的实施方案中，描述了用旋风分离器中的离心力从冷却的碳浆中分离闪蒸蒸汽。也可以使用其它类型的分离器，如用重力进行分离的简单筒(simple drums)。

图 6 中所示的泵的符号用于表示特别适于泵送极粘流体任何类型的泵，而不一定是往复泵。虽然分别表示了，但各个工作部件可用一个能源驱动。

发明的总结

从低质燃料中经物理方法分离密度大的无机杂质一般可用已知的方法进行。例如，有关水力清洗和富集的广泛技术，包括泡沫浮选

法。对于城市固体废物，美国专利 4,624,417(Gangi)描述了浆化以及分离碎片、铁、玻璃和非铁金属的合适方法，包括将含碳浆状物初步浓集到合适粘度的方法(湿资源回收)。或者可将经常规干资源回收得到的干 RDF 碾碎并浆化成本发明的原料。

在 1983 年第二季度向伊利诺斯清洁煤研究所(ICCI)的技术报告“在燃烧和锅炉腐蚀过程中煤中硫和氯的作用”中，作者们向 ICCI 报告：在含量 0.42%(以干品计)的煤试样中，绝大多数的氯以吸附在孔内壁的氯离子出现”，在“从伊利诺斯煤矿得到的煤的特性”中，作者们报告说：用水、氨水和氢氧化钠仅可提取约 0.12%。可以预料，在本文要求保护的浆状物碳化条件下发生的结构重排可以游离几乎所有常压提取不能得到的氯(以及增加可泵送的能量密度和降低其它可溶或难溶杂质的含量)。

RDF 和褐煤(其本身燃烧不符合 1990 年洁净空气条例修正案)的 50—50 混合物共燃的改进方法在实验用加压流化床燃烧器中进行了测试。原燃料和分别碳化的燃料的物理性质列表如下(以干品计)：

	RDF		褐煤	
	原燃料	经碳化的燃料	原燃料	经碳化的燃料
近似值，%(重量)				
挥发物	81.8	58.3	48.0	45.5
固定的碳	11.6	30.3	41.8	45.1
灰	6.7	11.4	10.1	9.4
极限值，%(重量)				
碳	47.6	67.4	61.9	68.8

氢	6.6	6.0	4.5	4.4
氮	0.2	0.6	0.9	0.9
硫	0.2	0.1	1.8	1.3
氧	38.7	14.5	20.8	15.1
热值 Btu/Lb	8650	13000	10940	11730
Ash Soft. Pt. ,F	2214	＞2800	2334	2469

在用本发明的方法碳化之前将50%的褐煤与50%的RDF掺合时，经碳化燃料有如下性质(以干品计)：

近似值，%(重量)	
挥发物	49.2
固定的碳	40.9
灰	9.9
极限值，%(重量)	
碳	67.4
氢	5.8
氮	0.8
硫	1.1
氧	15.0
热值 Btu/Lb	12670
Ash Soft. Pt. ,F	2302

对原燃料和经碳化的燃料进行的广泛的流变性试验结果概括如下：

	RDF		褐煤	
	原燃料	经碳化的燃料	原燃料	经碳化的燃料
固体%(重量)@700 Cp 和 100 Hz(下降)	9.8	47.2	36.3	55.6
热值，Btu/Lb(湿)	980	6480	3930	6490

	50—50 经碳化混合物
固体%(重量)@700 Cp 和 100 Hz(下降)	56.7
热值，Btu/Lb(湿)	7180

与单独处理的任一组份相比，其固体含量(solids loading)和热值的增加证实了对“双峰”浆状物(即一种，是二种粒度分布明显不同的组份组成的浆状物)的预测。(在评价研磨湿 RDF 碳的效果的各个实验中，可以将原来的产物重新浆化成 42%的浓度(@700 Cp)，其湿的热值为 5960 Btu/Lb，而研磨可使在相同的粘度下含量达 47%，热值增加至 6670 Btu/Lb。)

50-50 掺合物得到的碳中含氯量仅为粗掺合物的量的 4%。(在加入碱的各个实验中提取率的 99%。)

浆化的褐煤/RDF 碳混合物在实验室 PFBC 中在约 1.03MPa(150 Psi)的压力和约 870℃(1600°F)的温度下燃烧良好。碳有 99.5%烧光。灰中硫的保留率为 85%。与建议的市废物燃烧器的规定相比，平均排放量如下(PPM)：

	试样	规定
SO2	39.2	30
NO_x	49.7	180
CO	3.2	150

虽然测得的 SO_2 稍高于对市废物燃烧器的建议值，但它只是洁净空气条例修正案中对燃煤锅炉允许的浓度的一小部分。

说　明　书　附　图

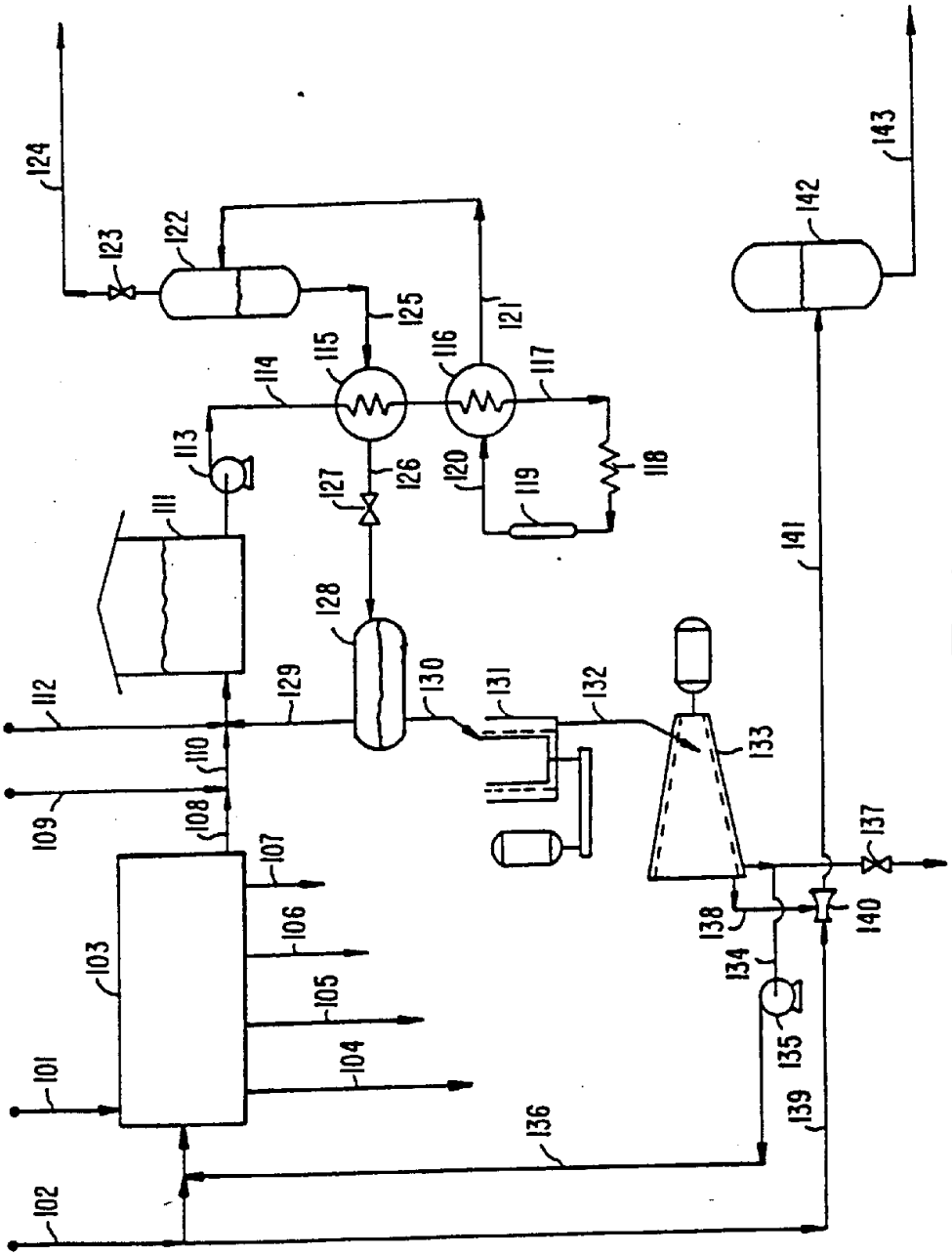

101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143

图 1

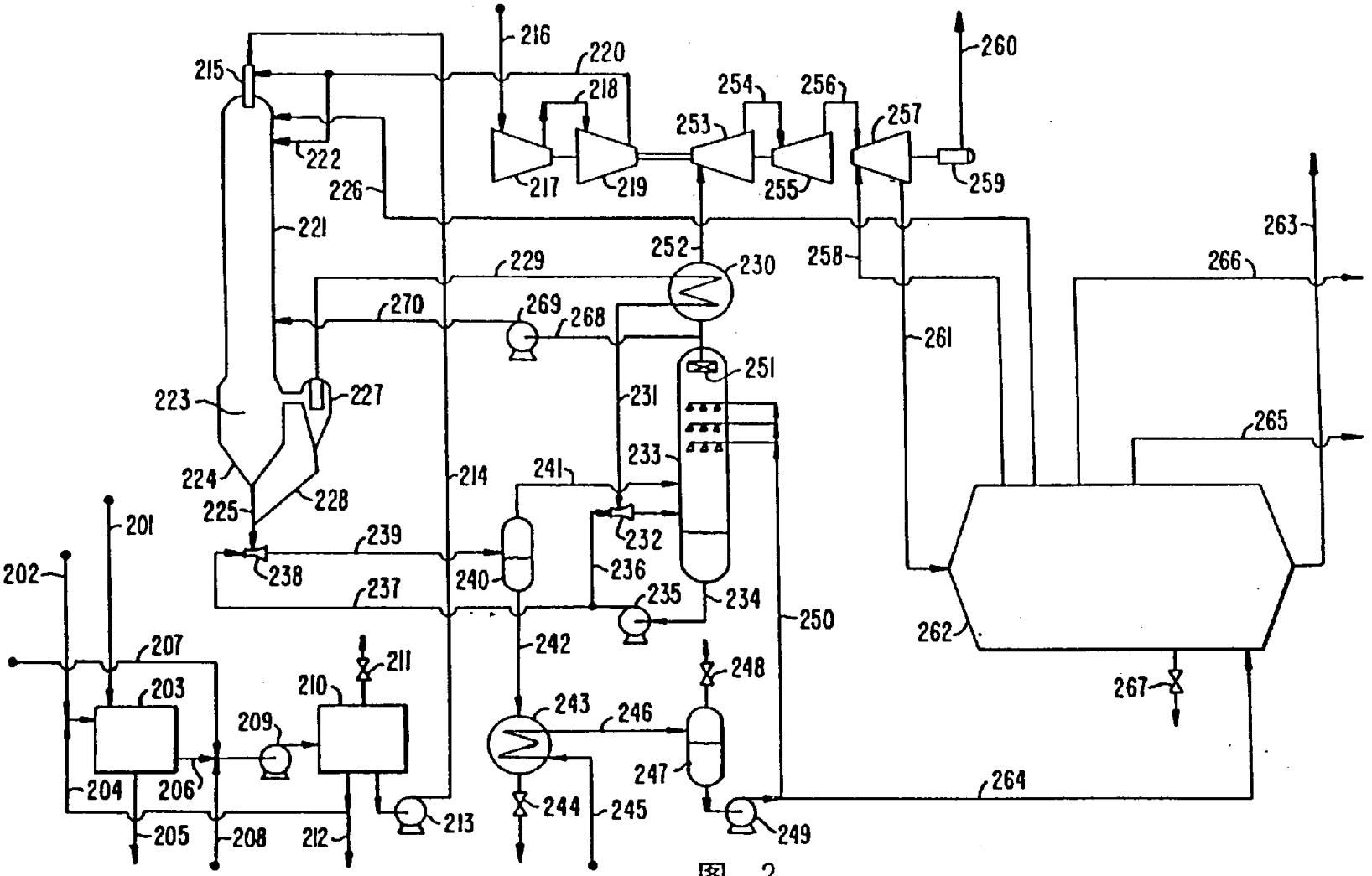

201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270

图 2

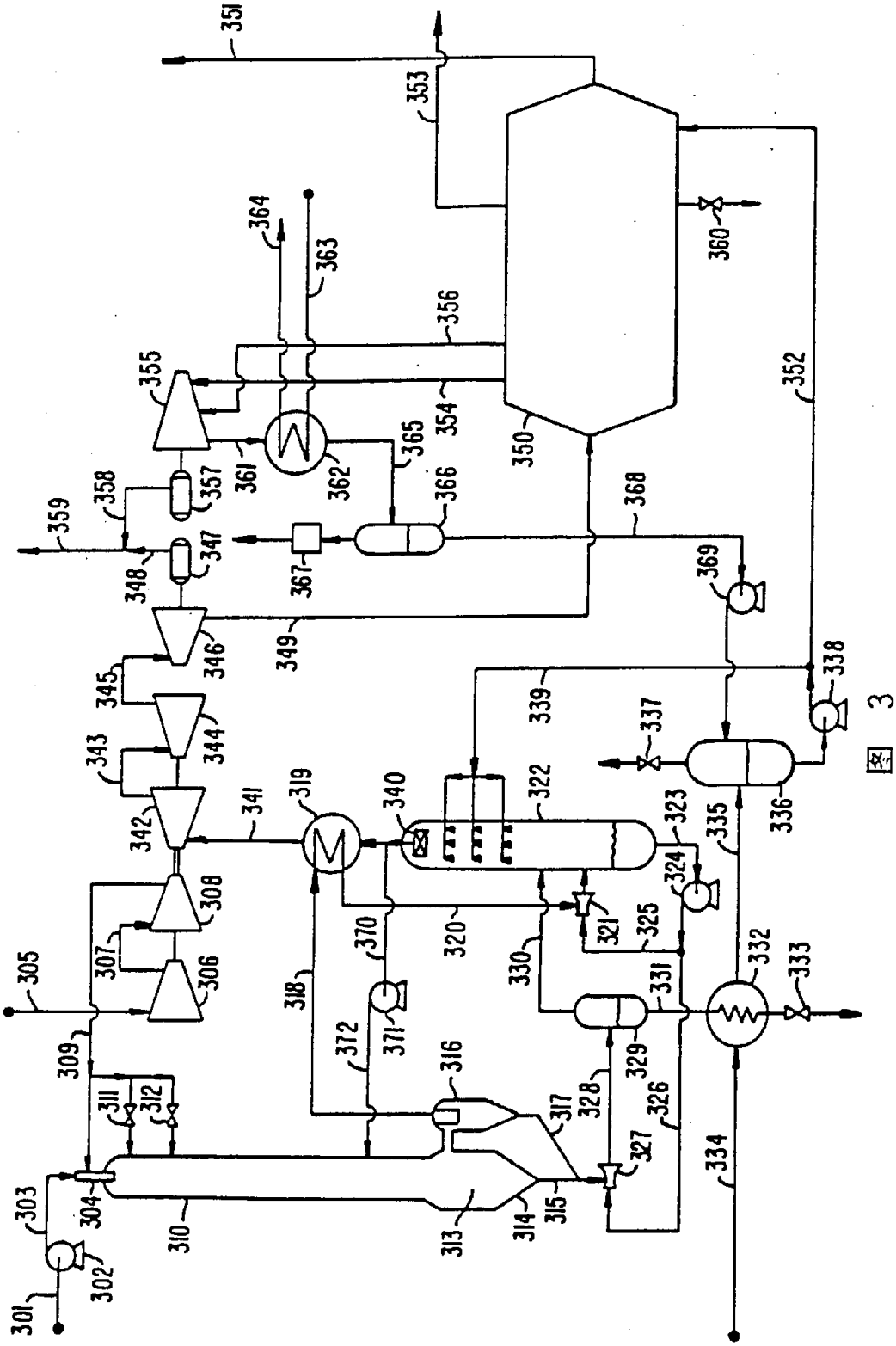


图 3

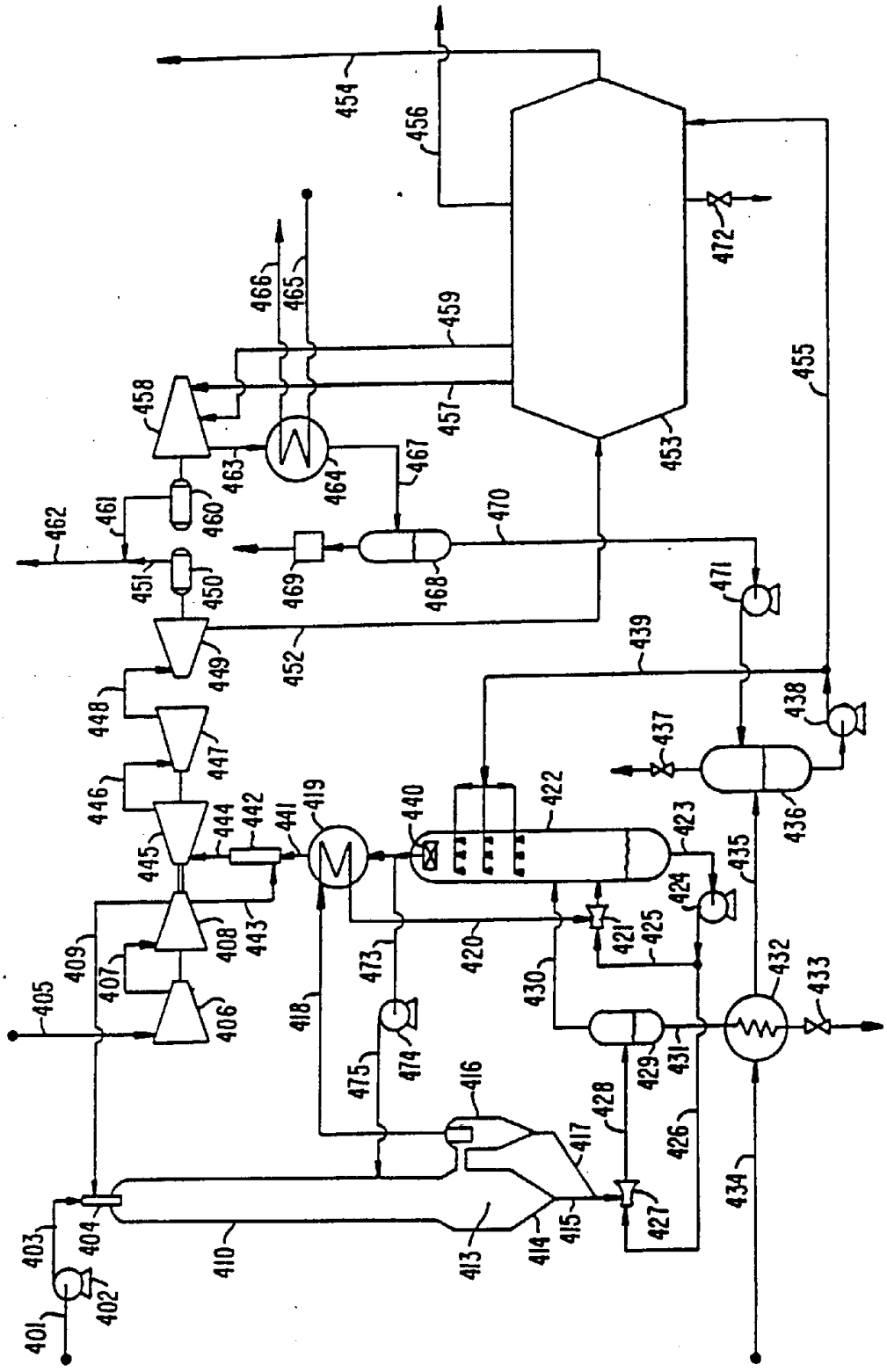

401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475

图 4

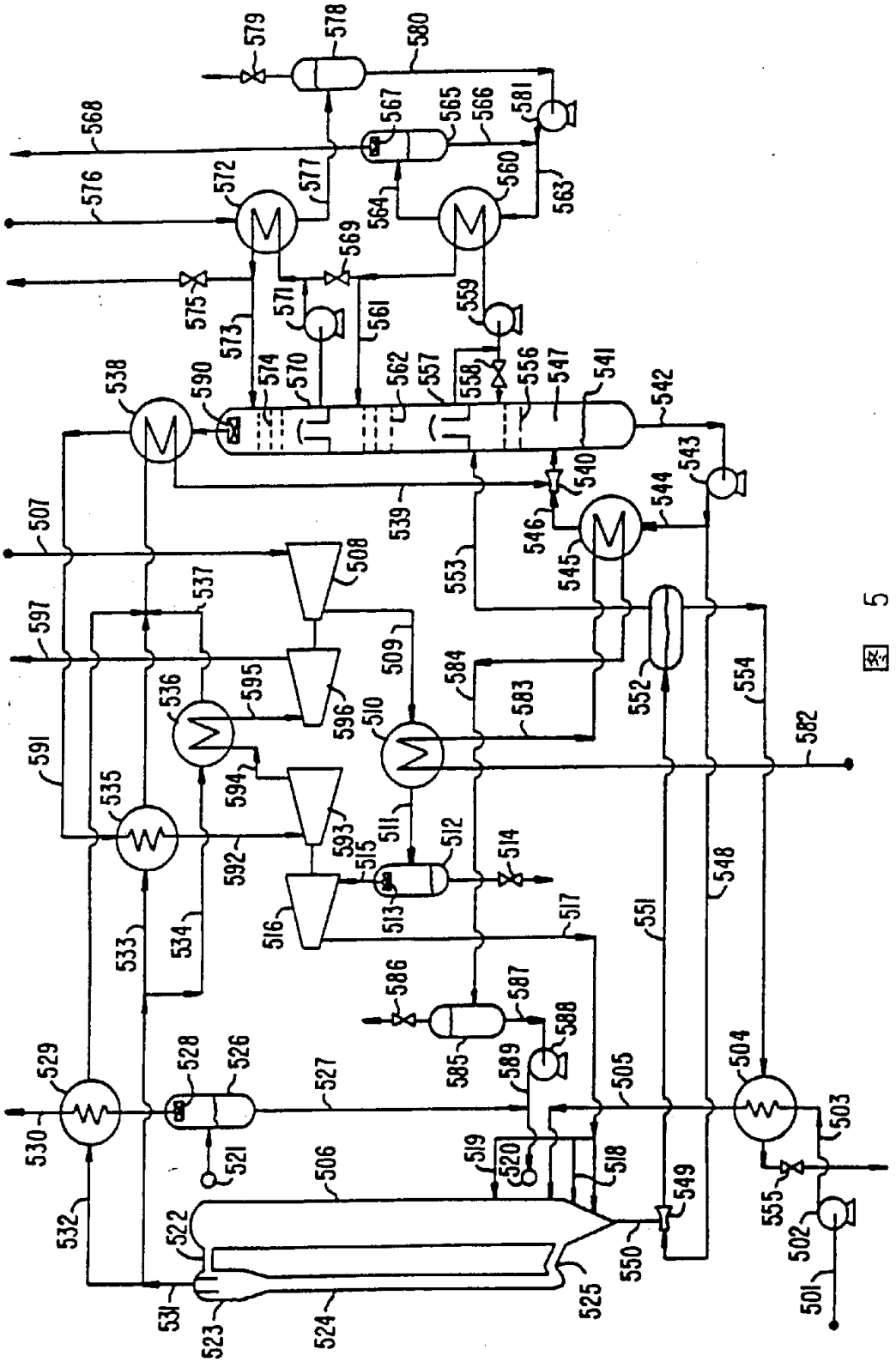


図 5

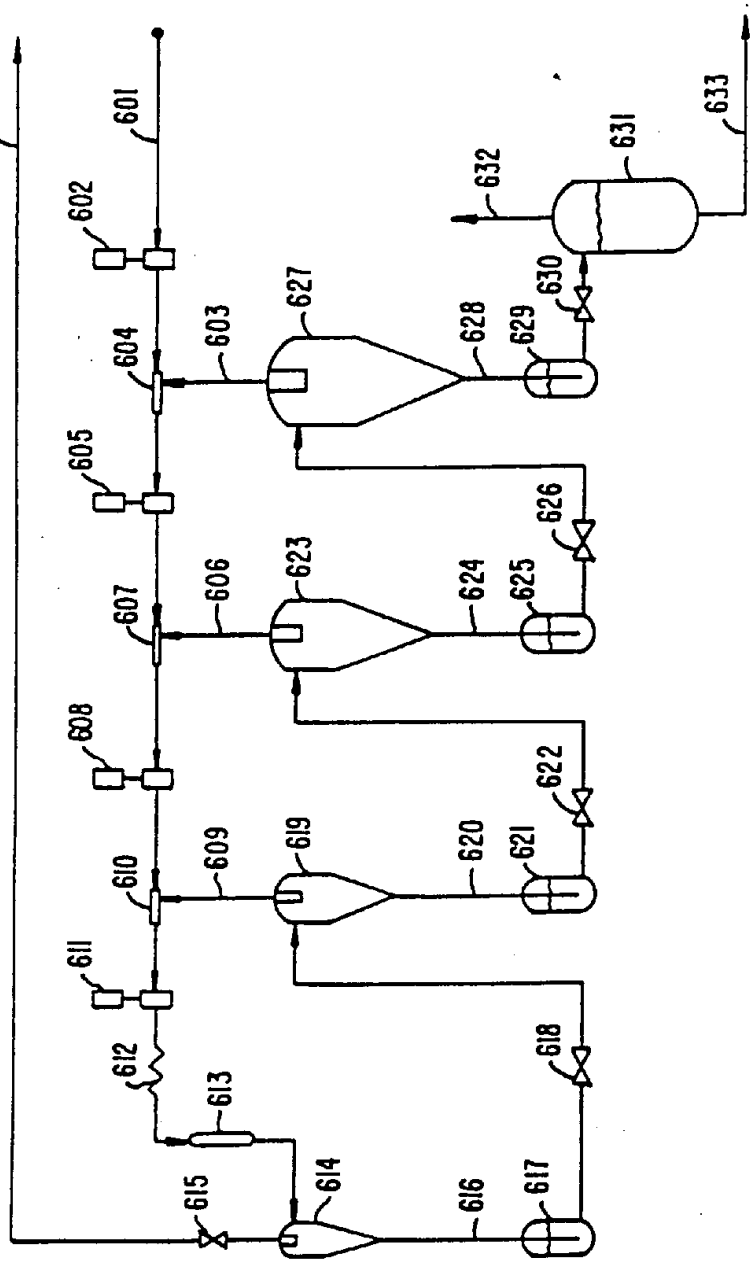

634
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633

图 6