

文章编号:1002-1124(2005)11-0009-02

城市垃圾热裂解制取合成气的研究

周兰倩, 李建芬, 唐金鹏

(武汉工业学院 化学与环境工程系, 湖北 武汉 430023)

摘要:以树叶为原料,利用热裂解装置进行试验,并对其裂解产物的组成进行了分析。结果表明:树叶热裂解产物为生物油、合成气和炭。而其合成气成分主要由 CO 、 CH_4 、 H_2 和水蒸气组成。

关键词:城市垃圾;热裂解;合成气

中图分类号:TQ517.2;X705 **文献标识码:**A

Study on syn - gas production from municipal solid waste pyrolysis

ZHOU Lan - qian, LI Jian - fen, TANG Jin - peng

(Department of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: As feedstock, the leaves are proved by the pyrolysis apparatuses in the experiment. And the productions are assayed about the component. The results show that the pyrolysis production are syn - gas, tar and char, the composite - gas are main made up of CO , CH_4 , CO_2 , H_2 and steam.

Key words: municipal solid waste; pyrolysis; syn - gas

随着社会发展,人类一方面对能源的需求不断扩大,另一方面含有生物质的废弃物大量被废弃和焚烧,造成了奢侈的资源浪费、过低的能源利用率和不可容忍的环境污染。因此,生物质资源的利用已经引起了世界各国的关注。生物质资源包括:农作物秸秆、水生植物、油料作物和各种有机废弃物(木屑、树叶、塑料、废橡胶等),其含硫和含氮量均较低,燃烧后 SO_2 、 NO_x 和灰尘排放量比各类化石燃料要小得多,但其利用率很低,急需大力开发^[1]。

城市垃圾中的有机部分也是一种生物质资源,由于城市固体废弃物产生量很大,处理处置率却相当低,多数只是简单地焚烧、堆放或填埋。不仅占用大量土地,而且也严重地污染环境。其堆放过程中产生的渗沥液随水渗入地下,或随雨水流入江河湖海,造成土地及水体的污染与破坏;而产生的有害气体污染大气^[2]。在我国大多数城市,对城市生活垃圾中有机部分的处理大多是采用焚烧方式处理,极易产生二噁英,对人们的健康造成很大的伤害^[2],而热裂解能很好地解决此问题的发生。热裂解是指在隔绝空气的条件下,使城市垃圾等生物质受热而发生分解的过程^[3]。该技术能将城市垃圾等生物质转

化为易储存、易运输、能量密度高且使用方便的合成气。这样不仅可以废物利用,变废为宝;而且也有益于环境的保护和人类的健康。本文以城市有机垃圾中的树叶为原料,利用热裂解装置进行试验,以探讨城市有机垃圾热裂解处理的可行性。

1 实验部分

1.1 原料及设备

实验原料:树叶等。

仪器与设备:该实验装置包括螺旋加料器、裂解炉、温控柜、加热装置、粉碎机、旋风除尘器、冷凝器、气相色谱仪、转子流量计、集气袋、奥氏气体分析器等。实验所用装置见图 1。

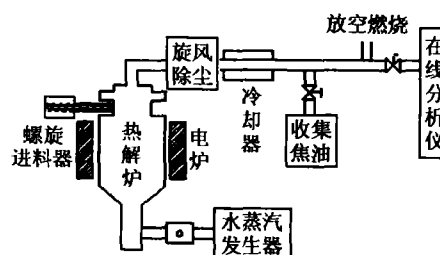


图 1 实验装置

1.2 实验步骤

首先将电炉通电预热,在裂解炉预热期间,准备实验用蒸汽(或不通蒸汽),将预先粉碎的树叶送到螺旋加料器中,在裂解炉温度达到预定值并稳定后,按预定速度打开螺旋加料器进料,开始实验。树叶在高温下发生热裂解而转变成热裂解气,在旋风机

收稿日期:2005-09-05

作者简介:李建芬,男,湖北麻城人,博士,副教授,主要从事化工环保方面的研究。

周兰倩(1983-),女,汉族,湖北武汉人,武汉工业学院生物与化学工程系学生。

中分离出固体粉尘。进入冷凝器后部分热裂解气被冷凝后形成生物油而被收集,最后从管中逸出的是合成气。气样用集气袋收集,并用气相色谱进行分析,同时用奥氏分析器对所产生的气体成分进行在线分析。

2 结果与讨论

2.1 树叶裂解产物分析

2.1.1 气态产物 树叶裂解所得气体是一种可燃性合成气,用气相色谱仪检测其成分,并结合奥氏分析仪在线分析数据,其成分(%): N_2 9.45、CO 43.48、 CH_4 10.58、 CO_2 13.92、 O_2 1.87、 H_2 12.90、 H_2O 及其它 7.80。其中 N_2 和 O_2 可能是气体采样时带入的空气。合成气经放空燃烧,可观察到该气体极易燃烧,其火苗呈蓝色。

2.1.2 固态产物 树叶裂解所得固体产物为炭,形状与原料的破碎程度有关,呈粉末状,可加工成活性炭用于化工和冶炼。

2.1.3 液态产物 树叶裂解所得液态产物为生物油,成分非常复杂,经气相色谱-质谱联合分析,大部分是苯的衍生物及多环芳烃,在高温时呈气态,与合成气混合,而在低温时凝结为液态,其干基热值约在 $20MJ \cdot kg^{-1}$ 左右,应用广泛。

2.2 物料平衡分析

分析 3 种产物与原料间的关系,本实验以树叶为原料,消耗量为 6.1kg,喂入率为 $12.2kg \cdot h^{-1}$,裂解温度为 $750^\circ C$ 。物料平衡分析结果见表 1。

表 1 物料平衡分析结果

产物成分	产量/kg	得率/%
合成气	4.50	73.8
生物油	0.35	5.7
炭	1.25	20.5

2.3 主要影响因素

影响热裂解的主要因素包括化学和物理两大方面。化学因素包括一系列复杂的化学反应,物理因素主要是反应过程中的传热、传质以及原料的物理特性等。具体的操作条件表现为:物料特性、温度、升温速率以及反应的滞留时间等。

2.3.1 物料特性的影响 树叶种类、粒径及形状等特性对树叶裂解行为和产物组成等有着重要的影响。物料的挥发分含量决定产气量,本实验所使用的原料——树叶具有较高的挥发分,故其产气率远高于低挥发分的稻草、稻壳等废弃物^[4]。物料粒径

的大小是影响热解速率的决定性因素。大颗粒物料比小颗粒传热能力差,颗粒内部升温要迟缓,从而对热解产物分布造成了影响。随着颗粒粒径的增大,热解产物中固相炭的产量增大。

本实验将树叶破碎为粉末状和片状两种形状,考察其达到热裂解温度所需的时间和对产物得率的影响。结果发现:粉末状的颗粒所需时间短,片状的所需时间长。与片状颗粒相比,粉末状颗粒的产气率要高得多。

2.3.2 温度的影响 在生物质热解过程中,温度是一个很重要的影响因素,它对热解产物分布、组分、产率和热解气热值等都有很大的影响^[5-7]。

随着热解温度的升高,炭的产率减少,但最终趋于一定值,不可凝气体产率增加,但最终也趋于一定值,而生物油产率有一个最佳温度范围,其值为 $450 \sim 550^\circ C$ 。这是由于生成气体反应的活化能最高,生成生物油反应的活化能次之,生成炭反应的活化能最低,热解温度越高,越有利于热解气体和生物油的转化,随着挥发物析出的一次反应进行得更为彻底,炭产率降低;进而,挥发物中越来越多的大分子的生物油通过二次裂解反应生成小分子的气体烃,从而使得燃气的产率显著增加。

2.3.3 升温速率的影响 升温速率一般对热解有正反两方面影响。升温速率增加,物料颗粒达到热解所需温度的响应时间变短,有利于热解;但同时颗粒内外的温差变大,由于传热滞后效应会影响内部热解的进行。随着升温速率的增大,物料失重和失重速率曲线均向高温区移动^[8,9]。热解速率和热解特征温度(热解起始温度、热解速率最快的温度、热解终止温度)均随升温速率的提高呈线性增长。实验表明:在一定的热解时间内,慢加热速率会延长热解物料在低温区的停留时间,促进纤维素和木质素的脱水和炭化反应,导致炭产率增加。气体和生物油的产率在很大程度上取决于挥发物生成的一次反应和生物油的二次裂解反应的竞争结果,较快的加热方式使得挥发分在高温环境下的停留时间增加,促进了二次裂解的进行,使得生物油产率下降、燃气产率提高。

2.3.4 滞留时间的影响 滞留时间在生物质热解反应中有固相滞留时间和气相滞留时间之分。固相滞留时间越短,热解的固态产物所占的比例就越小,总的产物量越大,裂解越完全。在给定温度和升温速率的条件下,越短固相滞留时间,反应的转化产物

(下转第 28 页)

$\text{Ac}_2\text{O} + \text{HAc} \rightarrow \text{VAc} + \text{HOAc}$ $\text{HOAc} + \text{H}_2\text{H} \rightarrow \text{Ac} + \text{H}_2\text{O}$,
初步研究结果显示,最优化路线是:乙烯酮还原为乙醛,乙醛与乙烯酮合成产品醋酸乙烯。

3 结语

40 多年来,我国醋酸乙烯工业的发展已取得巨大的成绩,其发展速度、技术水平、装置设备和国产化、环境保护等方面有了很大的提高。但是,与国外先进水平相比还有一定的差距。尤其乙烯法在催化剂选择性和空时收率方面与代表先进技术的流化床工艺仍有较大差距。我国乙烯法都是用固定床,因此,借鉴国外发展策略转向流化床工艺技术开发很有必要。

参 考 文 献

[1] 国内外醋酸乙烯酯市场分析[J]. 上海化工, 2005, 30(2).

- [2] 张旭之,王松汉. 乙烯衍生物工学[M]. 北京:化学工业出版社, 1995.
- [3] 魏文德. 有机化工原料大全[M]. 北京:化学工业出版社, 1989.
- [4] 梁凤凯,舒均杰,等. 有机化工生产技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
- [5] 邱发礼,吕绍洁. [J]. 石油化工, 1989, (7).
- [6] Y. - F. Han, D. Kumar and D. W. Goodman Particle size effects in vinyl acetate synthesis over Pd/SiO₂[J]. Journal of Catalysis, 2005, (3): 353 - 358.
- [7] 许保云. 羰基合成醋酸乙烯技术进展[J]. 河北工业科技, 2005, 22(1).
- [8] 罗仕忠,吴玉塘. 催化法制醋酸乙烯[J]. 煤炭转化, 1994, 17(4): 49 - 55.
- [9] Gerald C. Tustin, Richard D. Colberg Synthesis of vinyl acetate monomer from synthesis gas[J]. Catalysis Today, 2000, 58: 281 - 291.

(上接第 10 页)

中的固相产物越少,气相产物的量越大。气相滞留时间一般并不影响生物质的一次热解反应进程,而只影响到液态产物中的生物油发生二次裂解反应的进程,当生物质热解产物中的一次产物进入围绕生物质颗粒的气相中,生物油就会发生进一步的裂化反应,在炽热的反应器中,气相滞留时间越长,生物油的二次裂解就越严重,二次裂化反应增多,放出更多 H₂、CO 等,导致液态产物迅速减少,气体产物增加,有利于合成气的生成。

3 结论

树叶热裂解产物为生物油、合成气和炭。而其裂解所得的合成气主要成分为 CO、CO₂、CH₄、H₂ 和 H₂O 蒸汽等,其中 CO 含量较高。合成气的低位值为 15 ~ 20 MJ·m⁻³,属于中热值可燃气体,其成分,热值都与城市人工煤气相似。而且其中硫化物、氮化物含量极少,因此,该气体是一种优质煤气,可以直接作民用燃气。

由此可见,采用热裂解技术处理固体废物,可以

除去废弃物,保护环境,加上能源的回收,可谓是一举数得,其将取代传统焚化、填埋而变成处理城市垃圾的主流。

参 考 文 献

- [1] 廖艳芬,王树荣,洪军,等. 生物质热裂解制取液体燃料的实验研究[J]. 能源工程, 2002, (3): 1 - 3.
- [2] 谢小兵,欧阳小琴,唐本义. 固体废弃物的热裂解技术处理[J]. 江西能源, 2004, (1): 27 - 29.
- [3] 潘丽娜. 生物质快速热裂解工艺及其影响因素[J]. 应用能源技术, 2004, 86(2): 7 - 8.
- [4] 方梦祥,陈冠益,骆仲决. 反应条件对稻秆热解产物分布的影响[J]. 燃料化学学报, 1998, 26(2): 180 - 184.
- [5] Wagenaar B M, Prins W, Van Swaaij WPM. Pyrolysis of biomass in the rotating cone reactor [J]. Chemical Engineering Science, 1994, 49 (24B): 5109 - 5126.
- [6] 刘汉桥,蔡九菊,包向军. 废弃生物质热解的两种反应模型对比研究[J]. 材料与冶金学报, 2003, 2(2): 153 - 156.
- [7] 张晓东,周劲松,骆仲决,等. 生物质热解煤气中焦油含量的影响因素[J]. 燃烧科学与技术, 2003, 9(4): 229 - 234.
- [8] 李爱民,李延吉. 固体废物在固定床式热解炉内热解产气特性的实验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(4): 4 - 10.
- [9] G Várhegyi, M J Antal, Jr. E Jakab, P. Szabó. J. Anal. Appl [J]. Pyrolysis, 1997, 42: 73.