

# ABSTRACT

The treatment of municipal solid waste (MSW) has become one of the important worldwide issues, which are related to the energy, environment and social development. MSW is considered as the main source of environmental pollution, as well as an important recycling resource. The design and development of waste treatment technologies have gained focused attention in the world, while the pyrolysis/gasification process is proved to be as an effective technology for the waste treatment, which can reduce the pollutant emission, such as dioxins and heavy metals, and realize the energy recycling.

The characteristics of representative MSW components in the pyrolysis/gasification process have very important guidance for design and operation of waste treatment. Due to high moisture and low heat value of MSW in China, the moisture in the waste has great influence on the distribution of pyrolysis/gasification products and gas quality. However, such characteristic has usually been ignored when considering the reaction mechanisms in the waste treatment. Therefore, it's necessary to study the effect of moisture on the MSW Pyrolysis/Gasification process.

A large inventory iso-thermal TGA system has been setup to investigate the characteristics of six typical waste components under different operating conditions (with and without steam) at 600~800°C in the pyrolysis/gasification processes. The thermogravimetric process is analyzed by weight conversion rate and volatile loss rate.

The produced gases are characterized on-line by gas analysis system. The effect and mechanism of the moisture on the waste components have been investigated through gas yield, gas composition and heat value of gas product.

Based on the results from small-scale experiments, a comparative one between the polyethylene (PE) and PE with 20% moisture at 750°C has been carried out on a pilot-scale fluidized-bed gasification system. The results of syngas yield, heat value of syngas, tar yield and heat value of tar indicate that the steam plays a significant role in the reforming and cracking of gaseous products. It is also found that the existence of the steam decreases the heat value of tar, and increases the heat value of syngas, thus improving the syngas quality.

**Key words:** MSW; steam; pyrolysis/gasification; iso-thermal TGA; gas product analysis; fluidized-bed gasification; Polyethylene (PE)

学号：20508224

## 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其它人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 浙江大学 或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：

签字日期：

年 月 日

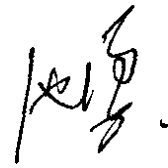
## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 浙江大学 有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 浙江大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：

导师签名：



签字日期： 年 月 日

签字日期： 年 月 日

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：

电话：

通讯地址：

邮编：

# 第1章 绪论

## 1.1 前言

随着城市化和工业化进程的推进，全世界对能源的需求日益增加。据报道，至 2020 年全世界的能量消耗量将比现在增长一倍。目前，这种能源需求主要通过增加石油、煤炭的消耗量来满足，这不仅涉及到有限的化石燃料的维持问题，而且会使危及人类的环境污染问题变得日趋严重，因此环境保护成为各国政府工作的重要任务之一。随着对水污染、工业污染治理的同时，城市生活垃圾的处理也变得越来越重要，今年我国政府首次将垃圾处理列为环境保护工作的重点。

为了解决城市生活垃圾问题，各国政府纷纷出台各种政策、法规，加强城市生活垃圾的管理。随着环保科技水平的提高，为垃圾的多样化处理提供了可能，从最初的无害化处理逐渐过渡到减量化、资源化处理，尤其是在世界能源危机爆发和自然资源日益稀缺的情况下，人们开始积极地从这种“离位资源”上获取物质和能量。

总体来说，城市生活垃圾的特性研究是综合治理和利用系统的重要组成部分，也是保证全系统整体功能发挥的重要基础。准确把握城市生活垃圾物理化学特性对制定城市生活垃圾的收集、运输、处理具有决定性的作用，尤其是城市生活垃圾的成份、含水率、热值等对决定垃圾的热处理方式意义重大。

## 1.2 城市生活垃圾的特性

城市生活垃圾（Municipal Solid Waste, MSW）是指城市人口在日常生活中产生或为城市日常生活提供服务而产生的固体废物，以及法律、行政法规规定，视为城市生活垃圾的固体废物。城市生活垃圾主要包括居民生活垃圾、商业垃圾、市政垃圾、建筑垃圾等。垃圾可分为三类：一类是有机垃圾，即在自然条件下易分解的垃圾，主要是厨房垃圾；一类是干电池等危险废物；还有一类是废纸、塑料、金属等可回收的垃圾。

### 1.2.1 城市生活垃圾的产量现状及影响因素

近年来，全球城市生活垃圾的年产量增长速度高达 8.42%，每年产生垃圾 450 亿 t 左右。其中美国的垃圾产量排在世界第一位，人均每天达到 2 kg。英国、法国、荷兰三国的垃圾人均年产量分别为 329、270 及 210 kg，日本年产生生活垃

圾为  $5 \times 10^7$  t, 人均约为 500 kg, 最近十年日平均垃圾产量增加了一倍, 欧洲经济共同体国家生活垃圾平均增长率为 3%, 德国为 4%, 瑞典为 2%, 韩国生活垃圾年增长率高达 11%。在我国, 一个 50 万人口的中等城市, 每天可产生 100 t 生活垃圾, 加上建筑垃圾和工业垃圾, 每日垃圾产生量不低于 1500 t。随着我国垃圾清运量逐年上升<sup>[1]</sup>, 平均每年增长率约为 4.2%。截至 2005 年, 全国生活垃圾清运量为 15602 万 t, 东部、东北、中部、西南和西北各地区清运量所占比例分别为 42.8%、15.9%、22.3%、9.4%和 9.6%。

城市生活垃圾产生量主要与人口、经济发展水平、居民收入、居民消费水平、民用燃料结构等因素有关, 其中城市人口数量和人均垃圾日产量是影响城市垃圾总量的直接因素。垃圾产生量与城市人口的增长几乎成正比关系增长; 而人均垃圾日产量与 GDP 和人均工资收入这两项指标有较好的线性关系, 据调查显示, GDP 每增加 100 元, 人均年垃圾产量增加 408 kg; 人均年工资收入增加 100 元, 人均年垃圾产量增加 15.1 kg。因此, 经济发达、居民生活水平高的城市垃圾产量要比经济欠发达、居民生活水平相对较低的城市要高。图 1-1 表明我国在过去 15 年内, 垃圾清运量分别与人口和人均 GDP 的关系。

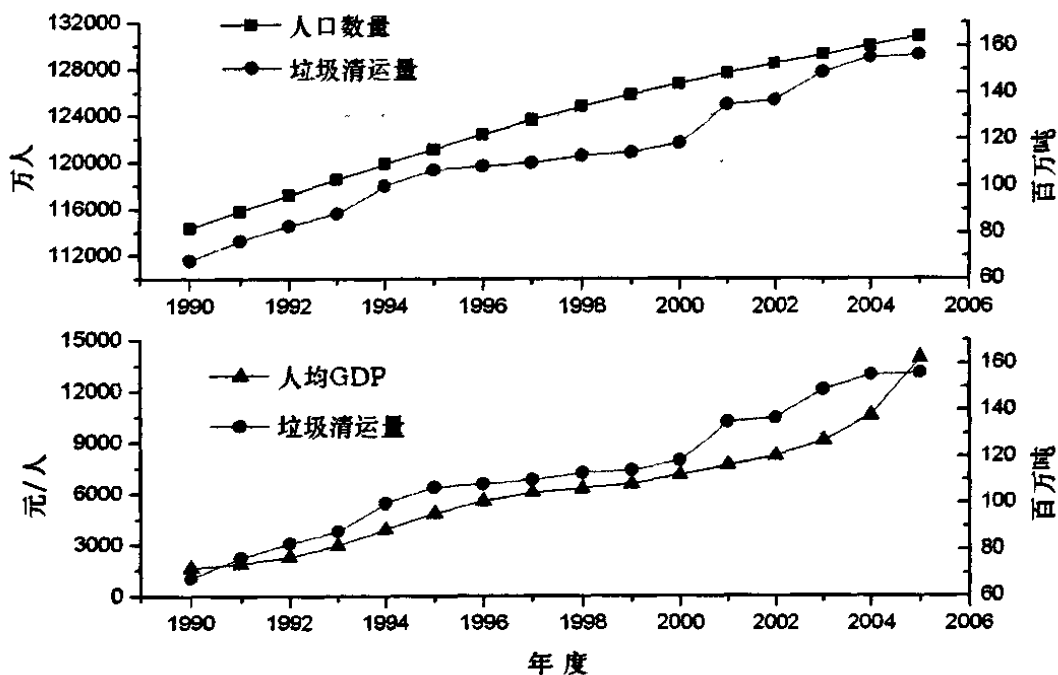


图 1-1 我国城市生活垃圾清运量与人口和人均 GDP 的关系

### 1.2.2 城市生活垃圾的成份与热值

城市垃圾的构成、热值主要受地理条件、生活习惯、城市规模、居民生活水平和民用燃料结构的影响。由表 1-1 可知, 发达国家城市生活垃圾的特点是有机

物含量高于无机物，有机物占了很大比例，平均为 67.81%，其中有机物中纸类含量较高，厨余含量较低，使得发达国家较发展中国家的垃圾热值高，平均为 9437 kJ/kg。

表 1-1 世界部分国家与北京、上海垃圾成份和热值的比较<sup>[2]</sup>

		美国 (1999)	德国 (1999)	日本 (1998)	英国 (2000)	印度 (2002)	巴西 (1996)	北京 (2000)	上海 (2003)
有机物	纸类	47	31	35	31	10	19	5.43	4.58
	竹木	22	16	4	25		1	5.75	11.60
	厨余			17	49	52	51.83	56.09	
	塑料	5	4	18	8	7	15	10.37	8.59
	织物		2	6	5		6	2.97	2.29
可回收无机物	金属	3	5	4	8	35	3	1	0.89
	玻璃	3	13	9	10		2	5.43	2.88
其他	20	29	7	13	2		17.22	6.78	
低位热值 kJ/kg		11592	8354	7790	9737	3576	6568	5211	5333

我国地域辽阔，南北温差大，东西经济发展不平衡，燃料结构差别大，生活习惯也有很大不同，表 1-2 和表 1-3 显示了中国城市生活垃圾的成分随地域和城市规模而变<sup>[3]</sup>。由于北方地区寒冷、干旱，城市居民大都燃烧煤炭供暖和做饭，因此北方城市垃圾中含有大量的煤灰，结果造成北方垃圾中无机物的比重占 60% 以上。南方气候温和、湿润，因此南方垃圾中的含水率比较高，占总成分的 50% 以上。研究表明，南方的生活水平相对较高，垃圾中纸张、塑料、布头等有机物的含量占干成分的 60% 以上，因此南方城市垃圾的热值比北方城市垃圾的热值高。

表 1-2 不同地域城市生活垃圾成分

地区	城市数 量/座	可回收物					有机物			无机物		w(其他)
		w(纸类)	w(塑料橡胶)	w(织物)	w(玻璃)	w(金属)	w(木竹)	w(植物)	w(动物)	w(灰土)	w(砖瓦陶瓷)	
南方	41	6.88	13.76	2.13	2.37	0.80	3.01	48.15	2.29	12.73	3.42	4.46
北方	32	6.22	7.40	2.38	2.25	1.50	2.62	28.25	3.08	28.51	7.19	10.60

表 1-3 不同规模城市生活垃圾成分

城市规模	城市数 量/座	可回收物					有机物			无机物		w(其他)
		w(纸类)	w(塑料橡胶)	w(织物)	w(玻璃)	w(金属)	w(木竹)	w(植物)	w(动物)	w(灰土)	w(砖瓦陶瓷)	
大城市	13	7.87	12.07	1.99	3.29	0.83	3.19	53.17	1.51	11.42	2.65	2.01
中小城市	54	4.29	7.88	2.33	2.40	1.46	2.11	33.40	4.14	28.86	8.62	4.51

我国城市生活垃圾产量迅速增长的同时，垃圾的构成、热值也发生了很大的变化。以前我国垃圾具有水分高、热值低、质地不均匀等特点，但随着经济发展

和居民生活水平的提高,垃圾的成分更复杂,有机成分以及可燃组分增多,热值逐渐增大。垃圾中的有机组分含量会影响垃圾的热值,特别是塑料、纸类、布类等对热值贡献较大,而水分对垃圾热值会产生负影响。一般来说:大城市的生活垃圾中有机成分占总量的 31%以上,废品约占 0~5%。因垃圾成分的多变性,目前关于垃圾热值预测的经验公式很多<sup>[4,5]</sup>。

## 1.3 城市生活垃圾对环境的影响

### 1.3.1 对土壤的污染

城市生活垃圾长期露天堆放,占用大量的土地资源<sup>[6]</sup>。许多城市在郊区设置的垃圾堆放场,侵占了大量的可耕地面积,使可耕地短缺的矛盾更加突出。如北京、沈阳等城市已经不同程度出现了“垃圾围城”的局面。且其有害成分在地表径流和雨水的淋溶、渗透作用下通过土壤孔隙向四周和纵深的土壤迁移。在迁移过程中,有害成分要经受土壤的吸附和其他作用。由于土壤的吸附能力和吸附容量很大,随着渗滤水的迁移,使有害成分在土壤固相中呈现不同程度的积累,导致土壤成分和结构的改变,进而对土壤中生长的植物产生污染,污染严重的土地甚至无法耕种。

### 1.3.2 对大气的污染

城市生活垃圾在运输、处理过程中如缺乏相应的防护和净化措施,将会造成细末和粉尘随风扬散;堆放和填埋的废物以及渗入土壤的废物,经过挥发和化学反应释放出有害气体,都会严重污染大气并使大气质量下降。如塑料膜、纸屑和粉尘则随风飞扬形成“白色污染”。生活垃圾填埋后,其中的有机成分在地下厌氧的环境下,将会分解产生二氧化碳、甲烷等气体进入大气中,如果任其聚集会引发火灾和爆炸的危险。国内已发生多起垃圾堆着火和填埋场基地建筑物中甲烷气引起的爆炸事故。例如,北京市昌平区一垃圾堆放场在 1995 年连续发生了 3 次垃圾爆炸事故<sup>[7]</sup>;1994 年 7 月,上海一条 120 吨的垃圾船因可燃气体遇明火发生爆炸;同年 12 月,重庆市一垃圾场发生火灾爆炸。垃圾焚烧炉运行时会排放出颗粒物、酸性气体、未燃尽的废物、重金属与微量有机化合物等。

### 1.3.3 对水体的污染

如果将城市生活垃圾和其它固体废物直接排入河流、湖泊等地,或是露天堆

放的废物经雨水冲刷被地表径流携带进入水体,或是飘入空中的细小颗粒通过降雨及重力沉降落入地表水体,水体都可溶解出有害成分,污染水质、毒害生物。有些简易垃圾填埋场,经雨水的淋滤作用,或废物的生化降解产生的渗沥液,含有高浓度悬浮固态物和各种有机与无机成分。如果这种渗沥液进入地下水或浅蓄水层,将导致严重的水源污染,而且很难得到治理。河北石家庄的多个垃圾场已经对地下水源造成了不同程度的污染<sup>[8]</sup>。

### 1.3.4 对人体的危害

生活在环境中的人,以大气、水、土壤为媒介,可以将环境中的有害废物直接由呼吸道、消化道或皮肤摄入人体,使人致病。垃圾中含有病原微生物,且能为老鼠、鸟类及蚊蝇提供食物、栖息和繁殖的场所,也是传染疾病的根源。新闻周报 2005 年 1 月 25 日报道:有“亚洲第二大垃圾填埋场”之称的北京阿苏卫垃圾填埋场旁边,出现了高发病村落,据统计,近半数以上的人患有肺气肿、哮喘等疾病。

## 1.4 城市生活垃圾的处理技术及现状

20 世纪 70 年代到 90 年代,《人类环境宣言》、《世界自然保护大纲》、《我们共同的未来》、《里约环境与发展宣言》及《21 世纪议程》等重要文献的发表,使可持续发展战略和循环经济在国际社会得以确立和发展,提出将环境保护作为未来世界优先发展的目标。1975 年,欧洲首次就废物处理颁布规定,确立了分层次处理废物的体系,即对废物预防、再利用、循环、从中提取能源,然后进行处理。1991 年,欧洲颁行了处理有害废物的规定,之后又制定了一系列相关法律法规,确立了废物生产者承担废物处理责任的原则。1996 年德国颁布了《循环经济和废物管理法》,日本也相继颁布了《促进建立循环型社会基本法》、《资源有效利用法》等法律法规。世界其他国家也相继在可持续发展道路上采取了不同的措施。

发达国家对城市生活垃圾的管理思路由“末端处理—循环利用—避免产生”逐渐过渡转变到“避免产生—循环利用—末端处理”的方式上<sup>[9,10]</sup>,见图 1-2。新的垃圾管理思路严格规定了垃圾处理的原则:三化——无害化、减量化、资源化和 4R——减量(Reduce)、再使用(Reuse)、再循环(Recycle)和回收(Recover)垃圾。(1)要在生产和消费中尽可能地减少废弃物的产生量,(2)对不可避免已产生的废弃物,应以无害化方式最大程度地循环利用,包括对能源的回收利用;(3)对不可避免产生并无法回收利用的垃圾要采用合理的与环境相容的处置方式。

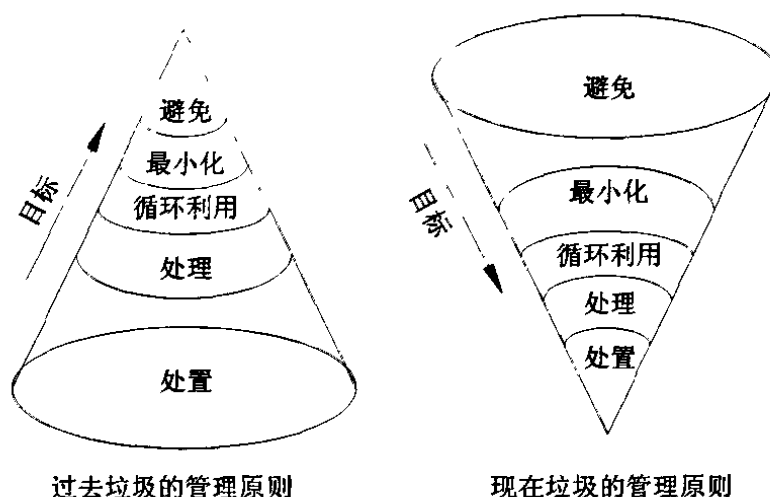


图 1-2 城市生活垃圾管理模式的转变

城市生活垃圾作为第二战略资源时代已经来临。美国、欧洲等发达国家已把垃圾作为原料来源的主体。目前，美国的钢铁原料 60% 以上是废旧钢铁。欧洲 70% 是再生纸，如果造纸企业没有 70% 的再生纸产品不让建厂，其原料来源主要是废纸。橡胶轮胎在欧美等发达国家规定反复使用率要达到 2.5 次。国际通行的标准是商品的包装价值不能大于商品自身价值，包装物的体积不能大于被包装物体积的 1/10。日本东京自 1989 年后，垃圾产生量已持续逐年递减。目前，欧洲除土耳其和希腊外，所有城镇生活垃圾都出现负增长。

生活垃圾的处理方式有以下几种：卫生填埋、生物处理（堆肥）、热处理（焚烧、热解、气化、等离子处理、将垃圾制成垃圾衍生燃料（RDF））等<sup>[11]</sup>，其中填埋、堆肥和焚烧是生活垃圾处理的三种主要方式。

### 1.4.1 卫生填埋处理

卫生填埋是在铺设有良好防渗性能衬垫的场地上，将固体废弃物铺成一定厚度的薄层，加以压实，并加土覆盖。卫生填埋分为厌氧填埋、好氧填埋和准好氧填埋三种。目前卫生填埋处理技术在世界各国被广泛采用。此法的特点是建设和运行费用比较低，操作简单。进行卫生填埋时必须考虑如下几个问题：浸出液的渗漏、降解气体的释出控制、臭味和病原菌的消除、填埋场地的选择设计、建造以及填埋方法的操作等。但由于技术上的不完善而造成很多环境问题<sup>[12]</sup>：

(1) 随着城市可发展的空间越来越小，新的填埋场地难以找寻；

(2) 填埋于地下的垃圾随着时间的推移会发生一系列的物理、化学变化，产生的物质不仅有可能污染地下水源，其中的爆炸性气体如果处理不当还会引发事故；



(3) 垃圾中的物质被直接填埋, 造成资源的极大浪费。

## 1.4.2 生物处理

生物处理是借助微生物的生物能, 对固体废物进行处理。生物处理技术一般包括堆肥、沼气化及生物转化三种技术。其中堆肥技术是最常用的生物处理技术。堆肥就是依靠自然界广泛分布的细菌、放射菌、真菌等微生物, 在一定的人工条件下, 有控制的促进可被生物降解的有机物向稳定的腐殖质转化的生物化学过程, 其实质就是一种发酵过程。废物经堆肥化后制得的成品是一类棕色的、泥炭般的腐殖质含量很高的疏松物质, 体积一般只有原体积的 50~70%, 可用作土壤改良剂或肥料。堆肥按需氧程度可分为厌氧堆肥和好氧堆肥两种。

堆肥系统主要有臭气、污水、粉尘、振动和噪音等因素可能污染生活或自然环境, 因此在设计过程及实际工程中, 有必要采取措施防止污染。同时生活垃圾堆肥量大, 养分含量低, 长期使用易造成土壤板结, 所以规模不易太大, 必需其它处理技术相结合。

近年来, 堆肥在发展中国家比较受欢迎, 因为发展中国家城市废物中有机质堆腐物含量较高, 其它有用物质少, 适合发展堆肥, 如印度、泰国、埃及等<sup>[13]</sup>。

## 1.4.3 热处理

### 1.4.3.1 焚烧

焚烧法是一种高温热处理技术, 即将废物作为固体燃料送入炉膛内燃烧, 在 800~1000℃ 的高温下, 垃圾中的可燃组分与空气中的氧进行剧烈的化学反应, 释放出热量并转化为高温的燃烧气体和少量的性质稳定的固体残渣。焚烧产生的高温燃烧气可作为热能回收利用, 性质稳定的残渣可直接填埋或作建材用。当垃圾有足够的热值时, 可靠自身的能量维持燃烧而不需提供辅助燃料。经过焚烧处理, 垃圾中的细菌、病毒能彻底被消灭, 各种恶臭气体得到高温分解, 烟气中的有害气体经处理后可达标排放。

焚烧法的优点是设备占地少, 减容减重比大 (体积、重量分别可缩减到原来的 8~12% 和 25~40%)、处理彻底迅速、不受天气影响、焚烧垃圾的费用可通过销售热能或电能进行部分补偿, 所以说焚烧处理是实现“三化”的有效手段之一<sup>[14]</sup>。从 20 世纪 70 年代以来, 垃圾焚烧技术在发达国家得到了较快的发展。日本的垃圾焚烧厂有近 1400 座; 有些国家的焚烧比例都已接近或超过填埋, 如德国、瑞士、丹麦等<sup>[15]</sup> (表 1-4)。表 1-5 为几种常用焚烧炉的性能比较。

表 1-4 不同国家垃圾处理方式比例

国家	焚烧	填埋	堆肥
丹麦	70	18	12
德国	50.5	45.5	4
日本	72.8	23	4.2
荷兰	51	45	4
瑞典	55	35	10
瑞士	80	20	0

表 1-5 常用焚烧炉的优缺点

炉型	机械炉排焚烧炉	回转窑焚烧炉	模组式焚烧炉	流化床焚烧炉
优点	适用大容量，公害易处理，燃烧可靠，运行管理简易，余热利用高。	适用于中、大容量，搅拌性好，可高温燃烧，残灰颗粒小。	适用于小容量，结构简单，机动性好	适用于中容量，燃烧温度较低，传热传质好，效率高，公害低。
缺点	造价高，操作及维修费高，应连续运转，操作技术高。	连接转动装置复杂，炉内耐火材料容易破坏	燃烧不完全，效率以及寿命低，平均造价高。	燃料种类受限，进料颗粒小，动力损失大，操作技术高。

但是，焚烧过程中易产生大量的二噁英<sup>[16]</sup>。二噁英为脂溶性物质，毒性很大，是目前发现的最有毒的化学物质之一，易积累于生物体内的脂肪组织中，不易被降解和排出，即使是微量，人类长期摄取也会引起癌症、胎儿畸形、导致遗传基因突变以及影响生殖机能、机体免疫功能等危害。垃圾焚烧过程中还释放出几十种乃至上百种的金属“飞灰”和酸性气体（HCl, Cl<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>等），影响人体健康，造成日益严重的新的环境问题。而且，焚烧法固定投资大，运行费用高。

### 1.4.3.2 热解

热解是将垃圾中有机物在无氧或缺氧状态下加热，使之发生分解反应而达到回收储存能源（如燃料气、燃料油和炭黑）和减少焚烧造成二次污染的目的。垃圾热解技术<sup>[17, 18]</sup>是随着煤炭热解技术、塑料化工的热解技术发展而发展。它有内热式和外热式之分。内热式热解技术利用少量助燃空气，使部分垃圾燃烧氧化，释放的热量加热未反应的垃圾，使其发生分解，产生可燃气体，可燃气体在二燃烧室再充分燃烧；外热式热解技术利用间壁结构，使垃圾在无氧条件下发生热解，产生热值较高的可燃气体，再将其回用燃烧，为垃圾热解提供热量。

热解技术与直接焚烧法相比，具有以下几方面的优点：

(1) 在热解过程中废弃物的有机成分能转化成可利用能量形式，资源利用率高、减容量大、无害化彻底，其经济性更好；

(2) 热解系统的二次污染小, 对环境更加安全。由于热解系统末端烧掉的是气体, 过量空气系数较小, 所以热解法产生的烟气量比直接焚烧法少, 特别是烟气  $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$  以及重金属等污染物的含量较少, 有利于烟气的净化, 降低了二次污染物的排放, 是一种较为安全的垃圾处理方法;

(3) 热解过程是在低氧或无氧条件下进行的, 减少了二噁英前驱物的生成, 可以有效遏止二噁英类有毒物质的产生和排放;

(4) 热分解固体产物中, 其成分主要是固定碳, 腐植性物质的量很少, 可以用作活性炭制造或化工原料。如果经过高温熔融处理, 残留物可以作为建材、公路铺设的骨料。

早在 1927 年, 美国矿业局就针对城市垃圾中的有机物质进行了热解研究。丹麦、德国、法国、日本等国也相继进行了这方面的研究和应用, 先后建立了相应的垃圾热解处理厂。美国在纽约市采用纯氧高温热解法, 建立了日处理垃圾达到 3000 t 的热解工厂<sup>[19]</sup>。

由于城市生活垃圾含有硫、金属、玻璃等物质, 组分极其复杂, 且为高水分、高灰分, 使得热解产气(或油)品质较低, 难以利用, 所以城市垃圾热解回收能源在工业化方面没有取得太大的进展, 且处理成本比较高, 在发展中国家推广有一定困难。

### 1.4.3.3 气化熔融

为了解决热解或焚烧遇到的难题, 气化熔融处理技术成为一种新颖的垃圾处理技术<sup>[20]</sup>。该技术先将垃圾在 450~600℃ 的还原性气氛下气化, 产生可燃气体和易于铁、铝等金属回收的残留物, 再进行可燃气体的燃烧使含碳灰渣在 1300℃ 以上的条件下熔融, 整个过程把低温气化和高温熔融有机地结合起来。该技术主要分为一步法气化熔融技术和两步法气化熔融技术。一步法气化熔融技术是将气化和熔融集中在一个设备中完成, 即直接气化熔融技术; 两步法气化熔融技术是将气化和熔融放在两个相连的系统中分别进行, 如气化熔融发电技术、气化熔融生成产品气技术等。

气化熔融技术使垃圾中的可燃成分被高温分解, 可以减容 75% 左右, 减重 80% 以上, 熔渣经高温消毒后可作为建筑原料; 高温熔融炉内气氛能够彻底摧毁二噁英及其前趋物, 并将绝大部分飞灰熔融固化下来, 使烟气中二噁英的浓度 < 0.01 ng-TEQ/M<sup>3</sup>, 实现二噁英零排放; 最大限度脱除酸性气体; 有效控制重金属的挥发和渗滤, 使其固化于玻璃质熔渣中。因气化熔融技术具有以上优点, 而受到国内外研究人员的广泛关注, 被认为是最有潜力的焚烧处理替代技术<sup>[21, 22]</sup>。

气化熔融技术在各发达国家的发展势头迅猛<sup>[23, 24]</sup>, 德国是研究开发气化熔

融技术的主要国家,西门子公司开发的日处理量 480 t 的系统,已于 1997 年春投入商业试运行。目前日本从事气化熔融技术开发的厂家已经超过 20 家,日本钢铁公司(NKK)、荏原公司(Ebara)、日本神户钢铁公司等,在气化熔融技术开发方面都取得了相当满意的成果。瑞士热选公司的气化熔融处理工艺已成功应用于德国西南部的 Karlsruhe,处理量为 30 t/h,产气的低位发热量为 12 MJ/kg,二噁英排放量低于 0.002 ng/Nm<sup>3</sup>[25]。国内如同济大学、浙江大学、东南大学及昆明理工大学近几年关于气化熔融技术的相关研究也取得了一定成果[26]。

垃圾气化熔融技术在环境保护方面具有较大的优势,目前成熟的技术对垃圾热值要求高,需垃圾低位热值在 (6.7~7.5) MJ/kg 以上,技术本身还处于开发试验阶段。因此,该技术能否成为将来垃圾处理的主要方式,尚待实践证明。

#### 1.4.3.4 等离子体熔融

等离子体是一种具有高热焓、高温、反应时间快、能量集中、电热转换效率极高(大于 90%)的可工业应用的新热源。在等离子体系统中,通入电流使惰性气体(如氩)发生电离,形成电弧,从而产生了 6000℃左右的高温,使系统中的废弃物具有 1300~1700℃的高温,得以破坏其潜在的病原微生物。该技术把垃圾高温热解、燃烧和灰渣在 1400℃以上熔融的两个过程结合起来,使熔融玻璃体无害,并可被再生利用。研究表明,等离子技术不但可以处理城市固体垃圾,而且还能够有效地处理传统垃圾焚烧炉不能处理的石棉、低辐射核废弃物、多氯联苯(PCBS)、医疗废物等特种垃圾,并能够扼制二噁英类毒性物的形成,同时能最大限度地实现垃圾减量。美国、俄罗斯、德国、日本、比利时等许多国家已争先开发和利用这种技术来处理工业垃圾、医疗废弃物和民用垃圾[27, 28]。由于该技术能耗很高,用于城市垃圾处理还有难度,国内仅在医疗垃圾处理及具有放射性垃圾处理方面进行研究。深圳清华大学研究已开发出性能先进的等离子体医疗特种垃圾处理系统[29]。

#### 1.4.3.5 将垃圾制成垃圾衍生燃料

垃圾衍生燃料(RDF)是垃圾经筛选、粉碎、干燥并加入添加剂而形成的颗粒状物质,通过在成型过程中加入添加剂可以达到炉内脱除 SO<sub>x</sub>、HCl 和减少二噁英类物质排放的目的[30]。成型工艺可使垃圾热值提高 4 倍左右。RDF 的加工工艺一般有散状 RDF 工艺、干燥成型 RDF 工艺和化学处理 RDF 工艺(如图 1-3 所示,添加生石灰,固硫、固氮、防腐剂及减少氮含量)[31]。2004 年投运的上海宝山神工生活废物综合处理厂安装了 RDF 生产线,目前处于试运阶段。

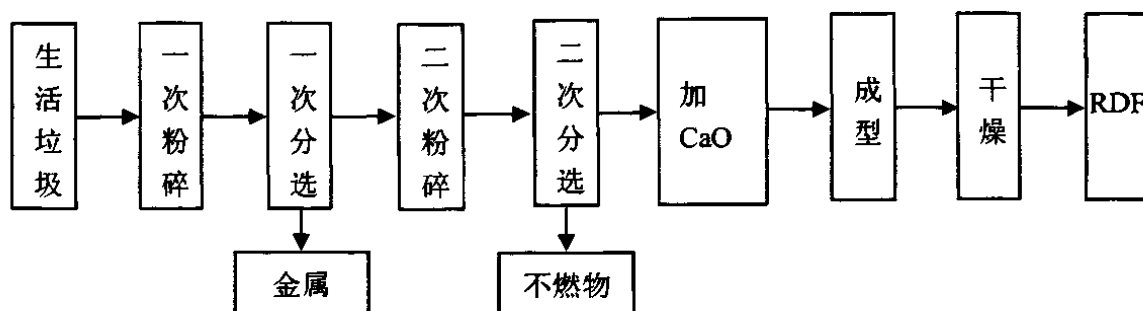


图 1-3 化学处理 RDF 工艺

### 1.4.4 资源化综合处理

单一垃圾处理技术在应用方面存在明显的局限性。近年来，越来越多的国家和地区开始尝试多种处理技术的组合使用。综合处理系统将逐渐成为生活垃圾处理的必然发展趋势<sup>[32]</sup>。混合收集的城市生活垃圾处理可以采用“分选+生化+热处理+填埋”的工艺路线；生活垃圾经分选预处理后，金属、玻璃等直接回收利用；高热值组分可进行各种热处理处理，余热发电；可生物降解组分采用好氧堆肥/厌氧消化等工艺快速稳定化，生化处理产物可用于绿化、改良土壤等；惰性组分作填埋场覆盖材料。

我国上海市老港生活垃圾综合处理基地采用多种处理技术组合<sup>[33]</sup>，四期卫生填埋场设计额定日处理能力 4900 t，最大日处理能力可达 15000 t，现已建成投运。利用一、二、三期部分土地，修复后可以规划建设大型的集生活垃圾分选、回收、生化、焚烧发电等多种功能于一体、多种处理技术有机组合的综合型处理设施，每天可以处理 3000~5000 t 原生垃圾。

## 1.5 我国处理垃圾政策及现状

我国从 1982 年制定第一个专门性固体废弃物管理标准《农用污泥中污染物控制标准》算起，至今只有 20 年的时间，其间《固体废弃物污染环境防治法》于 1995 年 10 月 30 日正式公布，在《中国 21 世纪议程》中也提出了固体废弃物的处理目标和手段问题。城市垃圾的处理，正成为中国各级政府一件重要而紧迫的任务。2006 年 2 月中国国务院发布的一个关于落实科学发展观加强环境保护的决定，将垃圾处理列为环境保护工作 8 大重点之一。

长期以来，中国城市生活垃圾的污染防治较为滞后，尽管依靠废旧物资回收系统对生活垃圾进行简易分选，对其中废纸、废金属、废玻璃等物料进行回收利用，但是对于分选之后剩余的难以回收的垃圾处理不力。另外，虽然城市垃圾处理设施建设近年来得到加强，但城市垃圾无害化处理水平仍然偏低<sup>[34, 35]</sup>，如图

1-4 所示。

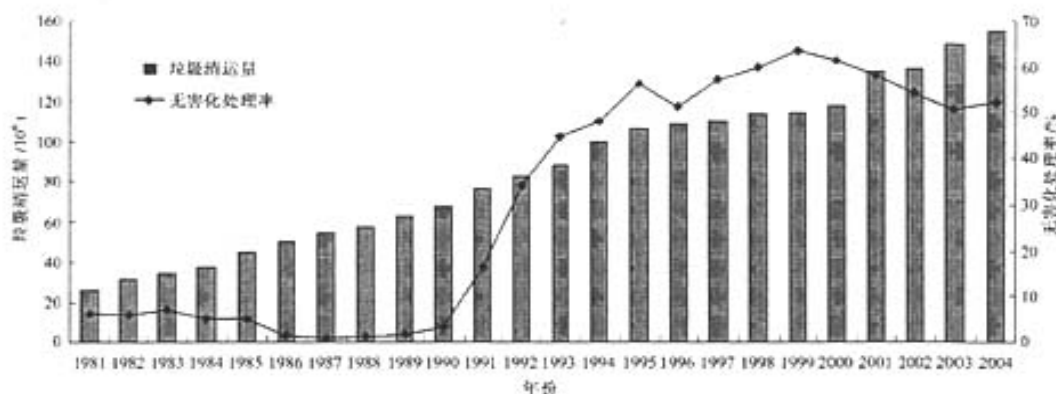


图 1-4 1981—2004 年中国城市生活垃圾处理情况

从全国总体情况调查分析，中国有 95% 以上的城市生活垃圾采用填埋处理，而且在相当长的一段时间内，卫生填埋处理仍将是中国大多数城市解决生活垃圾出路的最主要方法。垃圾堆肥和焚烧处理所占比例较小，其中，运转情况较正常的焚烧厂大多分布在东南沿海一带，绝大多数西部城市则采用填埋或简易堆肥处理<sup>[36]</sup>，见图 1-5<sup>[1]</sup>。

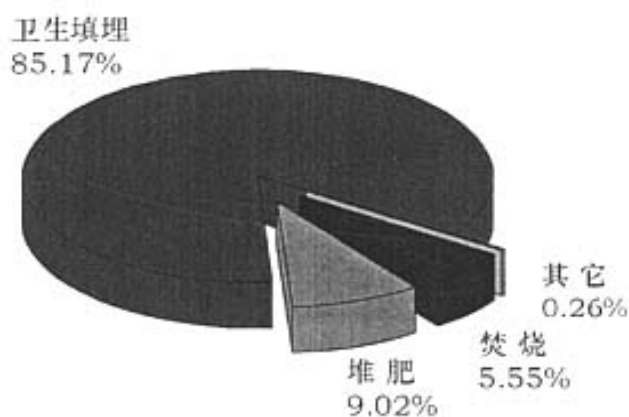


图 1-5 2004 年我国垃圾无害化处理方式比例

截止至 2005 年底，全国 661 个城市中建有各类生活垃圾处理场 479 座，处理能力为 25.7 万 t/d，集中处理量为 8108 万 t，集中处理率为 51.97%。其中：生活垃圾填埋场 365 座，处理能力 21.3 万 t/d，处理量为 6924 万 t；生活垃圾堆肥厂 46 座，处理能力 1.18 万 t/d，处理量为 345 万 t；生活垃圾焚烧厂 66 座，处理能力 3.22 万 t/d，处理量 780 万 t。填埋、堆肥和焚烧的处理能力所占比例分别为 85%、5% 和 10%。

从地域空间分布来看,东部地区各类生活垃圾处理场 225 座,处理能力 13.7 万 t/d;东北地区处理场 47 座,处理能力 2.89 万 t/d;中部地区处理场 96 座,处理能力 4.21 万 t/d;西南地区处理场 73 座,处理能力 3.17 万 t/d;西北地区处理场 38 座,处理能力 1.81 万 t/d。

人们通常认为经济增长必然会导致垃圾的增加,这是一个误区。我国现阶段粗放型的生产方式和生活方式,导致了资源滥用和过度的物质消耗。城市生活垃圾问题之所以难以解决,根本原因是社会经济生活的粗放性和过度物质化。因此,解决城市生活垃圾问题的根本途径,在于推动全社会参与源头减量。

## 1.6 本研究背景及内容

我国垃圾处理技术比较落后,目前还主要是以减量化为前提,无害化为核心。填埋作为我国垃圾的基本处置方式,这既同我国的基本国情相联系,也与我国生活垃圾处理的发展水平有关。随着城市化进程的加快及人口的进一步集中,这对东部地区的城市,特别是大城市带来的压力会逐步增大。因此,近年来,堆肥和焚烧技术受到关注。目前,由于垃圾成分的变化,生化处理后形成的堆肥还很难直接进入农用肥料市场。焚烧对垃圾减量化效果明显,其热能转换还可发电利用,但随之会产生大量二噁英和重金属,灰渣还需后续处理,要解决这些问题,焚烧系统和环保处理设施设备的国产化率亟需提高。

对于一个资源相对人口数量较为贫乏的国家,我们要秉持循环经济的理念,以资源化为归宿。近十几年来,世界各发达国家,特别是欧洲的一些发达国家一直在寻求一种能减少二次污染物(如热处理产生的灰渣、烟气、有害气体等)的生成,经济性地提高能源回收利用率及更有利于环境(即“三化”——减量化、无害化、资源化)的城市生活垃圾的处理新途径。于是,一种新型处理技术——热解气化技术应运而生。该技术作为一种经济实用型的“热回收”技术正被推广应用,并将逐步市场化。因此我国发展这一技术,在着眼于其对垃圾处理的减量化和无害化的同时,也重视了热解气化处理后残渣中 useful 物质的回收,不仅达到环境保护与提高人民生活质量的目 的,也推动我国垃圾处理的资源化进程。

由于我国经济尚处于发展中,国民的生活水平和生活习惯等与发达国家相比仍有一定差距,因此,城市生活垃圾的成分、热值与发达国家相比也有很大区别,造成其物理特性和化学特性具有多样性和差异性,因而在热处理过程中,不同垃圾的反应特性也是不同的。各国开发的热解气化技术皆是针对本国垃圾成分特性而设,因此有必要系统地对城市生活垃圾中各组分的反应特性进行研究。而我国城市生活垃圾中通常有机成分的固定碳含量低、挥发分高、含水率高(40~60%),热值低(4000~6000 kJ/kg),高水分的垃圾热解时会吸收大量的热。迄今许多

学者研究了温度等操作参数对垃圾热解气化特性的影响,但是关于水分对垃圾热解气化特性方面的研究较少,而水分是垃圾处理过程中的一个重要参数,它在很大程度上决定垃圾热解气化产物分布和气体品质,因此有必要进行深入研究。

## 1.6.1 水分对热解气化过程的影响综述

### 1.6.1.1 煤气化技术

气化技术最早应用于煤加工行业制煤气,煤炭气化是指在气化剂存在的条件下,煤在一定的温度和压力下被转化成煤气的过程。从反应工艺的角度看,煤炭气化就是以煤为原料,以空气或氧气、水蒸汽、 $H_2$  和  $CO_2$  等作为气化介质,通过不完全的燃烧过程,将煤中的碳转化成为有效气体成分  $CO$ 、 $H_2$  和  $CH_4$  以及副产品  $CO_2$ 、 $H_2O$  等。所以,关于水分对煤的热解气化特性的影响研究较早,而水分对煤的影响多数是在将水蒸汽作为气化剂的研究下提到的。煤炭跟水蒸汽主要会发生如下反应<sup>[37]</sup>:



此反应被称为水煤气反应,可根据该反应调整  $CO$  和  $CO_2$  的生成量,得到煤气化需要的  $CO$  和  $H_2$  可燃气体。

国内外对煤的水蒸汽气化研究都已取得一定进展。肖新颜等<sup>[38]</sup>对三种中国煤焦与水蒸汽进行了加压气化活性研究,提出了一个包括水蒸汽分压、基碳转化率、和反应温度的气化反应速率方程式,并进行了实验验证。杨小风等<sup>[39]</sup>利用等温热重法,对三种不同的煤焦,在  $900 \sim 1200^\circ C$  的反应温度间进行水蒸汽气化实验,分别考察了常压下反应温度、水蒸汽分压和煤种对反应的影响,并且对不同煤焦的反应进行动力学计算,求取动力学参数。向银花等<sup>[40]</sup>测定了在水蒸汽气氛下气化焦样的比表面积及其孔隙结构,研究了烟煤焦的孔隙结构在此过程中的变化规律。Y. Yang<sup>[41]</sup>在 stirred-bed 反应器中考察了七种加拿大煤焦-水蒸汽气化规律,比较了不同煤焦的反应活性。Lee 等<sup>[42]</sup>通过水煤比的变化对产气组成的变化影响作了研究,发现随着水煤比的提高,产气中  $CO$  和  $CH_4$  浓度下降, $CO$  和  $H_2$  的浓度则会随水-气变换反应而提高。Nenad Crnomarkovic 等人<sup>[43]</sup>在气化炉内通过对比有无水蒸汽的工况,研究了水蒸汽对气化气成分及碳转化率的影响。同时,随着煤气化多联产技术的研究<sup>[44, 45]</sup>,水蒸汽的存在对制氢及提高合成气



中氢的比例都有关键性的作用。

### 1.6.1.2 生物质热解气化技术

随着新能源和可再生能源的开发和利用,人们对生物质能倍加关注,生物质热解气化技术应运而生。该技术已有 100 多年的历史,可分为热解、气化和快速热解等技术,其转换过程和应用过程都可以派生出许多技术,形成丰富多彩的技术门类,气化可以根据反应气氛的不同细分为空气气化、氧气气化、水蒸汽气化、氧气-蒸汽气化、空气-蒸汽气化、氢气气化等。

关于水蒸汽作为生物质制氢气化剂的研究很多。美国夏威夷大学和天然气能源研究所合作建立的一套流化床气化制氢装置在水蒸汽和生物质的摩尔比为 1.7 的情况下,每 kg 生物质(去湿、除灰)可产生 128 g 氢气,达到了该生物质最大理论产氢量的 78%<sup>[46]</sup>。欧洲 JOULE JOR3-CT97-0196 计划从 1998 年开始,研究从生物质水蒸汽气化产富氢气体,其气化过程基于一个双床结构,一为气化区,一为燃烧区,为了达到高的氢气产量,以水蒸汽为气化剂,选择合适的催化剂参加反应。并且为了示范产品气的一个应用,建立了燃料电池发电装置。

国内对生物质气化的研究始于 50 年代。关于生物质水蒸汽气化开发较早的为中科院广州能源研究所,赵先国,吕鹏梅等<sup>[47-50]</sup>以鼓泡流化床为反应器,对生物质富氧-水蒸汽气化制氢特性及生物质在流化床中的空气-水蒸汽气化行了试验研究,考察了温度、水蒸汽/生物质比的等参数对制氢和气化的影响。高杨等人<sup>[51]</sup>对以秸秆为研究对象,利用 Aspen Plus 软件建立气化反应器模型,对生物质气化制氢进行模拟计算,探讨了气化温度、生物质与蒸汽质量配比以及催化剂对富氢气体成分的影响。

### 1.6.1.3 城市生活垃圾热处理过程

能源紧张及环境保护两大主要因素,使得各国对新型垃圾处理方式和技术的开发焦点逐渐转移到第二代“焚烧”技术——热解气化技术上来。垃圾在焚烧、热解气化过程中各组分的反应特性均受到多个参数影响,其中不可避免的就是水分的影响。

由于菜场、餐饮业和瓜果皮等垃圾中的水分含量高达 90%左右,且加之雨淋、液体废物混杂等原因,导致城市生活垃圾含水率非常高。不仅如此,城市生活垃圾中的含水量是不断变化的,在我国,一般夏季大于冬季,南方大于北方。从热值的角度分析,水分不但不会贡献热量,而且还会吸收大量的蒸发热,造成城市生活垃圾的热值降低。垃圾的燃烧过程可以分为三个阶段:干燥、热分解和

燃烧<sup>[52]</sup>。而城市生活垃圾的干燥是利用热能使水分气化,并排出生成蒸汽的过程。含水率高,干燥就需要消耗较多的热能,且干燥阶段也愈长,从而使炉内温度降低,影响焚烧过程,在焚烧处理时的可利用性差,甚至有时必须添加辅助燃料。生活垃圾中水分含量的差异还会对其燃烧特性和产物等造成一定的影响。

城市生活垃圾中的水分在颗粒中的存在形式有三种:(1)以自由水的形式存在于颗粒空穴中;(2)以束缚水的形式被颗粒吸收在颗粒壁上;(3)以水蒸气的形式存在于颗粒中。

关于水分的蒸发机理有:

(1) 因为水分浓度而引发的液滴扩散理论;

(2) 因为颗粒内部存在着温度梯度,因而颗粒内部的蒸气分压力引起的气体扩散;

(3) 由于高温、核心收缩、毛细管、外部压力引起了总压力的不同,从而产生液滴运动;

(4) 表面扩散。

通过以上机理的研究,外国一些学者提出了水分干燥模型、水分蒸发界面可推进的扩散模型、准稳态模型,并逐渐对模型进行了补充和发展。刘迅<sup>[53]</sup>对城市生活垃圾在流化床中燃烧的水分蒸发进行了分析及可视化计算,发现颗粒在流化床中的水分蒸发过程对温度、颗粒粒径、毕渥数及颗粒水分含水量的变化有着比较敏感的影响。江爱朋<sup>[54]</sup>就不同水分含量对城市生活垃圾挥发份和焦炭燃烧的影响以及对气体排放的影响进行了研究,发现水分含量在一定范围内,使得挥发份和焦炭的燃烧加快,燃烧时间缩短,并降低 CO 和灰尘的排放,增大了 NO 的排放。并且根据生活垃圾的实际情况,对特高水分生活垃圾在流化床内的焚烧情况进行研究,了解其燃烧析出时间和内部温度分布情况。

水分对垃圾热解气化过程同样具有综合影响。一方面水分蒸发需要吸收大量的热量,减缓了反应床和颗粒内部的热量传递,另一方面在干燥过程中,水分的析出会改变反应床的内部结构。因此,研究水分对垃圾热解气化的影响很有必要。

S. Jarungthammachote 等人<sup>[55]</sup>通过模型研究了垃圾中含水率的变化对气化炉性能的影响。Paolo De Filippisa 等人<sup>[56]</sup>以氧和水蒸汽混合作为气化剂对甘蔗的气化过程进行了研究。卢苇<sup>[57]</sup>以南方热带城市生活垃圾为研究对象,对其主要成分进行热解试验,通过建立热解动力学模型,了解高水分挥发份物质的热解特性,并利用多孔介质理论建立焚烧炉中垃圾的传热模型,求得高含量水蒸汽的烟气辐射条件下垃圾中的温度分布。李爱民等人<sup>[58, 59]</sup>在回转窑中对城市垃圾的热解特性及产物特性进行了详细研究,认为含水率对热解特性有很大影响。包向军<sup>[19]</sup>通过干燥垃圾和原生垃圾热解实验的对比研究,可以发现水分对热解时间、热解产物和产气分布有重要的影响。

通过水分在以上三个不同领域研究发展的分析,发现:

(1) 不论是煤炭、生物质还是城市生活垃圾中的各组分,关于水分的存在对其反应特性的影响研究都已取得一定成果。

(2) 对于含水垃圾的研究,多数是混合组分的研究,具有随机性,对垃圾中的单一组分在水蒸汽存在的热解气化过程中的研究较少。

(3) 水分对垃圾的影响研究多是在升温过程中进行研究,极少在特定温度的情况下来分析;对含水垃圾热解气化产物中的气体大都是分时段采集分析的,能够进行连续的分析研究的很少。

(4) 国内外对水分的影响研究多是通过软件模拟或小型热解气化装置进行的,利用中试试验台和大型热解气化系统的研究较少。

综上所述,目前对于含水垃圾热解气化特性的研究还不够全面,对于开发适合我国城市生活垃圾的热解气化系统,还需完善这方面的数据,为其工业化应用提供理论依据。

## 1.6.2 本文研究内容

浙江大学热能工程研究所长期以来从事煤和废弃物清洁燃烧领域的基础研究工作,建立了一系列废物处理小型及中试实验台,研究所建有国家教委洁净燃烧开放实验室。本文在前人对城市生活垃圾流化床气化与旋风燃烧熔融特性研究及典型城市生活垃圾组分流化床热解气化特性的研究基础上,考虑到真实的城市生活垃圾中含有大量水分,一般都能达到 50~60%,而水分的存在不仅对热解气化的反应温度和加热速率有影响,而且对各组分的反应机理也会产生不可忽略的作用,从热重分析和产气特性两方面来研究水分对城市生活垃圾热解气化特性的影响,且在已建成的中试气化试验台上进行了模拟含水垃圾的实验,指导其进一步实践工业化应用,同时在固体废弃物处理和资源回收方面获取新的知识和理论,有利于提高我国城市生活垃圾处理水平,掌握先进的处理技术。

本文基于国内对城市生活垃圾的热解气化特性研究较少,首先对城市生活垃圾的特性、危害及目前国内外对城市生活垃圾处理技术的分析,然后以基于组分分析的思想,筛选纸屑、竹木、聚乙烯(PE)、橡胶、织物、厨余这六类典型的垃圾成分为研究对象,利用自行设计的大物料量等温热重实验装置及气体产物在线分析装置,就气化反应温度段 600~800℃的范围内,水分对城市生活垃圾热解气化特性影响进行了实验研究。通过对比有无水蒸汽工况下的实验结果,分析了水蒸汽对垃圾热解气化各反应段的影响,着重研究了产气量、产气成分及产气热值在不同温度下受水蒸汽影响的变化规律,最后在已经搭建起来的中试试验台上进行了连续给料的模拟含水垃圾的气化试验,为完善数据库模型提供数据。

本文主要研究内容如下：

(1) 城市生活垃圾的热重试验研究：在自行设计的能进行大物料的等温热重试验装置上，通过对六种单组分物料在不同温度不同气氛下的对比，分析了水分对不同物料热失重过程的影响。

(2) 城市生活垃圾的产气特性研究：在等温热重试验的基础上，利用气体在线分析装置对六种单组分物料在不同工况下的热解气化气产物进行分析，从产气量、产气成分及产气热值在不同温度下受水蒸汽影响的变化情况，对含水垃圾热解气化的机理进行了分析和探讨。

(3) 连续给料的 PE 含水性气化特性研究：根据小实验台上热重和产气特性的研究分析，利用中试试验台进行 PE 气化特性的对比试验，对气化产物特性进行研究，说明水分对气化过程的影响。

## 第2章 城市生活垃圾典型组分在水分影响下的热重试验研究

### 2.1 引言

近年来,借助热分析技术来研究煤、生物质和石油焦的燃烧和热解反应动力学已取得了很大进展<sup>[60-64]</sup>。等温热重法和程序升温热重法是研究固体化学反应特性常用的两种热分析方法。随着对城市生活垃圾热解气化特性研究的深入,这两种方法已广泛应用到典型垃圾组分燃烧及热解特性的分析中。热重分析是指在程序控制温度升高的条件下,自动、连续测量物质的质量变化与温度(或时间)关系的一种技术<sup>[65]</sup>,通常又称之为热重法。它具有快速、准确、直观的特点,同时操作简便、样品用量少、灵敏度高。通过热重法对物质进行鉴别,且对物质所经历的过程进行分析、热参数及动力学参数的测定,测得的记录曲线称为热重曲线(TG曲线),其横坐标为试样的温度或时间,纵坐标为试样的质量。等温质量变化的测定可以看作是热重法在控温程序为“恒温”时的一种特例。

### 2.2 试验部分

#### 2.2.1 试验装置

关于城市生活垃圾热解气化技术的基础研究,已有很多报道<sup>[66-70]</sup>,但大都是在热天平上以程序升温方式来研究的,而在等温环境下对垃圾热解气化失重特性的研究却较少<sup>[71,72]</sup>,且一般的热天平将物料的质量限制在mg级。为了模拟气化炉内物料剧烈升温时垃圾组分热解气化的特性,综合考虑反应动力学、传热、传质的共同影响,充分体现水蒸汽对物料热解气化反应特性的影响,本文设计了一种能够模拟真实加热情况、进行较大量物料(10g左右)实验的等温热重分析装置,如图2-1所示。

该系统由反应系统、数据采集系统、温度控制系统、炉内气氛系统、蒸汽发生装置及升降装置六部分组成:

反应系统:主体是一台管式电阻炉,加热部分由一根空心的陶瓷管和管外缠绕的电热丝组成。试验物料放在坩埚内,通过耐高温的挂钩挂于电子天平的弹簧片上。坩埚是由200目铁丝网特制而成,保证了坩埚内物料与气氛的良好接触。

**数据采集系统：**试验中需采集的数据包括试样重量、试样温度及炉膛温度，分别由电子天平、热电偶一和热电偶二测量，并通过 HP34970A 数据采集仪将温度数据传送到计算机保存，电子天平通过其自带的的天数据采集接口直接与计算机相连，读数自动记录。

**温度控制系统：**热电偶二同时与温度控制器相连，将温度控制在指定的试验温度范围内。

**炉内气氛系统：**为保证炉内反应气氛，在陶瓷管内套装一根石英管，石英管的一端通过流量计接入试验气体，另一端开口较大，以容纳坩埚，通入的气体在确保炉内气氛的同时也有利于排出反应过程中释放的挥发分，以避免挥发分与残余物进行二次反应。

**蒸汽发生装置：**由滴定装置控制蒸汽产生速度，产生的水蒸汽经氮气携带进入炉内，与物料进行反应。

**升降装置：**炉体通过一对定滑轮与动力机构相连，从而使整个炉体能在需要的范围内快速升降，并保证天平静止，确保试验数据的准确性。

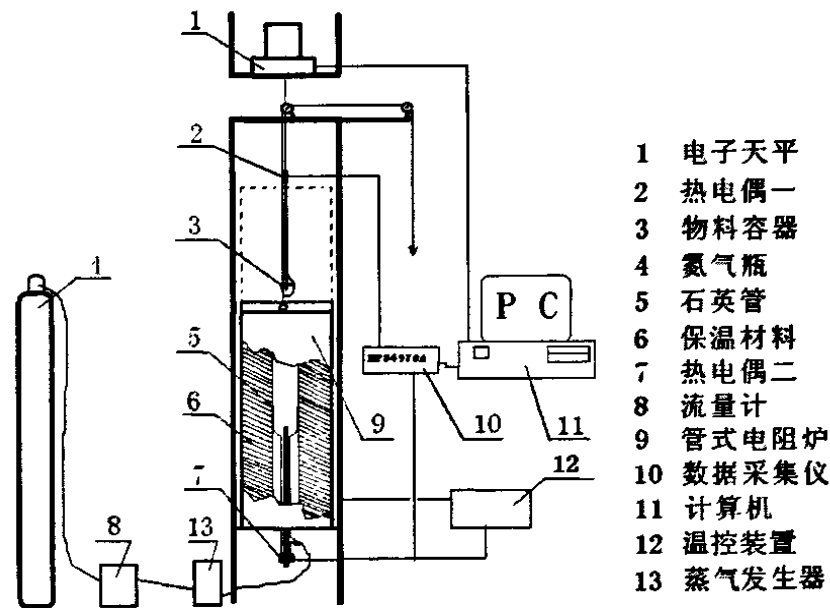


图 2-1 等温热重试验装置

## 2.2.2 试验方法

试验正式开始前，先调节温控仪温度至试验工况温度，打开管式炉电源，然后向炉内通入  $N_2$  30 分钟，以驱走炉内空气，保证炉内惰性气氛。当系统温度达到设定温度后，将气体流量调至  $2\text{ L/min}$ ，通过升降装置将炉子升至预定高度（如图 2-1 虚线所示），使试样迅速处于高温环境中进行热解气化反应，失重数据通

过高精度电子天平采集记录。

### 2.2.3 试验系统标定

在试验过程中，当温度改变时，炉内试样周围的气氛密度也会随之变化，升温过程中，气体密度的减小将导致它对坩埚等相应部分浮力的降低，造成“表观增重”，又称“虚假增重”现象。同时试样周围的气体在受热之后发生的自然对流将导致“表观失重”，也称“虚假失重”现象，其大小取决于试样容器的大小和形状。

因此，在试验开始之前，需要对试验系统进行标定。因为这两方面的影响都与温度有关，所以标定的方法是将空坩埚置于试验系统中，按照上述试验方法设定的气氛和温度程序进行试验，记录重量随时间和温度的变化过程，如图 2-2 为空坩埚在 600℃时的标定曲线及图 2-3 为空坩埚在 600℃时的升温曲线。由图可见，随着温度的升高，“表观增重”现象占主导地位。综合“表观增重”及“表观失重”两方面的影响，增重误差范围在 $\pm 0.025$  g 之间，为试验允许误差范围内，对试验结果的影响可忽略不计。

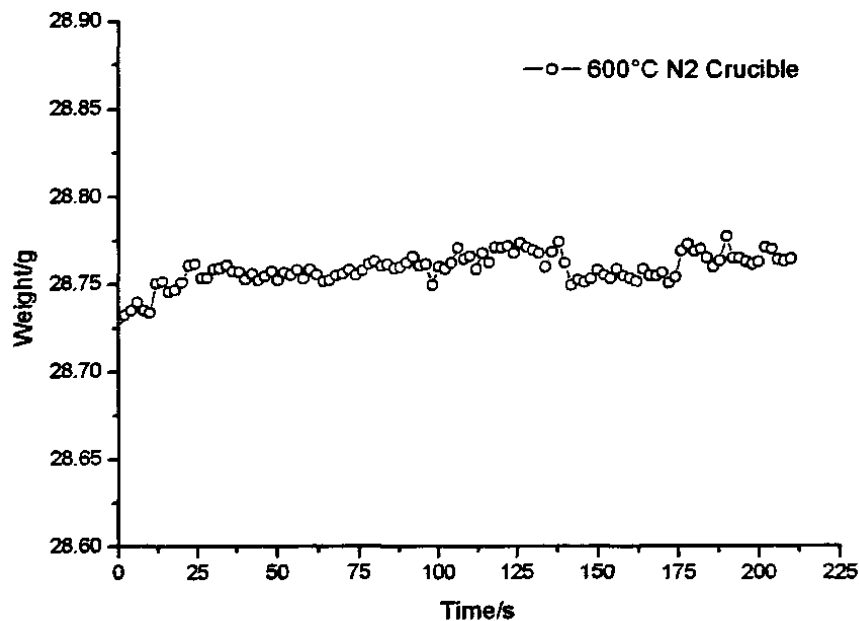


图 2-2 空坩埚标定曲线

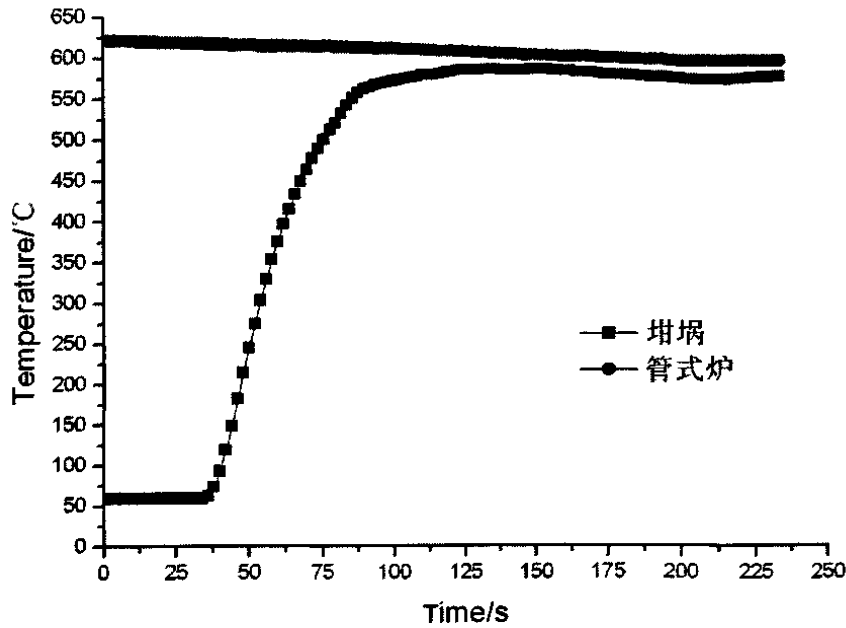


图 2-3 空坩埚升温曲线

## 2.2.4 试验工况

在实际的城市生活垃圾处理系统中，垃圾不可能完全干燥脱水，连续给料过程中，后续垃圾里含有的水分会与垃圾中的各组分进行反应。因此，为了充分体现水分对城市生活垃圾热解气化特性的影响，本文采用水蒸汽气氛来模拟垃圾处理的真实状况。

试验温度根据流化床垃圾气化的反应温度段设置为 600、700 及 800℃，反应气氛分别为氮气气氛和水蒸汽与氮气的混和气氛，其中水蒸汽流量按照实际垃圾含水率 40~50% 选定，根据热重曲线可得物料的反应时间约为 2 分钟，因物料质量 2 g，所以水蒸汽给速控制在 1 g/min。为保证水蒸汽的完全携带，N<sub>2</sub> 流量控制在 1 L/min，炉内水蒸汽的体积浓度约为 60%。压力为常压，加热速率为 200~300℃/min，气体停留时间为 200~600 s（数据每 2 s 采集一次）。

## 2.2.5 实验样品及其理化特性

由于城市生活垃圾的成分随地域和季节变化极大，因而需要科学地选取有代表性的垃圾组分来进行试验研究。城市生活垃圾的组分可分为有机物和无机物两大类。有机物包括竹木、纸类、橡胶、塑料、织物及厨余这几种成分；无机物包括玻璃、金属及杂物，杂物主要是炉灰、庭院灰土及碎砖瓦等砖瓦渣土三种组分<sup>[73]</sup>。砖瓦渣土占垃圾中无机物的很大比例，它对有机组分的热处理过程影响较小，因而可以看成是惰性物质；而垃圾热处理过程中能够实现减量化、无害化和



资源化的主要是有机组分，也就是说在热处理过程中发生反应的主要是有机物。因此要研究城市生活垃圾的热解气化特性，首先要研究其有机组分的热解气化特性。本文将竹木、纸类、橡胶、塑料、织物及厨余这六种组分定为城市生活垃圾典型有机组分，并作为试验样品进行研究。

本实验选取纸浆、竹筷、聚乙烯（PE）、废橡胶、制衣厂边角料及大白菜来分别模拟纸类，竹木，塑料，橡胶，织物和厨余这六类典型的有机组分进行研究。考虑到原生垃圾的随机性和偶然性较大，其不均匀性易造成实验的偏差，所以将实验样品预先破碎，并在 100℃ 的烘箱内烘干 8 小时。试验时，将实验样品的质量控制在 2 g，其工业分析及元素分析见表 2-1。

表 2-1 实验物料的工业分析及元素分析

原料	工业分析					元素分析				
	M <sub>ad</sub> (%)	A <sub>ad</sub> (%)	V <sub>ad</sub> (%)	FC <sub>ad</sub> (%)	热值 (kJ/kg)	C <sub>ad</sub> (%)	H <sub>ad</sub> (%)	N <sub>ad</sub> (%)	S <sub>ad</sub> (%)	O <sub>ad</sub> (%)
纸屑	8.44	9.34	70.15	12.07	14651	38.62	4.21	0.12	0.06	39.21
竹木	7.14	1.25	74.88	16.73	17631	42.02	5.18	0.9	/	43.51
PE	0.39	0.30	99.31	/	43276	82.28	13.85	0.68	0.02	2.48
橡胶	0.62	39.67	46.83	12.88	20647	47.80	4.77	1.07	2.49	3.58
织物	1.1	1.55	88.58	8.77	22284	57.18	5.3	0.13	0.15	34.59
厨余	1.31	2.8	79.55	16.34	19884	47.08	6.96	4.21	0.22	37.42

## 2.3 生物质类热重试验结果与分析

为了比较分析实验物料在每一时刻的失重情况，对质量转化率，挥发份逸出率作出如下定义。

$$\text{质量转化率: } \alpha = (\omega_0 - \omega) / \omega_0 \times 100\% ;$$

$$\text{挥发份逸出率: } \nu = (\omega_0 - \omega) / (\omega_0 \nu_{ad}) \times 100\% ;$$

式中  $\omega_0$  为热解气化开始时样品的质量，g； $\omega$  为热解气化进行到  $\tau$  时刻样品的质量，g； $\nu_{ad}$  为样品工业分析挥发份的百分含量，%。

### 2.3.1 竹木热重试验结果

在 600、700 及 800℃（恒温）条件下考察竹木对快速热解气化的影响，其质量转化率曲线及挥发份逸出率曲线见图 2-4 和图 2-5。图中 N<sub>2</sub> 是指氮气气氛，Steam 是指氮气和水蒸汽的混合气氛，本文其他图中的标示也与此相同。

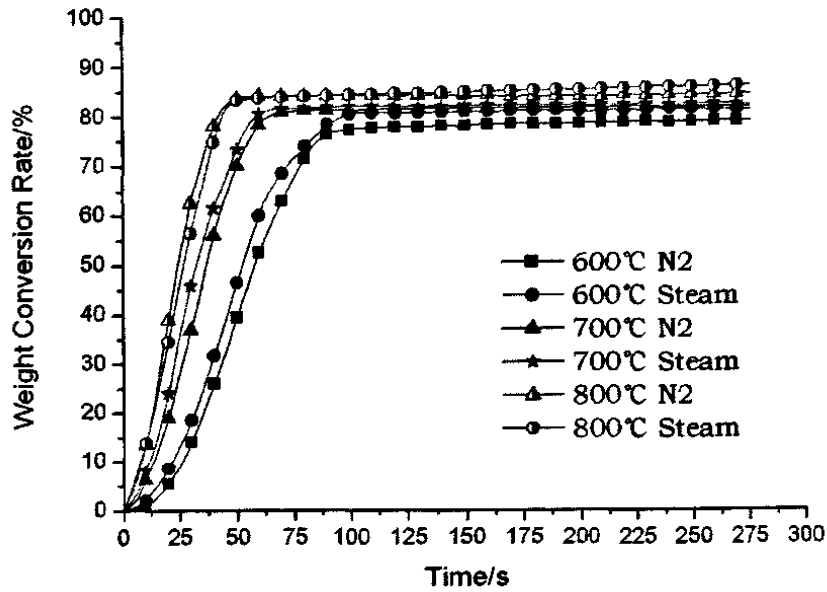


图 2-4 竹木在不同温度和气氛下的质量转化率曲线

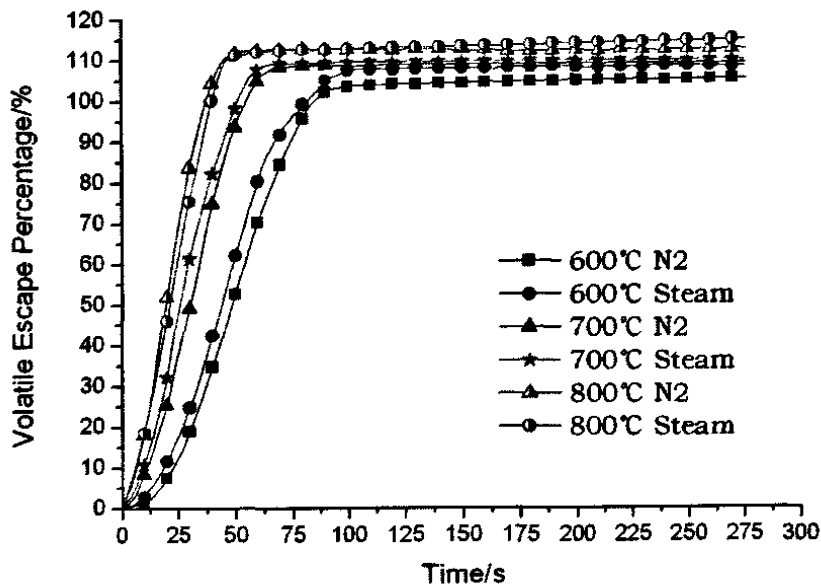


图 2-5 竹木在不同温度和气氛下的挥发份逸出率曲线

从上图中可以看出竹木在六种不同工况下，均只有一个失重阶段，水蒸汽在 600、700 及 800℃ 下对热解气化过程没有太大影响，而温度的升高对此过程影响较大。但是从质量转化率曲线和挥发份逸出曲线中看出，水蒸汽的存在对反应深度及反应速度有一定的影响。挥发份的析出过程即失重的主要阶段，600℃ 时，在有无水蒸汽气氛下，挥发份全部析出，残余的半焦在此温度下也开始分解，产生部分焦油和气体，质量转化终止时间  $\tau_f$  分别为 96 s 和 96 s；700℃ 时，在有无水蒸汽气氛下，质量转化终止时间  $\tau_f$  分别为 60 s 和 64 s；800℃ 时，在有无水蒸汽气氛下，质量转化终止时间  $\tau_f$  分别为 48 s 和 48 s。

### 2.3.2 纸屑热重试验结果

在 600、700 及 800℃（恒温）条件下考察纸屑对快速热解气化的影响，其质量转化率曲线及挥发份逸出率曲线见图 2-6 和图 2-7。

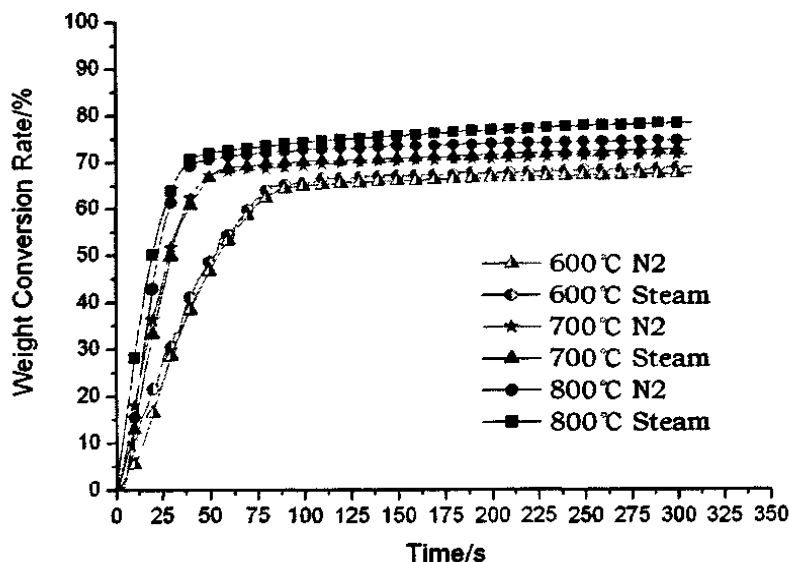


图 2-6 纸屑在不同温度和气氛下的质量转化率曲线

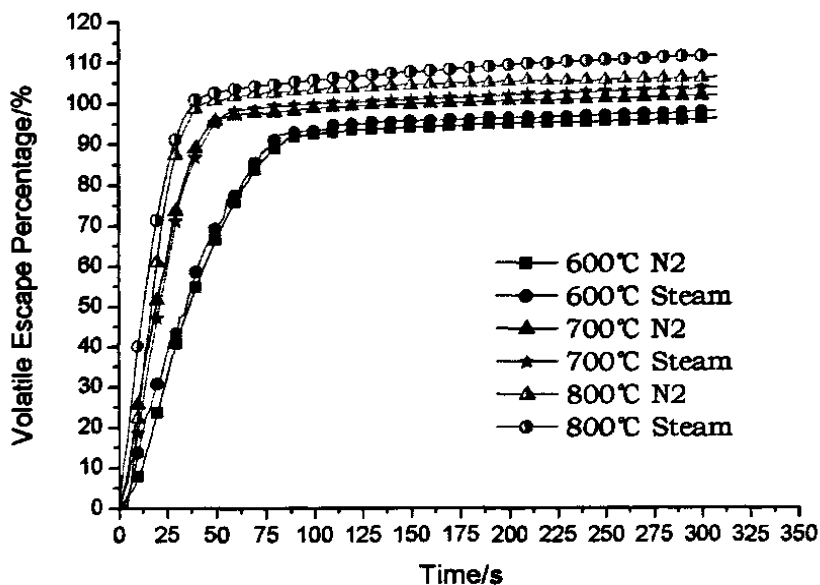


图 2-7 纸屑在不同温度和气氛下的挥发份逸出率曲线

纸屑和竹木同属于生物质类组分，热解气化过程相似，也只有一个失重阶段。水蒸汽在 600、700 及 800℃下对热解气化过程的影响不如温度的升高对此过程影响大，但是从质量转化率曲线和挥发份逸出曲线中看出，其存在对反应深度及反应速度有一定的影响，尤其在 800℃时，反应 150 s 后，部分残碳与水蒸汽发

生了水煤气反应。挥发份的析出过程即失重的主要阶段，600℃时，在有无水蒸汽气氛下，质量转化终止时间  $\tau_f$  分别为 96 s 和 96 s；700℃时，在有无水蒸汽气氛下，质量转化终止时间  $\tau_f$  分别为 56 s 和 60 s；800℃时，在有无水蒸汽气氛下，质量转化终止时间  $\tau_f$  分别为 44 s 和 44 s。

## 2.4 高分子化合物类热重试验结果与分析

### 2.4.1 聚乙烯 (PE) 热重试验结果

聚乙烯 (PE) 是目前使用最广泛的通用热塑性塑料之一，生活垃圾中 PE 的含量很大，在塑料垃圾中所占比例高达 48%。

在 600、700 及 800℃ (恒温) 条件下考察聚乙烯 (PE) 对快速热解气化的影响，其质量转化率曲线及挥发份逸出率曲线见图 2-8 和图 2-9。

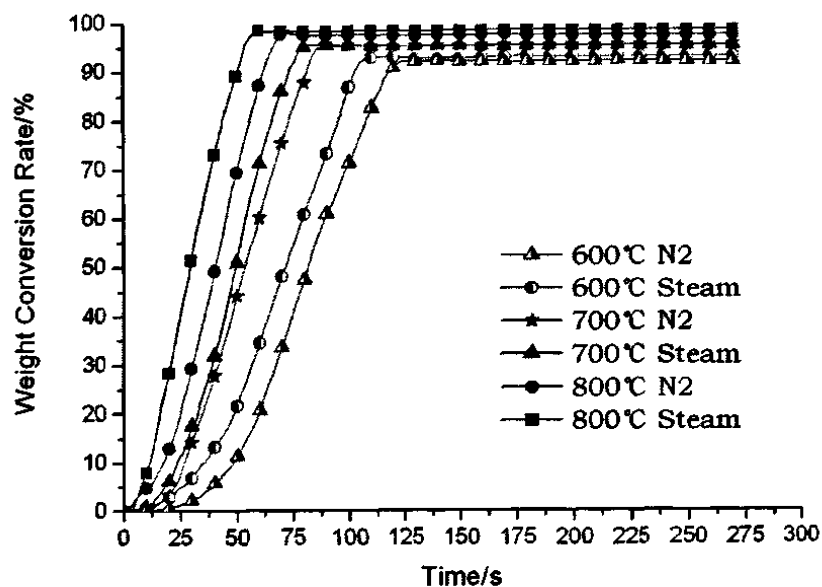


图 2-8 PE 在不同温度不同气氛下的质量转化率曲线

从图中可以看出，温度的升高使得 PE 热解气化反应程度加深，质量转化速度加快，不同工况下均只有一个失重阶段。但 PE 属于高聚合物，较生物质类的热解气化特性而言，还是有所区别的：首先，因 PE 中的挥发份含量为 99.31%，所以整个失重过程可以看作是挥发份的完全析出过程，失重过程非常集中，在很短的时间段内便迅速完成了，其主要反应为聚合物的直链断裂生成较小分子量的烷烃以及乙烯等轻质气体的过程<sup>[74]</sup>，反应方式主要是自由基的转移，如图 2-10 (式中“~”代表多个重复单元)。这些轻质气体在较低温度下就挥发析出了，

由于生成物在高温区的停留时间很短，二次反应的程度低，热解气化反应生成的固体残碳含量很低，不到原样品的 1%。其次，水蒸汽的存在对热解气化过程影响较大，可以看到在 600 和 800℃ 时，水蒸汽的存在使得反应速度明显加快，其存在增加了活化能，使得碳链断裂速度加快。在 800℃ 时，质量转化率和挥发份逸出率曲线斜率近似为一条直线。

600℃ 时，在有无水蒸汽气氛下，质量转化终止时间  $\tau_f$  分别为 124 s 和 114 s；700℃ 时，在有无水蒸汽气氛下，质量转化终止时间  $\tau_f$  分别为 90 s 和 84 s；800℃ 时，在有无水蒸汽气氛下，质量转化终止时间  $\tau_f$  分别为 68 s 和 60 s。

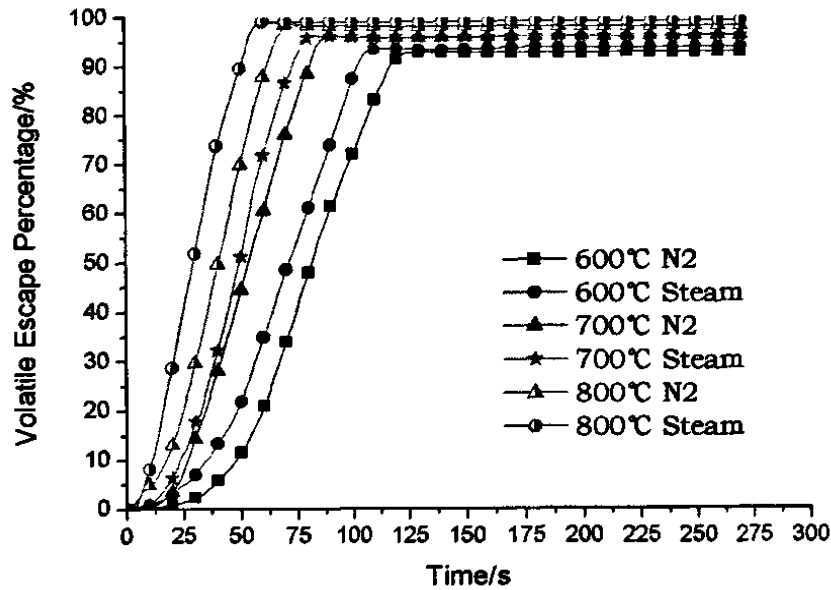


图 2-9 PE 在不同温度不同气氛下的挥发份逸出率曲线

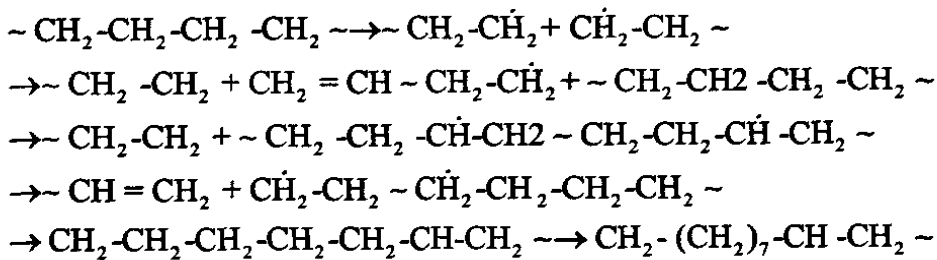


图 2-10 聚乙烯 (PE) 碳碳键断裂示意图

### 2.4.2 橡胶热重试验结果

在 600、700 及 800℃ (恒温) 条件下考察橡胶对快速热解气化的影响，其质量转化率曲线及挥发份逸出率曲线见图 2-11 和图 2-12。

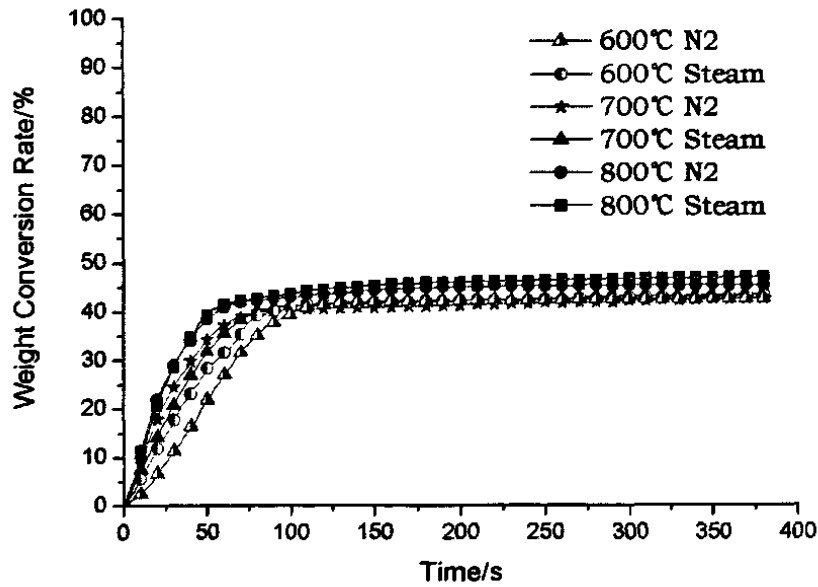


图 2-11 橡胶在不同温度和气氛下的质量转化率曲线

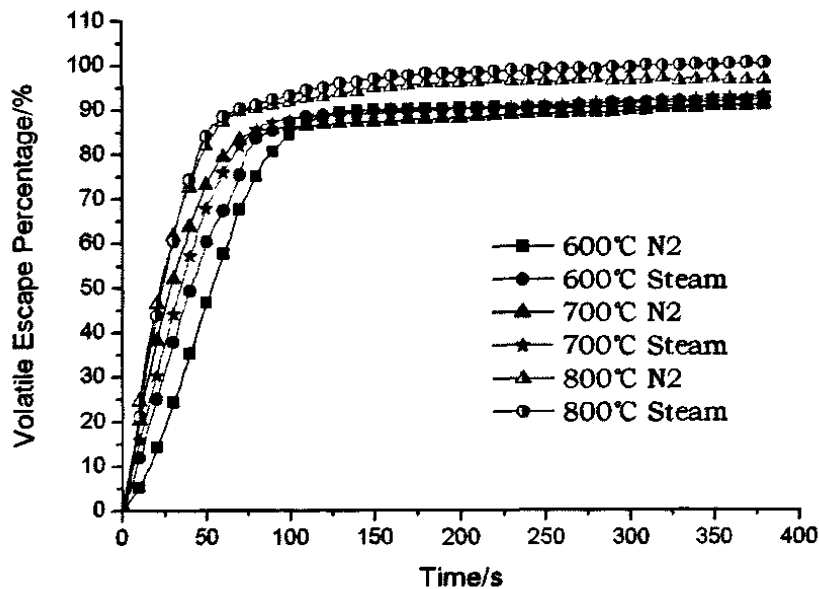


图 2-12 橡胶在不同温度和气氛下的挥发份逸出率曲线

从上图中可以看出橡胶与前面三种组分的热解气化过程相比,虽然也只有一个失重阶段,但其质量转化率很低,即使在 800℃时,它的质量转化率也不超过 45%,且水蒸汽的存在对此过程没有太大影响,而温度的升高对此过程影响较大。这可能是由于橡胶的成分比较复杂,除了主要成分(橡胶聚合物)外,还包括一些填充物和无机助剂,其中某些成分较难分解,即使达到一定温度,也要经历较长的活化时间才能发生分解反应。从 800℃的挥发份逸出率曲线上可以看到在 50~150 s 之间有个缓慢的逸出过程。本试验使用的橡胶中挥发份只有 46%,失重的主要阶段就是挥发份的析出过程,而灰份占到近 40%的比例,也是造成转化率较低的原因。

600℃时,在有无水蒸汽气氛下,质量转化终止时间  $\tau_f$  分别为 106 s 和 98 s;

700℃时，在有无水蒸汽气氛下，质量转化终止时间  $\tau_f$  分别为 78 s 和 78 s；800℃时，在有无水蒸汽气氛下，质量转化终止时间  $\tau_f$  分别为 148 s 和 150 s。

### 2.4.3 织物热重试验结果

在 600、700 及 800℃（恒温）条件下考察织物对快速热解气化的影响，其质量转化率曲线及挥发份逸出率曲线见图 2-13 和图 2-14。

从织物的质量转化率曲线可以看到，其失重过程只有一次，其曲线特性与生物质类似，温度对热解气化过程的影响远远大于水蒸汽的作用，织物中的轻质挥发份及重质挥发份随温度的升高逐渐析出，反应深度逐渐加深。

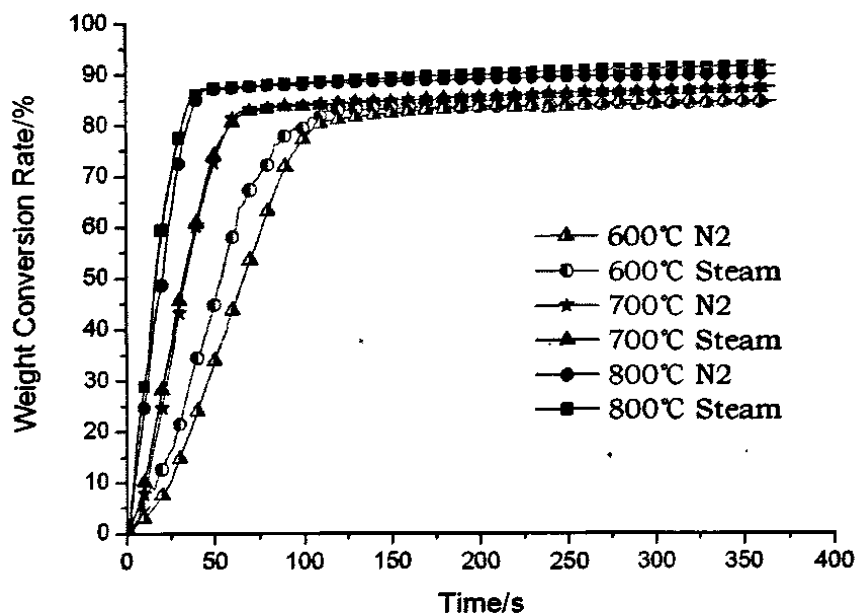


图 2-13 织物在不同温度和气氛下的质量转化率曲线

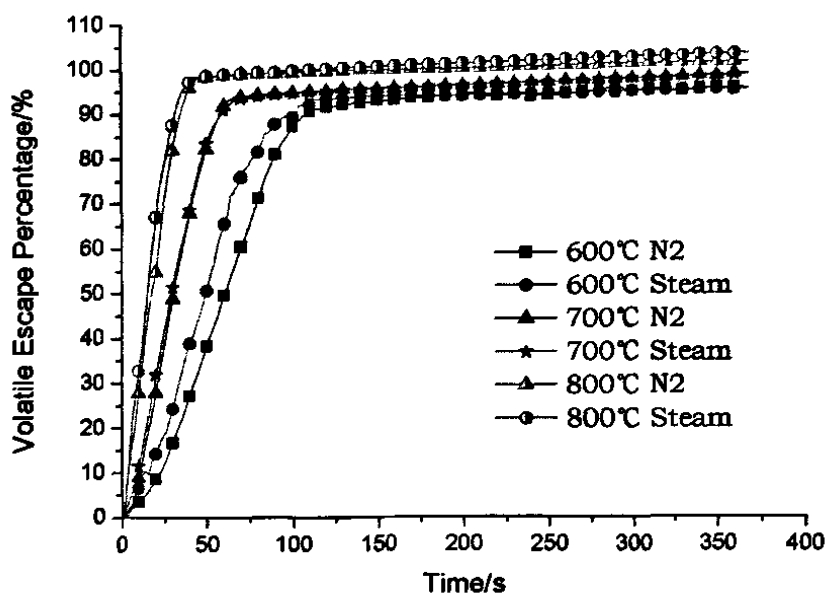


图 2-14 织物在不同温度和气氛下的挥发份逸出率曲线

同样，挥发份的析出过程即失重的主要阶段，600℃时，在有无水蒸汽气氛下，质量转化终止时间  $\tau_f$  分别为 118 s 和 76 s；700℃时，在有无水蒸汽气氛下，质量转化终止时间  $\tau_f$  分别为 66 s 和 66 s；800℃时，在有无水蒸汽气氛下，质量转化终止时间  $\tau_f$  分别为 44 s 和 44 s。

## 2.5 厨余类热重试验结果与分析

在 600、700 及 800℃（恒温）条件下考察厨余对快速热解气化的影响，其质量转化率曲线及挥发份逸出率曲线见图 2-15 和图 2-16。

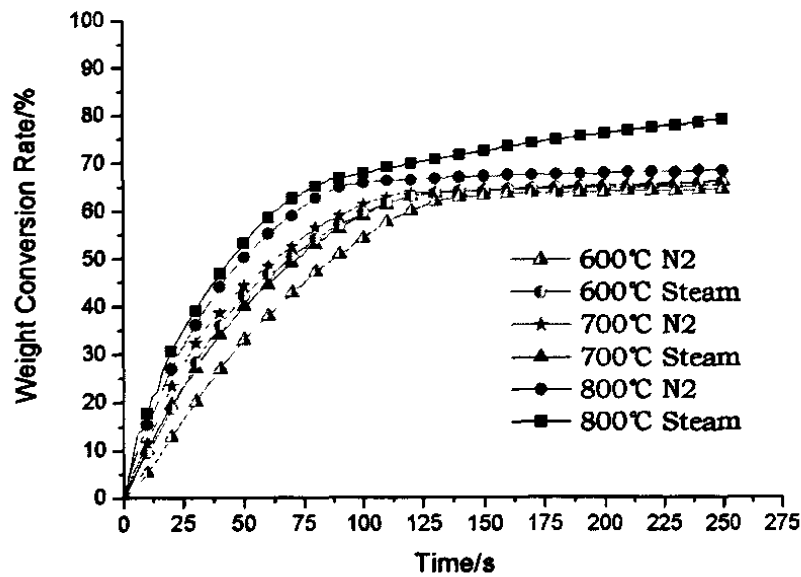


图 2-15 厨余在不同温度和气氛下的质量转化率曲线

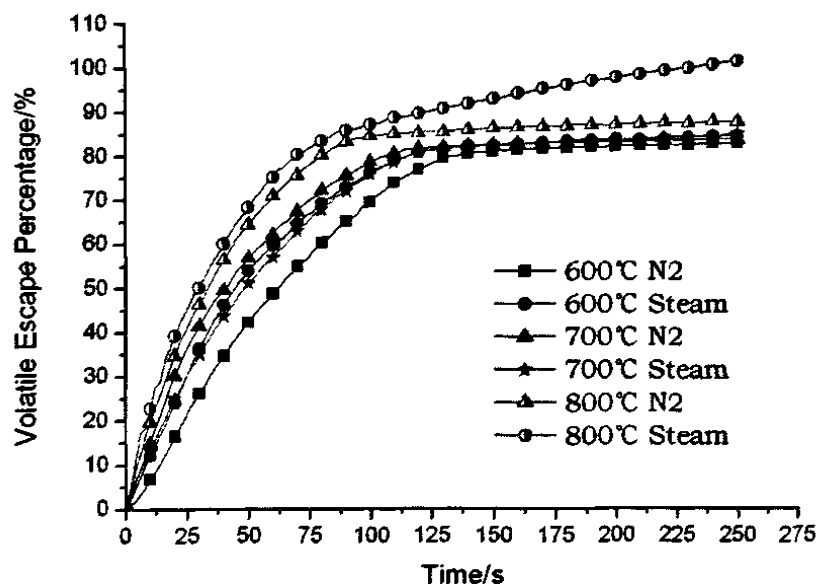


图 2-16 厨余在不同温度和气氛下的挥发份逸出率曲线



从图中可以看出厨余在 600 及 700℃ 的氮气和水蒸汽气氛，及 800℃ 的氮气气氛下均只有一个失重阶段，而在 800℃ 的水蒸汽气氛下，有两个明显的失重过程，第一个失重过程可以看作是挥发份的析出过程，第二个失重过程可能是残碳和水蒸汽发生了水煤气反应，如下所示：



根据 800℃ 的两种工况作出微分转化率 (DTG) 曲线，如图 2-17 所示。从微分转化率曲线中可以看到，水蒸汽存在的工况下，转化速率变快，转化时间变长。转化时间变长的主要原因是水蒸汽和厨余中残碳的水煤气反应。

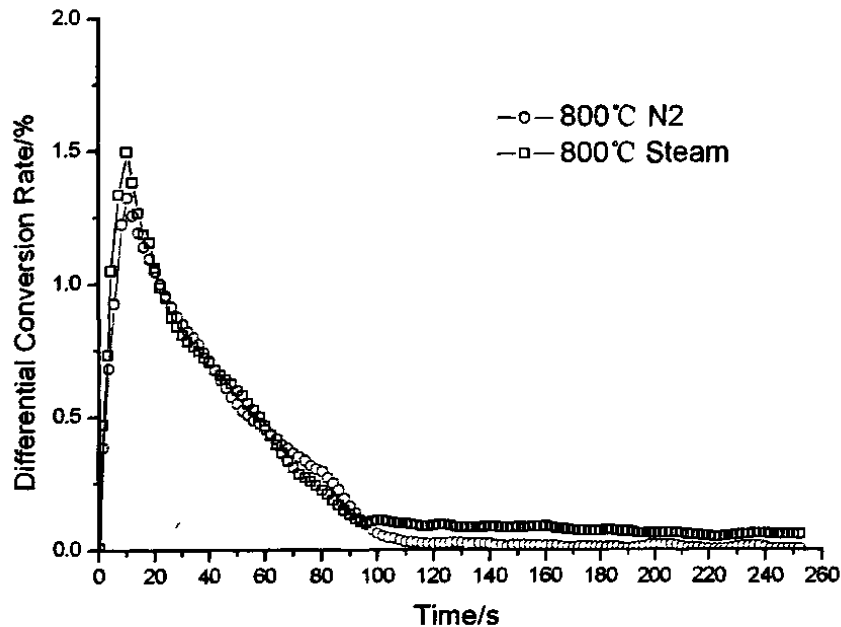


图 2-17 厨余 DTG 曲线

600℃ 时，在有无水蒸汽气氛下，质量转化终止时间  $\tau_f$  分别为 136 s 和 132 s；700℃ 时，在有无水蒸汽气氛下，质量转化终止时间  $\tau_f$  分别为 126 s 和 126 s；800℃ 时，在氮气气氛下，质量转化终止时间  $\tau_f$  为 110 s，在水蒸汽气氛下，第一个失重阶段反应时间为 90 s，失重份额为 67%，第二个失重阶段在试验记录时间内失重份额为 12%。

基于以上对城市生活垃圾六种组分的等温热重试验研究，从反应持续时间  $\tau_f$ ，反应最大转化率  $\alpha_{\max}$  和最大失重速率  $(d\alpha/dt)_{\max}$  这三个特征参数就水分在不同温度下对垃圾热解气化的影响作了总结，见表 2-2。

表 2-2 六种组分等温热重过程的特征参数

工况 物料		600 °C		700 °C		800 °C	
		氮气	水蒸汽	氮气	水蒸汽	氮气	水蒸汽
纸屑	$\tau_f/s$	94	94	52	60	44	44
	$\alpha_{max}/\%$	64.29	68.22	67.4	67.3	70.09	71.35
	$(d\alpha/dt)_{max}/\%/s$	2.54	3.37	4.28	4.50	5.92	5.95
竹木	$\tau_f/s$	96	96	64	60	48	48
	$\alpha_{max}/\%$	77.23	79.53	80.03	80.56	83.5	82.87
	$(d\alpha/dt)_{max}/\%/s$	2.94	3.09	4.36	4.62	5.63	4.73
PE	$\tau_f/s$	124	114	90	84	68	60
	$\alpha_{max}/\%$	92.17	93.06	95.68	95.67	96.45	98.6
	$(d\alpha/dt)_{max}/\%/s$	3.29	2.98	3.45	4.66	4.62	5.13
橡胶	$\tau_f/s$	106	98	78	78	148	150
	$\alpha_{max}/\%$	40.32	37.15	39.74	39.86	42.06	42.32
	$(d\alpha/dt)_{max}/\%/s$	1.49	1.78	2.20	2.06	3.32	2.59
织物	$\tau_f/s$	118	76	66	66	44	44
	$\alpha_{max}/\%$	80.96	83.28	82.93	82.46	86.95	87.13
	$(d\alpha/dt)_{max}/\%/s$	2.2	3.3	3.94	4.04	5.98	9.06
厨余	$\tau_f/s$	136	132	126	126	110	—
	$\alpha_{max}/\%$	62.45	63.65	63.84	63.3	66.3	—
	$(d\alpha/dt)_{max}/\%/s$	1.64	2.11	2.61	2.37	3.67	—

## 2.6 试验影响因素分析

影响热重曲线的因素主要包含两个方面：仪器方面和试验条件。

仪器方面主要指以下两个因素：

(1) 温度变化时，周围气氛对样品及其支架的浮力改变。随着温度的上升，样品周围的气体密度减小，造成浮力的下降，因此样品在重量没有发生变化的情况下，出现“表观增重”现象。

(2) 气氛的对流。样品周围的气体因受热发生自然对流，由下而上的气体流速增大，坩埚受到向上的冲力增加，出现“表观失重”现象。这两个因素是与温度的影响相关的，通过试验标定，可以排除其影响，如前所述。还有温度的测量方式、坩埚的质料和形状都会试验造成一定程度的影响。

试验条件包括加热速率、样品质量、样品形状和粒度、样品填充情况、气氛种类等。

(1) 加热速率的影响。加热速率越大，所产生的热滞后现象越严重，会导致热重曲线上的起始温度和终止温度偏高。但本文主要研究的是等温热重曲线，所以不需考虑此影响。

(2) 样品质量。样品质量的影响可归结为对样品实际温度程序的影响、对气体扩散阻力的影响和对样品内温度梯度的影响。样品在升温过程中发生的吸热或放热效应，使样品温度偏离原先设定的线性温度，从而改变热重曲线的位置，样品质量越大，这种影响也越大。当样品量很多时，内部试样分解产生的气体产物难以逸出，阻碍反应顺利进行，有时还会改变热重曲线的形状，同时内部梯度变大，当样品的导热性较差时，还会导致热重曲线上相邻过程的分辨率降低。

(3) 试样形状和粒度的影响：样品粒度对热传导和气体的扩散同样有着较大的影响。粒度越小，反应速率越快，反应区间越窄；样品粒度小，不仅使热分解的温度下降，而且也可使分解反应进行得很完全。

(4) 样品填充情况。样品装填越密实，样品颗粒间接触就越好，也就越利于热传导，但不利于分解的气体产物的扩散和逸出。

(5) 气氛种类的影响。在静态气氛下，随着温度的升高，反应速率变快，但是由于试样周围分解产生的气体浓度加大，将会遏制反应的进行，使反应速率减小，为了得到较好的实验结果，一般采用流动气氛。

仪器因素在前面已经进行了标定和修正，试验条件的影响也已经排除，而且在整个试验过程中仪器和试验条件都保持一致，但具体来讲许多因素并不是孤立的<sup>[75]</sup>，还是要综合分析和处理。

## 2.7 本章小结

利用自行设计的等温热重试验装置,对城市生活垃圾中的六种典型组分进行了不同气氛的热解气化实验,通过对其热解气化特性的比较得出以下结论:

(1) 总体来说,热解气化过程中挥发份的大量析出阶段是整个热解气化过程中的一个重要阶段。对于本实验中的组分,此阶段是热解过程中活化能最高的阶段,并且此阶段的失重量都较大。由于PE的挥发份含量较大,热解气化过程中,挥发份全部析出,失重曲线的斜率基本呈一条直线,转化率在90%以上,而橡胶的灰分较大,转化率仅为40%左右,不同工况下的转化率可详见表2-2。

(2) 从等温热重试验结果来看,水分的存在对大部分垃圾组分的热解气化过程影响较小。随着温度的升高,水分对于竹木、纸屑、橡胶及织物热解气化的反应持续时间和反应深度都影响微弱。这可能是由于快速升温使得物料中的挥发份能够迅速逸出,而水分对物料提供的活化能不及温度的影响大,同时在本试验的温度范围内,大部分物料没有出现水和残碳的转化反应。

(3) 水分的存在缩短了PE热解气化的反应持续时间,提高了其反应速率。这是因为水蒸汽增加了PE热解气化的活化能,提高了PE中聚合物的直链断裂生成轻质气体的速度,且温度越高,热解进行越快,所以水分利于PE的挥发份析出。

(4) 在800℃有水蒸汽的气氛下,厨余的热解气化反应程度明显加深。在该温度下,厨余中的残碳与水蒸汽发生了水煤气反应,使残碳进一步分解,生成大量气体。

(5) 温度是热解气化过程中的重要参数,它对反应本身的影响较大,随着温度的升高,物料的反应速率和反应程度都大幅提高。

## 第3章 城市生活垃圾典型组分在水分影响下的产气特性试验研究

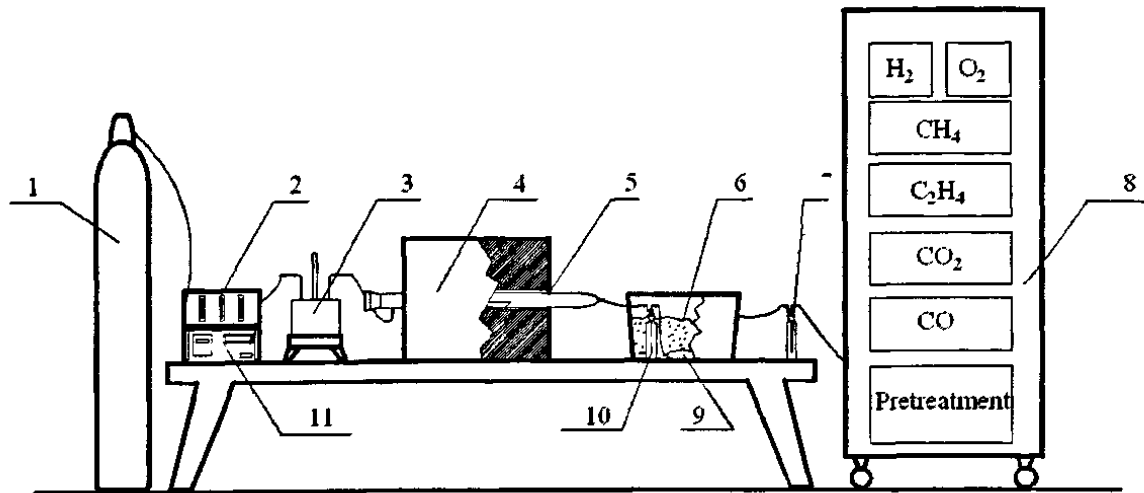
### 3.1 引言

随着公众环境保护和资源回收意识的提高,人们对清洁的城市生活垃圾处理技术的要求日益强烈,城市生活垃圾处理过程中二噁英、重金属以及酸性气体的排放问题正受到越来越多的关注,热解气化技术作为新生代技术其处理后的产物也成为焦点。热解气化的产物有气体、焦油和半焦(或灰渣)。热解气化气是垃圾热解气化过程中的主要产物之一,其相关特性直接影响其后的处理、利用以及工艺流程。它作为燃料可以在人们的生产生活中得到应用,同时可以通过变换、合成生产甲醇等化工产品。所以研究影响其产气因素、产气量、产气成分、及产气热值的变化对研究城市生活垃圾热解气化处理技术具有重要的意义,是该技术在工程应用上的基础数据,也是正确设计、选择热解气化设备和控制热解气化过程的必要参数。目前已有许多学者对部分垃圾组分进行了产气特性研究<sup>[76-80]</sup>,就其在特定反应器、特定反应条件下的产气特性有所了解并找到一些规律,但关于含水垃圾的产气特性研究并不多见,且模拟含水垃圾在气化炉内快速升温环境的产气特性研究涉及地更少。本章利用自行设计的产气试验装置,通过对比有无水蒸汽工况下的实验结果,分析了产气量、产气成分及产气热值在不同温度下受水蒸气影响的变化规律。

### 3.2 试验部分

#### 3.2.1 试验装置

由于热重法只能对物料热分解的失重过程进行实验研究,而对气态产物(包括气态的热解焦油、水蒸汽和不凝气)的二次反应无法涉及,所以本文另外设计了一个气体产物分析实验,通过对比不同气氛(氮气和水蒸汽)下的气体产物,分析了水蒸汽对气态产物二次反应的影响。国内外关于城市生活垃圾产气特性的试验多是分时段采集气体<sup>[81]</sup>,再用其它仪器分析,并估算气体的累积量,很少能做到在线分析及连续采气,而本试验利用气体在线分析仪,能够对CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>及H<sub>2</sub>等气化气主要成分进行连续检测,试验装置如图3-1所示。



1 氮气瓶 2 流量计 3 蒸汽发生器 4 管式电阻炉 5 石英管 6 冷凝过滤器  
7 干燥器 8 在线分析仪 9 焦油过滤器 10 焦油吸收瓶 11 温控仪

图 3-1 产气试验装置

本试验装置在等温热重试验装置的基础上进行了部分改动，由反应系统、气氛控制系统、温度控制系统、净化系统和分析系统五部分组成：

(1) 反应系统：由 4, 5 组成，装置主体是管式电阻炉，内置一根空心石英管，实验样品置于石英舟内。试验时，整个石英舟完全位于石英管内，具有良好的传热效果，样品能迅速在指定温度下发生反应。石英管一端开口较小，保证反应生成气体不会泄露；

(2) 气氛控制系统：由 1, 2, 3 组成，为保证炉内具有试验所需的反应气氛，氮气及由蒸汽发生器产生的水蒸汽与流量计相连接，经其控制流量进入石英管内；

(3) 温度控制系统：温控仪与管式炉相连，通过其控制试验装置温度恒定于试验要求温度范围内；

(4) 净化系统：由 6, 7, 9, 10 组成，反应生成气体首先经过冷凝过滤器，在冰水混合物的作用下，使气体冷却，并通过焦油吸收瓶及焦油过滤器将反应生成的焦油捕捉下来，经干燥器内变色硅胶充分干燥后送入气体分析仪中。

(5) 分析系统：经过净化系统的气体进入分析系统时，由预处理部分控制采集速度，并再次净化气体，保证测量仪器的安全和准确性，然后通过分析仪器对气体中的六种成分进行在线分析，得到的数据经数据线传输到电脑中保存。

### 3.2.2 试验方法

试验开始前, 同样先向炉内通入  $N_2$  30 分钟, 排出炉内空气, 保证其惰性气氛。当炉温恒定在设定温度后, 将气体流量调至  $2L/min$ , 实验样品放置在石英舟内, 并被快速置于高温的管式电阻炉中, 热解气化反应产生的气态产物依次通过冷凝过滤器、干燥器, 除去焦油和水分, 以一定的检测速率被送至气体在线分析仪, 对五种主要气体成分 ( $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_4$  及  $H_2$ ) 进行分析, 获取其组分百分含量随时间变化的曲线。

### 3.2.3 试验工况

本章实验工况的选择与热重试验相同, 实验温度段设置为  $600$ 、 $700$  及  $800$   $^{\circ}C$ , 反应气氛为对比有无水蒸汽的氮气气氛, 水蒸汽的流量设置与热重试验相同。压力为常压, 加热速率为  $200\sim 300$   $^{\circ}C/min$ , 气体停留时间为  $600\sim 800$  s (每 2 s 采一次数据)。

### 3.2.4 试验系统标定

加热速率是控制热解气化反应的一个重要参数, 直接决定了炉内物料传热的快慢及热解反应的速率, 并对其产物的产率和组成均有很大影响。本试验是对物料在快速热解气化下产气特性的研究, 所以有必要对其升温情况进行标定。

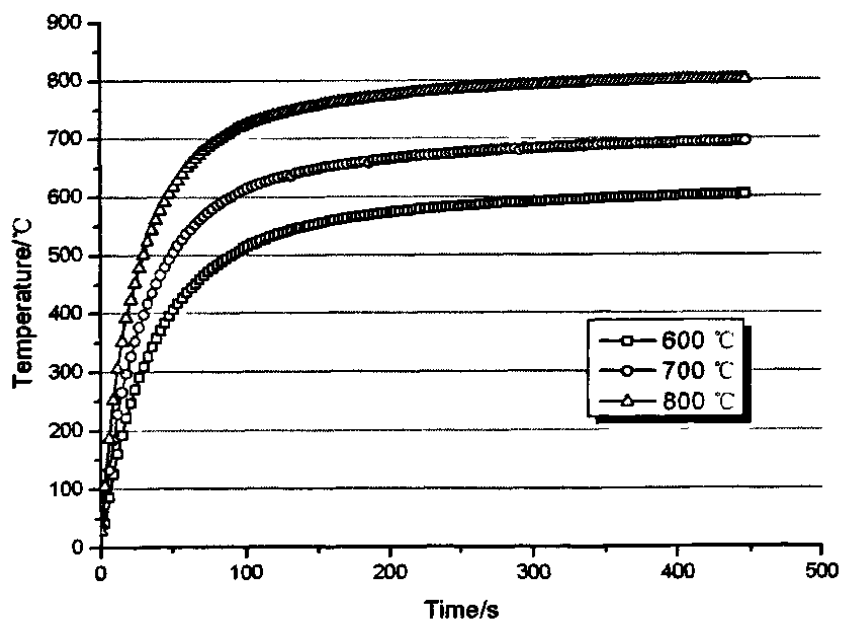


图 3-2 空石英舟的升温曲线

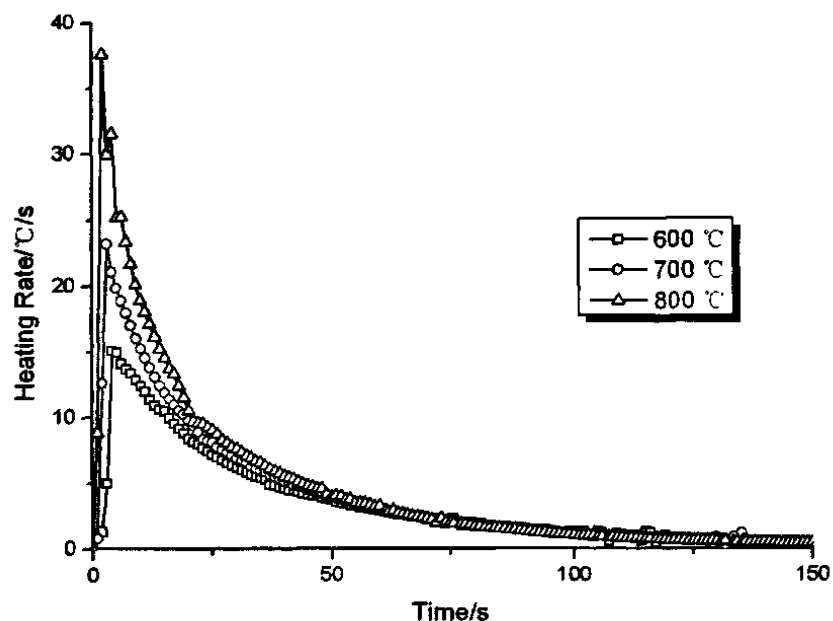


图 3-3 空石英舟的升温速率曲线

图 3-2 和图 3-3 为空石英舟在不同温度工况下的升温曲线和升温速率曲线。从图中可以看到，初始阶段升温速率随环境温度增大而增大，但在 50 s 时升温速率已基本一致，在 200 s 时空石英舟的温度已接近环境温度。600℃时，200 s 内的平均升温速率为 2.68℃/s，700℃时，200 s 内的平均升温速率为 3.13℃/s，800℃时，200 s 内的平均升温速率为 3.71℃/s。

### 3.2.5 实验样品

实验样品的选择依据如 2.2.5 所述，本章仍以城市生活垃圾中的六种典型有机组分为实验样品，分别是：竹木、纸类、橡胶、塑料、织物和厨余，其处理方法相同，工业分析及元素分析详见表 2-1。

## 3.3 产气特性试验结果与分析

### 3.3.1 产气量分析

#### 3.3.1.1 瞬时产气体积

为了进一步了解水分对物料热解气化特性的影响，尤其是对气体产物二次反应的影响，本文通过在线分析仪对物料在不同气氛下的产气成分进行连续分析测试，得到气体主要成分 CO，CO<sub>2</sub>，CH<sub>4</sub>，C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 及 H<sub>2</sub> 在每一时刻占气体总体积的



百分比，从而可以得出上述五种有效气体的瞬时产气百分比。

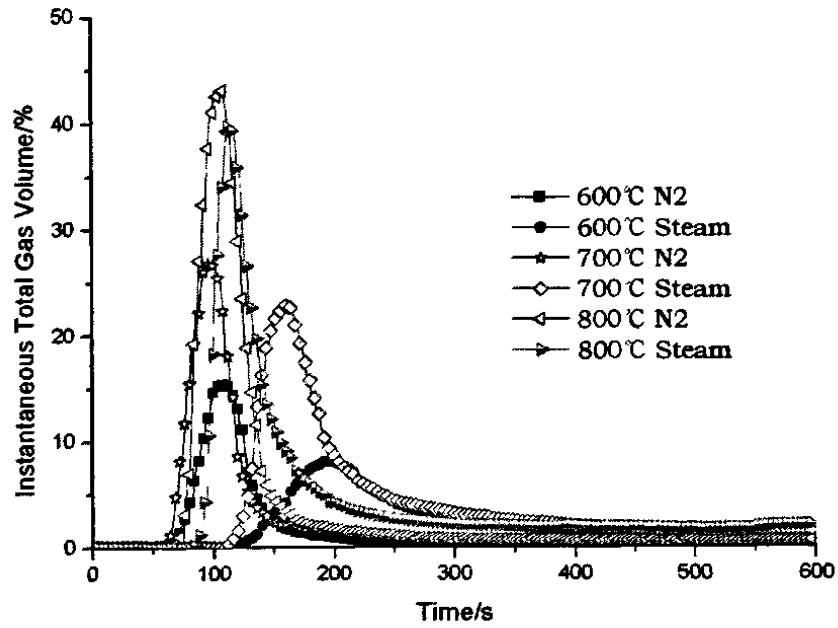


图 3-4 竹木在不同反应温度及气氛下的瞬时产气量

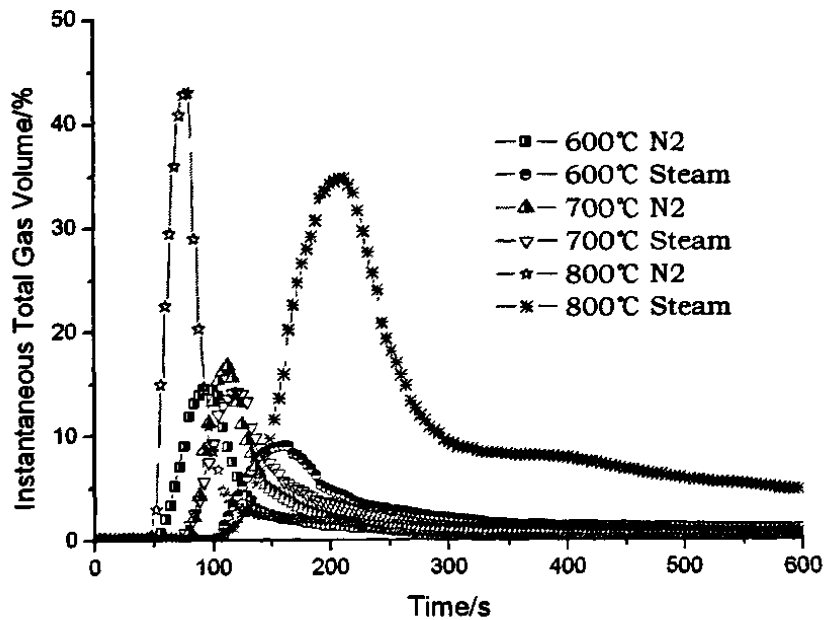


图 3-5 纸屑在不同反应温度及气氛下的瞬时产气量

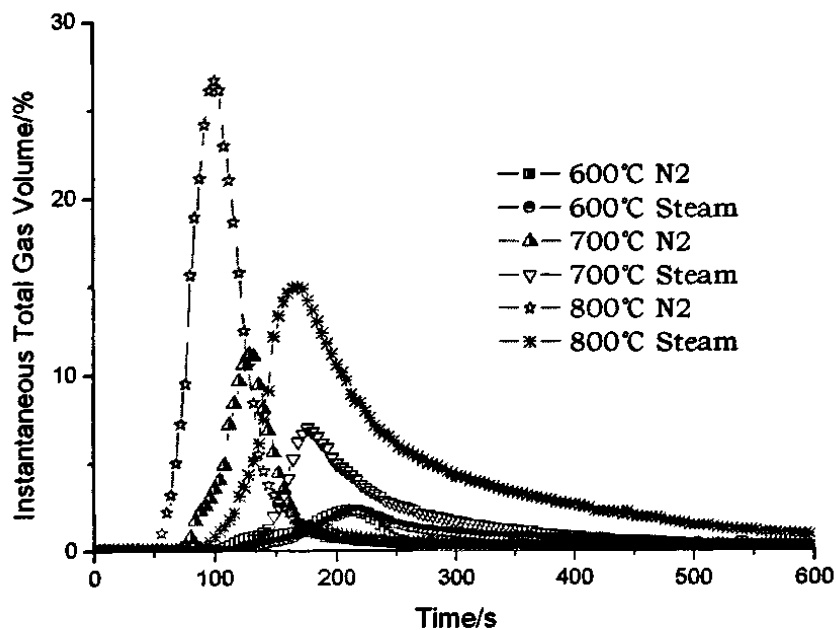


图 3-6 PE 在不同反应温度及气氛下的瞬时产气量

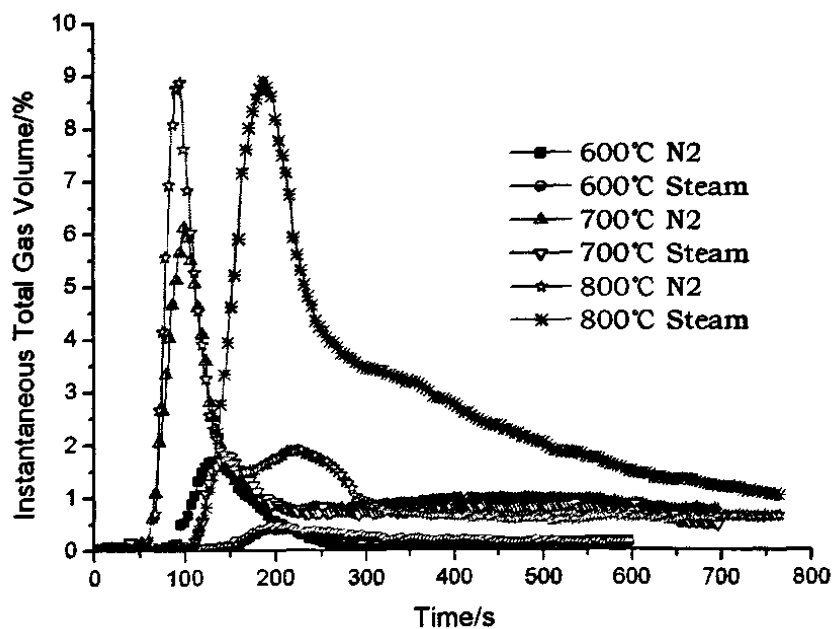


图 3-7 橡胶在不同反应温度及气氛下的瞬时产气量

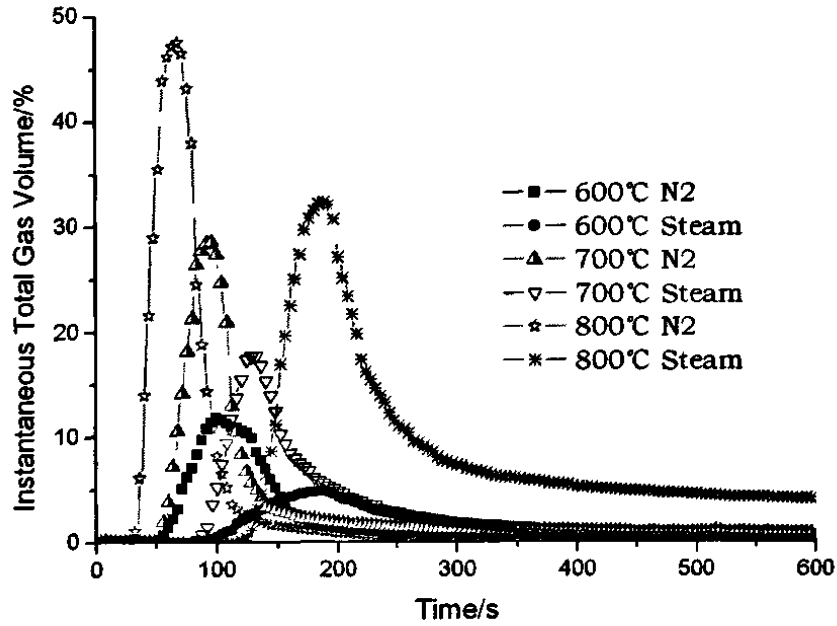


图 3-8 织物在不同反应温度及气氛下的瞬时产气量

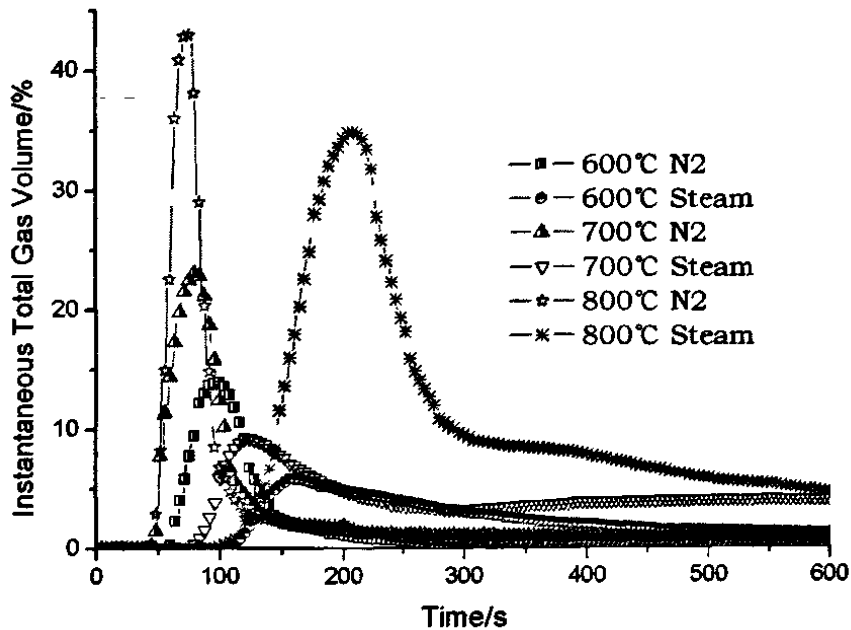


图 3-9 厨余在不同反应温度及气氛下的瞬时产气量

瞬时产气量是热解气化过程中各个时刻物料的产气量，它能反映出物料在气化炉中产气的快慢及稳定程度。图 3-4~图 3-9 是六种组分在不同工况下的瞬时产气量的连续变化过程。在热解气化反应过程中，反应物的反应程度和反应速度随反应气氛和温度的变化而变化，瞬时产气量也随之有所变化。图中表示了不同物料在不同气氛不同温度下，瞬时产气体积量在反应时间内的动态变化规律。总体来说，在一定的反应气氛和温度下，整个热解气化反应过程中瞬时产气量的变化很大，但不同工况下瞬时产气体积量总的变化趋势基本一致：反应初期的瞬时

产气量都比较小,到某一时刻突然变大,达到最大值之后又迅速变小,随后变缓,直至反应结束。虽然不同反应工况下瞬时产气量各不相同,但在反应前 250 s 均达到最大值。

从图中可以看到物料在水蒸汽气氛下的产气速率比氮气气氛下要缓慢,且最大产气量较氮气气氛下小,但其反应持续时间较长,表现在峰宽较宽,并随着温度的升高愈加明显。六种组分的瞬时产气量均在 50%以内,橡胶的瞬时产气量不到 10%。橡胶在 800℃氮气气氛下有两次出峰,这可能是因为橡胶是一种复杂的高聚物,轻质挥发份在较短时间内析出,而其它重质挥发份及填充剂要达到一定的活化时间才能析出,而加入水蒸汽后,瞬时产气量只有一个峰,且下降缓慢,有明显的峰肩,说明水蒸汽的加入增加了橡胶热解气化反应的活化能,在轻质挥发份没有全部析出的时候,重质挥发份及填充剂已开始析出,使得整个反应持续时间较长。厨余在 800℃时也有类似的情况。

在实际运行中,最大瞬时产气量是一个非常重要的指标,它将决定设备运行的最大负荷,也影响到设备的结构尺寸。由图可知,不同气氛下随着温度的升高,最大瞬时产气量都随之增加,呈明显的规律性。这是因为反应温度的升高,使得物料内温度梯度增加,物料温度上升速度加快,温度提高且物料层中同时发生反应放出气体的物料增加,因此使得气体瞬时产率增加。而水蒸汽的加入,使得反应放出的部分气体先与水蒸汽发生了反应,进一步分解产生其他小分子气体,部分小分子气体会继续与水蒸汽反应,这样的一个反应过程使得瞬时的最大产气量变小,整个反应持续时间变长,对总产气率会有明显的影响,将在下面提到。六种物料的瞬时最大产气体积量如表 3-1 所示。

表 3-1 城市生活垃圾典型组分在不同反应温度及气氛下的瞬时最大产气体积量

工况 \ 瞬时最大产气量%	600℃		700℃		800℃	
	氮气	水蒸汽	氮气	水蒸汽	氮气	水蒸汽
竹木	15.38	8.11	26.71	23.06	43.10	39.76
纸屑	14.47	8.99	16.86	14.25	42.93	34.78
PE	2.35	2.31	11.19	6.98	26.70	15.04
橡胶	1.71	0.44	6.10	1.78	8.86	8.95
织物	11.83	4.84	28.57	17.81	47.53	32.32
厨余	13.90	5.87	23.02	9.21	42.93	34.78

### 3.3.1.2 总产气率

由  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  及  $\text{H}_2$  在每一时刻占气体总体积的百分比,则可算得各气体的产量  $y_i$ 、五种气体的总气体产量  $Y$  和总产气率  $y$ 。

$$y_i = \int_{=0}^{=t} v_i x dt, L;$$

其中:

$v$ , 是采样速率, 2 L/min;

$x_i$ , 为  $i$  气体的瞬时体积百分比, %;

$i$ , 为 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> 五种可测气体。

则整个反应过程中总气体产量和总产气率分别为:

$$Y = \sum_i^5 y_i, L;$$

$$y = \frac{Y}{m}, L/kg;$$

$m$ , 实验样品的质量, 2g。

由此可以得到各物料在反应时间内(600 s)的总产气率, 如图 3-10~图 3-15 所示。

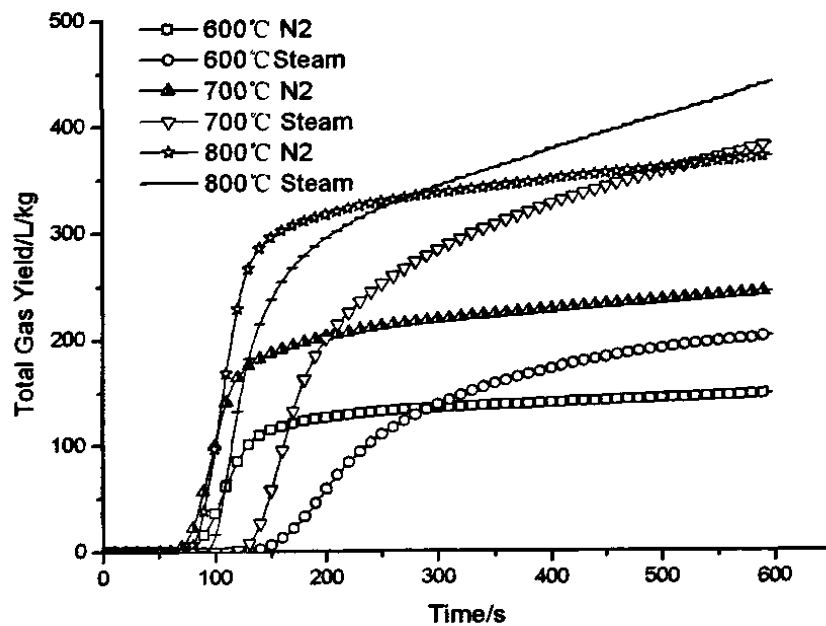


图 3-10 竹木在不同反应温度及气氛下的总产气率

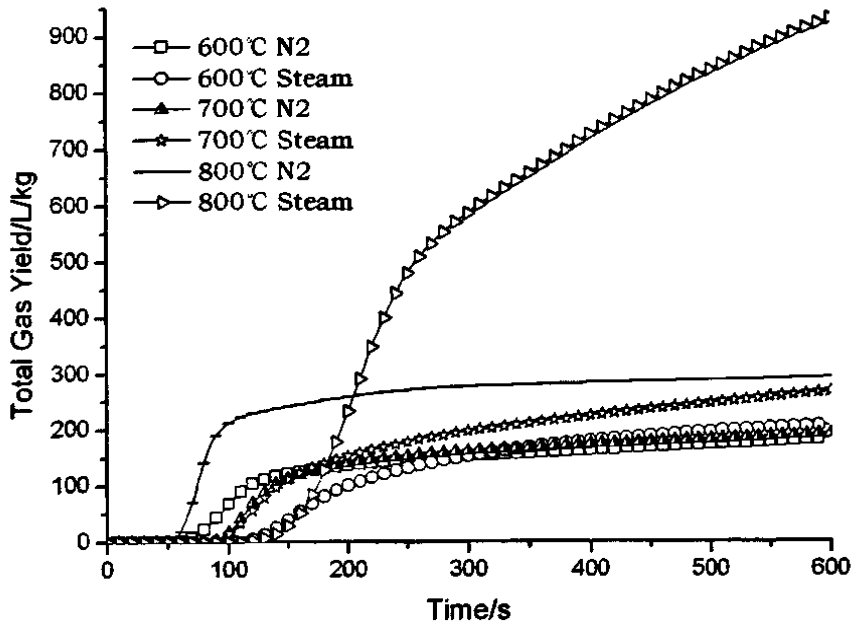


图 3-11 纸屑在不同反应温度及气氛下的总产气率

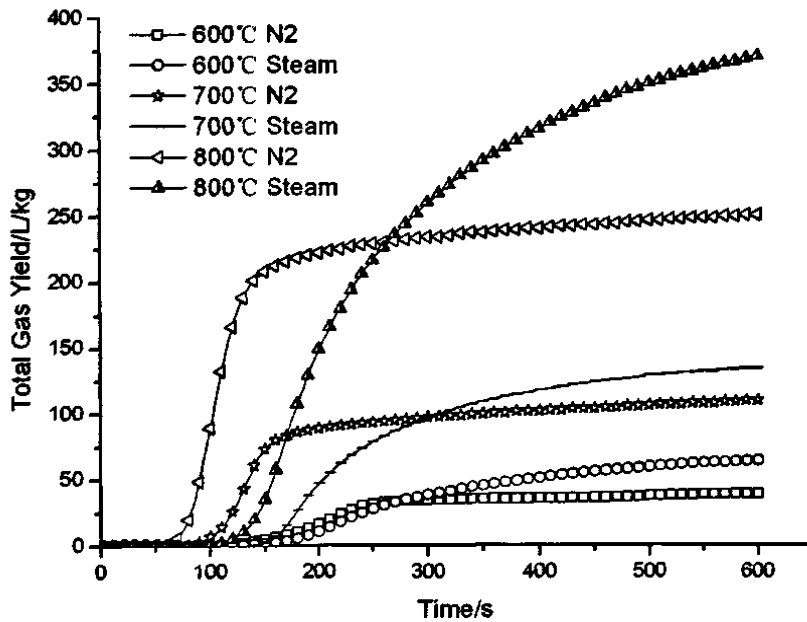


图 3-12 PE 在不同反应温度及气氛下的总产气率

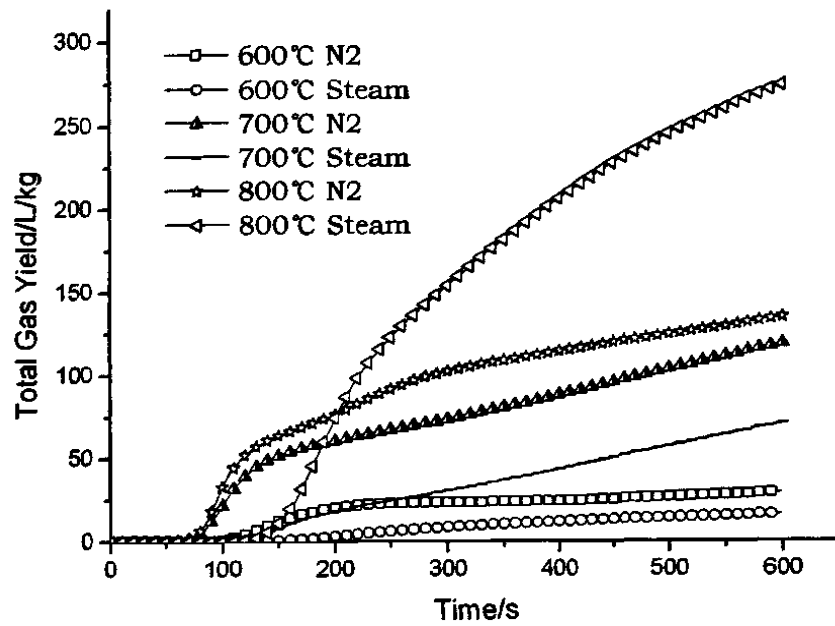


图 3-13 橡胶在不同反应温度及气氛下的总产气率

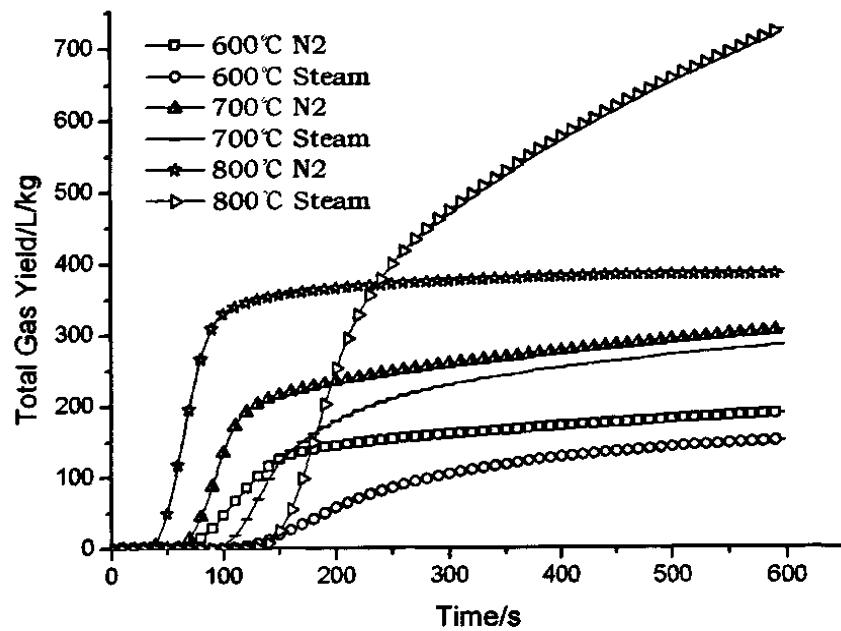


图 3-14 织物在不同反应温度及气氛下的总产气率

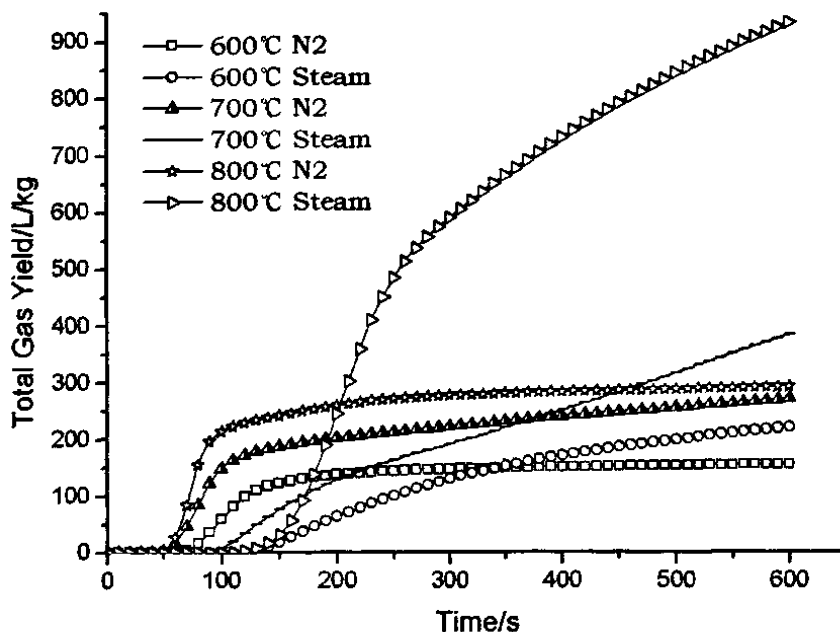


图 3-15 厨余在不同反应温度及气氛下的总产气率

产气率是每 kg 物料热解气化后的产气量，是物料产气特性分析的最基本指标，它可以粗略的衡量出某一物料产气量的大小。图 3-10~图 3-15 为六种物料的热解气化气总产气率在不同反应温度和气氛下的变化规律。由图中可以看到，随着反应的进行，总产气率迅速增大，在 600、700℃ 的不同气氛及 800℃ 的氮气气氛下，产气率经过一段转折，逐渐达到平衡，曲线趋于平缓，而在 800℃ 的水蒸汽气氛下，产气率也存在一个转折，但是其值仍继续增大，只是增大的速度变小。

从以上六张图中看出，虽然水蒸汽气氛下总产气率较氮气气氛滞后，但其产气率增大速度较快，会逐渐超过氮气气氛下的产气率，使得在 600 s 时的总产气率大于氮气气氛的，尤其在 800℃ 下表现得更加明显。然而对于橡胶和织物在 600℃ 及 700℃ 工况下，水蒸汽在 600 s 内的总产气率小于氮气气氛，这是由于它们均属于高聚合类物质，本身成份复杂，热解气化反应需要较长时间，600 s 的反应时间相对较短，可以看到在 600 s 时两种气氛的产气率已较接近，水蒸汽气氛下的产气率增大速度高于氮气气氛。在 800℃ 的水蒸汽气氛下，厨余和纸屑的总产气率最大，接近 950 L/kg，橡胶的产气率最小，不到 300 L/kg。

由瞬时产气体积量和总产气率综合来看，瞬时最大产气量大的物料，总产气率并不一定最大，总产气率还跟物料特性和反应持续时间有关。而橡胶本身挥发份含量最少，瞬时产气量小，其总产气率也最低，但是由上一章热重分析试验来看，PE 的挥发份最大，瞬时产气量和总产气率却不是最大，可见，并非物料的挥发份含量越高，产气率越大。因 PE 中的长链大分子化合物先断裂成较小分子的烃类物质，较小的烃类物质在断裂成小分子烃类物质，这些物质部分继续反应



生成可测得气体，部分与水蒸汽反应生成可测气体，而有很大一部分仍以长链大分子形式存在于气态焦油中，这就造成其总产气率并不是最大。

### 3.3.2 产气组分分析

#### 3.3.2.1 瞬时产气组分体积变化

本文对城市生活垃圾的热解气化气采用动态在线分析，可连续检测各物料的瞬时产气组分的变化规律，由此可以得到各气体成分在反应时间内的瞬时最大体积产量。如图 3-16~图 3-21 六种典型组分在不同反应温度和气氛下各产气成分的瞬时最大体积产量。

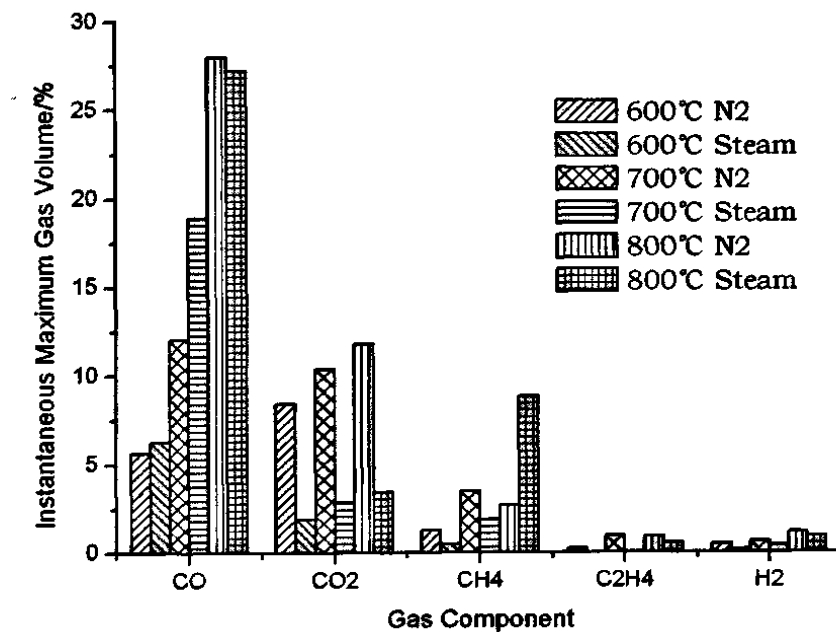


图 3-16 竹木在不同反应温度和气氛下瞬时产气成分变化

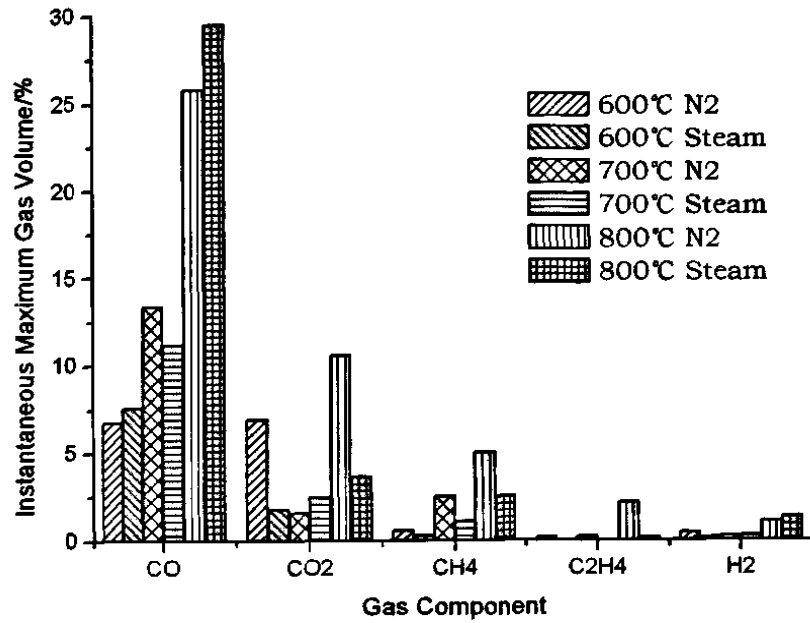


图 3-17 纸屑在不同反应温度和气氛下瞬时产气成分变化

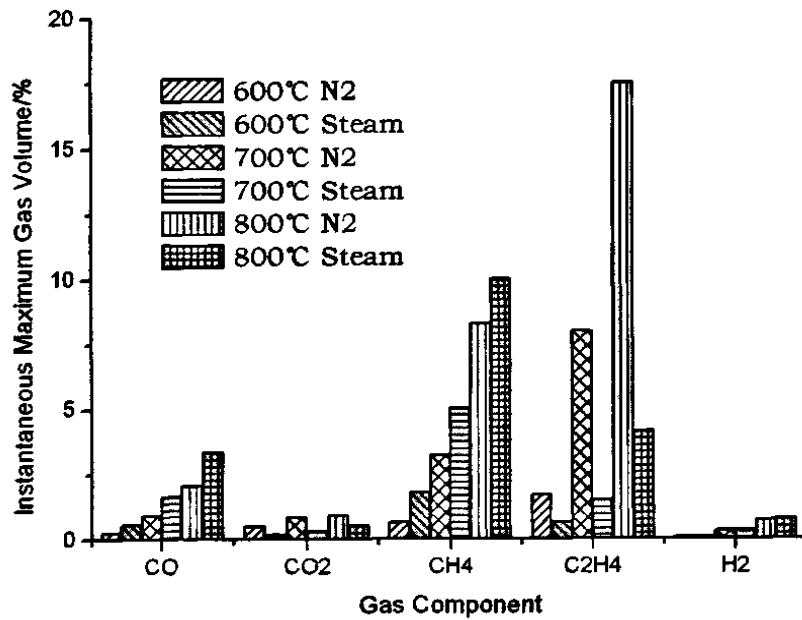


图 3-18 PE 在不同反应温度和气氛下瞬时产气成分变化

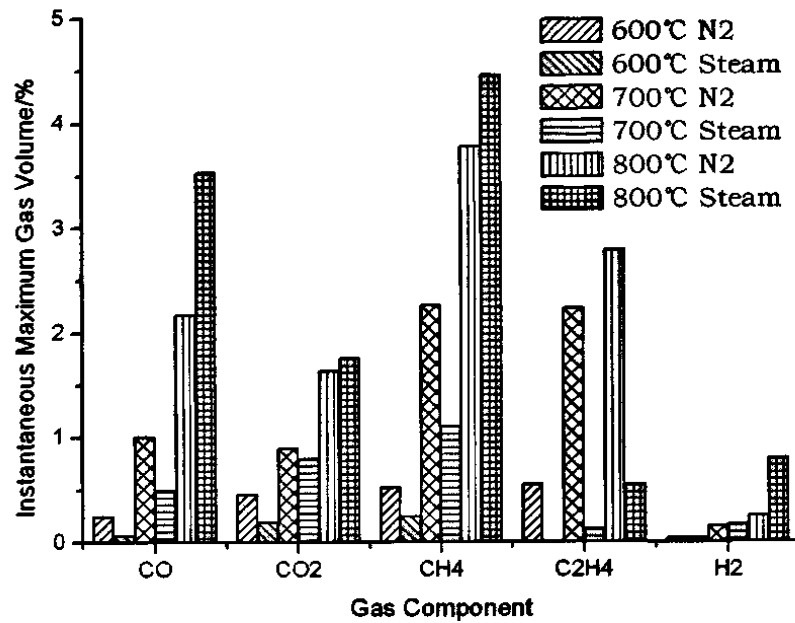


图 3-19 橡胶在不同反应温度和气氛下瞬时产气成分变化

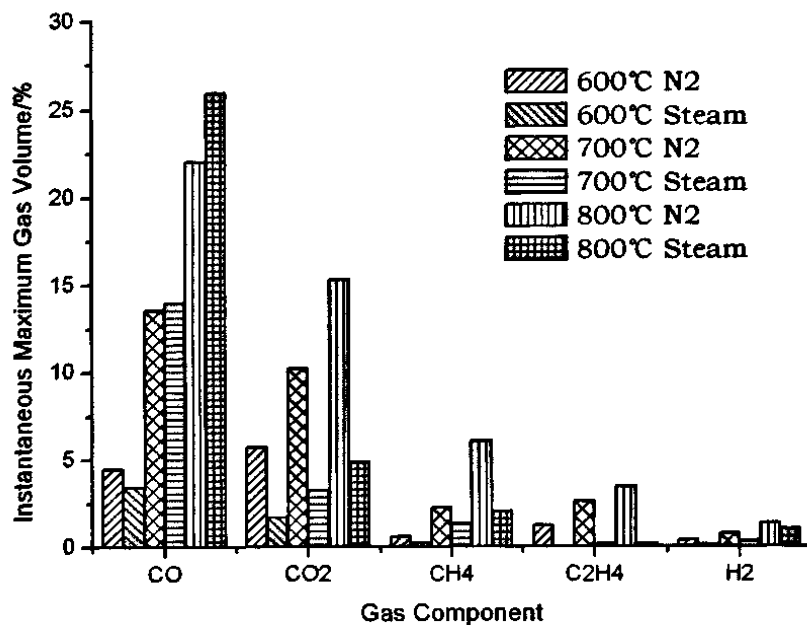


图 3-20 织物在不同反应温度和气氛下瞬时产气成分变化

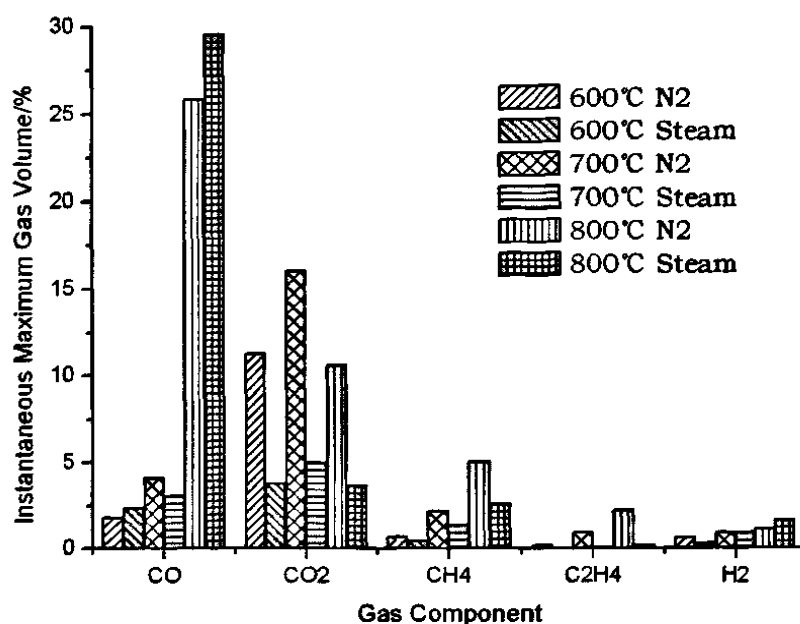


图 3-21 厨余在不同反应温度和气氛下瞬时产气成分变化

城市生活垃圾中的典型有机组分通过热解气化产生的气体主要由  $H_2$ 、 $CO$ 、 $CH_4$ 、 $CO_2$  及  $C_nH_m$  这几种成分构成，反应条件和物料的化学构成会直接影响其产量及其成分。本文主要对  $H_2$ 、 $CO$ 、 $CH_4$ 、 $CO_2$  及  $C_2H_4$  的含量的变化进行了分析。从图中可以看到，竹木、纸屑、织物和厨余的气体成分分布较相似，在 600、700℃ 时， $CO$  和  $CO_2$  的瞬时最大体积比较大，其次是  $CH_4$ 、 $C_2H_4$  和  $H_2$ ，在 800℃ 时， $CO$  的瞬时产量突然变大，体积比接近 30%，尤其是在 800℃ 的水蒸汽气氛下，除竹木的  $CO$  瞬时最大产量略低，纸屑、织物和厨余的  $CO$  产量均比氮气气氛下的要大。从 PE 的成分分布可以看到，随着温度的升高， $CH_4$ 、 $C_2H_4$  的最大产量呈逐渐增高趋势，其  $C_2H_4$  的产量是六种物料中最大的，而加入水蒸汽后， $C_2H_4$  的最大产量减少， $CH_4$  和  $CO$  的产量增加。在 800℃ 的氮气气氛下， $C_2H_4$  的瞬时最大产量为 17.5%，加入水蒸汽后，最大产量小于 5%。因 PE 在热解气化过程中，随着温度的升高，其碳氢键断裂，由大分子的聚合物裂解成小分子的化合物，如  $CH_4$  和  $C_2H_4$ ，小分子化合物在高温下与水蒸汽发生重整反应，生成  $CO_2$ 、 $CO$  和  $H_2$ ，因此，提高反应温度有助于大分子的碳氢键断裂，分解成小分子的化合物，水分的存在使得可燃气体成分增加。橡胶的成分分布较均匀，但其最大体积比都较低，表现为小于 5%，在 800℃ 的水蒸汽气氛下， $CO$ 、 $CH_4$  和  $H_2$  均出现大幅提高， $H_2$  较其他物料增幅最大，为 0.5%。

### 3.3.2.2 累积产气成分变化

由五种气体的产量  $y_i$  及其总气体产量  $Y$ ，可算出各气体的浓度  $C_i$ ：

$$C_i = \frac{y_i}{Y}, \%$$

根据各气体的浓度可以对六种物料累积产气成份的变化规律进行分析,如图 3-22~图 3-27 城市生活垃圾典型有机组分在不同工况下的累积产气成分变化图。

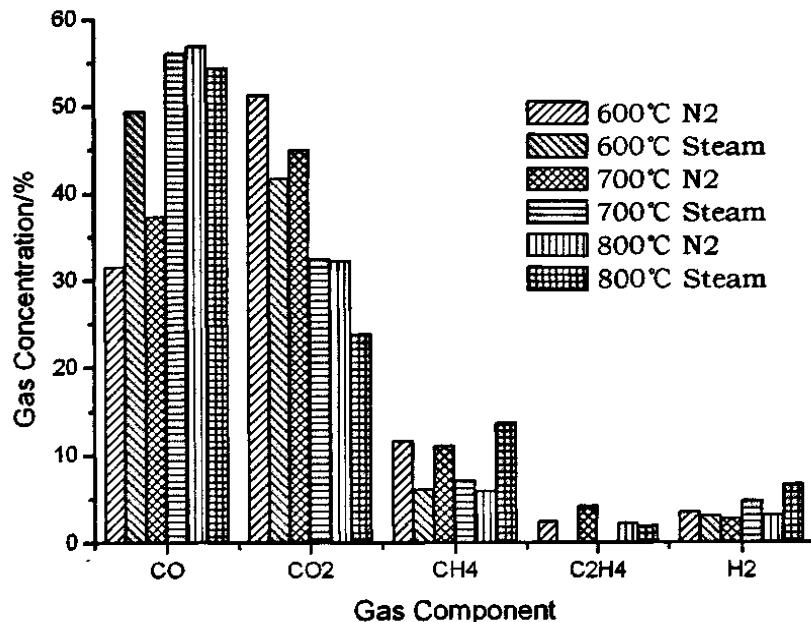


图 3-22 竹木在不同反应温度和气氛下的累积产气成分变化

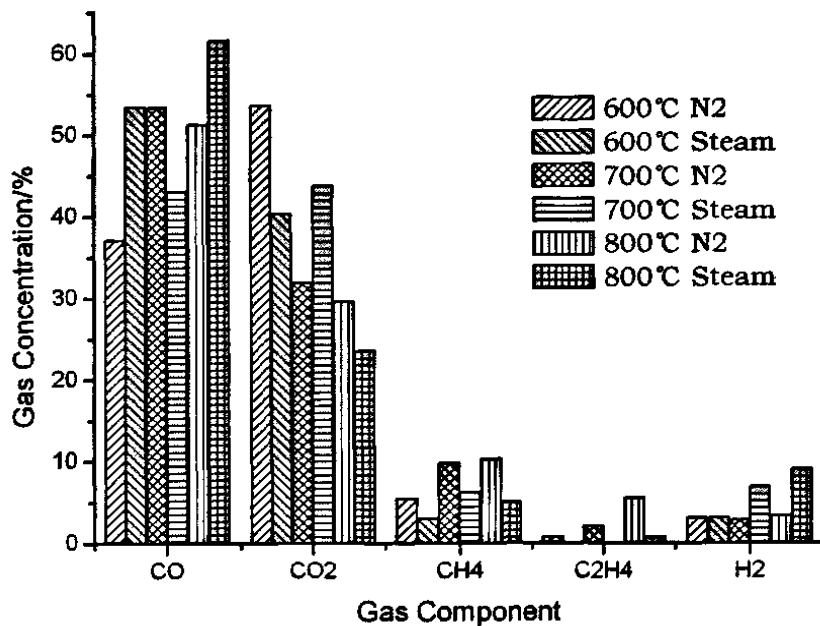


图 3-23 纸屑在不同反应温度和气氛下的累积产气成分变化

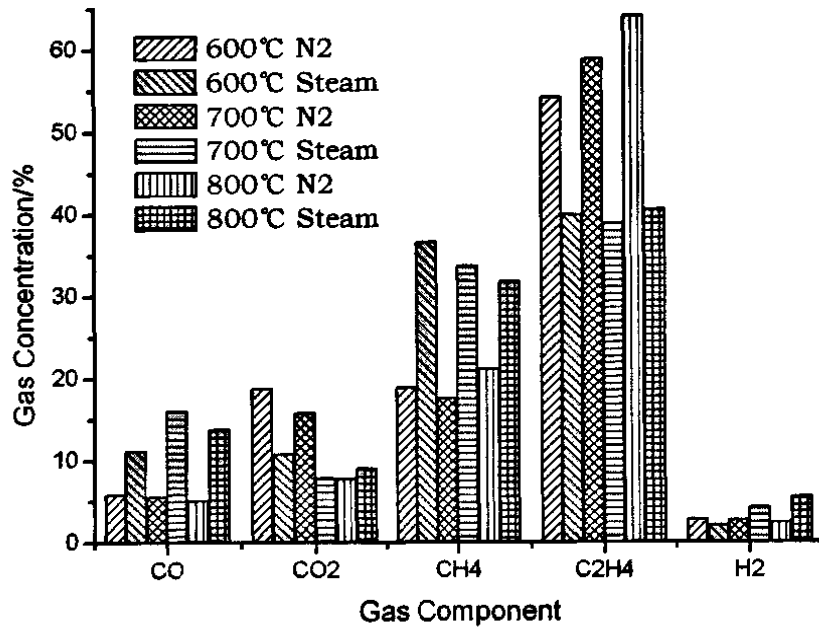


图 3-24 PE 在不同反应温度和气氛下的累积产气成分变化

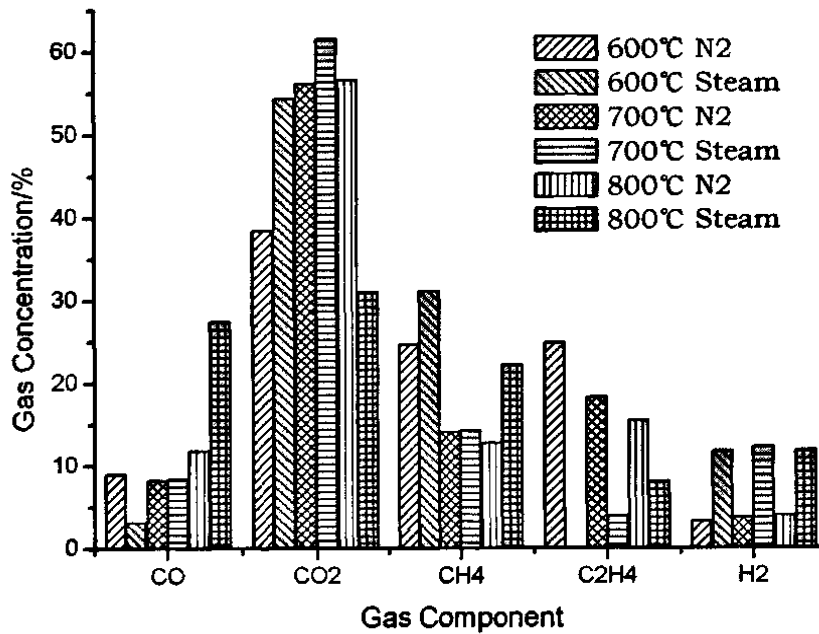


图 3-25 橡胶在不同反应温度和气氛下的累积产气成分变化

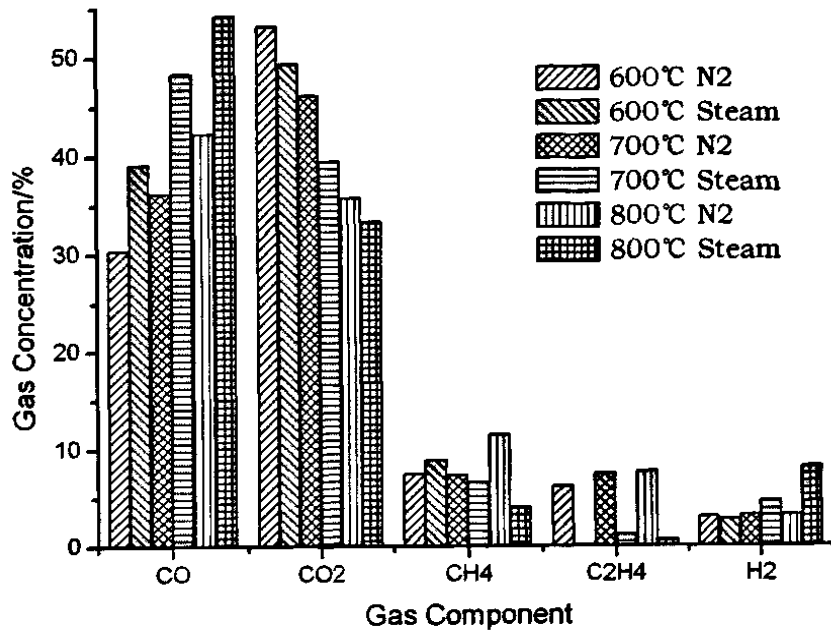


图 3-26 织物在不同反应温度和气氛下的累积产气成分变化

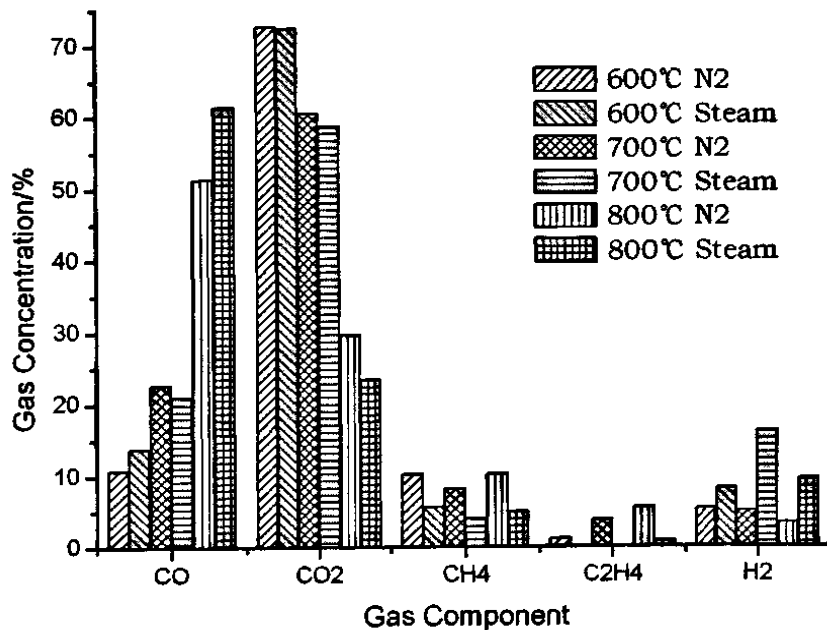
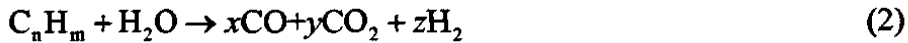


图 3-27 厨余在不同反应温度和气氛下的累积产气成分变化

从图中可以看出，竹木、纸屑和织物的累积产气成分浓度分布类似，CO，CO<sub>2</sub> 的浓度均最高，C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的浓度最小。水蒸汽的加入使得 H<sub>2</sub> 的累积浓度逐渐增加，且随着温度的升高表现的愈明显。以纸屑为例，在 800°C 的水蒸汽气氛下，CO，CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 及 H<sub>2</sub> 的浓度分别为 61.6%、23.5%、5%、0.8% 及 9.1%。PE 中 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的浓度最高，达到 40~60%，其次是 CH<sub>4</sub>，H<sub>2</sub> 的累积浓度最小。橡胶中 CO<sub>2</sub> 的累积浓度最高，在加入水蒸汽后，浓度变化较大的是 H<sub>2</sub>，其累积浓度均增大并超过 10%。厨余的 CO<sub>2</sub> 累积浓度也是最高的，在 600°C 下，CO<sub>2</sub> 达到

70%，CO 的浓度在 800℃下出现大幅提高，氮气气氛下为 50%，水蒸汽气氛下达到 60%，在水蒸汽存在下，CH<sub>4</sub> 的浓度相对降低，H<sub>2</sub> 增加，在 700℃下，H<sub>2</sub> 浓度为 16%。

总体来说，水蒸汽气氛下 CO，CH<sub>4</sub>，H<sub>2</sub> 等可燃气体的产量都较氮气气氛下的高，而 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的产量减少，尤其是 H<sub>2</sub> 的产量，且随着温度升高表现的更加明显，这是因为一方面随反应温度的增加，脱氢反应加剧，越来越多的大分子碳氢化合物分解释放出 H<sub>2</sub>，另一方面，加入水蒸汽后，水分会和 CO 及碳氢化合物发生水气重整反应，如下式所示，增加了 H<sub>2</sub> 的产量。



但在整个试验工况范围内，H<sub>2</sub> 的体积分数始终是较低的，在 10%左右。因此，从以上结果得出，水蒸汽具有使热解气化反应程度加深，可燃气体产物增加的作用。

### 3.3.3 产气热值分析

根据气体的体积百分比和其热值（如表 3-2 所示），可以折算出不同工况下六种物料在 600s 反应时间内的产气热值，见图 3-28 及图 3-29。

表 3-2 各可燃成分的热值<sup>[82]</sup>

成分	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
高位热值/(kJ/kg)	119950.4	10103.9	50009.3	47144.8

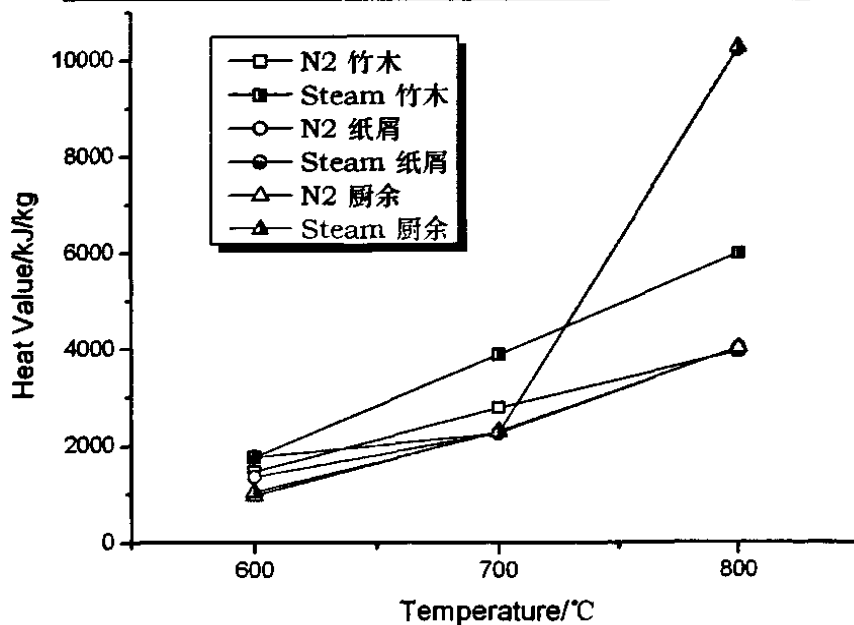


图 3-28 各工况下的产气热值



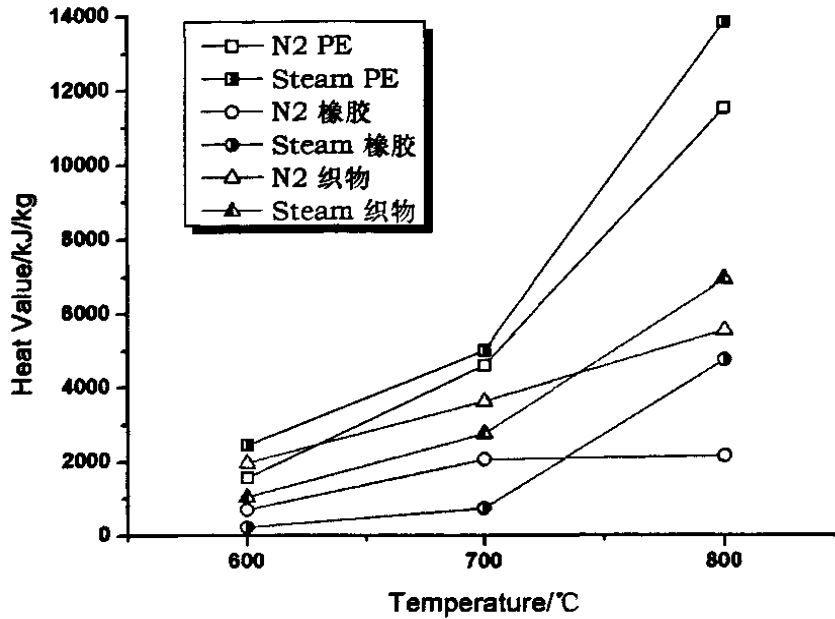
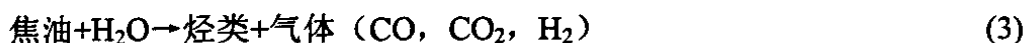
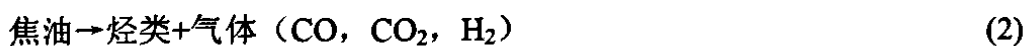
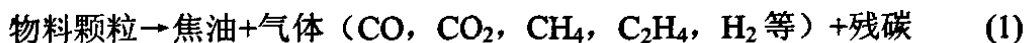


图 3-29 各工况下的产气热值

产气热值反应了垃圾在热解气化过程中能量转化的一面，从图 3-28 和图 3-29 中可以看到，六种垃圾模拟组分大致都是随着温度的升高，水蒸汽较氮气气氛下的产气热值增加。在 800℃下可以看到明显的趋势，尤其是厨余和纸屑在加入水蒸汽后，热值提高了 40%，气体能量转化率超过 50%，这是因为厨余和纸屑是六种物料中粒径最小的，物料粒径越小，越有利于挥发份的迅速逸出，使得其跟水蒸汽发生反应的程度加深，且通过热重试验分析结果看到，800℃时厨余发生了水煤气反应，加快了残碳的分解，增加了可燃气体的含量，使得热值变大。而织物和橡胶在 600 和 700℃时，加入水蒸汽反而使热值降低，这跟物料自身的性质及试验条件有关。就橡胶而言，其自身的固定碳含量较大，需要的反应时间较长，而本试验的产气热值计算只在反应开始的前 600 s 内，达不到橡胶的充分反应时间，且在这两个相对低的温度下，气体产率较低，并不是最佳反应温度。比较这六种物料的产气热值：PE 的产气热值最大，橡胶的产气热值最低，这跟等温热重的试验结果基本吻合。

### 3.4 产气机理分析

根据热解气化理论并结合热重分析的实验结果，发现物料在热解气化过程中主要发生以下几个反应：





反应(1)是一次裂解挥发分析出的过程,这一过程可以通过热重分析体现,高温下气态的焦油和气体产物是造成失重的主要原因。从热重实验结果来看,水蒸汽的存在与否,对一次裂解的反应速率和反应程度都影响不大。此外,反应(5)是在水蒸汽气氛下特有的水煤气反应,也可以通过热重分析体现,除厨余在800℃会发生明显的残碳反应,其他物料在600~800℃的温度段内水煤气反应几乎不发生。反应(2)、(3)、(4)是焦油的二次裂解和水蒸汽重整反应,这一阶段发生在气态产物之间,无法通过热重实验体现,而通过比较气体产物的产量,成分组成及热值,可以对水蒸汽的作用有所了解,这也是本文设计两种实验方法的原因。从实验结果来看,在高温下物料首先将直接裂解为热解气,其次无论是一次裂解气还是一次裂解焦油都会发生二次裂解反应,且随着温度的升高,二次裂解加剧,使得气体产量快速增加。同时水蒸汽的加入对焦油的二次裂解会有延缓的作用,而气态焦油和水蒸汽的反应使得焦油裂解的程度进一步提高,气体产物的生成速率降低,从而使整体反应的产气量增加,尤其在高温下这种现象更为明显。

### 3.5 本章小结

利用自行设计的产气试验装置对城市生活垃圾的六种典型组分在不同工况下热解气化的产气特性进行了试验研究,通过对其产气量、产气组分变化及热值的比较得出以下结论:

(1) 本文对热解气化气中的五种主要成分  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$  及  $\text{H}_2$  进行了气体特性分析。

(2) 从产气量的两个方面来看,水蒸汽对气体产量影响很大,水蒸汽的加入使物料的产气量随着温度的升高大幅增加。因为反应温度的升高,物料温度上升速度也加快,物料层中同时发生反应放出气体的物料增加,因此使得气体瞬时产率增加。而水蒸汽的加入,使得反应放出的部分气体先与水蒸汽发生了反应,进一步分解产生其他小分子气体,部分小分子气体会继续与水蒸汽反应,这样的一个反应过程使得瞬时的最大产气量变小,整个反应持续时间变长,总产气率增加。六种组分的瞬时产气量均在50%以内,橡胶的瞬时产气量最小,不到10%。在800℃的水蒸汽气氛下,厨余和纸屑的总产气率最大,接近950L/kg,橡胶的总产气率最小,不到300L/kg。

(3) 随着温度的升高,气体成分会发生变化,而水蒸汽的加入对其成分分布有很大影响。水蒸汽气氛下  $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$  等可燃气体的产量都较氮气气氛下

的高,而  $C_2H_4$  的产量减少,尤其是  $H_2$  的产量,且随着温度升高表现的更加明显,这是因为一方面随反应温度的增加,脱氢反应加剧,越来越多的大分子碳氢化合物分解释放出  $H_2$ ,另一方面,加入水蒸汽后,水分会和  $CO$  及碳氢化合物发生水气重整反应,增加了  $H_2$  的产量。

(4) 高温下,水蒸汽的加入使得产气热值有所增加。这是因为随着温度的升高,焦油的二次裂解与水蒸汽发生了重整反应,增加了  $CO$ ,  $H_2$  等可燃气体的含量,尤其是厨余在  $800^\circ C$  的水蒸汽气氛下,热值提高了 40%,除了厨余二次裂解与水发生的重整反应使得可燃气体含量增加,主要是  $800^\circ C$  有利于厨余的残碳与水发生水煤气反应。

(5) 物料颗粒大小对反应程度有一定的影响。高温下,纸屑和厨余的总产气率会发生一个跃升,在  $800^\circ C$  的水蒸汽气氛下,热值均大幅提高,气体能量转化率超过 50%,这是因为纸屑和厨余为粒径处理最小的两种物料,由此可以看出物料粒径越小,越有利于挥发分的析出和反应的进行,在水分存在的条件下,反应程度加深,反应速率加快。

(6) 整个试验说明水蒸汽对物料热解气化一次裂解的影响不大,但是随着温度的升高,与气态焦油和高分子烃类的反应加剧,对可燃气体产量进行了重整,热值有所提高。

# 第4章 水分对PE流化床气化产物影响的试验研究

## 4.1 引言

塑料制品作为一种新型材料，具有质轻、防水、耐用、生产技术成熟、成本低的优点，在全世界被广泛应用且呈逐年增长趋势。我国是世界上十大塑料制品生产和消费国之一。包装用塑料大部分以废旧薄膜、塑料袋和泡沫塑料餐具的形式，被丢弃在环境中。这些废旧塑料包装物散落在市区、风景旅游区、水体、道路两侧，造成“白色污染”，而且因其难以降解对生态环境造成了一定的危害。

由于气化熔融技术在垃圾减量化及环保方面的优异性，国内许多研究机构也开始从事这一领域的研究，并取得了一定的成果，浙江大学热能工程研究所在已建立的小型流化床实验台上，对城市垃圾各种典型组分及其混合物的流化床气化特性进行了研究，并在此基础上搭建完成中试试验台，希望通过中试试验台能够对气化产物进行全面的定性、定量分析，为气化熔融技术的工业应用建立基础。

本文通过热重试验和产气特性试验，对含水垃圾在管式炉内的热解气化特性已有所了解，而目前国内对含水垃圾在流化床气化炉中的气化特性研究较少，本章利用中试试验台对城市生活垃圾中的典型组分之一——PE进行了对比试验，对水分在PE流化床气化过程中的气化特性影响进行了分析。

## 4.2 试验部分

### 4.2.1 试验设备与方法

中试试验台如图 4-2 和图 4-2 所示。炉膛采用电热丝加热，加热过程及加热温度由温控装置控制和调节，为防止塑料在给料口因熔化而堵塞，在流化床进口处加了水冷装置。流化床的载热物料为 0.3~0.5 mm 的石英砂，床层高度约为 30cm，流化风量根据过量空气系数  $\alpha=0.3$  确定（由小型气化试验台的最佳过量空气系数而得），为保证良好的流化状态，对给料量进行调整。

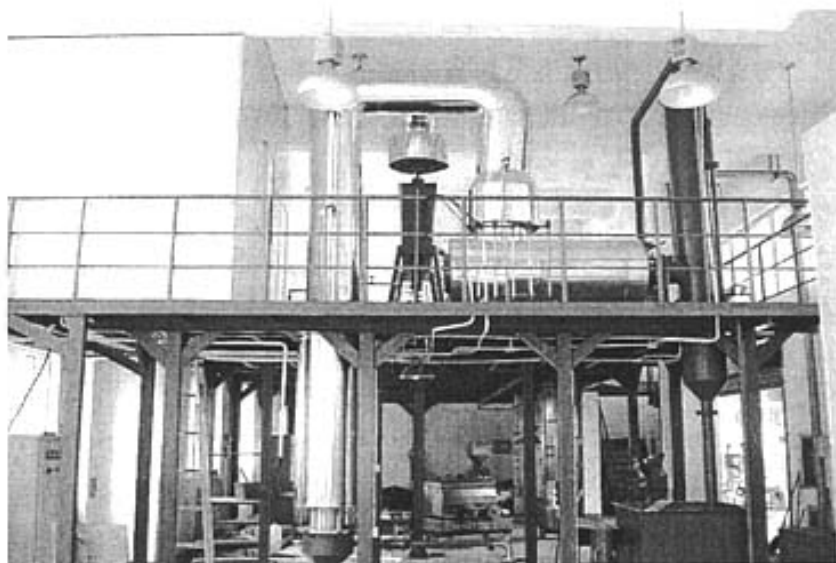


图 4-1 中试试验台

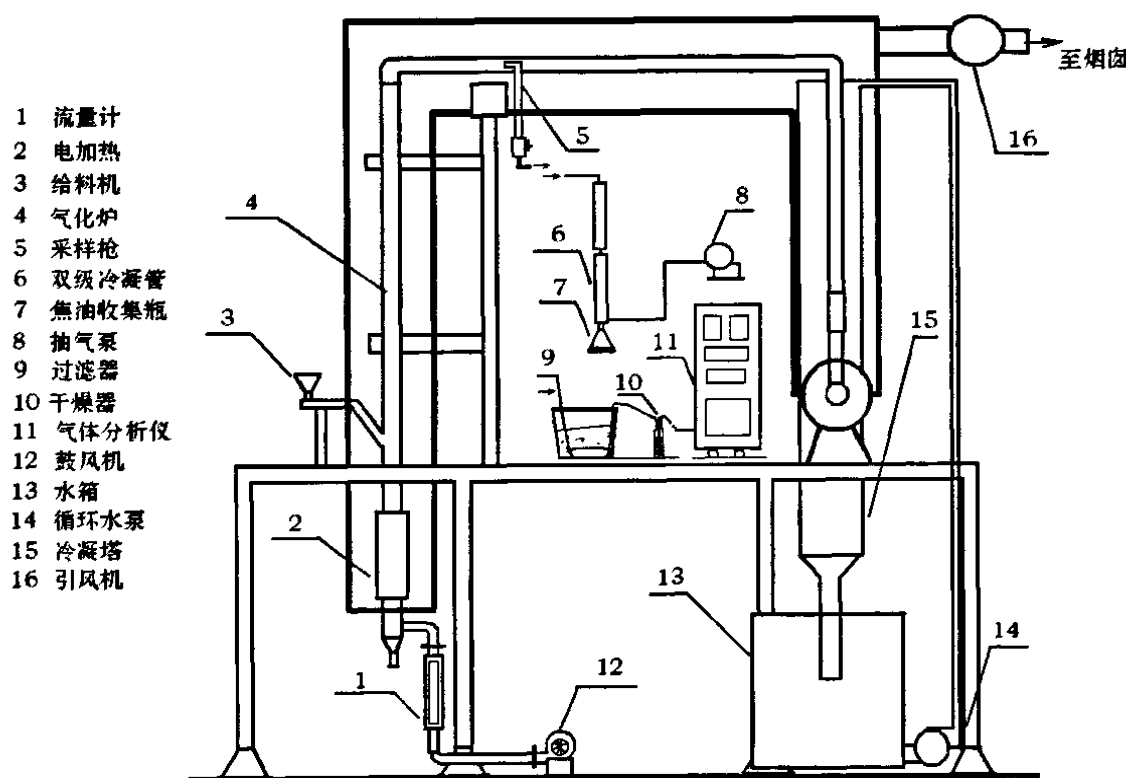


图 4-2 流化床气化试验台

试验开始前，先通过外置电加热器将气化炉加热，预热的空气经布风板进入炉内流化床料，当炉内温度达到试验温度，调节鼓风机控制流化风量，以保证炉内良好的流化状态。待系统温度稳定后，开始进行气化试验，由给料机以一定的给料速度向炉内加入 PE，PE 进入炉内与空气发生燃烧反应，当系统温度稳定，PE 从燃烧反应过渡到气化反应，维持操作参数不变，待系统稳定后，开始记录

数据并采样。

因试验物料为PE，根据其理化特性发现其灰分很少，所以采样只包括对气化气进行在线分析和焦油的收集，忽略灰分。在稀相区之后的烟道中进行采样，首先进行气化气成分的在线分析，采样前使得气体经过冷却过滤装置，防止颗粒物带入污染仪器，并通过干燥器干燥气体送入在线分析仪中，对五种主要气体成分包括CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>及H<sub>2</sub>进行分析，获取其组分比例随时间变化的曲线。然后通过切换阀停止对气体采集分析，开启抽气泵，利用双级冷凝管收集焦油。

## 4.2.2 试验工况

基于前两章对不同物料在水蒸汽气氛下的特性分析，及前人在小型流化床实验台上对城市垃圾各种典型组分及其混合物的流化床气化特性研究，本章选取试验温度为750℃，对PE及其含水率为20%的情况下进行中试试验台的气化特性研究。

## 4.2.3 试验样品

聚乙烯(PE)是塑料工业中产量最大的品种，广泛应用于电气行业、化学工业、包装、机械制造、农业、医疗卫生等各个方面，其废料主要来自包装薄膜、农用薄膜、家用熟料袋、中空容器等<sup>[83]</sup>。试验样品采用PE颗粒，其工业分析及元素分析详见表2-1。

## 4.3 产物分析

### 4.3.1 气化气分析

根据PE的元素分析，可以求出1kgPE气化时所需要的理论空气量 $V_0$ ：

$$V_0 = 0.0889(C_{ad} + 0.375S_{ad}) + 0.265H_{ad} - 0.0333O_{ad}, \text{ Nm}^3/\text{kg};$$

由过量空气系数 $\alpha$ 得到实际空气量 $V_k$ ：

$$V_k = V_0 \cdot \alpha, \text{ Nm}^3/\text{kg};$$

由此计算出气体产率 $Y_{\text{gas}} = \frac{0.79V_k}{x_{N_2}}$ ,  $\text{m}^3/\text{kg}$ ;

其中  $x_{N_2}$  为瞬时产气中  $N_2$  的体积含量；

因此得到 750℃ 气化时含水 20%PE 及不含水 PE 的气体产率，如表 4-1 所示。含水 20%PE 的产气率略高于不含水 PE。

表 4-1 气体产率

工况	750 °C 含水 20% PE	750 °C PE
产气率 $m^3/kg$	3.574	3.537

气化气热值是评价气化过程的一个重要参数。由  $CO$ ， $CO_2$ ， $CH_4$ ， $C_2H_4$ ， $H_2$  在稳定工况下的体积百分比  $x_i$ （见图 4-3）及各成分的热值（见表 3-2），可以得到气体在某一时刻的热值，如表 4-2 所示。

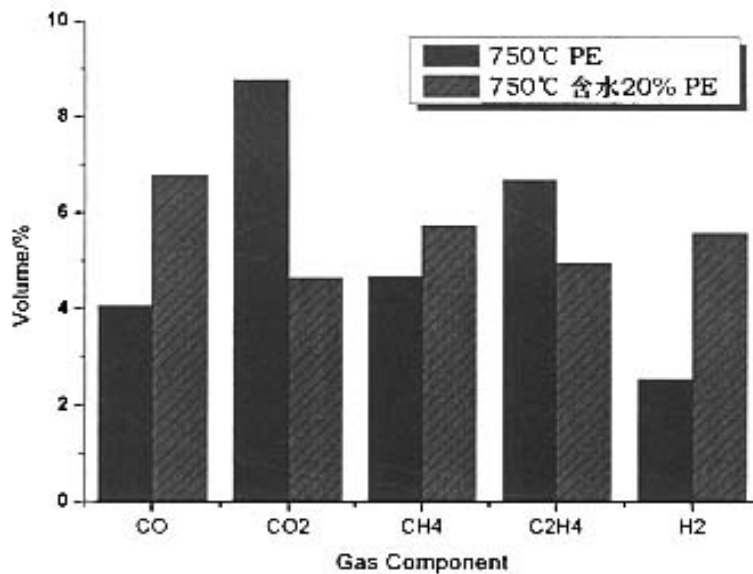


图 4-3 气化气各气体体积百分比

表 4-2 气体热值

工况	750°C 含水 20% PE	750°C PE
热值 $kJ/kg$	5408.62	5083.85

从气体体积分布可以看到，含水 20%的 PE 在 750℃ 气化时， $CO$ 、 $CH_4$ 、 $H_2$  的体积含量较不含水时高，尤其是  $H_2$  的含量大幅增多，而  $CO_2$ 、 $C_2H_4$  的体积比降低。所以含水率 20%PE 的气化气热值高于不含水 PE 的热值，为 5408.62  $kJ/kg$ 。

### 4.3.2 焦油分析

焦油是气化的另一重要产物，一般将垃圾气化的液体产物中部分可凝结组分称之为焦油。焦油是一种可冷凝烃类物质的复杂混合物，其成分非常复杂<sup>[84]</sup>，有机物含量估计在10000种以上，主要由多环芳香族化合物组成，烷基芳烃含量较少，高沸点组分较多，热稳定性好。其组分萘含量较多，其余相对含量较少。焦油经工业分离、提纯后可加以利用。焦油各馏分进一步加工，可分离出多种产品，如生产洗油、粘结剂、防腐剂等。所以焦油的研究对开发城市生活垃圾热解气化技术是很必要的。

以一定的采样速率在采样时间内得到不同工况下的焦油，如图4-4所示，称得其质量，并根据气体产率可以得到焦油的产率，如表4-3所示。

表 4-3 焦油产率

工况	750℃含水 20% PE	750℃ PE
焦油产率 g/kg	23.645	40.824

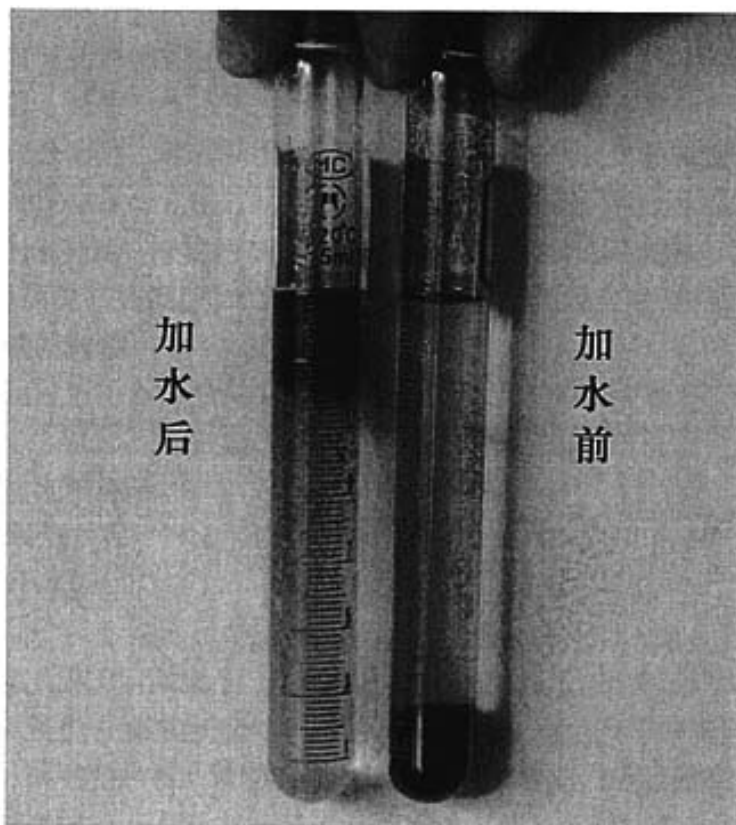


图 4-4 加水前后焦油变化



表 4-4 焦油热值

工况	750℃含水 20% PE	750℃ PE
焦油热值 kJ/kg	33338	39124

从加水前后焦油变化可以看到, 不含水的 PE 在 750℃气化时, 其焦油密度大于水的密度, 焦油沉在试管底部; 而含水 20%的 PE 产生的焦油密度小于水的密度, 位于试管上部。这两种工况下产生的焦油热值如表 4-4 所示, 前者焦油热值为 39124 kJ/kg, 后者焦油热值为 33338 kJ/kg。可见, 水蒸汽与气态焦油发生了二次裂解反应, 使得部分气态焦油生成烃类气体, 重值部分减少, 加水后焦油热值降低。

表 4-5 1kg 物料产生的产物热值

工况	750℃含水 20% PE	750℃ PE
气体热值 kJ/kg	22958.31	22622.73
焦油热值 kJ/kg	788.28	1597.20
总热值 kJ/kg	23746.59	24219.93

从以上对气化产物的分析来看, 可以根据其产率及热值推导出每 kg 物料产生的产物热值, 见表 4-5。在 PE 含水率为 20%的情况下, 气体产率增加, 气化气中可燃成分增加, 尤其是 H<sub>2</sub> 的含量增多, 使得气化气热值变大, 同时水分的存在与焦油发生反应, 使之成分发生变化, 热值降低, 使能量发生了转移。总体来说, 加入水分后, 产物的热值是降低的, 这是因为为了维持一定的气化反应温度, 需要提供更多热量, 同时水分与气体和焦油发生反应时会产生大量反应热, 造成炉内能量的转移。

由于气化过程中水分参与反应, 能量在产物之间进行了转移, 可以回收一部分能量, 但气化相对于焚烧而言是燃料能量的部分释放, 所以水分的存在对于维持气化反应温度不容易。

#### 4.4 本章小结

在中型流化床气化试验台上, 对 PE 及其含水率为 20%时的气化试验结果进行对比研究, 发现含水率为 20%PE 的气化产物中, 气化气产率变大, 热值较高, 焦油产率变小, 热值较低。说明在高温下水分的存在对气化过程有很大影响, 一方面就气化产物来说, 气化气成分进行了重组, 使得可燃成分如 CO、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 的体积含量增加, 改善了气体的品质, 且水蒸汽和焦油发生了二次裂解反应, 生成烃类气体及其他小分子气体如 CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 等, 减少了焦油含量, 同时焦

油的组成发生了变化，热值降低。另一方面，水分的存在对于控制气化反应温度相对较难，需要进行经济性论证。

## 第5章 全文总结与展望

### 5.1 本文研究意义和目的

自20世纪70年代罗马俱乐部发出“只有一个地球”的呼唤后,环境意识日渐浸润人类社会,成为决定人们生活模式和生活态度的重要思想。而城市生活垃圾的处理随着经济及城市化进程的发展也成为人们日益关注的环境问题之一。同时能源的稀缺使我们面临如何进行可持续发展与循环经济的社会问题。在能源与环境发展看似相互矛盾的背景下,对于城市生活垃圾的处理,应秉持将此“离位资源”有效利用的观念,使之成为可再利用的“能源”,并达到最大程度的无害化。目前热解气化技术因其能减少二次污染物(如二噁英、重金属等)的生成,经济性地提高能源回收利用率(发电效率可达20~40%、降低尾气处理量)而成为备受瞩目的垃圾处理技术。对于开发适合我国垃圾处理的热解气化技术,需要针对我国垃圾的物理化学特性进行系统性分析。

本文从我国垃圾水分多,热值低的特性分析,考虑到水分的存在对垃圾热解气化产物的分布及气体品质有很大影响,利用自行设计的热重分析试验装置和产气分析试验装置,研究了水分对城市生活垃圾热解气化特性的影响,并利用已有研究结果,在中试流化床气化试验台上进行了城市生活垃圾典型组分之一——PE的含水性气化对比实验,以期指导该技术在工业化方面的进一步应用,同时在固体废弃物处理和资源回收方面能够获得新的知识和理论,有利于提高我国城市生活垃圾处理水平,掌握先进的处理技术。

### 5.2 本文研究工作总结

1. 分析了水分在热解气化技术应用于各个领域中的研究成果,针对城市生活垃圾热解气化技术的研究现状,认为水分是垃圾处理过程中的一个重要参数,水分的存在不仅对热解气化的反应温度和加热速率有影响,而且对各组分的反应机理也会产生不可忽略的作用,最终在很大程度上决定了反应产物的分布和气体的品质,因此有必要进行深入研究。

2. 利用自行设计的等温热重试验装置,对城市生活垃圾中的六种典型组分在不同温度的水蒸汽气氛及氮气气氛下进行了热解气化的对比实验,根据热重分析法从质量转化率及挥发份逸出率考察了六种物料的热失重过程,通过对其热解气化特性的比较得出以下结论:

(1) 总体来说,热解气化过程中挥发分的大量析出阶段是整个热解气化过

程中的一个重要阶段。对于本实验中的组分,此阶段是热解过程中活化能最高的阶段,并且此阶段的失重量都较大。从反应持续时间 $\tau_f$ ,反应最大转化率 $\alpha_{\max}$ 和最大失重速率 $(d\alpha/dt)_{\max}$ 这三方面对不同物料在不同工况下的热解气化的影响作了分析。由于PE的挥发分含量较大,热解气化过程中,挥发分全部析出,失重曲线的斜率基本呈一条直线,转化率在90%以上,而橡胶的灰分较大,转化率仅为40%左右。

(2) 从等温热重试验结果来看,水分的存在对大部分垃圾组分的热解气化过程影响较小。随着温度的升高,水分对于竹木、纸屑、橡胶及织物热解气化的反应持续时间和反应深度都影响微弱。这可能是因为快速升温使得物料中的挥发份能够迅速逸出,而水分对物料提供的活化能不及温度的影响大,同时在本试验的温度范围内,大部分物料没有出现水和残碳的转化反应。

(3) 水分的存在缩短了PE热解气化的反应持续时间,提高了其反应速率。这是因为水蒸汽增加了PE热解气化的活化能,提高了PE中聚合物的直链断裂生成轻质气体的速度,且温度越高,热解进行越快,所以水分利于PE的挥发份析出。

(4) 在800℃有水蒸汽的气氛下,厨余的热解气化反应程度明显加深。在该温度下,厨余中的残碳与水蒸汽发生了水煤气反应,使残碳进一步分解,生成大量气体。

(5) 温度是热解气化过程中的重要参数,它对反应本身的影响较大,随着温度的升高,物料的反应速率和反应程度都大幅提高。

3. 利用自行设计的产气试验装置对城市生活垃圾的六种典型组分在不同工况下热解气化的产气特性进行了试验研究,从瞬时产气量、累积产气率、产气组分变化及产气热值的几个方面对比分析了不同温度下水蒸汽对气体特性的影响:

(1) 对热解气化气中的五种主要成分CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>及H<sub>2</sub>进行了气体特性在线分析。

(2) 从产气量的两个方面来看,水蒸汽对气体产量影响很大,水蒸汽的加入使物料的产气量随着温度的升高大幅增加。从瞬时产气体积量中可以看出物料在水蒸汽气氛下的产气速率比氮气气氛下要慢,且最大产气体积量较氮气气氛下的小,但其反应持续时间较长,表现在峰宽较宽,造成水蒸汽气氛下累积产气率较氮气气氛滞后,且随着产气率的速度增大,会逐渐超过氮气气氛下的产气率,使得在600s时的总产气率大于氮气气氛,此现象会随着温度的升高愈加明显。因为反应温度的升高,物料温度上升速度也加快,物料层中同时发生反应放出气体的物料增加,因此使得气体瞬时产率增加。而水蒸汽的加入,使得反应放出的部分气体先与水蒸汽发生了反应,进一步分解产生其他小分子气体,部分小分子气体会继续与水蒸汽反应,这样的一个反应过程使得瞬时的最大产气量变小,整

个反应持续时间变长,总产气率增加。六种组分的瞬时产气量均在 50% 以内,橡胶的瞬时产气量最小,不到 10%。在 800℃ 的水蒸汽气氛下,厨余和纸屑的总产气率最大,接近 950 L/kg,橡胶的总产气率最小,不到 300 L/kg。

(3) 随着温度的升高,气体成分会发生变化,而水蒸汽的加入对其成分分布有很大影响。水蒸汽气氛下 CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> 等可燃气体的产量都较氮气气氛下的高,而 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的产量减少,尤其是 H<sub>2</sub> 的产量,且随着温度升高表现的更加明显,这是因为一方面随反应温度的增加,脱氢反应加剧,越来越多的大分子碳氢化合物分解释放出 H<sub>2</sub>,另一方面,加入水蒸汽后,水分会和 CO 及碳氢化合物发生水气重整反应,增加了 H<sub>2</sub> 的产量。从瞬时最大产气变化来看,竹木、纸屑、织物和厨余的气体成分分布较相似,CO 和 CO<sub>2</sub> 的瞬时最大体积比较大;PE 中 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的产量是六种物料中最大的;橡胶的成分分布较均匀,但其最大体积比都较低,表现为小于 5%。从累积产气成分变化来看,橡胶在加入水蒸汽后,浓度变化较大的是 H<sub>2</sub>,其累积浓度增大并超过 10%;厨余的 CO 的浓度在 800℃ 的氮气气氛下为 50%,水蒸汽气氛下达到 60%。

(4) 高温下,水蒸汽的加入使得产气热值有所增加。这是因为随着温度的升高,焦油的二次裂解与水蒸汽发生了重整反应,增加了 CO, H<sub>2</sub> 等可燃气体的含量,尤其是厨余在 800℃ 的水蒸汽气氛下,热值提高了 40%,除了厨余二次裂解与水发生的重整反应使得可燃气体含量增加,主要是 800℃ 有利于厨余的残碳与水发生水煤气反应。

(5) 物料颗粒大小对反应程度有一定的影响。高温下,纸屑和厨余的总产气率会发生一个跃升,在 800℃ 的水蒸汽气氛下,热值均大幅提高,气体能量转化率超过 50%,这是因为纸屑和厨余为粒径处理最小的两种物料,由此可以看出物料粒径越小,越有利于挥发分的析出和反应的进行,在水分存在的条件下,反应程度加深,反应速率加快。

(6) 整个试验说明水蒸汽对物料热解气化一次裂解的影响不大,但是随着温度的升高,与气态焦油和高分子烃类的反应加剧,对可燃气体成分进行了重整,热值有所提高。

4. 在中型流化床气化试验台上,对 PE 及其含水率为 20% 的气化试验结果进行对比研究,发现含水率为 20% PE 的气化产物中,气化气产率变大,热值较高,焦油产率变小,热值较低。说明在 750℃ 下,水的存在对气化过程有很大影响,一方面就气化产物来说,气化气成分进行了重组,可燃气体成分如 CO、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 的体积含量增加,改善了气体的品质,且水蒸汽和焦油发生了二次裂解反应,生成烃类气体及其他小分子气体如 CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 等,减少了焦油含量,同时焦油的组成也发生了变化,热值降低。另一方面,水的存在对于控制气化反应温度相对较难,需要进行经济性论证。

### 5.3 下一步研究展望

由于时间及作者水平等原因,本文仅对含水垃圾的热解气化过程进行了初步研究分析,还有众多的工作需要进一步的深入和发展:

(1) 通过试验装置及试验方案的改进,减少由于试验条件引起的误差,对热重及产气特性试验过程中产生的焦油及残碳进行收集与分析。由于本文主要针对水蒸汽气氛下热解气化的气体产物进行特性分析,未对其他产物作更深入的研究,需在小试验台上加强对焦油和残碳的特性分析。

(2) 本文对城市生活垃圾的六种典型组分在有无水蒸汽气氛下的热解气化特性进行了较为系统的试验研究,但由于时间的原因及试验条件的限制,未对多组分及混合垃圾的含水特性进行分析。应在单组分研究的基础上,拓展水分的存在对多组分垃圾及原生垃圾的气化热解特性的影响研究。

(3) 本文仅对一定的含水率进行了研究,而实际上城市生活垃圾的含水率会随着多种因素而变化,需要针对不同的水分含量及气体停留时间等参数进行工况设计,来完善城市生活垃圾热解气化特性的数据库。

(4) 对于含水垃圾在中试试验台上的气化研究,仅针对城市生活垃圾典型组分之一 PE 作了产物对比分析,除了应该对各种组分及混合垃圾的流化床气化特性进行深入研究,还需要完成质量平衡与能量平衡的计算,找出最佳含水率,并进行经济性论证分析,推进气化技术在工业上的应用。

## 参考文献

- [1] 中华人民共和国国家统计局, 中国统计年鉴. 1995~2005, 北京: 中国统计出版社.
- [2] 王绍文, 梁富智, 王纪曾, 固体废弃物资源化技术与应用. 2003, 北京: 冶金工业出版社.
- [3] 李晓东, 陆胜勇, 徐旭, 中国部分城市生活垃圾热值的分析. 中国环境科学, 2001. 21(2): p. 156~160.
- [4] Demirbas, A., Calculation of higher heating values of biomass fuels. Fuel, 1997. 76(5): p. 431-434.
- [5] Sheng, C. and J.L.T. Azevedo, Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. Biomass and Bioenergy, 2005. 28(5): p. 499-507.
- [6] 逢磊, 倪桂才, 闫光绪, 城市生活垃圾的危害及污染综合防治对策. 环境科学动态, 2004. 2: p. 15~16.
- [7] 国家环境保护总局污染控制司, 城市固体废物管理与处理处置技术. 2000, 北京: 中国石化出版社.
- [8] 张云, 刘长礼, 刘平贵, 侯宏冰, 宋淑红, 石家庄市地下水源保护区的堆放垃圾污染与防治探讨. 水文地质工程地质, 2006. 1: p. 115~119.
- [9] 卢英方, 瑞士、德国的垃圾管理. 城乡建设, 2007. 2: p. 71~74.
- [10] 张记市, 孙可伟, 苏存荣, 城市生活垃圾处理前沿动态. 中国资源综合利用, 2004. 9: p. 18~21.
- [11] 谢强, 边炳鑫, 赵由才, 城市固体废弃物资源化利用技术. 2004, 北京: 化学工业出版社.
- [12] 冯亚斌, 陈全, 关于我国垃圾填埋场目前存在问题的探讨. 环境保护, 2000. 10: p. 14~16.
- [13] 庄伟强, 固体废物处理与应用. 2001, 北京: 化学工业出版社.
- [14] 张益, 赵由才, 生活垃圾焚烧技术. 2001, 北京: 化学工业出版社.
- [15] Berenyi, E.B., The status of municipal waste combustion in the United States. Journal of Hazardous Material, 1996. 47: p. 1~17.
- [16] 王华, 城市生活垃圾焚烧技术二恶英零排放. 2001, 北京: 冶金工业出版社.
- [17] Wu, C.-H., et al., Thermal treatment of coated printing and writing paper in MSW: pyrolysis kinetics. Fuel, 1997. 76(12): p. 1151-1157.
- [18] Saffarzadeh, A., et al., Chemical and mineralogical evaluation of slag products derived from the pyrolysis/melting treatment of MSW. Waste Management, 2006. 26(12): p. 1443-1452.
- [19] 包向军, 城市垃圾热解过程的数值模拟及实验研究. 2003, 东北大学博士论文: 沈阳
- [20] Malkow, T., Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal. Waste Management, 2004. 24(1): p. 53-79.
- [21] 王华, 胡建杭, 王海瑞, 城市生活垃圾直接气化熔融焚烧技术. 2004, 北京: 冶金工业出版社.

- [22] 肖刚, 倪明江, 池涌, 金余其, 张加权, 缪麒, 岑可法, 城市生活垃圾低污染气化熔融系统研究. 环境科学, 2006. 27(2): p. 187~191.
- [23] Belgiorno, V., et al., Energy from gasification of solid wastes. Waste Management, 2003. 23(1): p. 1-15.
- [24] McKendry, P., Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. Bioresource Technology, 2002. 83(1): p. 55-63.
- [25] Calaminus, B. and R. Stahlberg, Continuous in-line gasification/vitrification process for thermal waste treatment: process technology and current status of projects. Waste Management, 1998. 18(6-8): p. 547-556.
- [26] 胡建杭, 城市生活垃圾直接气化熔融焚烧技术的试验研究. 2003, 昆明理工大学硕士论文: 昆明
- [27] Kjell E. Haugsten , B.G, Environmental properties of vitrified fly ash from hazardous and municipal waste incineration. Waste Management, 2000. 20: p. 167 - 176.
- [28] N. Lapa , J.F.S.O., S. L. Camacho, et al . An ecotoxic risk assessment of residue materials produced by the plasma pyrolysis/ vitrification ( PP/ V) process. Waste Management 2002. 22: p. 335 - 342.
- [29] 王建伟, 杨建, 李荣先, 采用热等离子体系统处理医疗垃圾. 锅炉技术, 2006. 37(1): p. 63~66.
- [30] Helena M, K.P., Juhani R, Co-combustion of refuse-derived and packaging-derived fuels (RDF and PDF) with conventional fuels Waste Management & Research, 1997. 15: p. 134~147.
- [31] 陈继辉, 卢啸风, 刘汉国, 城市生活垃圾循环流化床处理技术的研究进展. 燃烧科学与技术, 2006. 12(5).
- [32] 陶渊, 黄兴华, 城市生活垃圾综合处理导论. 2006, 北京: 化学工业出版社.
- [33] 郝广才, 张全, 赵由才, 基于集装化外运与综合型处理的上海城市生活垃圾管理对策. 环境污染与防治, 2006. 28(11): p. 834~858.
- [34] 建设部, 中国城市建设统计年报. 2005, 北京: 中国建筑工业出版社.
- [35] 杜吴鹏, 高庆先, 张恩琛, 缪启龙, 吴建国, 中国城市生活垃圾处理及趋势分析. 环境科学研究, 2006. 19(6): p. 115~120.
- [36] 中国环境科学研究院, 中国城市生活垃圾温室气体排放研究. 2003, 中国环境科学研究院: 北京.
- [37] 王同章, 煤炭气化原理与设备. 2001, 北京: 机械工业出版社.
- [38] 肖新颜, 李淑芬, 柳作良, 煤焦与水蒸汽气化反应的动力学模型. 煤炭转化, 1998. 21(4): p. 75~78.
- [39] 杨小风, 周静, 龚欣, 于遵宏, 煤焦水蒸气气化特性及动力学研究. 煤炭转化, 2003. 26(4):



- p. 46~50.
- [40] 向银花, 王洋, 张建民, 董众兵, 李斌, 煤焦气化过程中比表面积和孔容积变化规律及其影响因素研究. 燃料化学学报, 2002. 30(2): p. 108~112.
- [41] Y.Yang, A.P.W., Gasification reactivity of some Western Canadian coals. Fuel, 1994. 73: p. 1786.
- [42] Lee, J.G., et al., Characteristics of entrained flow coal gasification in a drop tube reactor. Fuel, 1996. 75(9): p. 1035-1042.
- [43] Crnomarkovic, N., et al., Experimental investigation of role of steam in entrained flow coal gasification. Fuel, 2007. 86(1-2): p. 194-202.
- [44] Chiesa, P., et al., Co-production of hydrogen, electricity and CO<sub>2</sub> from coal with commercially ready technology. Part A: Performance and emissions. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. 30(7): p. 747-767.
- [45] Yamashita, K. and L. Barreto, Energyplexes for the 21st century: Coal gasification for co-producing hydrogen, electricity and liquid fuels. Energy, 2005. 30(13): p. 2453-2473.
- [46] Turn, S., et al., An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification. International Journal of Hydrogen Energy, 1998. 23(8): p. 641-648.
- [47] 赵先国, 常杰, 吕鹏梅, 王铁军, 付严, 生物质富氧-水蒸汽气化制氢特性研究. 太阳能学报, 2006. 27(7): p. 677~681.
- [48] 吕鹏梅, 熊祖鸿, 王铁军, 生物质流化床气化制取富氢燃气的研究. 太阳能学报, 2003. 24(6): p. 758~764.
- [49] 吕鹏梅, 常杰, 熊祖鸿, 吴创之, 陈勇, 生物质在流化床中的空气-水蒸气气化研究. 燃料化学学报, 2003. 32(4): p. 305~310.
- [50] 吕鹏梅, 生物质催化制氢特性研究. 2003, 广州: 中科院广州能源研究所.
- [51] 高杨, 肖军, 沈来宏, 生物质气化制氢的模拟. 燃烧科学与技术, 2006. 12(6): p. 540~544.
- [52] 张益, 赵由才, 生活垃圾焚烧技术. 2000, 北京: 化学工业出版社.
- [53] 刘迅, 城市生活垃圾在流化床中燃烧基本特性的研究及可视化计算. 2000, 浙江大学硕士学位论文: 杭州
- [54] 江爱朋, 城市生活垃圾典型组分的燃烧特性和排放特性研究. 2002, 浙江大学硕士学位论文: 杭州
- [55] Jarungthammachote, S. and A. Dutta, Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. Energy. In Press, Corrected Proof.
- [56] De Filippis, P., et al., Gasification process of Cuban bagasse in a two-stage reactor. Biomass and Bioenergy, 2004. 27(3): p. 247-252.
- [57] 卢苇, 垃圾焚烧过程的流动、传热及热解机理研究. 2001, 华南理工大学硕士学位论文: 广州
- [58] 李爱民, 城市固体废弃物在回转窑内运动特性及热解特性的研究. 1999, 浙江大学博士

- 论文: 杭州
- [59] 李爱民, 李晓东, 李水清, 回转窑热解城市垃圾制造中热值燃气的试验研究. 化工学报, 1999. 52: p. 101~107.
- [60] 王文选, 王凤君, 李鹏, 赵长遂, 岳光溪, 石油焦与煤混合燃料热重分析研究. 燃料化学学报, 2004. 32(5): p. 522~525.
- [61] 赖艳华, 吕明新, 马春元, 施明恒, 秸秆类生物质热解特性及其动力学研究. 太阳能学报, 2002. 23(2): p. 203~206.
- [62] 周静, 何晶晶, 于遵宏, 用热失重仪研究煤快速热解. 煤炭转化, 2004. 27(2): p. 30~36.
- [63] Williams, P.T. and N. Ahmad, Investigation of oil-shale pyrolysis processing conditions using thermogravimetric analysis. Applied Energy, 2000. 66(2): p. 113-133.
- [64] Kastanaki, E., et al., Thermogravimetric studies of the behavior of lignite-biomass blends during devolatilization. Fuel Processing Technology, 2002. 77-78: p. 159-166.
- [65] 沈兴, 差热、热重分析与非等温固相反应动力学. 1995, 北京: 冶金工业出版社.
- [66] Sorum, L., M.G. Gronli, and J.E. Hustad, Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes. Fuel, 2001. 80(9): p. 1217-1227.
- [67] Heikkinen, J.M., et al., Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004. 71(2): p. 883-900.
- [68] Zhou, L., et al., Thermogravimetric characteristics and kinetic of plastic and biomass blends co-pyrolysis. Fuel Processing Technology, 2006. 87(11): p. 963-969.
- [69] 郭小汾, 杨雪莲, 陈勇, 可燃固体废弃物的热解动力学. 化工学报, 2000. 51(5): p. 615~619.
- [70] 柯威, 熊伟, 刘景雪, 韦刘柯, 周力, 鲍秀婷, 向晶晶, 郭嘉, 城市固体废弃物热重分析及热解动力学研究. 可再生能源, 2006. 5(129): p. 53~56.
- [71] 白丛生, 李晓东, 沈祥智, 池涌, 严建华, 等温环境下垃圾热解影响因素分析. 能源与环境, 2006(2): p. 48~51.
- [72] 温俊, 池涌, 金余其, 严建华, 倪明江, 岑可法, 垃圾热解实验研究及其神经网络预测模型. 中国电机工程学报, 2005. 25(5): p. 154~158.
- [73] 建筑部标准定额研究所, 城市生活垃圾处理工程项目建设标准与技术规范宣贯教材. 2002, 北京: 中国计划出版社.
- [74] 包永忠, 朱慧芳, 废塑料的回收利用. 化工环保, 2000. 20(3): p. 11~14.
- [75] 蔡正千, 热分析. 1993, 北京: 高等教育出版社.
- [76] 陈平, 谢军, 阴秀丽, 吴创之, 陈勇, 木屑在鼓泡流化床和循环流化床中气化特性的对比研究. 燃料化学学报, 2006. 34(4): p. 417~421.
- [77] 李延吉, 李爱民, 李润东, 王志, 魏砾宏, 秦四强, 固体废物富氧气化产气特性. 太阳能学报, 2005. 26(4): p. 543~548.

- [78] 肖睿, 董长青, 金保升, 章名耀, 聚丙烯类废塑料空气气化特性试验研究. 燃烧科学与技术, 2003. 9(4): p. 348~352.
- [79] Ponzio, A., S. Kalisz, and W. Blasiak, Effect of operating conditions on tar and gas composition in high temperature air/steam gasification (HTAG) of plastic containing waste. Fuel Processing Technology, 2006. 87(3): p. 223-233.
- [80] Wu, C.-H., et al., Pyrolysis product distribution of waste newspaper in MSW. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003. 67(1): p. 41-53.
- [81] 王艳, 张书廷, 张于峰, 王洋, 邓娜, 城市生活垃圾低温热解产气特性的实验研究. 燃料化学学报, 2005. 33(1): p. 62~67.
- [82] 卡尔 L.约斯主编.陶鹏万, 黄建彬, 朱大方译, Matheson 气体数据手册. 2003, 北京: 化学工业出版社.
- [83] 国家环境保护总局污染控制司, 城市固体废物管理与处理处置技术. 2001, 北京: 中国石化出版社.
- [84] 肖瑞华, 煤焦油化工学. 2002, 北京: 冶金工业出版社.

## 作者在攻读硕士期间发表（含录用）的学术论文

1. 曲金星，池涌，郑皎，陈翀，米海波，倪明江，水分对城市生活垃圾热解气化特性影响的试验研究，电站系统工程，2007（5）（已录用）

## 致 谢

本文是在倪明江教授和池涌教授两位导师的悉心指导下完成的,很庆幸能在研究生求学期间师从他们。从最初课题的选择、试验过程中遇到的问题、到最后论文的撰写,他们都给予我关键的指导和莫大的鼓励。他们严谨的治学作风、渊博的学术知识、敏锐的洞察力以及积极进取的求是精神均使我受益匪浅,在此谨向两位导师致以崇高的敬意和真挚的感谢。

同时,感谢废弃物资源化利用研究室的严建华教授、李晓东教授、蒋旭光教授、黄国权教授、杨家林研究员、马增益教授、王飞副教授、金余其副教授、陆胜勇博士在工作和生活中给予地指点和帮助。

感谢热能工程 2005 级硕士班班主任邱坤赞副教授在生活中给予地关心和爱护,感谢他为我们班级营造出充满温馨的集体氛围。

特别感谢我的师兄郑皎博士生,在两年的时间里他不仅在学习上给予我很大的帮助和建议,在生活中也给了我很大的鼓励,为我树立了良好的科研榜样。特别感谢师兄肖刚博士、师兄缪麒硕士在生活上、科研工作中所提供的支持和帮助。感谢同一课题组的师兄屠宏斌博士生、师兄屠昕博士生、师姐朱文俐硕士、师姐王勤博士生、师弟米海波硕士生、师弟陈翀博士生,伴我度过两年快乐而充实的研究生生涯。

感谢同窗好友岑建孟博士生、戴尚莉硕士生、程良梅硕士生、尤鸿燕硕士生、朱颖颖硕士生、李冬青硕士生、赖彦锸硕士生、罗建松硕士生、张强硕士生、陈耿博士生对我的关怀和照顾。感谢课题组的师兄师姐和师弟师妹们,感谢 2005 级固体废弃物课题组的全体硕士生同学,感谢热能工程 2005 级硕士班的全体同学。

感谢我的父母,感谢他们对我一如既往的支持和呵护!他们的鼓励是我人生道路前进的动力。

时光荏苒,两年的研究生生活是我求学中一段宝贵的经历,在此感谢关心过我、帮助过我的每一个人!

曲金星

2007 年 5 月于求是园