

杨迪,贾晋炜,肖洒,等. 添加玉米秆对生活垃圾热解产物特性的影响[J]. 江苏农业科学,2016,44(5):494-497.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.05.141

# 添加玉米秆对生活垃圾热解产物特性的影响

杨迪<sup>1,2</sup>, 贾晋炜<sup>1</sup>, 肖洒<sup>1</sup>, 鲁明元<sup>1</sup>, 史晨雪<sup>1</sup>, 陆泓波<sup>1</sup>, 徐子琪<sup>3</sup>, 解强<sup>1</sup>, 舒新前<sup>1</sup>

[1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083;2. 山西省太原市市容环境卫生科学研究所,山西太原 030002;  
3. 北京化工大学化学工程学院,北京 100029]

**摘要:**采用热重分析仪、固定床反应器、气相色谱仪及红外分析仪对生活垃圾、玉米秆及其共热解特性进行分析,并探讨添加玉米秆对生活垃圾热解液气体产物特性的影响。结果表明:添加玉米秆与生活垃圾混合热解过程可分为脱水、热解、炭化、焦催化气化 4 个阶段,玉米秆与生活垃圾混合物热解的实际活化能为 28.49 kJ/mol,低于玉米秆(32.35 kJ/mol)、生活垃圾(50.60 kJ/mol)单独热解活化能,可见混合热解利于热解反应进行;添加玉米秆与生活垃圾混合热解,使固液产物产率降低,有利于提高气体产物产率;添加 40% 玉米秆与垃圾混合热解过程中,在 800 ~ 900 ℃,气体产物中 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 产量比其单独热解提高;液体产物中芳香烃、烯烃、醛类、酮类等有机物含量增加,羧酸、酯类、醚类等有机物含量降低。

**关键词:**生活垃圾;玉米秆;共热解;产物特性

**中图分类号:** X799.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)05-0494-04

我国城市生活垃圾(MSW)近年来增长迅速,这些垃圾主要是家庭和商业废弃物,如不恰当处理会造成较大的环境污染。热解是一种有效处理城市生活垃圾的方法,而且垃圾热解过程中可生成气、液等能源及化学产品。

生活垃圾单独热解已有较多研究<sup>[1-8]</sup>,生活垃圾热解可生产燃料和化学品,但是由于生活垃圾的灰分含量较高、氢碳比及热值较低,因此热解中液气产物的产率较低。在生活垃圾热解中添加灰分较低、氢碳比及热值较高的农业秸秆是一种可行的方法。另一方面,我国农林废弃物丰富,每年产生约 7 × 10<sup>9</sup> t<sup>[9]</sup>的废弃物。大部分秸秆废弃或直接焚烧,这不仅造成资源浪费,而且污染了周围环境。

生活垃圾热解中添加农业秸秆可以提升垃圾热解产物的品质,减轻生活垃圾堆积和农业秸秆燃烧造成的污染。Ren 等利用 TG-FTIR 研究生活垃圾和棉秆共热解过程中热解特性,结果表明:添加棉秆比例提高,热解过程中混合物总失质量增大<sup>[10]</sup>。然而,生活垃圾和农业秸秆共热解的研究仍然较少,需要深入的研究。

本研究以生活垃圾、玉米秆(CS)为研究对象,对生活垃圾、玉米秆及其共热解特性进行分析,并探讨添加玉米秆对生活垃圾热解液气体产物特性的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

本试验中所用生活垃圾由北京市某城市固废分选转运站提供,玉米秆采自北京市大兴区农村。生活垃圾经手选除去无机成分,剩余有机物料经自然风干后,用高速旋转式粉碎机粉碎成平均粒径为 1 ~ 2 mm 的垃圾样品。玉米秆则直接粉碎成平均粒径为 1 ~ 2 mm 的试验样品。试验前,所有样品均在 105 ℃干燥 4 h。生活垃圾和玉米秆的工业分析、元素分析结果见表 1。

表 1 生活垃圾、玉米秆的基础性质

工业分析	类别	含量(%)				热值 (MJ/kg)
		挥发分	固定碳	灰分	水分	
	生活垃圾	63.75	7.31	25.14	3.80	9.34
	玉米秆	77.77	9.41	6.03	6.79	15.40
元素分析	类别	含量(%)				
		碳	氢	氮	硫	氧
	生活垃圾	25.10	2.78	1.90	0.38	46.99
	玉米秆	42.96	5.81	2.00	0.22	34.47

收稿日期:2015-11-03

基金项目:山西省科技攻关项目(编号:20130313008-1)。

作者简介:杨迪(1968—),女,辽宁沈阳人,博士,高级工程师,主要从事固体废弃物资源化研究。E-mail:yangdilw@126.com。

21(9):270-274.

[5] 杨玉海,蒋平安. 不同种植年限苜蓿地土壤理化特性研究[J]. 水土保持学报,2005,19(2):110-113.

[6] Bengough A G, Young I M. Root elongation of seedling peas through layered soil of different penetration resistances[J]. Plant and Soil, 1993, 149(1):129-139.

[7] 吴金水,郭胜利,党廷辉. 半干旱区农田土壤无机氮积累与迁移机理[J]. 生态学报,2003,23(10):2040-2049.

[8] 杜世平,王留芳,龙明秀. 宁南山区旱地紫花苜蓿土壤水分及产

量动态研究[J]. 草业科学,1999,16(1):12-15,17.

[9] 金凤霞,麻冬梅,刘昊焱,等. 不同种植年限苜蓿地土壤环境效应的研究[J]. 干旱地区农业研究,2014,32(2):73-77.

[10] 李玉山. 黄土高原森林植被对陆地水循环影响的研究[J]. 自然资源学报,2001,16(5):427-432.

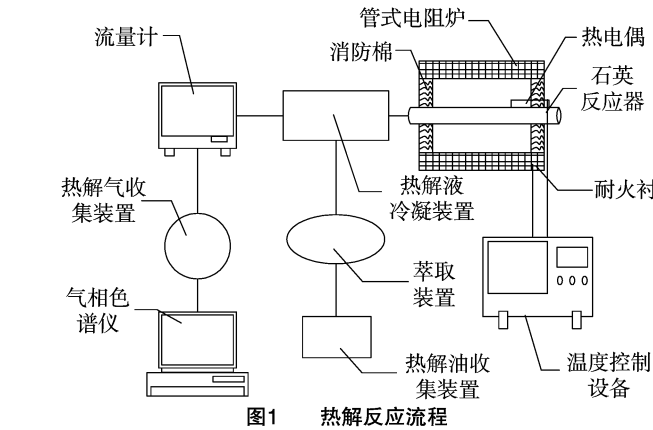
[11] 李玉山. 苜蓿生产力动态及其水分生态环境效应[J]. 土壤学报,2002,39(3):404-411.

[12] 王志强,刘宝元,路炳军. 黄土高原半干旱区土壤干层水分恢复研究[J]. 生态学报,2003,23(9):1944-1950.

1.2 试验装置及方法

热重分析采用北京恒久科学仪器厂的 HCT-2 热重分析仪。热重分析载气为高纯氮气,气体流速为 60 mL/min。试验时将 20 mg 样品置于坩埚中,先通入氮气,驱赶加热区空气;稳定后再进行加热,并继续通入氮气,热解终温为 900 ℃。

热解试验装置如图 1 所示,由石英反应器、管式电阻炉、温度控制仪、冷凝器、气体流量计等组成。热解过程中所用样品为生活垃圾、玉米秆及其混合物,玉米秆在混合物料中的质量比为 0%、20%、40%、60%、80%、100%,0% 即全部为生活垃圾,100% 即全部为玉米秆,每次进样 20 g,升温速率为 10 ℃/min,最终热解温度为 900 ℃。



热解气体用气相色谱法分析其中的 H<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>。热解液所含官能团采用美国尼高力公司 Nicolet Magna 750 Series II 型傅里叶红外光谱仪测定。

2 结果与分析

2.1 添加玉米秆对生活垃圾热重影响

生活垃圾、玉米秆及其混合物的热重分析 (TG)、TG 的一次微分 (DTG) 曲线如图 2 所示,由于需要研究添加玉米秆对生活垃圾热解反应的影响,生活垃圾、玉米秆混合物热解的理论计算 TG、DTG 曲线也表示在图 2 中。其中玉米秆在混合物料中的质量比为 40%。从图 2 可以看出,垃圾、玉米秆的热失质量过程类似,大致分为以下 3 个阶段。第 1 阶段为干燥阶段,生活垃圾、玉米秆的温度区间分别为室温至 230 ℃、室温至 180 ℃,主要是样品中水分、小分子物质的脱除,生活垃圾失质量为总质量的 3.42%,总失质量为总质量的 6.11%,比垃圾热解增加 2.69%,主要因为玉米秆样品中含水分比垃圾多。第 2 阶段为挥发分析出阶段,生活垃圾、玉米秆的温度区间分别为 230~650 ℃、180~600 ℃,此阶段垃圾所含有机物(厨余、塑料等)裂解成小分子非冷凝气体和大分子可冷凝气体,最大失质量峰温度为 333 ℃,失质量约为总质量的 58.84%;玉米秆中所含纤维素、半纤维素裂解成小分子非冷凝气体、大分子可冷凝气体,最大失质量峰温度为 314 ℃,比生活垃圾前移 19 ℃,失质量约为总质量的 66.51%,可见玉米秆加热至 600 ℃时可析出绝大部分挥发分。第 3 阶段为炭化阶段,生活垃圾、玉米秆的温度区间分别为 650~900 ℃、600~900 ℃,此阶段垃圾失质量整体变化缓慢,垃圾所含有机物(橡胶、包装纸类等)降解,失质量约为总质量的 5.40%,

固体剩余物为 32.29%,一些研究者也有类似的结论<sup>[4-7]</sup>;此阶段玉米秆主要是其中所含木质素裂解,失质量约为总质量的 5.16%,固体剩余物为 22.04%。

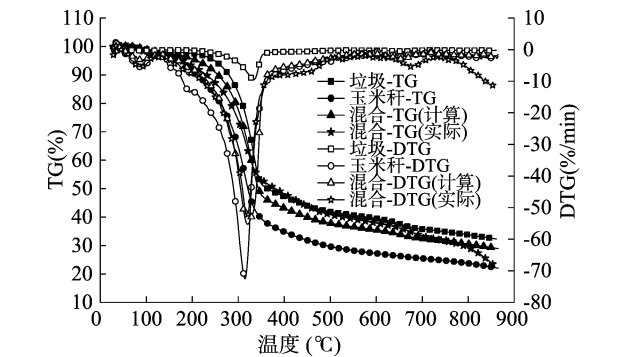


图2 垃圾、玉米秆及其混合物TG、DTG曲线

与单独热解不同,添加玉米秆与生活垃圾混合热解过程可分为脱水、热解、炭化、焦催化气化 4 个阶段,温度区间分别为:室温~180 ℃、180~500 ℃、500~650 ℃、650~900 ℃。前 3 个阶段与单独热解类似,在第 4 阶段,垃圾、玉米秆混合物热解时 650 ℃后热降解实际速率高于理论计算值,失质量约为总质量的 13.27%,固体剩余物为 22.91%;而生活垃圾、玉米秆单独热解时,650 ℃后挥发物析出量很少,失质量在总质量的 5% 左右。此现象说明,与单独热解相比,添加玉米秆与生活垃圾混合热解存在一定的协同效应。

2.2 添加玉米秆对生活垃圾热解动力学的影响

由图 2 可知,垃圾、玉米秆及其混合物的主要失质量区间在 200~400 ℃,计算各物料该温度段的动力学参数如表 2 所示。可以看出,添加玉米秆与生活垃圾混合热解活化能  $E$  为 28.49 kJ/mol,低于生活垃圾、玉米秆单独热解的活化能 (50.60、32.35 kJ/mol)。在相同条件下,活化能越低,反应越易进行。比较垃圾、玉米秆及其混合物的反应动力学参数可知:添加玉米秆、生活垃圾混合热解降低了反应的表现活化能,说明添加玉米秆、生活垃圾混合热解时,生活垃圾与玉米秆之间产生了协同效应,有助于热解反应进行。

表 2 垃圾、玉米秆及其混合物的动力学参数				
类别	动力学方程	$E$ (kJ/mol)	$A$ (min)	$r^2$
生活垃圾	$Y = -6.086X - 3.237$	50.60	0.239	0.965
玉米秆	$Y = -3.891X - 6.366$	32.35	0.007	0.968
生活垃圾/玉米秆混合物	$Y = -3.427X - 7.587$	28.49	0.002	0.967

2.3 添加玉米秆对生活垃圾热解产物产率的影响

利用固定床热解试验,研究添加玉米秆、生活垃圾混合热解对 3 相产物产率的影响。添加玉米秆的比例为 0%、20%、40%、60%、80%、100%,不同混合比例热解 3 相产物产率如图 3 所示。为研究添加玉米秆与生活垃圾混合热解对产物产率的影响,不同混合比例 3 相产物产率的理论计算值也表示在图 3 中。比较生活垃圾、玉米秆热解的 3 相产率可以看出,玉米秆产生的热解液较多,为 49.5%,比生活垃圾多 12%;玉米秆热解产焦较少,为 31.0%,生活垃圾热产焦为 42.5%;玉米秆热解产气与生活垃圾相差很小,分别为 19.5%、20.0%。

添加玉米秆与生活垃圾混合热解焦的实际值均低于其理论计算值,这表明添加玉米秆与生活垃圾混合热解有助于热解反应进行;添加玉米秆与生活垃圾混合热解液的实际值均低于其理论计算值,说明添加玉米秆与生活垃圾混合热解促进热解油2次裂解;添加玉米秆与生活垃圾混合热解气的实际值均高于其理论计算值,说明玉米秆、生活垃圾混合热解可以提高热解气产率。

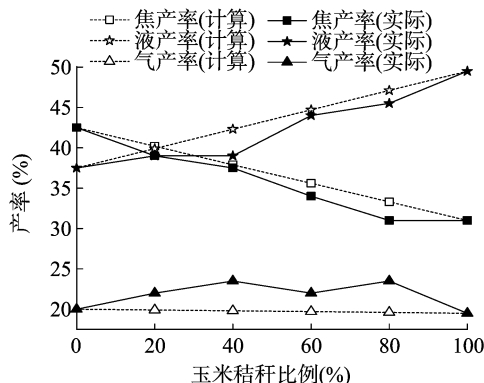


图3 不同混合比例3相产率分布

#### 2.4 添加玉米秆对热解气组分的影响

通过“2.2”节的分析可知,垃圾热解过程中添加玉米秆对热解产气有明显促进作用。为探讨玉米秆对热解气各组分的影响,利用固定床热解试验研究玉米秆添加量为40%时对热解气中 $H_2$ 、 $CO$ 、 $CH_4$ 、 $CO_2$ 产量的影响,详见图4至图7。为分析添加玉米秆对热解过程中产气的影响,热解气各组分产量的理论计算值也表示在相应图中。

**2.4.1 添加玉米秆对 $H_2$ 组分的影响** 由图4可以看出,添加玉米秆对垃圾热解的影响主要反映在700℃以上。 $H_2$ 是在较高温度下由存在于生物质木质素中的苯环结构发生解聚或大分子量液体烃类及轻烃气体经2次裂解形成。当温度上升到700℃以上,垃圾、玉米秆及其共热解的 $H_2$ 产量均大幅增加,垃圾/玉米秆共热解的 $H_2$ 产量大于其单独热解。在800℃垃圾、玉米秆热解气中, $H_2$ 产量分别达到37.42、45.21 mL,而垃圾/玉米秆共热解的 $H_2$ 产量达到63.37 mL。

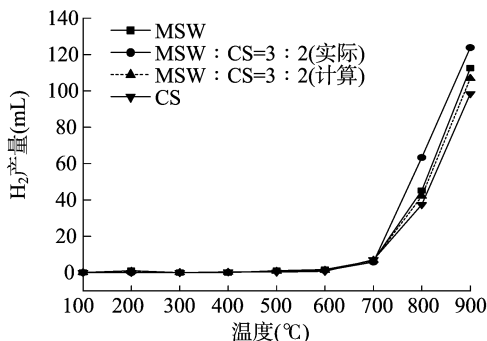


图4 垃圾、玉米秆及其混合物热解过程中产生的 $H_2$ 含量

**2.4.2 添加玉米秆对 $CO$ 组分的影响** 垃圾、玉米秆及其混合物热解过程中产生的 $CO$ 含量如图5所示。可以看出,在试验温度100~900℃下,添加玉米秆并未促进垃圾热解产 $CO$ 。垃圾、玉米秆单独热解温度在400℃时, $CO$ 产量达到最大值,分别为278.74、533.09 mL;羰基高于400℃断裂会放出 $CO$ ,玉米秆热解产 $CO$ 量比垃圾多,可能因为玉米秆中含

羰基成分较多;垃圾/玉米秆共热解在此温度下 $CO$ 产量并未增加。

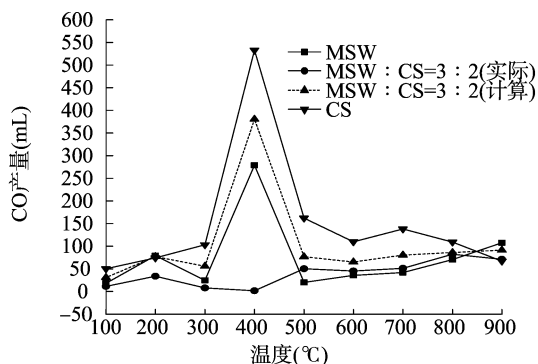


图5 垃圾、玉米秆及其混合物热解过程中产生的 $CO$ 含量

**2.4.3 添加玉米秆对 $CH_4$ 组分的影响** 垃圾、玉米秆及其混合物热解过程中产生的 $CH_4$ 含量如图6所示。可以看出,在试验温度100~900℃条件下,添加玉米秆在较高温度下对垃圾热解产 $CH_4$ 有一定的促进作用。 $CH_4$ 可由 $-O-CH_3$ 开裂释放,生物质中半纤维素、纤维素和木质素可在低、中、高温下热解释放 $CH_4$ 。所有样品热解气中 $CH_4$ 产量均在900℃达到最大值。在800℃,垃圾、玉米秆单独热解气中 $CH_4$ 产量分别为61.98、61.96 mL,垃圾/玉米秆共热解气中 $CH_4$ 产量为76.67 mL。

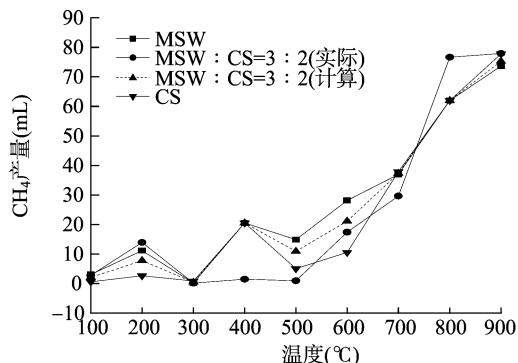


图6 垃圾、玉米秆及其混合物热解过程中产生的 $CH_4$ 含量

**2.4.4 添加玉米秆对 $CO_2$ 组分的影响** 垃圾、玉米秆及其混合物热解过程中产生的 $CO_2$ 含量如图7所示。可以看出,添加玉米秆在500~900℃下对垃圾热解产 $CO_2$ 有一定的促进作用。 $CO_2$ 来源于原料中的羧基、酯等含氧化合物。400℃玉米秆热解 $CO_2$ 产量远高于垃圾,可能由于玉米秆中羧基成分较多。在800℃,垃圾、玉米秆单独热解气中 $CO_2$ 产量分别为71.56、96.65 mL,垃圾/玉米秆共热解气中 $CO_2$ 产量为204.62 mL。加入碱金属氧化物可促进有机物热解过程中焦油裂解脱氧放出 $CO_2$ 。添加玉米秆在500~900℃下对垃圾热解产 $CO_2$ 有一定的促进作用,可能是由于玉米秆中所含矿物成分在热解中起催化作用。

#### 2.5 添加玉米秆对热解液成分的影响

通过固定床热解试验和红外分析,研究玉米秆添加量为40%时对生活垃圾热解液成分的影响。用FTIR谱图进行分峰拟合,分析热解液所含官能团的吸收峰归属。从图8生活垃圾、玉米秆及其共热解液体FT-IR谱图的分峰拟合情况

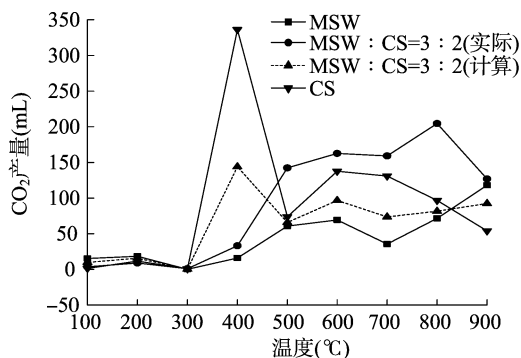
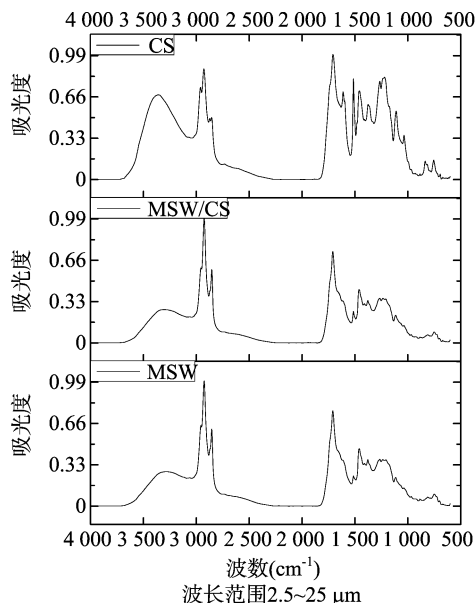
图7 垃圾、玉米秆及其混合物热解过程中产生的CO<sub>2</sub>含量

图8 垃圾、玉米秆及其混合物热解油FT-IR谱

分析可知:生活垃圾、玉米秆共热解油中有机物种类与其单独热解类似,均含芳香类、烷、烯、羧酸、酚、醇、酯、醚、醛、酮等有机物。垃圾、玉米秆共热解油在峰位 742、794、994、3 043  $\text{cm}^{-1}$  为 C—H 面外弯曲振动、芳环上 C—H 伸缩振动,属于芳香烃或烯烃的吸收峰,峰面积分别为 1.55、10.96、8.24、134.11,比垃圾、玉米秆单独热解有所增加;在峰位 1 074、1 111、1 266  $\text{cm}^{-1}$ ,为 C—C(=O)—O、Ar—O 振动,属于酯类或醚类吸收峰,峰面积分别为 13.62、2.00、10.95,与垃圾、玉米秆单独热解相比相应减少;在峰位 1 459、2 856、2 929  $\text{cm}^{-1}$ ,为环烷或脂肪族中的亚甲基  $\text{CH}_2$  对称伸缩振动,属于环烷或脂肪烃的吸收峰,峰面积分别为 10.25、11.12、46.10,比垃圾单独热解有所降低,比玉米秆单独热解稍有增加;在峰位 1 707  $\text{cm}^{-1}$ ,为羧基 COOH 的伸缩振动,属于羧酸吸收峰,峰面积为 3.61,与垃圾、玉米秆单独热解相比均降低;在峰位 1 722  $\text{cm}^{-1}$ ,为 C=O 吸收振动,属于醛类或酮类吸收峰,峰面积为 32.63,与垃圾、玉米秆单独热解相比均增大;在峰位 3 347  $\text{cm}^{-1}$ ,为 OH 伸缩振动,属于酚或醇吸收峰,峰面积为 47.47,比垃圾单独热解有所增加,比玉米秆单独热解稍有降低。与垃圾、玉米秆单独热解相比,共热解油中芳香

烃或烯烃、醛类或酮类等有机物含量增加,羧酸、酯类或醚类等有机物含量降低。

### 3 结论

(1)生活垃圾和玉米秆混合热重分析表明,混合热解过程可分为脱水、热解、炭化、焦催化气化 4 个阶段。(2)生活垃圾和玉米秆混合热解动力学计算表明,混合物热解的实际活化能为 28.49 kJ/mol,低于玉米秆(32.35 kJ/mol)、生活垃圾(50.60 kJ/mol)单独热解活化能,可见混合热解利于热解反应进行;生活垃圾、玉米秆混合物热解的实际活化能低于生活垃圾、玉米秆单独热解及其混合热解理论计算的活化能,可见混合热解利于热解反应进行。

(3)固定床热解试验表明,在不同的混合比例下,添加玉米秆与生活垃圾混合热解,使固液产率降低,有利于增加气体产率。

(4)添加 40% 玉米秆与垃圾混合热解过程中,在 800 ~ 900  $^{\circ}\text{C}$ ,气体产物中  $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$  产量比其单独热解高。(5)添加 40% 玉米秆、垃圾混合热解过程中,液体产物中芳香烃或烯烃、醛类或酮类等有机物产量增加,羧酸、酯类或醚类等有机物产量降低。

### 参考文献:

- [1] Liang L G, Sun R, Fei J, et al. Experimental study on effects of moisture content on combustion characteristics of simulated municipal solid wastes in a fixed bed[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(15): 7238–7246.
- [2] Lima A T, Ottosen L M, Pedersen A J, et al. Characterization of fly ash from bio and municipal waste[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2008, 32(3): 277–282.
- [3] Persson K, Broström M, Carlsson J, et al. High temperature corrosion in a 65MW waste to energy plant[J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88(11/12): 1178–1182.
- [4] 梁小平, 潘红, 王雨, 等. 城市生活垃圾典型组分的热解动力学分析[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(6): 1118–1122.
- [5] 李斌, 谷月玲, 严建华, 等. 城市生活垃圾典型组分的热解动力学模型研究[J]. *环境科学学报*, 1999, 19(5): 562–566.
- [6] 张楚, 于娟, 范狄, 等. 中国城市垃圾典型组分热解特性及动力学研究[J]. *热能动力工程*, 2008, 23(6): 561–566.
- [7] 丁宽, 仲兆平, 余露露, 等. 城市固体废弃物混合热解特性及动力学[J]. *东南大学学报: 自然科学版*, 2013, 43(1): 130–135.
- [8] Luo S Y, Xiao B, Hu Z Q, et al. Influence of particle size on pyrolysis and gasification performance of municipal solid waste in a fixed bed reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(16): 6517–6520.
- [9] 朱建春, 李荣华, 杨香云, 等. 近 30 年来中国农作物秸秆资源量的时空分布[J]. *西北农林科技大学学报: 自然科学版*, 2012, 40(4): 139–145.
- [10] Ren Q Q, Zhao C S, Wu X, et al. TG-FTIR study on co-pyrolysis of municipal solid waste with biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(17): 4054–4057.