

可燃固体废弃物热解气化技术及工程化模拟研究进展*

范洪刚^{1,2,3,4}, 袁浩然^{1,2,3,4}, 林镇荣^{1,3,4}, 顾菁^{1,3,4†},
呼和涛力^{1,3,4}, 何明阳², 孙富安²

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 常州大学, 江苏 常州 213164; 3. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640;
4. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640)

摘 要: 简要介绍了目前国内城市生活垃圾的产生现状及其主要的处理方法。概述了典型可燃固体废弃物的热解气化实验进展和基于 Aspen Plus 平台模拟的研究现状以及热解气化技术的应用情况。分析总结了热解温度和加热速率对热解产物分布及其产量的影响, 以及空气燃料比和气化温度对气化过程的影响。基于 Aspen Plus 平台的热解气化模型能够很好地模拟实际热解气化过程, 具有较好的可靠性和实用性。指出可燃固废热解气化实验今后的研究重点及 Aspen Plus 平台模拟研究的着重考虑因素。

关键词: 可燃固体废弃物; 热解; 气化; Aspen Plus; 模拟

中图分类号: TK261; X 705

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2017.03.007

Advance in Pyrolysis and Gasification of Combustible Solid Waste and Engineering Simulation Study

FAN Hong-gang^{1,2,3,4}, YUAN Hao-ran^{1,2,3,4}, LIN Zhen-rong^{1,3,4}, GU Jing^{1,3,4},
HUHETAOLI^{1,3,4}, HE Ming-yang², SUN Fu-an²

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Changzhou University, Changzhou 213164, China;

3. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China;

4. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The status of combustible municipal solid waste and the main methods of waste disposal in China were briefly introduced. The experimental research progress and the simulation study based on Aspen Plus in typical combustible solid waste pyrolysis and gasification were summarized, and its application status was overviewed. The effects of pyrolysis temperature and heating process on the distribution of pyrolysis products and yields, as well as the effects of air-fuel ratio and gasification temperature on the gasification process were comprehensively analyzed. The actual pyrolysis and gasification processes can be simulated well by the model based on Aspen Plus, the result was reliable and applicable. The research direction of combustible solid waste pyrolysis and gasification was discussed, and the important considerations for developing Aspen Plus model were also figure out.

Key words: combustible solid waste; pyrolysis; gasification; Aspen Plus; simulation

0 前 言

随着我国城镇化进程的加快和人民生活水平的提高, 城乡垃圾污染日趋严重的问题受到越来越多的关注。据统计, 全球每年产生的垃圾量为 13 亿 t

左右, 其中大约有 13% 来自中国^[1]。在我国, 生活垃圾的无害化处理方式有填埋、焚烧和堆肥, 2014 年我国生活垃圾的清运量为 17860.2 万 t, 无害化处理量达 16393.7 万 t, 其中卫生填埋量为 10744.3 万 t, 焚烧处理量为 5329.9 万 t, 其余为堆肥处理^[2]。填

* 收稿日期: 2017-01-12 修订日期: 2017-03-14

基金项目: 国家青年科学基金项目 (51406207); 国家青年科学基金项目 (51606202); 中国科学院青年创新促进会 (2014320); “广东特支计划”科技青年拔尖人才 (2014TQ01Z379); 广东省省级科技计划项目 (2014A080802009, 2015A030401059)

† 通信作者: 顾菁, E-mail: gujing@ms.giec.ac.cn

埋处理的特点是处理费用低,方法简单,但容易造成地下水资源的二次污染,并会占据大量的土地资源。焚烧处理对垃圾的减容、减量及无害化程度高,但由于垃圾成分复杂,烟气中含有大量的酸性气体和有毒气体,特别是二噁英的排放问题,严重制约了该技术的发展^[3]。堆肥技术对垃圾分类要求高,有氧分解过程中会产生很大的臭味,释放的气体也会污染环境,并且成本过高。热解气化技术是一种非常高效、环保的垃圾处理技术,反应在无氧或缺氧的气氛下进行,可以很大程度地减少有毒气体特别是二噁英的生成,并且具有很好的减容、减量作用。

与煤气化工艺一样,可燃固体废弃物(可燃固废)热解气化工艺的困难之处在于装置投资耗费巨大,技术研发从基础性实验到放大性实验再到工业化应用耗费时间长,实验费用耗费大^[4]。因此,许多学者^[5-9]利用大型流程模拟软件 Aspen Plus 建立模型,模拟热解气化实验过程,很大程度上减轻了研发工作难度,节省实验耗费。

本文简要阐述了典型可燃固废的热解气化实验进展,并介绍了基于 Aspen Plus 软件的热解气化研究现状,分析各模型间的区别与联系,提出了可燃固废热解气化过程模拟的发展方向。

1 典型可燃固体废弃物的热解气化实验进展

可燃固体废弃物是垃圾中的可燃组分,其热解是在无氧或缺氧条件下,利用高温使其成分发生裂解,由大分子有机物转化为小分子的燃料气(CH_4 、 H_2 、 CO 等)、焦油和焦炭。气化是在还原性气氛下,热解产物(热解碳、挥发分、焦油)与气化剂反应,生成含 CH_4 、 H_2 、 CO 等混合气的过程。气化剂一般为空气、氧气、水蒸气、二氧化碳等。在实际过程中,热解和气化同时存在于反应过程中^[10]。可燃固废典型组分有纸类、塑料类、木料类、织物类以及垃圾衍生燃料。

1.1 塑料类废弃物

在可燃固废中有6种主要的塑料:高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)。在中国的废弃塑料中PE和PP占70%左右^[11]。PE、PP和PS热解主要的气体产物是

H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_4H_6 、 C_6H_6 和 C_7H_8 ,具有很高的热值。AHMAD等^[12]在小型反应器中进行了HDPE热解实验,热解温度为 $300\sim 400$,升温速率为 $5\sim 10$ /min,以 N_2 作吹扫气,实验发现当温度达到 350 时热解反应最为剧烈,主要是液体产物,产量达到80.88%;在 300 时固体产物最多,产量为33.05%;但当温度达到 400 时,固体产物减少至0.54%。MARCILLA等^[13]利用间歇式反应器研究了HDPE热解反应, 550 时液体油产率为84.7%,气体产率为16.3%;随着温度的继续升高,液体油的产率也随之增加。SAKATA等^[14]发现,PP在 380 热解生成80.1%液体产物、6.6%气体和13.3%的固体残留物。根据LOPEZ-URIONABARRENECHEA等^[15]的实验研究,PVC的失重分为两个阶段,第一阶段的失重温度区间为 $250\sim 350$,失重近65%,主要反应是聚合物脱氯化氢,有挥发分产生^[16],挥发分中主要含有HCl和少量的苯、甲苯及其他烃类化合物;第二阶段发生在 $350\sim 520$,为残留PVC(已脱去HCl)的热分解过程。

对于各种塑料的混合物,DONAJ等^[17]利用鼓泡流化床反应器进行了热解实验,混合物组成为46%LDPE、30%HDPE和24%PP,实验发现在 650 得到更多的液体产物,为48%左右,其中有52%为重质组分(重质油、蜡和炭黑);在 730 得到了44%的液体产物,其中有70%左右的轻质组分,这说明随着温度升高,轻质组分和气体产物随之增加。CHOWLU等^[18]发现在PP和LDPE热解过程中,PP与LDPE的组成比例会影响产物的含量,当PP量达到40%以上时,热解过程中,两者会发生协同作用;当PP含量为65%时,热解产物中 C_{10} 及以下的产物明显增加。MIANDAD等^[19]在一小型中试反应器上研究了不同废弃塑料(PS、PE、PP、PET)在热解温度为 450 、保留时间75 min时热解油的产量,实验结果发现相较于其他塑料,PS热解油产量最多,达到80.8%;热解油的成分主要是芳香化合物和一部分的烷烃、烯烃,包含苯乙烯(48.3%)、乙苯(21.2%)和甲苯(25.6%)。作者通过实验测得热解油的动态黏度($1.77\sim 1.90$ mPa·s)、运动黏度($1.92\sim 2.9$ cSt)、密度($0.91\sim 0.92$ g/cm³)、倾点($-11\sim -60$)、凝固点($-15\sim -65$)、闪点($28.1\sim 30.2$)和热值($41.4\sim 41.8$ MJ/kg),与普通柴油很相似,因此废塑料热解油具有成为可替代能源的潜力。

1.2 纸类废弃物

废纸的主要成分是纤维素和半纤维素。WU 等^[20-21]通过对报纸、打印纸和书写纸的热解实验,发现在 310 ℃ 时纸张的主要成分开始分解,主要产物包括非烃类化合物(H₂、CO、CO₂和 H₂O)和碳氢化合物(C₁₋₃、C₄、C₅等),浓度都随着温度的升高增加;当温度从 310 ℃ 升高到 665 ℃ 时,气体的比例从 4.75% 增加到 90.56%;焦油在 290~540 ℃ 内生成,450 ℃ 时焦油的产量为 47.03%,包含 4 类不同的化合物:脱水糖、羧基化合物、羰基化合物和芳香族化合物;当温度升到 665 ℃,报纸热解的碳含量减少到 10% 左右。肖刚等^[22]对废纸进行了流化床热解与气化试验,发现随热解温度的提高,热解油与热解气产量增大,热解炭产量减小;最佳热解温度为 600~700 ℃,热解气产量为 55%~65%,热解碳 15%~20%,热解油 25%~30%;气化的最佳工况为 600~700 ℃、过量空气系数为 0.4~0.6,固定碳转化率为 80% 左右,气化气产率为 1.5~2.3 Nm³/kg,气化气热值达到 2500 kJ/Nm³。

1.3 木料类废弃物

木料类废弃物主要成分是纤维素、半纤维素和木质素。YANG 等^[23]在纤维素、半纤维素和木质素的热解实验中发现,由于纤维素富含羧基和羰基,热解会释放大量 CO;半纤维素含有大量的羧基,热解气主要成分为 CO₂;木质素热解会释放大量的 H₂和 CH₄;废弃木料热解气化的气体产物主要是 H₂、CO、CO₂、CH₄、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₈^[24]。温俊明等^[25]在木屑热重实验中发现木屑分别在 130~570 ℃ 和 370~730 ℃ 两个温度段失重,失重率分别为 90% 和 10%。张加权^[26]在 400~700 ℃ 下对木块进行热解气化实验,在 500 ℃ 时得到木块的热解气热值最小,为 7000 kJ/Nm³,在 600 ℃ 时最大,为 17000 kJ/Nm³;热解气产量随温度的升高而增加,变化范围为 0.06~0.25 Nm³/kg,热解油产率在 500 ℃ 达到最大值,为 37.87%;当温度达到 600 ℃,过量空气系数为 0.6 时,木块的热解气化效果最佳,此时气化气的低位热值(LHV)为 3858 kJ/Nm³。XING 等^[27]采用不同催化剂进行了木屑热解实验,通过 TG 和 Py-GC/MS 分析发现添加铜催化剂促进了木屑中半纤维素的分解,抑制了木质素和纤维素的分解;而添加钾催化剂的结果与之相反。

1.4 织物类废弃物

CHEN 等^[28]利用热重技术对涤纶布进行热解气化实验,发现在 N₂ 气氛下涤纶布的主要失重温度区间为 375~475 ℃,DTG 曲线的温度峰值为 438 ℃;在 CO₂ 气氛下,主要失重区间为 370~500 ℃,DTG 曲线温度峰值为 432 ℃,即在低于 450 ℃ 的温度下,涤纶布在 N₂ 和 CO₂ 气氛的热解气化过程相似;而当温度超过 700 ℃ 时,在 CO₂ 气氛下有一个明显的失重,温度峰值在 951 ℃,这是由于发生了 Boudouard 反应即: C+CO₂=2CO。王毓等^[29]在低压环境下利用热重、光电离质谱以及 GC/MS 技术研究了棉麻织物的热解过程,得到棉麻织物的快速热解温区为 200~400 ℃,并发现棉布中含有大量的纤维素,热解产物在 500 ℃ 时达到峰值,在更高温度下发生二次分解。陈国艳等^[30]利用立式固定床快速分解技术对织物进行热解特性研究,首先将炉子加热至 750 ℃ 后恒温,一次性加入原料,热解气经过冷却、除灰、过滤后进入气体分析仪检测,每分钟记录一次数据,发现 CH₄、C₂H₄ 达到析出高峰的时间为 1 min,然后 CH₄ 快速减少,4 min 后减小速度变缓;CO、CO₂ 缓慢增加,H₂ 逐渐增加,在 3 min 达到最大值,说明在高温阶段脱氢反应较剧烈。MIRANDA 等^[31]进行了织物的热重分析实验,实验得到织物热重曲线有 3 个失重区间,分别是 135~309 ℃、276~394 ℃ 和 374~500 ℃,对应的 DTG 曲线温度峰值为 264 ℃、374 ℃、433 ℃,三个阶段分别是半纤维素、纤维素和合成聚合物的分解;通过调节加热速率发现,第一阶段的温度峰值不变,但随着加热速率的增大,第二、第三阶段的温度峰值会分别增大和减小,说明在第二、第三阶段存在较复杂的反应机制。同时作者利用间歇性反应器进行热解实验,当终温为 700 ℃ 时,热解产物为 72% 焦油、13.5% 气体和 12.5% 焦炭。

1.5 垃圾衍生燃料

垃圾衍生燃料(refuse derived fuel, RDF)是指垃圾经过筛选,将高热值成分(如废纸、塑料、木料、织物等)分选出来,经过破碎、干燥、加入添加剂和压缩成型等处理制成燃料。CHEN 等^[32]利用热重-红外联用技术研究两种不同来源的 RDF 热解特性,发现不同的 RDF 具有相似的热解特性,其失重过程分为三个阶段:第一阶段(220~430 ℃),主要是生物质组分的分解;第二阶段(430~520 ℃),为塑料物质的分解;第三阶段(>650 ℃)为无机碳

酸盐的分解。BUAH 等^[33]在 RDF 热重实验中发现热解气的主要成分为 CO、H₂O、CO₂ 和 CH₄ 等烃类；热解气和热解油随着热解温度的升高而增加，而焦炭的产量随之减少；当温度从 400 升高到 700 时，焦炭的产量从 50% 降到 31%，热值从 20.4 MJ/kg 降到 11.2 MJ/kg，热解气产量约 20%，热值从 5.1 MJ/kg 升高至 16.7 MJ/kg；热解油的芳香族组分增加，脂肪族组分降低。HWANG 等^[34]进行了类似的实验研究，当热解温度从 500 升高到 900 时，焦炭的比表面积由 24.6 m²/g 增大到 30.4 m²/g；热解气的热值从 10.4 MJ/kg 升高到 19.1 MJ/kg，取得了与 BUAH 等实验基本一致的结果。EFIKA 等^[35]在管式炉中进行了 RDF 热解实验，研究了加热速率和热解终温对 RDF 热解产物组成和产量的影响，实验发现随着加热速率和热解终温的增加，气体产量增加，但液体和固体产物产量减少；气体产物的热值随着加热速率的增大而增大；在较快的加热速率下液体产物主要是芳香族化合物，在缓慢加热下产物主要是烷烃、烯烃和含氧化合物；固体产物在较慢加热速率下有较高的热值；在快速加热和热解终温为 800 条件下，气体产物热值最高（24.8 MJ/m³）。

学者们通过可燃固废热解气化基础实验研究，明确了在热解气化过程中热解温度、加热速率、空气燃料比等因素对热解产物分布和其产量的影响，并获得了适宜的反应条件，对可燃固废中单组分的实验研究已较为完善。但在实际生活中，可燃固废组分是多元混合物，成分复杂，各组分特性差异大。目前对多元混合组分的研究并不完善，将是以后重要的研究方向之一。可燃固废热解气化技术放大性试验研究也正在逐步进行，为了减少用于研究最佳

工况和操作条件等信息的成本，并节省实际实验的时间，有很多学者^[36-42]利用 Aspen Plus 对可燃固废热解气化进行了模拟实验，并取得了一定成果。

2 基于 Aspen plus 模拟的可燃固废热解气化研究

Aspen Plus 是一款常用的化工模拟软件，拥有强大的数据库，包括各种纯组分、二元参数和反应常数等，以及大量的热力学动力模型和单元操作模型，基于 Aspen Plus 软件的吉布斯反应器的吉布斯自由能最小化的特点，可以模拟反应过程复杂的裂解和重合成反应，因此被广泛用于诸如焚烧和煤气化等领域。利用 Aspen Plus 可实现工艺的模拟，对热解气化过程进行分析，寻找最佳操作点，提高其过程的效率，很大程度上减轻了研发工作难度；可以验证实验的可操作性，预测合成气组成以及污染物的排放情况；同时可利用已有的理论成果来低成本、无风险地对整个过程进行优化。

2.1 Aspen Plus 模型的构建过程

首先建立热解气化模型，模型的建立一般包含以下步骤：选择合适的单元操作模块；连接流股；设置全局特性；输入化学组分信息；选择合适的物性计算方法；输入外部流股信息；输入单元模块参数；运行模拟程序。Aspen Plus 的数据库包含很多种化合物的物理、化学和热力学特性数据，能够根据选择的热力学模型模拟出给定的化合物。

图 1 是一种常见的可燃固废热解气化的模拟流程图。流程图是基于吉布斯最小化原理，通过

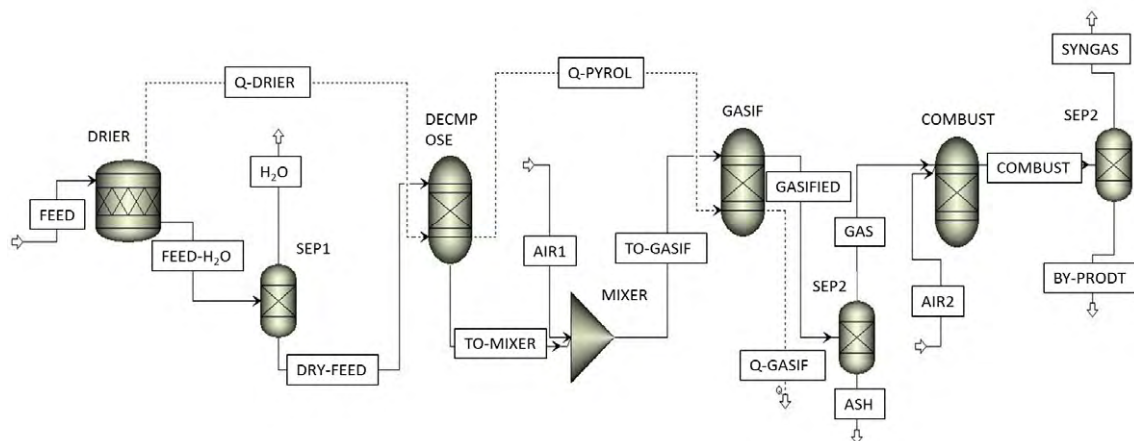


图 1 Aspen Plus 模拟流程图^[36]

Fig. 1 Simulation flowsheet of Aspen Plus^[36]

表 1 型流程模块组成及其简介^[45]Table 1 Introduction and composition of the model^[45]

反应器名称	模块名称	功能介绍
RStoic	DRIER	通过加热使原料的水分蒸发，水分分离排出，干燥的原料进入 RYield 反应器，产生的热量会提供给 DECMPOSE 模块。
Ryield	DECMPOSE	将属非常规物质的原料转化为常规物质 (C、O ₂ 、N ₂ 、H ₂ 、S 和灰分)，进入 Mixer 模块与气化剂混合，之后通入气化室 (GASIFY 模块)。
RGibbs	GASIFY	RGibbs 是基于吉布斯自由能最小化的多相化学平衡反应器，用于模拟原料和气化剂的气化反应，原料分解的 C 与气化剂一部分形成气相，一部分为固相，各产物通过分离模块 (SEP) 将灰分与产气分离。
	COMBUST	气化后的产气进入燃烧室，通入少量空气与之燃烧反应，进一步纯化产气，后通入分离模块将气体和副产物分离。
Sep	SEPRATOR	对原料和水分、灰分和产气、气体与副产物进行分离。

以下假设条件建立： 稳定运行状态，零维模型；

气化器的化学反应处于平衡状态，且没有压力损失； S 元素全部转化为 H₂S，Cl 元素全部转化为 HCl，N 元素只以 NH₃ 形式存在，没有 NO_x 产生；

所有气体都是理想气体； 固相残渣中焦炭只包含碳和灰分； 固体颗粒内部温度均匀，不考虑颗粒粒径。在整个流程中，流程模型的主要模块共有 5 个部分，如表 1 所示。

在模拟计算中，选择适宜的物性方法很重要，关系到模拟结果的精确与否。可燃固废气化过程一般在高温下进行，同时气体组分主要为轻质气体，RKS、RKS-BM、PR-BM 等是较为常用的几种方程，适用体系为非极性物系，如烃类及 H₂、CO、CO₂ 等气体。

2.2 可燃固废热解气化技术模拟实验进展

NIKOO 等^[37]在生物质流化床常压气化实验中，利用 Aspen Plus 软件通过对生物质流化床气化反应动力学进行模拟，验证了多种不同工况的实验数据，结果吻合较好；H₂ 的产量和碳转化率随温度的升高而增加，CO₂ 的产量和碳转化率与空气系数成正比，固体颗粒大小在 0.25 ~ 0.75 mm 范围内对气化特性无明显影响。MATHIEU 等^[38]模拟了木头的气化特性，将整个气化过程分为热解、燃烧、碳气化以及气体气化四个阶段，通过模型预测了空气预热温度、空气系数以及空气中的氧浓度等因素对整体气化效率的影响，当空气预热温度为 300 时气化效率最高。SHEN 等^[39]利用 Aspen Plus 模拟了生物质在双流化床水蒸汽气化中的产氢特性。预测了气化温度、水蒸汽与物料比例、床料循环利用率等对产气组成

的影响。发现该双流化床水蒸汽气化技术可以得到最高氢气含量 (60%)。ABDELOUAHED 等^[40]基于 Aspen Plus 软件建立了生物质两段式流化床气化模型，模拟结果表明出口气体中 CO、CO₂ 和 H₂ 的含量受 WGS 反应的影响比较显著。利用该模型可以对气化炉的气化性能进行评价，优化气化炉的操作。CHEN^[41]利用 Aspen Plus 软件建立了生活垃圾 (竹子、PE 等) 固定床热解气化流程模型，整个流程分为干燥段、热解段、气化段和燃烧段四个部分，对两种不同进气方式的垃圾固定床热解气化炉进行模拟，考察了过量空气系数、气化段温度对垃圾气化特性的影响，结果显示气化温度的升高有助于气化气可燃组分的增加；随着过量空气系数降低热转化率、碳转化率以及气化气的低位热值增加，模拟结果与实验结果比较吻合，说明该模型可以较好地模拟生活垃圾在固定床的热解气化反应。ISMAIL 等^[42]利用 Aspen Plus 建立了一个基于分析废旧轮胎热解的模型，用于预测在不同反应条件下的热解产物。此模型的适用性通过 OLAZAR 等^[43]和 LARESGOITI 等^[44]的实验数据得到了验证，通过模拟实验得到在废旧轮胎热解过程中，随着温度的升高，较长的碳链会分解为较短的链，C₁₀ ~ C₁₅ 逐渐减少，产生较多的 C₇ ~ C₉，并且热解产物为大量的芳香化合物和少量的焦油。此模型可作为垃圾处理厂经营者通过市场经济变化来调节热解装置最经济的运行温度。

RAMZAN 等^[45]利用 Aspen Plus 软件基于吉布斯反应器的 Gibbs 自由能最小化原理建立了混合生物质气化炉模型，该模型将整个热解气化过程分为

干燥、热解、气化及分离四个部分，干燥部分采用 RStoic 化学计量反应器，热解部分采用 RYield 产率反应器，将非常规组分生物质分解为单元素分子 C、H₂、O₂、N₂、S 和灰分；气化部分采用 RGibbs 反应器，基于 Gibbs 自由能最小化原理模拟气化反应过程。选用 PR-BM 物性方法，以可燃固废、厨余和牲畜粪便为原料得到了一系列的模拟数据，与实际实验数据的 N₂、CO、CO₂ 误差较小，但 O₂、H₂、CH₄ 的误差较大。为了解决该问题，BEGUM 等^[36]对 RAMZAN 等的模型进行了改进，在干燥、热解、气化、分离四部分又增设了燃烧部分，燃烧同样采用 RGibbs 模块；选用 RKS-BM 物性方法，可燃固废 MSW 的模拟结果与实验结果误差在 4% 左右。说明在可燃固废热解气化模拟流程中加入燃烧模块更接近实际热解气化实验。

可燃固废热解气化技术的模拟实验已经取得了初步的进展，建立了适宜的流程模型，通过调节物性参数，改变模拟实验条件，可以快速获得不同可燃固废典型组分在不同因素下的热解气化特性。但模拟计算是建立在一系列假设条件基础上的，是一种理想化的状态，因此模拟流程还需要改善和验证，使得模拟实验能够更真实地反映实际实验过程。

表 2 国内垃圾热解气化项目

Table 2 Domestic waste pyrolysis gasification projects

科研单位	反应温度/	热解气热值/(kJ·m ⁻³)	特点
中国科学院广州能源研究所 ^[48]	750 ~ 900	4600	下吸式气化炉，焦油含量低
华中科技大学 ^[49]	700	7546	内、外热源联合供热
昆明理工大学 ^[50]	1300 ~ 1500	5000	用喷煤粉方式替代焦炭进行加热
中国林业科学研究院 ^[51]	600 ~ 750	6500 ~ 7500	流态化气化炉

垃圾热解气化技术的应用对当前垃圾污染的严峻形势是一个非常好的解决途径，相较于传统的垃圾焚烧（焚烧后的烟气直接排入大气），热解气化技术在整个热解过程中的所有产物都会被收集或循环利用，通过保留含碱金属、重金属硫和氯的残留物，可后续处理，以及预防二噁英的产生、减少氮氧化合物的生成等，可以很大程度上减少和控制污染物的排放，非常环保。同时，热解后的产物大部分都是小分子产物（H₂、CH₄、C₂H₄、C₂H₆...），后期较易进行处理利用，可减少装置的投资耗费，且热解气、热解油等热解产物都可做燃料或被提取为化工原料，具有很高的经济效益。

3 垃圾热解气化技术的应用现状

对于可燃固废热解气化技术的工业应用，国外已有较多投入商业使用的技术流程，如 1984 年日本荏原公司研发了流化床热解气化焚烧炉，建成了 3×130 t/d 的城市垃圾发电厂；1997 年建成 230 t/d 炉排炉式垃圾发电厂，后东京墨田建成 600 t/d 的炉排炉式热解气化焚烧发电厂。瑞士 SA 公司研制出的热选式气化炉，在意大利的生活垃圾处理项目投入使用；美国 MTCI 公司研制的沸腾床垃圾气化炉在印度和加拿大投入使用；伊朗德黑兰市生活垃圾焚烧发电工程采用立式旋转热解气化焚烧技术，单台炉处理能力为 100 t/d 等^[46]。

我国通过多年实验研究，也成功研制出几种适合我国实际情况的垃圾热解气化技术，表 2。近几年出现了许多新建和成功的工业示范项目，如 2015 年 5 月中国核建、中稷瑞威和绿洁泰能联合推出了第五代垃圾热解气化发电技术项目；2016 年 1 月河北省廊坊市霸州市昌隆新能源有限公司垃圾热解处理项目建成投产，目前日处理垃圾能力为 200 t，每年可从垃圾中提取燃气 900 多万 m³，燃油近 60 t^[47]。

4 结 语

可燃固废热解气化技术是一种新型的垃圾处理技术，具有以下优点：

- (1) 垃圾中的有机组分转化为可利用的能量形式，具有较高的经济性；
- (2) 热解气相产物具有高热值，可直接燃烧，热解焦油视其性质可制成燃料或提取化工原料；
- (3) 热解产生的烟气量，特别是烟气中的重金属和二噁英的含量比直接燃烧要少，是一种安全的垃圾处理方法。

相较于目前国内的主要垃圾处理方法，热解气

化技术优越性强,具有很好的发展前景。但当前对热解气化技术的基础研究并不完善,特别是对热解气化特性差异较大的混杂组分的机理研究(如塑料与生物质的混杂组分)以及催化热解气化等研究有待深入。同时应重点研究可燃固废热解气化技术的放大性试验,特别是放大性试验过程出现的与基础研究不一致的现象与规律。

基于 Aspen Plus 平台的热解气化模型能够预测产气组成,利用软件的工况分析和灵敏度分析工具,可评估固定床、流化床等气化炉的热解气化性能并确定最佳操作条件。但可燃固废是一种多元混合物,在热解气化过程中的交互作用复杂,在建立模型过程中尚未能准确定义这种混杂组分,模拟计算结果不能真实地反映混杂组分热解气化过程,在实际工业应用时,模拟计算结果仅作为参考,不能直接用于气化炉设计等方面,需要进行修正。

因此,为了更好地模拟可燃固废热解气化的实验过程,在当前 Aspen Plus 建立的模型基础上,还应充分考虑混杂组分的均匀度、气固相的流动状态以及多组分间的交互作用,增加热解气化反应过程的动力学、热力学编制的计算控制模块或数据包,逐渐优化模型,使得模拟结果更接近于实际值,并拓展模型的应用领域。

参考文献:

- [1] HOORNWEG D, BHADADATA P. A Global Review of Solid Waste Management[M]. Washington DC: World Bank, 2012.
- [2] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2008-2014.
- [3] 刘军伟, 雷廷宙, 杨树华, 等. 浅议我国垃圾焚烧发电的现状与发展趋势[J]. 中外能源, 2012, 17(6): 29-34.
- [4] 刘永, 蒋云峰, 邓蜀平, 等. 基于 Aspen Plus 软件的煤气化过程模拟评述[J]. 河南化工, 2010, 27(14): 25-27. DOI: 10.3969/j.issn.1003-3467.2010.14.010.
- [5] KAUSHAL P, TYAGI R. Advanced simulation of biomass gasification in a fluidized bed reactor using ASPEN PLUS[J]. Renewable energy, 2017, 101: 629-636. DOI: 10.1016/j.renene.2016.09.011.
- [6] SOTUDEH-GHAREBAAGH R, LEGROS R, CHAOUKI J, et al. Simulation of circulating fluidized bed reactors using Aspen Plus[J]. Fuel, 1998, 77(4): 327-337. DOI: 10.1016/S0016-2361(97)00211-1.
- [7] CHENG S, WANG Q, JI H S. Simulation of hydrogen production from biomass catalytic gasification[C]// Proceedings of 2010 International Conference on Digital Manufacturing and Automation (ICDMA). Changsha: IEEE, 2010: 370-374. DOI: 10.1109/ICDMA.2010.335.
- [8] RUPESH S, MURALEEDHARAN C, ARUN P. ASPEN plus modelling of air-steam gasification of biomass with sorbent enabled CO₂ capture[J]. Resource-efficient technologies, 2016, 2(2): 94-103. DOI: 10.1016/j.refit.2016.07.002.
- [9] KONG X D, ZHONG W M, DU W L, et al. Three stage equilibrium model for coal gasification in entrained flow gasifiers based on aspen plus[J]. Chinese journal of chemical engineering, 2013, 21(1): 79-84. DOI: 10.1016/S1004-9541(13)60444-9.
- [10] 袁浩然, 鲁涛, 熊祖鸿, 等. 城市生活垃圾热解气化技术研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(2): 421-427.
- [11] WANG H, CHEN D, YUAN G, et al. Morphological characteristics of waste polyethylene/polypropylene plastics during pyrolysis and representative morphological signal characterizing pyrolysis stages[J]. Waste management, 2013, 33(2): 327-339. DOI: 10.1016/j.wasman.2012.10.013.
- [12] AHMAD I, KHAN M I, KHAN H, et al. Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products[J]. International journal of green energy, 2015, 12(7): 663-671. DOI: 10.1080/15435075.2014.880146.
- [13] MARCILLA A, BELTRÁN M I, NAVARRO R. Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions[J]. Applied catalysis B: environmental, 2009, 86(1/2): 78-86. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.07.026.
- [14] SAKATA Y, UDDIN M A, MUTO A. Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts[J]. Journal of analytical and applied pyrolysis, 1999, 51(1/2): 135-155. DOI: 10.1016/S0165-2370(99)00013-3.
- [15] LOPEZ-URIONABARRENECHEA A, DE MARCO I, CABALLERO B M, et al. Catalytic stepwise pyrolysis of packaging plastic waste[J]. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2012, 96: 54-62. DOI: 10.1016/j.jaap.2012.03.004.
- [16] JORDAN K J, SUIB S L, KOBERSTEIN J T. Determination of the degradation mechanism from the kinetic parameters of dehydrochlorinated poly(vinyl chloride) decomposition[J]. The journal of physical chemistry B, 2001, 105(16): 3174-3181. DOI: 10.1021/jp003223k.
- [17] DONAJ P J, KAMINSKY W, BUZETO F, et al. Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers' recovery[J]. Waste management, 2012, 32(5): 840-846. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.10.009.
- [18] CHOWLU A C K, REDDY P K, GHOSHAL A K. Pyrolytic decomposition and model-free kinetics analysis of mixture of polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE)[J]. Thermochimica acta, 2009, 485(1/2): 20-25. DOI: 10.1016/j.tca.2008.12.004.
- [19] MIANDAD R, BARAKAT M A, ABURIAZAIZA A S, et al. Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil[J]. International biodeterioration & biodegradation, 2017, 119: 239-252. DOI: 10.1016/j.ibiod.2016.09.017.
- [20] WU C H, CHANG C Y, TSENG C H. Pyrolysis products of uncoated printing and writing paper of MSW[J]. Fuel, 2002, 81(6): 719-725. DOI: 10.1016/S0016-2361(01)00180-6.
- [21] WU C H, CHANG C Y, TSENG C H, et al. Pyrolysis product distribution of waste newspaper in MSW[J]. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2003, 67(1): 41-53. DOI: 10.1016/S0165-2370(02)00016-5.
- [22] 肖刚, 池涌, 倪明江, 等. 纸类废弃物流化床热解气化研究[J]. 工程热物理学报, 2007, 28(1): 161-164. DOI:

- 10.3321/j.issn:0253-231X.2007.01.052.
- [23] YANG H P, YAN R, CHEN H P, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. *Fuel*, 2007, 86(12/13): 1781-1788. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- [24] KINATA S E, LOUBAR K, PARASCHIV M, et al. Slow pyrolysis of CCB-treated wood for energy recovery: influence of chromium, copper and boron on pyrolysis process and optimization[J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2013, 104: 210-217. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.08.002.
- [25] 温俊明, 池涌, 罗春鹏, 等. 城市生活垃圾典型有机组分混合热解特性的研究[J]. *燃料化学学报*, 2004, 32(5): 563-568. DOI: 10.3969/j.issn.0253-2409.2004.05.011.
- [26] 张加权. 典型城市生活垃圾组分流化床热解气化特性及反应机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [27] XING S Y, YUAN H R, HUHETAOLI, et al. Characterization of the decomposition behaviors of catalytic pyrolysis of wood using copper and potassium over thermogravimetric and Py-GC/MS analysis[J]. *Energy*, 2016, 114: 634-646. DOI: 10.1016/j.energy.2016.07.154.
- [28] CHEN S, MENG A H, LONG Y Q, et al. TGA pyrolysis and gasification of combustible municipal solid waste[J]. *Journal of the energy institute*, 2015, 88(3): 332-343. DOI: 10.1016/j.joei.2014.07.007.
- [29] 王毓, 翁俊荣, 贾良元, 等. 光电离质谱结合 GC/MS 研究棉麻织物的热解[J]. *质谱学报*, 2015, 36(1): 8-15. DOI: 10.7538/zpxb.youxian.2014.0047.
- [30] 陈国艳, 曾纪进, 杨庆昌. 城市生活垃圾典型组分的热解特性研究[J]. *工业炉*, 2012, 34(6): 39-41, 45. DOI: 10.3969/j.issn.1001-6988.2012.06.012.
- [31] MIRANDA R, SOSA_BLANCO C, BUSTOS-MARTÍNEZ D, et al. Pyrolysis of textile wastes: I. Kinetics and yields[J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2007, 80(2): 489-495. DOI: 10.1016/j.jaap.2007.03.008.
- [32] 陈江, 黄立维, 章旭明. 垃圾衍生燃料热重-红外联用法的热解特性[J]. *环境科学与技术*, 2008, 31(1): 29-32. DOI: 10.3969/j.issn.1003-6504.2008.01.008.
- [33] BUAH W K, CUNLIFFE A M, WILLIAMS P T. Characterization of products from the pyrolysis of municipal solid waste[J]. *Process safety and environmental protection*, 2007, 85(5): 450-457. DOI: 10.1205/psep07024.
- [34] HWANG I H, KOBAYASHI J, KAWAMOTO K. Characterization of products obtained from pyrolysis and steam gasification of wood waste, RDF, and RPF[J]. *Waste management*, 2014, 34(2): 402-410. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.10.009.
- [35] EFIKA E C, ONWUDILI J A, WILLIAMS P T. Products from the high temperature pyrolysis of RDF at slow and rapid heating rates[J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2015, 112: 14-22. DOI: 10.1016/j.jaap.2015.01.004.
- [36] BEGUM S, RASUL M G, AKBAR D. A numerical investigation of municipal solid waste gasification using aspen plus[J]. *Procedia engineering*, 2014, 90: 710-717. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.11.800.
- [37] NIKOO M B, MAHINPEY N. Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS[J]. *Biomass and bioenergy*, 2008, 32(12): 1245-1254. DOI: 10.1016/j.biombioe.2008.02.020.
- [38] MATHIEU P, DUBUISSON R. Performance analysis of a biomass gasifier[J]. *Energy conversion and management*, 2002, 43(9/12): 1291-1299. DOI: 10.1016/S0196-8904(02)00015-8.
- [39] SHEN L H, GAO Y, XIAO J. Simulation of hydrogen production from biomass gasification in interconnected fluidized beds[J]. *Biomass and bioenergy*, 2008, 32(2): 120-127. DOI: 10.1016/j.biombioe.2007.08.002.
- [40] ABDELOUAHED L, AUTHIER O, MAUVIEL G, et al. Detailed modeling of biomass gasification in dual fluidized bed reactors under Aspen Plus[J]. *Energy & fuels*, 2012, 26(6): 3840-3855. DOI: 10.1021/ef300411k.
- [41] 陈翀. 生活垃圾固定床热解气化特性的实验研究及其过程模拟[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [42] ISMAIL H Y, ABBAS A, AZIZI F, et al. Pyrolysis of waste tires: a modeling and parameter estimation study using Aspen Plus®[J]. *Waste management*, 2017, 60: 482-493. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.10.024.
- [43] OLAZAR M, LOPEZ G, ARABIOURRUTIA M, et al. Kinetic modelling of tyre pyrolysis in a conical spouted bed reactor[J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2008, 81(1): 127-132. DOI: 10.1016/j.jaap.2007.09.011.
- [44] LARESGOITI M F, CABALLERO B M, DE MARCO I, et al. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis[J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2004, 71(2): 917-934. DOI: 10.1016/j.jaap.2003.12.003.
- [45] RAMZAN N, ASHRAF A, NAVEED S, et al. Simulation of hybrid biomass gasification using Aspen plus: A comparative performance analysis for food, municipal solid and poultry waste[J]. *Biomass and bioenergy*, 2011, 35(9): 3962-3969. DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.06.005.
- [46] 肖波, 汪莹莹, 苏琼. 垃圾气化处理新技术研究[J]. *中国资源综合利用*, 2006, 24(10): 18-20. DOI: 10.3969/j.issn.1008-9500.2006.10.009.
- [47] 闫志强. 热解新技术将垃圾变“废”为“宝”[J]. *化工管理*, 2016(10): 60-61. DOI: 10.3969/j.issn.1008-4800.2016.10.022.
- [48] 熊祖鸿, 李海滨, 吴创之, 等. 下吸式气化炉处理城市生活垃圾[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2005, 6(8): 75-78. DOI: 10.3969/j.issn.1673-9108.2005.08.020.
- [49] 李新禹, 张于峰, 牛宝联, 等. 城市固体垃圾热解设备与特性研究[J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2007, 35(12): 99-102. DOI: 10.3321/j.issn:1671-4512.2007.12.028.
- [50] 王华, 胡建杭, 何方, 等. 无害化城市生活垃圾直接气化熔融焚烧技术的试验研究[J]. *工业加热*, 2004, 33(3): 16-19. DOI: 10.3969/j.issn.1002-1639.2004.03.004.
- [51] 蒋剑春, 戴伟娣, 应浩, 等. 城市垃圾气化试验研究初探[J]. *可再生能源*, 2003(2): 14-17. DOI: 10.3969/j.issn.1671-5292.2003.02.005.

作者简介：

范洪刚(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事可燃固体废弃物热化学转化特性研究。

顾菁(1982-), 女, 博士, 副研究员, 主要从事可燃固体废弃物热化学转化特性研究。