

城市生活垃圾热解固体残余物的分析及其利用

李悦

指导教师

黄荣彬教授  
谢素原教授

厦门大学

厦门大学博硕士论文摘要库

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: 20520081151630

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

城市生活垃圾热解固体残余物的分析及其利用

Characterization and Usage of the Solid Residue from  
Pyrolysis of Municipal Solid Waste

李悦

指导教师姓名: 黄荣彬 教授

谢素原 教授

专业名称: 无机化学

论文提交日期: 2011年6月

论文答辩日期: 2011年6月

学位授予日期: 2011年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2011年6月



# **Characterization and Usage of the Solid Residue from Pyrolysis of Municipal Solid Waste**

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of  
the Requirements for the Degree of Master Philosophy

By  
**Yue Li**

Supervised by  
**Prof. Rong-Bin Huang**  
**Prof. Su-Yuan Xie**

Department of Chemistry

Xiamen University

June , 2011

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库



## 摘要

城市生活垃圾是一种非均质的多组分混合物，与单一物质不同，其组成和性质随着地域、季节的不同有很大差异。垃圾问题是目前困扰城市生活的一大难题，如何处理好垃圾问题，寻求一种科学的垃圾处理技术，是多年来的科研攻关难题。热解技术凭借其无害化、减量化和资源化等优势，越来越受到人们的重视。热解得到的气态和液态物质可以直接作为能源使用，但是得到的黑色固态残余物因其成分复杂，尚未得以广泛利用。

本论文通过热重、元素分析、EDS、XRD 等检测方法对固体残余物进行分析，发现组成十分复杂，含有十多种元素，其中碳含量达到 30%。主要成分除碳以外还有氧化硅、氧化钙和碳酸盐等无机物，达到 40%~50%，金属氧化物（包括氧化铝、氧化铁等）和能溶于水的盐类占 15%，余下部分为其他的金属、金属氧化物、无机单质、有机物等。残余物表面含有多种基团，通过红外光谱的测定表明主要有含氧官能团、含硫官能团、含氮官能团和烷基侧链。城市生活垃圾中含有的各种重金属，在经过热解处理后保留在残余物中。对残余物进行消解处理，利用原子吸收光谱检测了重金属含量，其中锌元素达到了 2400 mg/kg，其次为铜、镉、铅。最后利用化学分离的方法将残余物的干馏产物分成 4 大类，进行 GC-MS 的分离和分析。结果表明：城市生活垃圾热解固体产物干馏的油状产物主要是长链烷烃、烯烃以及酯、酮、醛等。

残余物复杂的组成和性质给应用带来一定困难。残余物中碳的含量相对较高，但是整体热值偏低。本文第三章详细考察了以残余物为原料进行浮选的实验条件。目的在于提高残余物中的碳含量，为下一步的应用提供更好的原料。对于残余物的浮选相对有效的药剂组合为柴油和仲辛醇，在此优化的基础上，考察了浮选药剂的投放量和搅拌时间、矿浆浓度、浮选刮泡时间等实验参数。在优化的条件下能将残余物中的碳含量由 30%提升至 40%。以石墨为碳源人工合成了类似残余物成分的样品，参照残余物的浮选条件，对石墨样品进行了浮选，效果显著。通过比较这些结果并结合对残余物进行的各项分析，讨论残余物浮选效果欠佳的原因，认为主要是由于热解过程影响了残余物的表面性质和包裹形态。

浮选的目的只是提高碳含量，而非直接利用残余物。在第四章，仿照焦炭生

成水煤气的方法，利用管式炉进行残余物的水煤气反应。在高温及惰性环境条件下，残余物中的碳与水反应，生成了氢气和一氧化碳，即水煤气。反应温度维持在 900 °C，持续时间为 1 h，残余物作为原料的投料量为 2 g，水作为气化剂投入量为 10 g。反应后的固体产物含碳量不到百分之一，说明残余物中大部分的碳参与了水煤气反应。经水煤气反应后残渣由黑色变为灰黄色，得到的气体体积约为 2 L，利用气相色谱对其进行分析，一氧化碳的产量同二氧化碳相比占了绝对优势。将残渣中的碳由固态转化为气态，彻底利用了残余物中的碳元素，解决了浮选只能有限地提高碳含量，无法直接利用的问题。同时，经过水煤气反应，得到的气体便于存储运输，也胜于浮选提高碳含量后直接进行燃烧。该方法对残渣的碳含量无定量要求，具有推广性。

通过以上的实验研究，对城市生活垃圾热解后固体残余物的性质有了一定的了解。出于提高碳含量的目的，提出了浮选的方法。为了进一步直接利用残余物，进行了以残余物为原料生产水煤气的实验。最后对残余物的应用进行了展望。若能更深入地了解残余物的组成和性质，对残余物进行表面改性，就能更好的利用残余物。真正实现化垃圾为能源，完善生活垃圾热解处理的产业链。

**关键词：**城市生活垃圾 固体残余物 热解 浮选 水煤气

## Abstract

MSW (Municipal solid waste) is a kind of heterogeneous multi-component mixture and its components change depending on regions and seasons. The worsening MSW problem has aroused people's wide attention. The pyrolysis technology of MSW mixtures has advantages in terms of decontamination, reduction and recovery, so it catches much eyes. The usage of the black solid residue remains to be explored at the present time, while the gaseous and liquid products of pyrolysis can be used as energy directly.

In this paper, a series of experiments including TGA-DSC, elemental analysis, EDS, XRD and others were conducted to analyze the composition of the solid residue. The solid residue contains a dozen elements. The carbon takes 30% of the total weight of the residue. In addition metal oxide (including alumina, iron oxide, etc.) and water soluble salts are 15%. Silica, calcium oxide, carbonate and other inorganic are about 40% ~ 50%, the rest are other metal oxides, inorganic compound, organic compound and so on. Surface groups of solid residue are complex, containing many types. The infrared spectra of solid residue shows it has oxygen-, sulfur-, nitrogen-containing functional groups, and alkyl side chains. MSW may contain various heavy metals and they migrate to solid residue after pyrolysis treatment. 5 kinds of heavy metals were detected by atomic absorption spectrometry. The content of zinc reaches 2400 mg/Kg. The followings are copper, cadmium, lead. By evaporation, extraction and dissociate, the pyrolysate comes from solid residue was divided into 4 components, such as acid component, alkaline component, hydrocarbon and polar components. The composition of the pyrolysate can be analyzed through GC-MS.

The complex chemical properties and composition hinder the application of the solid residue. In this paper, flotation technology is developed to increase the carbon content for the further utilization. The flotation reagents are diesel oil and 2-octanol. Consumption of reagent, time of flotation and mixing have been optimized by experiments. The content of carbon can be promoted from 30% to 40%. Taking the graphite as the carbon source and synthesizing similar solid residue sample for control experiment, remarkable results were achieved under the same conditions. Compare the flotation results of the two samples, and combined with a series of analysis the

properties of solid residue, the discussion about the influencing factors of solid residue flotation was presented. The reason for the poor effect about the flotation was derived from the pyrolysis treatment that makes the special surface properties and package forms.

The purpose of flotation is to increase the carbon content rather than directly use solid residue. Following the method of producing water gas from coal as model, solid residue was used as the raw material, based on the experiment with the tubular furnace and porcelain boat. In inert atmosphere, the solid residue reacts with water to produce hydrogen and carbon monoxide at high temperature. The carbon remaining solid product is less than 1%. Almost all of the carbon from the solid residue participates in the water gas reaction. After the reaction, the colour of the residue changes from black to pale gray. Gas chromatography analysis reveals that the amount of carbon monoxide is dominantly more than carbon dioxide. The state of carbon changes from solid into gas drastically. At the same time, through the water gas reaction, energy can be stored and transported conveniently in the form of the gas state

Based on the study, we learn more about the properties of MSW pyrolysis product--solid residue. Flotation was used to promote the carbon content of solid residue. Due to the direct utilization of solid residue, water gas reaction was carried out. Finally, the application of the solid residue was predicted. Converting MSW to energy not only solves the serious problem of waste, but also releases the shortage of resources.

**Keywords:** Municipal solid waste ; carbon residue ; pyrolysis ; flotation ; water gas reaction.

## 目录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 城市生活垃圾介绍	2
1.2.1 定义	2
1.2.2 组成	2
1.3 垃圾的危害性	3
1.4 垃圾处理方法	5
1.4.1 露天堆放	5
1.4.2 卫生填埋	5
1.4.3 堆肥	7
1.4.4 焚烧	8
1.4.5 热解	9
1.4.6 垃圾处理方式比较	13
1.5 研究意义及内容	15
1.5.1 研究意义	15
1.5.2 研究内容	15
第二章 城市生活垃圾热解残余物组成及性质分析	17
2.1 实验原料	17
2.2 实验仪器	17
2.3 组成及形态检测	18
2.3.1 X射线能谱(EDS)	18
2.3.2 热重(DSC-TGA)	19
2.3.3 元素分析	21
2.3.4 X-射线粉末衍射(XRD)	22
2.3.5 扫描电子显微镜(SEM)	24
2.4 表面性质检测	25
2.4.1 原理	25
2.4.2 实验及结果	26
2.5 重金属检测	27
2.5.1 垃圾中重金属的危害	27
2.5.2 实验及结果	29
2.6 城市生活垃圾热解残余物干馏产物的成分检测	30
2.6.1 干馏产物分析方法	30
2.6.2 实验部分	31
2.6.3 结果分析与讨论	35
2.7 本章小结	39

<b>第三章 利用浮选法提高垃圾热解后残余物碳含量</b> .....	41
3.1 前言.....	41
3.2 实验部分.....	45
3.2.1 主要仪器.....	45
3.2.2 试剂.....	45
3.2.3 浮选实验流程.....	45
3.3 结果及讨论.....	46
3.3.1 浮选药剂实验.....	46
3.3.2 捕收剂用量实验.....	48
3.3.3 起泡剂用量实验.....	49
3.3.4 药剂搅拌时间实验.....	50
3.3.5 矿浆浓度实验.....	51
3.3.6 粗选浮选时间实验.....	51
3.4 浮选流程确定实验.....	52
3.5 对比实验.....	53
3.6 本章小结.....	55
<b>第四章 利用垃圾热解残余物直接制备水煤气</b> .....	56
4.1 前言.....	56
4.2 主要装置.....	57
4.3 实验部分.....	57
4.4 影响水煤气生成因素.....	58
4.4.1 气化温度.....	58
4.4.2 气化时间.....	59
4.4.3 气化剂与原料投料比.....	60
4.5 结果分析.....	61
4.6 小结.....	63
<b>第五章 总结和展望</b> .....	64
5.1 主要研究结论.....	64
5.2 展望.....	66
<b>参考文献</b> .....	67
<b>致谢</b> .....	70

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	III
<b>Chapter I Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Introduction</b> .....	1
<b>1.2 Introduction of MSW (Municipal solid waste)</b> .....	2
1.2.1 Definition .....	2
1.2.2 Composition .....	2
<b>1.3 Hazards of MSW</b> .....	3
<b>1.4 Method of dealing with MSW</b> .....	5
1.4.1 Air storage .....	5
1.4.2 Landfill .....	5
1.4.3 Composting .....	7
1.4.4 Incineration .....	8
1.4.5 Pyrolysis .....	9
1.4.6 Comparision .....	13
<b>1.5 Research signification and content</b> .....	15
1.5.1 Research signification .....	15
1.5.2 Research content .....	15
<b>Chapter II Analysis of the solid residue</b> .....	17
<b>2.1 Material</b> .....	17
<b>2.2 Instrument</b> .....	17
<b>2.3 Analysis of composition and shape</b> .....	18
2.3.1 EDS .....	18
2.3.2 DSC-TGA .....	19
2.3.3 Elemental analysis .....	21
2.3.4 XRD .....	22
2.3.5 SEM .....	24
<b>2.4 Analysis of the suface properties</b> .....	25
2.4.1 Mechanism of SEM .....	25
2.4.2 Experiment and Results .....	26
<b>2.5 Heavy metals detection</b> .....	27
2.5.1 Hazards of the Heavy Metals .....	27
2.5.2 Experiment and Results .....	29
<b>2.6 Analysis of the pyrolysate</b> .....	30
2.6.1 Introduction of the analysis methods .....	30
2.6.2 Experiment section .....	31
2.6.3 Results and discussion .....	35
<b>2.7 Conclusions</b> .....	39
<b>Chapter III Floatation to promote the carbon content</b> .....	41
<b>3.1 Introduction</b> .....	41
<b>3.2 Experiment section</b> .....	45
3.2.1 Instrument .....	45
3.2.2 Chemical reagents .....	45
3.2.3 Flowsheet of flotation .....	45
<b>3.3 Results and discussion</b> .....	46

3.3.1 The effect of flotation reagents .....	46
3.3.2 The effect of flotation collector .....	48
3.3.3 The effect of flotation frother .....	49
3.3.4 The effect of mixing time.....	50
3.3.5 The effect of pulp density .....	51
3.3.6 The effect of roughing selection time .....	51
<b>3.4 The flotation flowsheet of cleaning .....</b>	<b>52</b>
<b>3.5 Control experiment .....</b>	<b>53</b>
<b>3.6 Conclusions .....</b>	<b>55</b>
<b>Chapter IV Synthesis of water gas from solid residue .....</b>	<b>56</b>
<b>4.1 Introduction .....</b>	<b>56</b>
<b>4.2 Instrument .....</b>	<b>57</b>
<b>4.3 Experiment section.....</b>	<b>57</b>
<b>4.4 The Influencing factors of water gas recation .....</b>	<b>58</b>
4.4.1 Temperature of gasification .....	58
4.4.2 Time of gasification .....	59
4.4.3 Charging-up quantity .....	60
<b>4.5 Results and discussion .....</b>	<b>61</b>
<b>4.6 Conclusions .....</b>	<b>63</b>
<b>Chapter V Summary and Prospects .....</b>	<b>64</b>
<b>5.1 Summary .....</b>	<b>64</b>
<b>5.2 Prospects .....</b>	<b>66</b>
<b>References .....</b>	<b>67</b>
<b>Acknowledgement.....</b>	<b>70</b>



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库