

生活垃圾衍生燃料催化气化制备合成气

周显超 张璐 吴畏*

(东北大学冶金学院, 沈阳 110819)

摘要 以生活垃圾衍生燃料 RDF (refuse derived fuel) 为原料, 在 750 °C 下进行了催化气化-改质实验, 研究了氧气供应量、Ni 基催化剂组分等操作要素对合成气生成特性的影响。结果表明: 氧气供应量 ER (equivalent ratio) 的增加可以提高碳素转化率和冷气体效率; 在 Ni 基催化剂中添加 Mg、Ce、K、Ca 和 Zn 等金属助剂可以有效改善改质催化性能, 促进焦油分解, 提高有效气体收率。在 750 °C 温度条件下, 控制供氧量 ER = 0.04 时, 通过催化气化-改质处理, 可以从 RDF 获得 H₂ 体积分数约 29.00% 的清洁合成气, 冷气体效率和碳素转化率分别为 44.41% 和 82.41%, 合成气收率可达 0.244 m³ · kg⁻¹ (RDF)。

关键词 生活垃圾衍生燃料; 催化气化-改质; 冷气体效率; 碳素转化率; 合成气

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)10-5914-05 DOI 10.12030/j.cjee.201603005

Synthesis gas generation from refuse derived fuel via catalytic gasification

ZHOU Xianchao ZHANG Lu WU Wei*

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract In this study, a series of catalytic gasification-reforming experiments were conducted at 750 °C using refuse-derived fuel (RDF) as a raw material, and the effects of the operating parameters, including the addition of oxygen ER (equivalent ratio) and Ni-based catalyst components, on the characteristics of synthesis gas generation were studied. The obtained results indicated that the increase of oxygen addition could improve the carbon conversion and cold gas efficiency. The addition of metal additives such as Mg, Ce, K, Ca, or Zn to the Ni-based catalyst was beneficial for improving the catalytic performance, promoted tar decomposition, and increased the synthesis gas yield. At 750 °C and upon addition of oxygen at ER = 0.04, clean synthesis gas containing about 29.00% of hydrogen could be generated from RDF via catalytic gasification reforming. The cold gas and carbon conversion efficiency were 44.41% and 82.41%, respectively, while the gas yield was 0.244 m³ · kg⁻¹ (RDF).

Key words refuse derived fuel; catalytic gasification-reforming; cold gas efficiency; carbon conversion efficiency; synthesis gas

随着我国城镇化和工业化进程的加快, 城市人口不断增加, 城市生活垃圾清运量也在逐年递增。近年来生活垃圾的年均清运量均在 1.57 亿 t 左右, 如何安全处置如此庞大的城镇生活垃圾, 以及如何提高资源化利用效率已成为我国城市建设工作中的一个普遍存在的难题^[1-2]。

目前, 各国广泛应用处理垃圾的技术主要有堆肥法、填埋法以及焚烧法等。其中, 利用焚烧发电技术处理垃圾时, 不但可以实现快速、安全的垃圾处

理, 同时, 还可以实现垃圾的资源化、减量化, 减少土地资源使用等优点, 因此备受发达国家推崇。然而, 由于垃圾在焚烧时会产生剧毒的二恶英、以及重金属及各类酸性气体等有害物质, 我国在推广垃圾焚烧技术时频频受阻^[3-6]。如何基于 3R (资源化、减量化、无害化) 原则, 寻找一个有效处理城市生活垃圾的方法是 我国急需解决的一个问题。

在 20 世纪 70 年代, 石油危机的出现, 使人们认识到化石能源的不可再生性, 为保证国家能源安全

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51478092)

收稿日期: 2016-03-01; 修订日期: 2016-04-05

作者简介: 周显超 (1990—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 固体废弃物处理及资源化利用。E-mail: 286318696@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: wuwei@smm.neu.edu.cn

和社会的可持续发展,各国纷纷投入大量资金研究新能源技术,垃圾的热解、气化技术应运而生^[7]。经过数十年的不断探索,人们科学地探究了生物质、塑料、污泥等废弃物热解气化特性,探讨了温度、气化剂种类、原料粒度大小、原料停留时间等操作要素对生产合成气的影响^[8-11]。随着 RDF 技术的日趋成熟,城市垃圾气化变为可能。近年来,通过 RDF 的催化气化制取富含氢气合成气,进而应用于燃料电池以及为 F-T(费托)合成的技术开发备受瞩目^[12]。

尽管研究表明高温气化条件下有利于获得富含氢气合成气,但由于该工艺过程往往缺乏热工合理性,难以实用,为此,人们把希望寄托于催化剂的应用,以期在相对较低的温度条件下获取富氢合成气,使系统热工平衡趋于合理。许多成功案例证明了这一点。其中,PRAPAN 等^[13]成功制备了 NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂,通过对聚乙烯废料进行催化气化有效提高了气体产量,并降低了焦油的含量。OLIVARES 等^[14]发现镍基催化剂对甲烷重整反应具有很高的活性,可以调整 H₂/CO 的比值。这些研究都证明了镍基催化剂可以适用于低温气化。但镍基催化剂存在易出现催化剂中毒、短时间内失效等问题。

本研究在总结前人研究的基础上,首先对 RDF 进行 TG-DSC 分析,在掌握 RDF 的热解特性及确定最佳热解温度基础上,调制 2 种复合型镍基改质催化剂以期提高催化剂活性延长其使用寿命,并以 ER 值为调整要素,开展了 RDF 催化气化-改质制合成气的实验研究。

1 材料与方法

1.1 实验原料

为保证研究所用原料成分均匀、易于气化处理特性,研究将城市生活垃圾预制成了衍生燃料 RDF,用于开展实验研究。预制 RDF 时,首先对生活垃圾进行了必要的分选,去除不可燃无机物质、金属后,经多级粉碎后,与适量 CaO 进行充分混合,并利用成型设备挤压成直径 8 mm,高 20 ~ 30 mm 的圆柱体。RDF 的主要成分如表 1 所示,工业分析及元素分析结果归纳于表 2 中。

表 1 RDF 中的主要成分

Table 1 Key components of RDF

厨余	木屑	废纸	塑料	橡胶	氧化钙
48.13	10.45	11.31	17.37	7.44	5.3

表 2 RDF 的特性分析

Table 2 Characteristics analyse of RDF

工业分析		元素分析	
项目	数值	项目	数值
水分/%	5.8	H/%	6.7
挥发分/(干基)	71.6	C/(干基)	49.4
固定碳/(干基)	13.8	O/(干基)	28.1
灰分/(干基)	13.7	N/(干基)	1.0
高位热值/(MJ·kg ⁻¹)	20.3	Cl/(MJ·kg ⁻¹)	0.7
低位热值/(MJ·kg ⁻¹)	16.9	S/(MJ·kg ⁻¹)	0.3

1.2 催化剂

催化剂具体成分如表 3 所示。

表 3 催化剂成分

Table 3 Catalyst components

催化剂	NiO	MgO	CeO	K ₂ O	CaO	ZnO
催化剂 A	14.62	0.00	13.81	0.26	0.27	0.00
催化剂 B	22.69	1.17	2.56	0.18	2.67	0.16

实验所用催化剂主要采用湿式浸渍法调制。其具体操作步骤如下:1)按配比称取硝酸镍,加入去离子水或乙醇配置成镍盐溶液;2)按催化剂的组分配比称取助剂盐类,主要的助剂盐类为硝酸钾、硝酸锌、硝酸铈等,加入上述的镍盐溶液中,并搅拌 1 h;3)称取计量载体直径为 2 mm 的 α -Al₂O₃,搅拌后静止放置 24 h;4)将所得到的固液混合物于 70 °C 蒸干,然后在 100 °C 下干燥 2 h;5)干燥后的固体在马弗炉里焙烧,焙烧温度为 750 °C,时间为 4 h。

1.3 实验装置及方法

实验所用的催化气化装置如图 1 所示。该装置包含 2 个反应器:第 1 个流动床为气化炉;第 2 个固定床为催化改质炉,热源分别由 2 个对立式管状电炉提供。所有连接管路均用温控带加热使其温度保持在 300 °C,防止焦油冷凝残留在设备中。

实验时,当反应器温度达到预定温度并保持 2 h 后,利用螺杆投料器将 RDF 原料由供料系统连续、稳定地投入到气化炉中,RDF 受热发生一系列的热解反应,所产生的粗合成气流经旋风除尘器,去除其中的残渣后,焦油和粗合成气流经催化改质炉,在催化剂的作用,焦油及大分子有机组分转化成小分子组分如 H₂、CO、CO₂、CH₄。改质后的合成气流经 4 个置于冷水浴中串联的洗气瓶去除其中残留的焦油组分后,采样分析。合成气 H₂、CO、CO₂、CH₄ 及

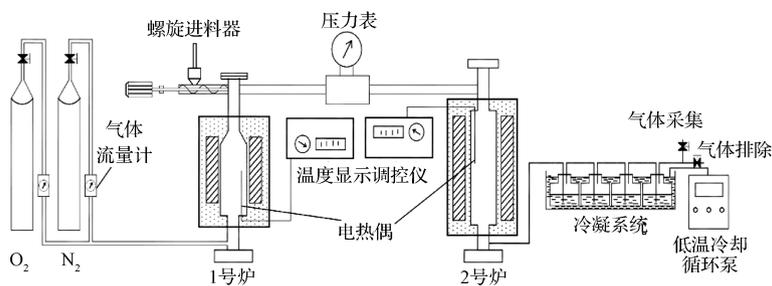


图 1 气化改质系统装置图

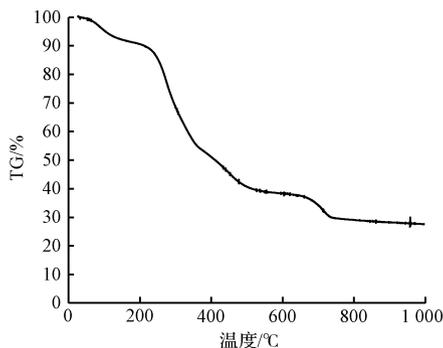
Fig. 1 Schematic of bench-scale gasification and reforming experimental system

$C_n H_m$ ($1 < n < 5$) 的组分由气相色谱进行分析 (Agilent, Micro-GC3000)。RDF 的热解特性用热分析-质谱联用仪 TG-DSC (德国 Netzsch STA449C) 进行分析。

2 结果与讨论

2.1 RDF 的热解特性分析

研究首先利用热分析-质谱联用仪对 RDF 进行分析,以求掌握 RDF 的最佳热解温度及特性。图 2 是在升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,纯氮气条件下 RDF 的 TG 曲线。其中, TG 曲线用来测试 RDF 质量随温度变化的趋势。如图 2 所示, RDF 受热分解时,主要有 3 个失重过程: 1) 在低于 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时,在此过程 RDF 的损失为 6.7%,主要考虑是 RDF 中水分及挥发分蒸发所致; 2) 在 $250\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,在此过程 RDF 的损失为 52.7%,主要是由于 RDF 中纤维素、半纤维素和木质素的热分解使其质量减少所致; 3) 在 $500\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$,在此过程 RDF 的损失为 11.1%,主要是因为 RDF 中塑料及橡胶的热解使其质量下降。当温度高于 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 之后,由于 RDF 中的可分解成分已经基本挥发殆尽,质量无明显变化。在整个热解

图 2 N_2 气氛下 RDF 的 TG 曲线Fig. 2 Thermo gravimetric (TG) curves of RDF under N_2 atmosphere

过程中 RDF 的损失为 70.5%。

鉴于上述分析结果,为了确保 RDF 完全气化,后期的实验中,气化温度选择在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.2 RDF 气化特性

在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,分别开展了 6 组 RDF 气化实验。对 RDF 进行催化气化,研究了氧气供应量的改变及催化剂的应用对合成气的影响。当没有催化剂在催化炉时,粗合成气将直接通过改质器。当有催化剂在催化炉时,粗合成气将发生合成气改质反应。合成气改质前后的组分如表 4 所示。

表 4 催化气化实验结果

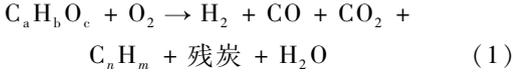
Table 4 Experimental results of gasification-catalytic reforming

实验条件	无催化剂		催化剂 A		催化剂 B	
	ER	ER	ER	ER	ER	ER
	0.04	0.02	0.04	0.02	0.04	0.02
温度/ $^\circ\text{C}$	750	750	750	750	750	750
$H_2/\%$	9.38	7.16	10.56	10.67	29.00	10.58
$CO/\%$	30.66	37.84	35.64	41.94	18.70	34.65
$CO_2/\%$	31.42	25.09	25.06	17.54	27.32	25.12
$CH_4/\%$	18.03	17.39	19.41	19.84	15.66	13.63
$C_n H_m/(1 < n < 5)$	10.51	12.51	9.33	10.02	9.32	16.02
低位热值/ $(\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3})$	22.43	24.67	22.63	24.28	22.59	27.02
气体产率/ $(\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1})$	0.197	0.182	0.209	0.198	0.244	0.238

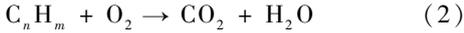
为了评估氧气供应量的变化对 RDF 催化气化的影响,实验选取 $ER = 0.04$ 和 0.02 条件下进行实验研究。当氧气供应量增多时,气体的收率也有小幅的上升,主要发生了(1)~(3)的反应,由于氧气的增加使炉内发生了残炭的燃烧反应,使一部分残炭转化为气态产物,同时,还有一部分氧气被残留的 RDF 消耗。从合成气组分上来看,氧气的添加使 CO_2 含量增加, CO 含量减少, $C_n H_m$ 含量也有所下降。

氧气量的增加将发生碳氢化合物的氧化反应及燃烧反应,使部分 C_nH_m 被氧化,同时,还会有部分 CO 转化为 CO_2 ,所以会使 CO_2 含量上升。故适量的氧气添加将有利于 C_nH_m 的分解,提高合成气的品质,其发生的燃烧反应还将为系统提供必要的能量。

完全和不完全燃烧反应:



碳氢化合物的氧化反应:



残炭的燃烧反应:



从气体产生量方面来看,催化剂 A 的应用以及催化剂 B 的应用都可以增加气体收率。使用催化剂 A,在 $750\text{ }^\circ\text{C}$, $ER = 0.04$ 时,气体收率为 $0.209\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。使用催化剂 B,在相同条件下,气体收率为 $0.244\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。使用催化剂 B 气体收率要比使用催化剂 A 时高 16.7%。从气体组成方面来看,催化剂的应用可以减少 CO_2 和 C_nH_m 的生成,从而提高合成气的品质。使用催化剂 A,在 $750\text{ }^\circ\text{C}$, $ER = 0.04$ 的条件下,氢气的浓度为 10.56%。使用催化剂 B, H_2 的浓度可达 29.00%,并且减少了 CO 的组分,有效提高了 H_2/CO 的比值。总体来看催化剂 B 的催化活性要优于催化剂 A。由于催化剂的应用可以促进气流中有机物的裂解,使大分子有机物转变成小分子的合成气,故使气体产率提高,同时催化剂的应用还可以降低焦油的浓度,在此前的研究中已做验证^[15]。

2.3 操作要素对催化气化效率的影响

气化过程中的碳来源于燃料中所含有的碳元素,生成物中的碳则包括燃气中的碳、焦油中的碳和残炭中的碳,对于气化工艺来说,希望尽可能多的碳元素转化到燃气(合成气及焦油)中,因此定义燃气中碳元素质量占燃料中碳元素的百分比为气化工艺碳素转换率 η_c ,其公式为:

$$\eta_c = \left(1 - \frac{C_c}{C_r}\right) \times 100\% \quad (4)$$

式中: C_c 为原料中的总碳量,kg; C_r 为残渣中的总碳量,kg。

碳素转换率是 RDF 气化技术追求的重要指标,可以衡量碳的转换效率。如表 3 所示,通过对比 $ER = 0.04$ 和 $ER = 0.02$ 的数据可以看出,在没有使用催化剂的时候,随氧气供应量的增加,碳素转换率增

大,在 $ER = 0.04$ 时,碳素转换率为 82.11%。在使用催化剂 A 和 B 时,同样是随着氧气供应量的增加,碳素转换率增大,在 $ER = 0.04$ 时,碳素转化率分别为 82.41% 和 81.98%,由于催化剂置于改质炉内,故其应用并不会改变碳素转换率。碳素转换率增大的主要原因是 RDF 原料被氧气氧化发生了完全燃烧及不完全燃烧反应见方程(1),使一部分碳进入到合成气及焦油中,还有部分残渣中的碳也被氧气氧化发生了残炭的燃烧反应见方程(3),从而使残渣中的碳进一步减少。故氧气可以降低残炭中的含碳量,使更多的碳转移到合成气及焦油中。氧气的添加可使碳素转换率提高,但碳素转换率并不代表气化效率,因为在燃气中还存在着不可燃的二氧化碳,它也计算在碳素转换率中。

冷气体效率是衡量 RDF 气化过程中能量利用合理性的重要指标。气化过程是指是燃料形态的转变过程,这一过程伴随着能量的转移,冷气体效率则反映了能量的转移程度,因此定义 RDF 气化系统输出能量(低位热值)与输入能量比值为冷气体效率 η_h ,其公式为:

$$\eta_h = \frac{V_G Q_{G,\text{net}} + M_L Q_L}{Q_{\text{ar}} + Q_M} \times 100\% \quad (5)$$

式中: V_G 为每千克燃料产生的干燃气量, $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$; $Q_{G,\text{net}}$ 为合成气的低位热值, $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$; M_L 为焦油产生量,kg; Q_L 为焦油的低位热值, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; Q_{ar} 为燃料带入能, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; Q_M 为气化剂带入能, $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

如表 5 所示,在 $ER = 0.04$ 时,催化剂的使用可以提高冷气体效率,使用催化剂 A 时,冷气体效率为 34.87%,在使用催化剂 B 时,冷气体效率可达 44.41%。在 $ER = 0.02$ 时,催化剂的使用也可以提高合成气的冷气体效率,使用催化剂 A 时,冷气体效率为 39.41%,在使用催化剂 B 时,冷气体效率可高达 42.31%。粗合成气经过催化剂使其中的碳氢化合物进一步裂解成小分子可燃气体,故在使用催化剂后,合成气的低位热值和收率均有所提高,从而冷气体效率变大。从数据来看,添加助剂 Mg 和 Zn 的催化剂 B 性能要优于 A,主要原因是 Mg 和 Zn 的应用可以增加催化剂降解焦油的能力,使焦油转化成可燃气体。通过对比 $ER = 0.04$ 和 $ER = 0.02$ 时的冷气体效率可知,同样使用催化剂 B,在 $ER = 0.04$ 时,冷气体效率最高。随着氧气供应量的提高,会发生(1)和(3)反应,增加合成气的收率以及焦油的产率,使输出的能量变大,故在一定范围内提

高氧气的供应量可以提高冷气体效率。

表5 在750 °C时氧气供应量对冷燃气效率及碳转换率的影响

Table 5 Effect of ER on cold gas efficiency and carbon conversion efficiency at 750 °C

实验条件	无催化剂		催化剂 A		催化剂 B	
	ER 0.04	ER 0.02	ER 0.04	ER 0.02	ER 0.04	ER 0.02
温度/°C	750	750	750	750	750	750
碳转化率/%	82.11	80.04	82.41	79.98	81.98	80.10
冷气体效率/%	30.35	25.78	34.87	39.41	44.41	42.31

3 结论

通过开展750 °C条件下RDF气化、催化气化-改质实验,并辅之以RDF在氮气氛围下的TG和DSC分析,系统分析了氧气供应量的改变及Ni基催化剂的应用对合成气的影响,尤其是氢气转化特性的影响,证明了所开发的Ni基催化剂对产氢的促进作用,同时,获得如下结论:

1) RDF的热解主要发生在250~750 °C之间,750 °C后为高温热解过程,期间大部分挥发分物质已经热解,残炭质量趋于稳定。

2) 氧气供应量的增加,可以提高碳素转换率及冷气体效率,同时还会使合成气中的CO₂含量上升,小分子C_nH_m(1 < n < 5)含量会下降。

3) 调配的2种以Mg、Ce、K、Ca和Zn为助剂的Ni基催化剂可以提高合成气中氢气的浓度、合成气收率、冷气体效率。通过催化剂的应用,合成气中氢气浓度最大可达29.00%,合成气收率达0.244 m³·kg⁻¹,冷气体效率为44.41%,碳素转换率达82.41%。Mg和Zn助剂成分的添加可有效提高催化剂性能。

参考文献

[1] 中华人民共和国统计局编,中国统计年鉴.北京:中国统计出版社,2015

[2] 王文安,杨平,林桂英.城市固体废弃物处理现状与发展策略.河北建筑工程学院学报,2004,22(4):83-87
WANG Wenan, YANG Ping, LIN Guiying. Current situation and development strategy of municipal solid waste treatment. Journal of Hebei engineering, 2004, 22(4): 83-87 (in Chinese)

[3] MCKAY Gordon. Dioxin characterization, formation and minimization during municipals solid waste (MSW) incin-

eration: review. Chemical Engineering Journal, 2002, 86: 343-368

[4] JOSEPH R., VISALLI J. A comparison of dioxin, furan and combustion gas data from test programs at three MSW incinerators. JAPCA, 1987, 37(12): 1451-1463

[5] 王德宝,胡莹.我国生活垃圾组成成分及处理方法分析.环境卫生工程,2010,18(1):40-41
WANG Debao, HU Ying. Analysis of components and treatment methods of domestic waste in China. Environmental Sanitation Engineering, 2010, 18(1): 40-41 (in Chinese)

[6] 聂永丰.我国生活垃圾处理技术现状及发展方向探讨.环境经济杂志,2005(10):30-35
NIE Yongfeng. Present situation of our country's domestic waste treatment technology and discussion on the development direction. Environmental Economy, 2005(10): 30-35 (in Chinese)

[7] 孙立,张晓东.生物质热解气化原理与技术.北京:化学工业出版社,2013

[8] GONG Xin, LU Wenxue, GUO Xiaolei, et al. Pilot-scale comparison investigation of different entrained-flow gasification technologies and prediction on industrial-scale gasification performance. Fuel, 2014, 129(1): 37-44

[9] LISBETH A., SILVA E., ANDRADE R. V., et al. Biomass gasification in a downdraft gasifier with a two-stage air supply: Effect of operating conditions on gas quality. Biomass and Bioenergy, 2014, 61: 236-244

[10] XIONG Sijiang, ZHUO Jiankun, ZHANG Beiping, et al. Effect of moisture content on the characterization of products from the pyrolysis of sewage sludge. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 104: 632-639

[11] WU Chunfei, WILLIAMS P. T. Pyrolysis-gasification of plastics, mixed plastics and real-world plastic waste with and without Ni-Mg-Al catalyst. Fuel, 2010, 89(10): 3022-3032

[12] LARSON E. D., WORRELL E., CHEN J. S. Clean fuels from municipal solid waste for fuel cell buses in metropolitan areas. Resources, Conservation and Recycling, 1996, 17: 273-298

[13] KUCHONTHARA P., PUTTASAWAT B., PIUMSOMBOON P., et al. Catalytic steam reforming of biomass-derived tar for hydrogen production with K₂CO₃/NiO/γ-Al₂O₃ catalyst. Korean Journal of Chemical Engineering, 2012, 29(11): 1525-1530

[14] OLIVARES A., AZNAR M. P., CABALLERO M. A., et al. Biomass gasification: Produced gas upgrading by in-bed use of dolomite. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1997, 36: 5220-5226

[15] WU Wei, KAWAMOTO K., KURAMOCHI. Hydrogen-rich synthesis gas production from waste wood via gasification and reforming technology for fuel cell application. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2006, 8(1): 70-77