

餐厨垃圾中典型组分的裂解液化特征研究

洪楠 于宏兵* 薛旭方 王攀 展思辉

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要 利用实验室规模的实验装置管式加热炉进行餐厨垃圾热解实验, 实验分析了反应温度对餐厨垃圾热解产物分布的影响, 米饭、白菜、猪肉、塑料和纸5种原料在最佳温度下可实现热解油质量产率的最大化, 分别为45.02%、24.55%、61.19%、73.77%和24.86%。其中, 米饭和白菜热解油含水率较高, 可达到30%~40%, 将含水率降到15%后, 测定热值分别为25.51 MJ/kg和17.75 MJ/kg。塑料和纸混合热解时, 塑料热解过程的放热效应可缩小纸的热解温度区间, 增加热解油产量。红外光谱分析厨余热解油包含多种含氧有机物。通过气质联用仪(GC-MS)分析塑料热解油和塑料与纸混合热解油在180℃以下蒸馏出的液相产物, 主要组分为烷烃和烯烃, 从成分和热值分析, 与汽油、柴油相近。

关键词 餐厨垃圾 热解液化 温度 热解油

中图分类号 TK6 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2010)05-1161-06

Study on pyrolysis liquefaction characteristics of typical components of kitchen trash

Hong Nan Yu Hongbing Xue Xufang Wang Pan Zhan Sihui

(College of Environmental Science & Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract An experiment was carried out to dispose kitchen trash by thermal decomposition, using the tube furnace. The effect of temperature on the distribution of pyrolysis products was studied. It shows that the maximum pyrolysis oil yields of rice, cabbage, pork, plastic and paper could be 45.02%, 24.55%, 61.19%, 73.77% and 24.86% respectively at optimal temperatures. The moisture contents of rice and cabbage pyrolysis oil were 30%~40%, and the calorific values were 25.51 MJ/kg and 17.75 MJ/kg as the moisture contents decreased to 15%. When the mixture of plastic and paper was pyrolyzed, the exothermic effect from plastic pyrolysis process could reduce pyrolysis temperature range of paper, increasing the pyrolysis oil production. FTIR analysis indicated that the food waste pyrolysis oil includes a variety of oxy-organics. By means of GC-MS, pyrolysis oil from plastic and mixture of plastic and paper is mainly composed of alkanes and alkenes. The oil is similar to gasoline and diesel by analyzing its composition and calorific value.

Key words kitchen trash; pyrolysis liquefaction; temperature; pyrolysis oil

随着城市化进程的加快,餐厨垃圾的产生量逐年增加,然而国内外对餐厨垃圾的管理和治理尚没有行之有效的办法和较为系统的文献报道,日益增长的餐厨垃圾已经成为困扰我国各大中城市的普遍问题。传统的餐厨垃圾处理技术主要包括:作为饲料原料、焚烧、填埋及堆肥等,但是这些方法很难适应环境保护和能量利用的严格要求^[1],所以,餐厨垃圾热裂解油化技术成为一个新的研究方向,所制燃油对于缓解能源危机具有重要意义。目前,国内外学者在研究餐厨垃圾时,偏重于热裂解失重规律和高温热解产气两方面^[2,3],对热解液化的研究不多,针对餐厨垃圾里厨余组分热解特性的研究更少,一般都是在研究生活垃圾热解时,将其作为一个

整体组分进行分析,没有选取其中的典型组分分别进行实验。所以,有必要对餐厨垃圾典型组分及混合组分的热解液化特性进行研究,对热解产物进一步表征,找出热解液相产物可能的利用途径。餐厨垃圾热裂解是指在无氧或缺氧的条件下将餐厨垃圾加热,使有机物化合键断裂,产生小分子物质(气态

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2007BAC16B07和2008BAC43B00)

收稿日期:2009-05-25; **修订日期:**2009-06-21

作者简介:洪楠(1985~),女,硕士研究生,主要从事生物质资源化研究工作。E-mail: hongnan-111@163.com

* 通讯联系人, E-mail: hongbingyu1130@sina.com

和液态)及固态残渣的过程^[4]。热裂解可以把垃圾中的有机物转化成热解油、燃气等可利用的能量形式。热裂解可以简化污染控制,垃圾在无氧或低氧条件下热解时,NO_x、SO_x和HCl等污染物排放少,而且热解烟气中灰量小。

1 热解实验

1.1 实验原料

餐厨垃圾成分比较复杂,主要包括油、水、混合蔬菜、果皮、果核、米面、鱼、肉、骨和一些塑料制品、

一次性餐具(纸杯、餐巾纸)等。从化学组成上,主要含淀粉类、植物纤维素类、蛋白质类和脂肪类等有机物质和少量无机盐。实验用原料源于某海上工作平台餐厨垃圾的3类主要物质:厨余、塑料和纸。其中厨余含水量大,易腐败变质^[5],单独归为一类,纸和塑料均为有机物,但成分差异很大,所以分开进行实验。厨余里选取米饭、白菜和猪肉3种代表性物质进行研究;塑料以食品包装材料(主要成分为PE和PP)为实验对象。表1所列为此些物料的工业分析和元素分析结果。

表 1 实验原料的工业分析和元素分析
Table 1 Proximate and ultimate analysis of feedstock

原 料	工业分析(质量分数)				元素分析(质量分数)					热值 (MJ/kg)
	M	A	V	FC	C	H	O	N	S	
厨 余	4.05	16.72	65.20	14.03	39.43	4.25	29.04	5.30	0.73	15.614
塑 料	0.37	0.26	99.07	0.30	84.65	15.18	—	0.16	0.01	44.012
纸	6.05	9.03	72.84	12.08	40.12	5.46	38.91	0.10	0.06	14.279

注:厨余是先经过 100℃ 恒温烘干后的分析结果

1.2 预处理

预处理包括干燥和粉碎。一般情况下,新鲜厨余中含水率较高,大约在 70%~80%,水分的存在会一定程度影响热解过程,因而实验前将厨余物料在烘箱中干燥,控制含水量在 10% 以下。干燥物料能有效降低热解油中水分含量,从而改善热解油的粘度、pH 值、稳定性和存储期。粉碎到合适的粒度有利于热质传递和热解产物的形成^[6]。

1.3 实验装置与方法

热解实验装置如图 1 所示。热解实验在管式炉固定床上进行,反应器内的温度通过温控仪由热电偶进行监控。

通过温控仪设定反应器的温度,称取一定量预处理后的物料(每次大约 3~6 g)放在石英舟内,接通惰性气体(N₂),待温度恒定后,将石英舟推入石英管,开始裂解。保持反应器温度和 N₂ 通入 15 min 后,收集冷凝管冷凝下来的液体。全部实验结束后切断加热电源,过一段时间停止通入 N₂。称量并记录收集的热解油和焦炭产物,然后通过差减法计算热解产生气体的量。液体产物大部分集中在热解油收集器中,在石英反应器管口和冷凝管中会有少量残留。为保证产油率的计算准确,称量实验前后石英反应器和热解油收集器的质量,计算差值,粘附在冷凝管上的微量液体忽略不计。

2 实验结果分析与讨论

2.1 温度对餐厨垃圾热解规律的影响

温度对餐厨垃圾热解起决定性的作用,它直接影响热解的发展趋势,因此分析温度对热解产物的影响规律有着非常重要的意义。

餐厨垃圾的热解可分为 3 个阶段:第一阶段称之为预热解阶段,物料外观形态变化不明显,质量损失小,但是内部结构发生脱水、断键等变化,高分子链断裂、聚合度下降,同时伴有少量水分、CO₂ 的释放。第二阶段为热解的主要阶段,聚合物大分子进一步解聚形成单体或单体衍生物,然后通过各种自

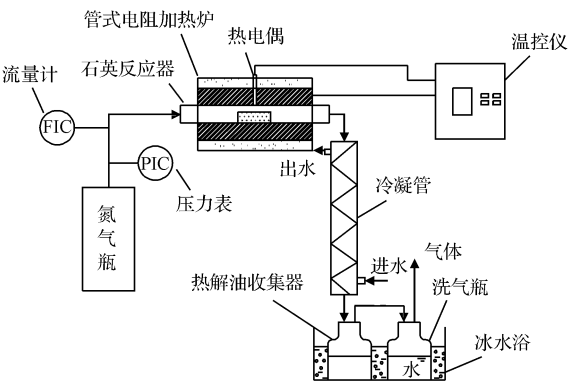


图 1 热解实验装置示意图

Fig. 1 Facilities for thermal decomposition tests

由基反应和重排反应形成热解产物,这一过程需吸收大量的热量。第三阶段为焦炭降解阶段,这一阶段焦炭进一步降解,C—H 和 C—O 键断裂,形成固体残渣^[7,8]。

物料在热解反应器中热解形成固相和气相 2 种产物,其中气相产物分为可冷凝气体和不可冷凝气体,可冷凝气体经冷却后形成液体油;而固相产物则是焦炭。在单物料热解基础上,根据海上工作平台的餐厨垃圾实际情况调查,再把厨余——猪肉:米饭:白菜=2:2:1 的比例混合(质量比),塑料:纸=2:1 的比例混合(质量比),进行实验分析。图 2 所示在 0.01 m³/h N₂ 流量下,热解产物随温度的变化趋势。焦炭产率随温度升高逐渐减小,最后趋近一个稳定值;不可冷凝气体产率随温度升高逐渐增加;而任何一种物料都有一个能得到最大液体质量产率的最佳温度,之后随着温度的升高热解油产量降低,这主要是因为此时生成油的活化能低于生成气体的活化能^[9]。所以,为了最大程度获取热解油,应选取合适的中温。温度过低,原料的大分子不能充分断裂,只是在键能比较小的部位断裂,原料中挥发分析出不完全而造成热解油产量减少;温度过高,物料一次热解产生的长链液相分子将二次裂解为小分子气体产物,进而降低热解油的产量。

由图 2(a)、(b)和(c)可以看出,厨余物料产油率:猪肉>米饭>白菜。米饭和白菜热解的变化趋势较平缓,所制热解油为黄褐色,含水率较大,可达 30%~40%,不能立即在氧弹热量计中点燃测定其热值。油品中的水分主要来源于物料所携带的表面水和热裂解过程中的脱水反应,15% 含水率的米饭和白菜热解油热值分别为 25.51 MJ/kg 和

17.75 MJ/kg。猪肉热解油为黑褐色,相对粘稠,由于猪肉本身含有脂肪、蛋白质等多种有机成分,所以产油量较高。将猪肉、白菜和米饭混合后进行热解,可在 440℃ 实现热解油最大质量产率 48.54%,此时油的热值为 28.71 MJ/kg。

在塑料热解过程中发现:当温度低于 410℃ 时,热解不完全,热解反应器中会残留类似于重油的粘稠油,冷凝收集所得的液相产物较少,延长反应时间可以使热解完全,但是相应的能耗也增加。当热解温度高于 460℃ 时,在冷凝管中出现蜡状固体,造成塑料残余相在降低之后又增加,液相产物减少,如图 2(d)所示。这是因为热解温度过高,塑料迅速无规则热解为长链烯烃类油蒸气,直接进入冷凝管,从而产生蜡状固体,这是热解不充分的体现^[10]。由此可见,温度过高或者过低都不利于塑料的热解液化,通过实验,最后确定塑料的最佳反应温度为 440℃。

纸在不同热解温度下,收集到的热解油差异不大,都为粘稠状黑色液体,亲水性强,但热稳定性差,在 300℃ 时就会受热裂解^[11]。纸的热解温度区间较大,由图 2(e)可知,在 250~400℃ 热解速率很快,焦炭量大幅度减少,热解油和气体的质量产率明显增加;400℃ 以后热解速率变慢,直到 800℃ 才能基本热解完全。塑料的成分较单一,热解可以在很窄的温度区间内完成。当纸和塑料混合热解时,由于塑料热解过程的放热效应非常强,使得纸的后一段低速率反应与塑料热解同时完成^[12],这样会相应缩短纸的热解温度区间,提高产油量。而且,两者混合后,热解温度高于 460℃ 时,不会产生蜡状固体。表 2 所列为不同种原料在最佳反应温度下热解液化的实验结果。

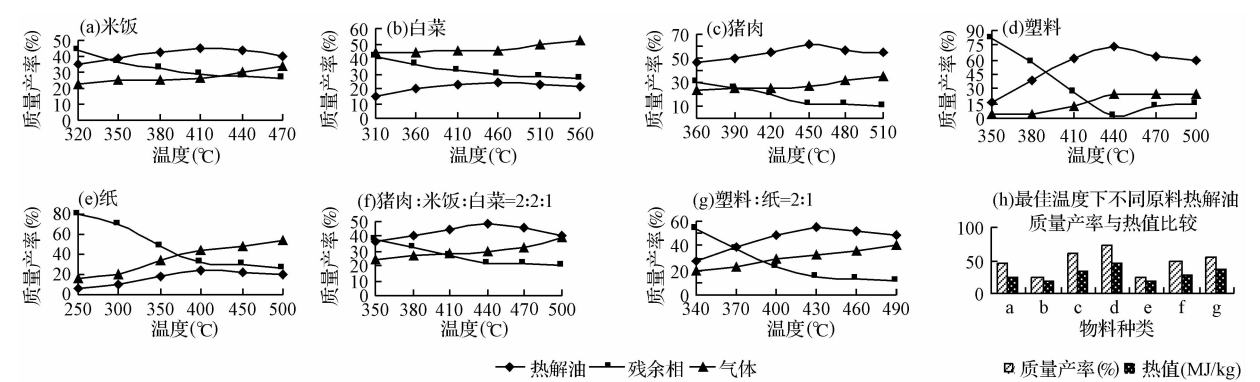


图 2 不同物料热解产物与反应温度之间的关系

Fig. 2 Pyrolysis products vs temperature for different feedstock

2.2 热解油的组成和主要特性

对厨余(猪肉:米饭:白菜=2:2:1)热解油采用傅立叶变换红外光谱(FTIR)进行分析,结果如图3所示,分析结果列于表3。

表 2 最佳温度下不同原料热解液化的实验结果

Table 2 Pyrolysis results for different feedstock at optimal temperatures					
原 料	原料粒径 (mm)	氮气 流量 (m ³ /h)	反应 温度 (℃)	热解油质 量产率 (%)	热解油热值 (MJ/kg)
米饭	0.15~0.18	0.01	410	45.02	25.51
白菜	0.15~0.18	0.01	460	24.55	17.75
猪肉	1~2	0.01	450	61.19	33.81
塑料	2~3	0.01	440	73.77	46.13
纸	2~3	0.01	400	24.86	17.25
厨余(猪肉: 米饭:白菜 =2:2:1)	0.15~2	0.01	440	48.54	28.71
塑料:纸 =2:1	2~3	0.01	430	54.45	37.12

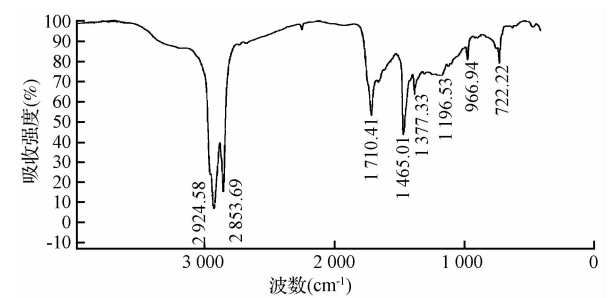


图 3 厨余热解油的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of food waste pyrolysis oil

表 3 热解油红外光谱图分析的官能团组成

Table 3 FTIR functional group compositions of pyrolysis oil		
官能团	吸收峰波数 (cm ⁻¹)	化合物种类
CH ₂	2 924.58, 2 853.69, 1 465.01, 722.22	烷烃类
C=O	1 710.41	酮、酯、醛类
C=C	1 700~1 600, 966.94	烯烃类
CH ₃	1 377.33	烷烃类
O—H	1 050~1 300	酚、醇、醚类

厨余热解油是高含氧量碳氢化合物,几乎包括所有种类的含氧有机物,如:醚、酯、醛、酮等,这可能是由于低温时,厨余中的含氧化学键没有被破坏所致。热解油在物理、化学性质上存在不稳定因素,长

时间贮存会发生相分离、沉淀等现象,并具有腐蚀性。

以不同餐厨垃圾原料热解所得到的热解油品质差别很大,由于物理、化学性质的不稳定,热解油不能直接用于现有的动力设备,使用时需要对其进行进一步精制与优化处理^[13]。将塑料热解油以及塑料与纸混合热解油在 180℃ 以下进行蒸馏,蒸馏出的轻质组分使用气质联用仪(GC-MS)进行分析,图4和图5所示为2种热解油的GC-MS分析结果,相应的组分列于表4。

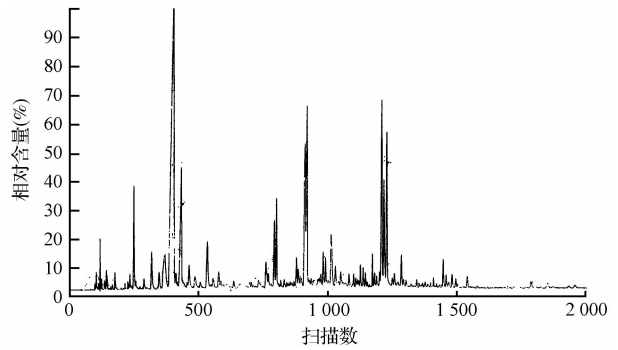


图 4 蒸馏后的塑料热解油离子总图

Fig. 4 Total ion chromatogram of reduced plastic pyrolysis oil

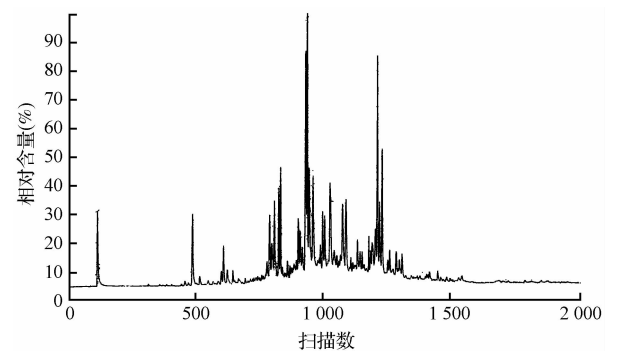


图 5 蒸馏后的塑料与纸混合热解油离子总图

Fig. 5 Total ion chromatogram of reduced pyrolysis oil of mixture of plastic and paper

塑料热解油的热值为 46.13 MJ/kg,比汽油的热值 44 MJ/kg 略高。经过蒸馏后,轻质组分以烷烃和烯烃为主,并且 C 原子数基本都在 12 个以下,含氧化合物含量很少,与汽油(C₄~C₁₂的混合烃类)成分相近。

塑料与纸混合(2:1)热解油的热值为 37.12 MJ/kg,比 0# 柴油的热值 40 MJ/kg 略低。经过蒸馏后,轻质组分中也是以烷烃和烯烃为主,

表 4 蒸馏后的热解油主要成分

Table 4 Chemical compositions of reduced pyrolysis oil

扫描数	塑料热解油		相对含量 (%)	扫描数	塑料与纸混合热解油		相对含量 (%)
	主要化合物名称	分子式			主要化合物名称	分子式	
100	戊烷	C ₅ H ₁₂	5	488	2,4-二甲基-1-庚烯	C ₉ H ₁₈	30
120	2-甲基-戊烯	C ₆ H ₁₂	26	518	1,2,4-三甲基-环己烷	C ₉ H ₁₈	20
126	反-4-甲基-2-戊烯	C ₆ H ₁₂	7	602	1-壬烯	C ₉ H ₁₈	10
137	1,3-己二烯	C ₆ H ₁₀	6	793	1-癸烯	C ₁₀ H ₂₀	29
143	2,4-二甲基-1-戊烯	C ₇ H ₁₄	9	802	1,1-二甲基-2-丙基-环己烷	C ₁₁ H ₂₂	20
147	2,4-二甲基-1,4-戊二烯	C ₇ H ₁₂	7	812	癸烷	C ₁₀ H ₂₂	34
168	2-甲基-1-己烯	C ₇ H ₁₄	4	836	2,6-二甲基壬烷	C ₁₁ H ₂₄	39
178	2,3-二甲基-1,3-戊二烯	C ₇ H ₁₂	9	906	反-2,2-二甲基-3-癸烯	C ₁₂ H ₂₄	28
217	1,2,4-三甲基-环戊烷	C ₈ H ₁₆	8	941	2,4-二甲基-1-癸烯	C ₁₂ H ₂₄	100
236	2-丙基-1-戊烯	C ₈ H ₁₆	8	948	1-十一碳烯	C ₁₁ H ₂₂	43
251	4-甲基-正庚烷	C ₈ H ₁₈	39	1 032	2,4,6-三甲基环己基甲醇	C ₁₀ H ₂₀ O	41
292	1,2,3-三甲基-环戊烷	C ₈ H ₁₄	6	1 079	1-十二碳烯	C ₁₂ H ₂₄	33
320	反-2,2-二甲基-3-庚烯	C ₉ H ₁₈	16	1 093	十二烷	C ₁₂ H ₂₆	35
396	2,4-二甲基-1-庚烯	C ₉ H ₁₈	100	1 157	4,6-二甲基-1-十二烷	C ₁₄ H ₃₀	21
433	1,3,5-三甲基-环己烷	C ₉ H ₁₈	45	1 198	1-十五烯	C ₁₅ H ₃₀	18
487	3,3,5-三甲基-环己烯	C ₉ H ₁₆	7	1 209	十三烷	C ₁₃ H ₂₈	25
803	2,6-二甲基-壬烷	C ₁₁ H ₂₄	36	1 235	4,6,8-三甲基-1-壬烯	C ₁₂ H ₂₄	54
921	4,6,8-三甲基-1-壬烯	C ₁₂ H ₂₄	67	1 265	2-丁基-1-辛醇	C ₁₂ H ₂₆ O	18
1 016	2,4,6-三甲基-环己烷-甲醇	C ₁₀ H ₂₀ O	22	1 315	正十四碳烷	C ₁₄ H ₃₀	16
1 138	4,6-二甲基-十二烷	C ₁₄ H ₃₀	10	1 412	十五烷	C ₁₅ H ₃₂	9

但是 C 的原子数相对较高,为 C₉ ~ C₁₅的混合烃,接近柴油(C₁₀ ~ C₂₂的混合烃类)的组分。

在热解油质量产率最佳温度下,收集厨余、塑料与纸混合物 2 种原料热解生成的气体,利用 GC-9A 型气相色谱对气体中的 H₂、CO、CO₂ 和 CH₄ 含量进行离线分析,所得结果列于表 5。

表 5 制热解油最佳温度下的热解气成分及含量分析

Table 5 Analysis of pyrolysis gas on composition and content at optimal temperatures of pyrolysis oil

气体的成分	体积百分比(%)	
	厨余产气	塑料与纸混合产气
H ₂	0.0400	0.0169
CO	0.9780	0.3257
CO ₂	2.8368	1.3120
CH ₄	0.0205	0.0081

由表 5 可知,2 种原料所产气体中 CO₂ 含量都

很高,这主要是制热解油所要求温度较低、气体停留时间较短造成的。如果不考虑热解油产率,升高温度、延长反应停留时间,会使 CO₂ 和半焦进行反应生成 CO,导致 CO₂ 含量降低^[14]。

3 结 论

(1)反应温度是餐厨垃圾热解液化最为重要的影响因素,实验所用 5 种原料都存在一个最佳反应温度,在这个温度下进行热解,热解油的产率将会达到最大,而焦炭和气体的产率随温度的上升而单调降低和增加。

(2)热解油中的水分来源于原料携带的外在水和热解过程中化合产生的水。对于外在含水率 <10% 的米饭和白菜物料,热解后所制的油含水率仍然可达到 30% ~ 40%,15% 含水率的米饭和白菜热解油热值分别为 25.51 MJ/kg 和 17.75 MJ/kg。

(3)纸的热解温度区间较大,塑料在 460℃ 以上

温度热解会产生蜡状固体,两者以 1:2 的质量比例混合热解时,塑料热解过程的放热效应可缩小纸的热解区间,而且不产生蜡状固体。

(4)采用红外光谱分析厨余热解油,发现其包含多种含氧有机物,物理、化学性质不稳定。通过 GC-MS 分析热解油在 180 ℃ 以下蒸馏出的轻质组分:塑料热解油的轻质组分以 $C_5 \sim C_{12}$ 的烯烃和烷烃为主;塑料与纸混合热解油的轻质组分以 $C_9 \sim C_{15}$ 的烯烃和烷烃为主。根据组分和热值推断,与汽油、柴油相近,可以考虑作为动力燃料使用。

(5)餐厨垃圾制热解油所要求的温度较低,气体停留时间较短,这直接导致热解生成的气体中 CO_2 含量较高。

参考文献

- [1] 江建方,肖波,杨家宽,等. 城市生活垃圾热解产气特性的试验研究. 环境科学与技术, **2006**, 29(7):79~81
- [2] Li A. M., Li X. D., Li S. Q. Experimental studies on municipal solid waste in a laboratory scale rotary kiln. *Energy*, **1999**, 24(3):209~218
- [3] Sorum L., Gronli M. G., Hustad J. E., *et al.* Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes. *Fuel*, **2001**, 80(9):1217~1227
- [4] 李权柄,汪华林,张振华,等. 两段式热解厨余垃圾实验研究. 环境工程学报, **2009**, 3(1):175~178
- [5] 王栋,吴学深,沈亮. 城市餐饮垃圾循环利用新工艺. 中国科技论坛, **2007**, (7):25~26
- [6] Bridgwater A. V., Peacocke G. V. C. Fast pyrolysis processing for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2000**, 4(1):1~73
- [7] 张洪勋,李林. 纤维素类生物质热解技术研究进展. 北京联合大学学报(自然科学版), **2004**, 18(1):16~19
- [8] Maschio G., Koufopoulos C., Lucchesi A. Pyrolysis, a promising route for biomass utilization. *Bioresource Technology*, **1992**, 42(3):219~231
- [9] 傅旭峰,仲兆平. 生物质热解液化工艺及其影响因素. 能源研究与利用, **2008**, (3):16~19
- [10] 张建平,张敏卿,何春红. 熔盐法热解液化聚丙烯的研究. 化学工程, **2007**, 35(3):55~58
- [11] 肖刚,池涌,倪明江,等. 纸类废弃物流化床热解气化研究. 工程热物理学报, **2007**, 28(1):163~164
- [12] 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. 燃料化学学报, **2004**, 32(5):563~568
- [13] Bridgwater A. V. Towards the bio-refinery-fast pyrolysis of biomass. *Renewable Energy World*, **2001**, 4(1):66~83
- [14] 张巍巍,陈雪莉,于遵宏. 生物质慢速热解工艺的新探讨. 环境科学与技术, **2007**, 31(2):38~42