

垃圾衍生燃料快速气化特性研究

王福栋¹, 全 翠², 杨天华¹, 李润东¹, 高宁博^{1,2}

(1. 沈阳航空航天大学能源与环境学院, 110136, 沈阳; 2. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 针对目前 RDF (Refuse-Derived Fuel) 气化实验都是缓慢升温的问题, 研究了 RDF 在氧气、氮气与水蒸气三种气氛条件下, 500~900 °C 五个温度点的快速气化特性。研究表明, O₂ 具有强氧化性, 在此气氛下气化产气会生成大量 CO₂, 产气潜力最低。CO₂ 气化氛围下则由 Boudouard 反应主导, 合成气产量可观, 但其单一的反应路径具有局限性。水蒸气气氛下可通过多重协同机制实现高产气率, 产气效果最佳, 总产气率为 16.7 mmol g⁻¹, 远超 O₂ 和 CO₂, 展现出水蒸气气氛在 RDF 快速气化实验下的优越性。温度越高, 气化焦油呈现出组分前移的特征, O₂ 气氛下固体残留物富集含氧官能团, CO₂ 气氛下会促进芳构化, 减少焦炭缩聚, 水蒸气气氛下固体残留物含杂环结构, 高温会抑制重组, 导致轻质烃占比提升。

关键词: 垃圾衍生燃料; 气化技术; 影响因素; 合成气

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: xxxx-xxxx(XXXX)XX - 0001 - 13

Fast Gasification Characteristics of Refuse-Derived Fuels

WANG Fudong¹, QUAN Cui², YANG Tianhua¹, LI Rundong¹, GAO Ningbo^{1,2}

(1. School of Energy and Environment, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China; 2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In view of the fact that the current RDF (refuse-derived fuel) gasification experiments are characterised by a slow temperature rise, the rapid gasification characteristics of RDF under three atmospheres of oxygen, nitrogen and water vapour at five temperature points from 500-900 °C were investigated. The findings indicate that O₂ is undergoing significant oxidation, and the gas production by gasification in this atmosphere leads to substantial CO₂ emissions and exhibits the least potential for gas production. The CO₂ gasification atmosphere is then dominated by the Boudouard reaction, which has a significant syngas yield, but its single reaction path has limitations. The gas production rate in a water vapour atmosphere can be enhanced through a variety of synergistic mechanisms, with the optimal gas production outcome, achieving a total gas production rate of 16.7 mmol g⁻¹, significantly surpassing that of O₂ and CO₂, underscoring the efficacy of the water vapour atmosphere in the context of rapid gasification experiments involving RDF. It has been demonstrated that an increase in temperature results in the gasification tar displaying characteristics of forward components. Furthermore, solid residue in an O₂ atmosphere has been found to be enriched with oxygen-containing functional groups. The presence of CO₂ has been shown to promote aromatisation and reduce coke condensation. In addition, the solid residue in a water vapour atmosphere has been found to contain a heterocyclic structure. Finally, it has been demonstrated that high temperature inhibits recombination, thereby enhancing the percentage of light hydrocarbons.

Key words: refuse-derived fuel; gasification technology; influencing factors; syngas

工业化和城市化伴随着人口增长带来了污染和能源危机两大挑战^[1]。现今, 更高的生活水平和精致的生活方式对消费模式和废物的产生起到了重要作用, 废物产量与种类愈加膨胀。废物可以是固体或液体, 包括城市固体废物、工业废物、农业废物、放射性废物、医疗废物和化学废物等各种类别。其中, 城市固体废物 (MSW) 是人类生活丢弃的固体废物, 对环境的可持续发展造成负面影响。目前, 废物资源化利用是可以同时解决污染和能源危机的有效途径, 正逐渐成为主流研究方向之一。

城市固体废物具有多种处理方法, 例如填埋法、堆肥法、热处理法、资源回收与再利用、生物处理法等, 现行主要处理方法是填埋法、堆肥法和热处理法, 热处理法中又以焚烧居多, 而填埋和焚烧在实际应用中存在资源浪费、占用土地以及污染环境等一种或多种问题^[2], 尤其是填埋场产生的甲烷气体和渗滤液处理不当会对大气和水体造成严重影响^[3-4], 而焚烧过程则伴随有害气体 (如二噁英和氮氧化物) 的排放, 对空气质量和公众健康构成潜在威胁^[5-6]。随着技术不断发展, 研究者们发现可通过对城市固体废物进行分类、干燥和粉碎等处理后制成的可燃性燃料, 即垃圾衍生燃料 (RDF), 用于替代传统化石燃料进行能源回收, 既可以在某些场景充当燃料使用, 也可以价值化利用, 成为解决环境矛盾的途径之一。

当前研究表明, 气化在 RDF 处理方向的优势不断提高, 气化是在高温 (500~1000 °C) 和部分氧气环境下, 将城市固体废物 (MSW)^[7]、RDF^[8]、废渣^[9]、煤炭^[10]、高分子材料^[11] 和农业废弃物^[12] 等转化为各种气体成分, 如 H₂、CO、CO₂、CH₄ 和 C₂H₆^[13-14]。气化过程中生成的合成气具有高热值, 可用于发电和制氢, 可用于制造化学中间体^[15-16], 也可对合成气进行费托合成等加工, 获得生物燃料和生物化学品等各种高附加值产品。气

化过程的副产品是富含碳的生物炭和富含有机成分的焦油。这种生物炭可用于土壤改良、化妆品生产、废水处理等,而焦油则可再加工生产生物油^[17]。与传统直燃技术相比,气化技术不仅可以实现 RDF 的无害化,还可以通过合成气的转化利用实现能源回收和资源化利用,从而提升了 RDF 的附加值,推动了循环经济的发展。

RDF 通常用作水泥行业中的煤炭替代品,以减少 40% 的 CO₂ 排放量^[18]。对 RDF 进行气化生产合成气时使用蒸汽作为气化剂,发现合成气的选择性和能值受蒸汽与 RDF 的比例和温度的影响很大^[19]。将 RDF 在以空气为气化剂的小型下气流气化中,除研究工艺参数的影响外,RDF 气化生产能源的成本估计为 0.05 美元/(kW·h)^[20]。采用实验室规模的固定床反应器在 600~900 °C 的温度范围内对 RDF 和秸秆混合物进行联合气化,与单一原料气化相比,联合气化过程的协同效应提高了气态产品的产量、效率和碳转化率^[21]。在 RDF 和木质颗粒的联合气化中也报告了类似的发现^[22]。实验室条件下使用自制气化装置进行 RDF 气化实验,瞬时产气量先升后降再升再降的趋势,在 500 °C 与 800 °C 时出现两个产气高峰,800 °C 时最高瞬时产气量为 0.15 L/(kg s⁻¹)^[23]。

目前研究者主要研究集中在 RDF 缓慢升温(5-30 °C/min)的气化特性,不符合 RDF 热处理厂工业运行时 RDF 倾倒入气化炉后快速升温的实际变化和运行情况,本研究将目光聚集在快速气化领域,即物料直接置入高温条件下于较短时间内(约 10-120 s)反应完全,其气化机理和结果与缓慢气化存在差异,也较符合工业实际运行状态。本文以 RDF 为原料,研究其在 15%O₂、15%CO₂(其余为 N₂)和水蒸气条件下快速气化,气化气与气化焦油的特性分布,探究利用 RDF 快速气化的可行性。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料为上海某城区的生活垃圾所制 RDF,是一种表层可见黄褐色(纸质物)及彩色斑点(塑料碎片)等非均质混合物的具有复合型恶臭气味的紧实固体。实验前使用粉碎机粉碎 RDF,并将其过筛(60 目)待用,以下统一简称 RDF。

从表 1 中工业分析数据可以看出,RDF 中含有水分 3.7%,同时灰分比重大,占比为 38.0%,挥发分为 50.3%。元素分析结果表明,RDF 中碳含量最高,达 35.830%,其次是氧含量和氢含量,分别占 16.329% 和 4.359%,氮含量和硫含量均低于 2.5%。根据元素分析结果,RDF 化学式可简写为 CH_{0.12}O_{0.46}N_{0.06}S_{0.01}。

表 1 RDF 的工业分析与元素分析

Table 1 Industrial and elemental analysis of RDF

样品名	工业分析 ^a				元素分析 ^b				
	质量分数/%				质量分数/%				
	水分	挥发分	固定碳	灰分	C	H	N	O*	S
RDF	3.7	50.3	8.0	38.0	35.830	4.359	2.180	16.329	0.355

a 空气干燥基 b 干燥无灰基 *差减法

1.2 实验系统及流程

RDF 快速气化实验在立式固定床反应器中进行,实验系统主要由气瓶、气体流量计、立式固定床反应器、液体流量计、石英管、两段式冷凝集油装置、干燥管(内置变色硅胶)、集气袋构成,如图 1 所示。

具体实验流程如下:(1)将 0.5 g 的 RDF 样品放置在样品管中并固定在立式固定床反应器的顶部,即石英管初始位置;(2)安装固定立式固定床反应器,连接所有的部件,向装置中通入流速为 100 mL·min⁻¹ 的 N₂ 气氛,对整个气路和装置进行气密性检验;(3)气密性检验合格后,设定反应器气化温度(500、600、700、800、900 °C),炉内达到预设温度后,通入所需反应气氛 5 min,迅速放下物料至石英管终止位置,开始气化实验同时计时 30 min;(4)反应挥发分经过冷凝装置、干燥管处理后,不可冷凝气体组分用气袋收集,可冷凝气化焦油在两个冷凝瓶中收集,已备后续分析利用。

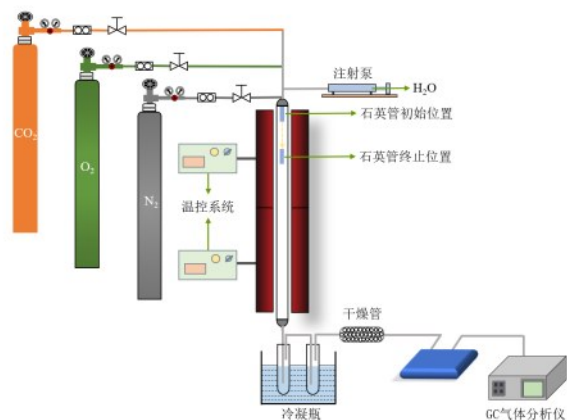


图1 气化装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the gasification unit

1.3 实验原料性质分析方法

采用日本岛津的热分析仪(TG, EXSTAR TG/DTA6300, 日本)对 RDF 样品进行热重分析。将 RDF 样品称取 5~15 mg 样品放置于氧化铝坩埚中, 分别通入 N_2 和 21% O_2 ($75 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 以恒定的 $10, 20, 30 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率升温至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$, 并在目标温度保持 10 min。

1.4 产物测定方法

1.4.1 产物产率计算

根据实验条件, 气相产物的产率可以通过收集和检测来计算, 固相产物的产率可以通过收集和称重获得。

固相产物产率计算公式为

$$Y_s = \frac{m_s}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: Y_s 为固相产物产率; m 为添加原料质量; m_s 为固相残留物质量。

气相产物产率为

$$Y_G = \frac{m_G}{m} \times 100\% \quad (2)$$

式中: Y_G 为气相产物产率; m_G 为气相产物质量。

液相产物产率为

$$Y_L = 100 - Y_s - Y_G \quad (3)$$

式中: Y_L 为液相产物产率。

1.4.2 气相产物检测

气相色谱仪(GC, Techcomp GC-7900)配有热导检测器(TCD)和火焰离子化检测器(FID), 使用氩气(Ar)作为载气, 可以对气袋收集到的气化气体进行离线分析检测。 H_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_6 和 C_3H_8 气体组分可以通过上述两个检测器进行检测并得到相关气体的峰面积以用于后续计算。借助标准气体的气体组分具体参数, 采用外标法对气化气产率进行检测和计算。

1.4.3 液相产物检测

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, Agilent 7000B, USA)可以对液相有机组分及其相对含量进行检测。本研究选用 HP-5MS 柱子对气化焦油进行检测, 将检测结果和 GC-MS 系统库中的 NIST 光谱库进行比较, 如果概率 $> 85\%$ 甚至更高, 则可以确定气化焦油中的化合物。气化焦油与 CH_2Cl_2 以 1:50 的比例混合, 对气化焦油进行稀释以确保检测的准确性。实验过程中, 色谱柱的温度从 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始并维持 5 min, 然后以 $4 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率加热到 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 并维持 5 min。载气为 He, 气体流速为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 分流比为 50:1。进样器的温度为 $220 \text{ }^\circ\text{C}$, 样品用量为 $1 \mu\text{L}$ 。质谱范围为 $50 \sim 500 \text{ m} \cdot \text{z}^{-1}$ 。

1.4.4 固相产物检测

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700 Flex, Thermo Fisher Scientific)检测固体产物表面的有机官能团,以评估固体产物的性能。在检测过程中,KBr与固体产物的质量比为50:1进行混合,在10 MPa的压力下制片并进行检测。在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 的光谱范围内,以 4 cm^{-1} 的分辨率和32次的扫描时速对压片进行检测。

2 结果与讨论

2.1 热重分析

图2为 O_2 和 N_2 氛围下RDF气化不同升温速率的TG-DTG曲线图。图2(a)显示了RDF在 O_2 气氛下气化采用 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 加热速率下的TG和DTG曲线。图2(b)显示了RDF在 N_2 气氛下热解的TG和DTG曲线。RDF含有水分,温度升至 100°C 期间质量存在衰减。当温度超过 200°C 时,RDF的质量衰减速率增大。RDF的热解气化温度范围比较宽,这归因于物质组成比较复杂,且热解气化时存在协同影响。尽管RDF在不同热解气化温度下完全解离的时间几乎相同,但升温速率越快,质量衰变起点具有延迟。这表明高温气化气体与低温气化气体存在某种反应,延迟气化点。

根据图2(a)可知,RDF氧气气化可分为3个阶段, $200\sim 500^\circ\text{C}$ 快速失重阶段(阶段I), $450\sim 600^\circ\text{C}$ 缓慢失重阶段(阶段II)和 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 轻微失重阶段(阶段III)。阶段I时RDF失重明显,归因于可燃有机物的剧烈氧

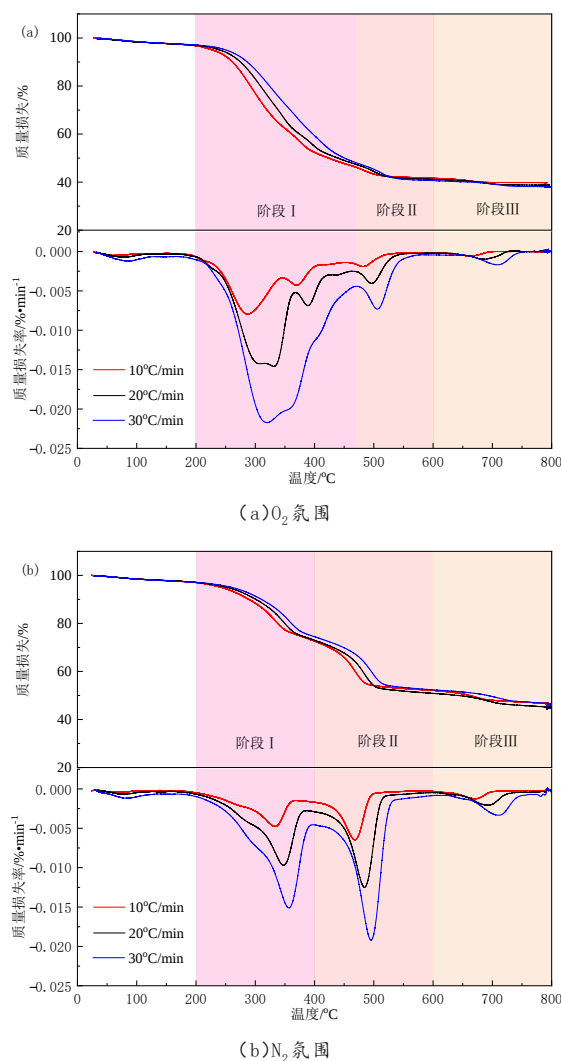


图2 不同氛围下不同升温速率的TG-DTG曲线图

Fig.2 TG-DTG curves for different heating rates in different atmospheres

化反应,在氧气充足时反应迅速,导致质量损失显著。在此阶段 RDF 中的有机聚合物和生物质等分解,化学组成发生改变。阶段 II 时 RDF 失重较明显,焦炭氧化需更高活化能,反应速率较慢,同时存在无机物分解吸热,抵消了部分放热效应。在此阶段,生物质或塑料气化生成的碳质残留物缓慢氧化为 CO_2 ,同时耐高温聚合物被深度氧化,释放出含氮和氧的气体。而在阶段 III 之前,氧化过程已经完成,但是外界热量继续供给 RDF,使碳质残留物完全燃烧,从而导致阶段 III 表现出微弱失重,随后慢慢趋于稳定留下灰分。因此阶段 III 由无机物的吸热分解主导,表现出失重速率低且持续时间长。

根据图 2(a)可知,单位时间内传递给 RDF 的热量增加,促进有机物快速氧化,表现出 DTG 曲线峰值更高的现象,同时快速升温加剧样品表面燃烧,形成多孔结构,加速内部物质与氧气的接触,表现出升温速率加快导致失重速率加快的现象。观察 TG 曲线,升温速率加快会导致反应具有滞后性,这是由于热传导阻力存在,样品内部温度滞后于表面温度,尤其在较高升温速率下,内外温差更大,同时氧化反应需要达到临界活化能,升温速率过快时,样品在某一温度下的停留时间过短,未充分完成反应,则需在更高温度下继续反应,表现为峰向高温偏移,展现出表观活化能效应。RDF 在 N_2 氛围下的热重分析,将 RDF 的 TG-DTG 曲线分为三个热解阶段:易挥发组分及中低温热解阶段(阶段 I)、高稳定性聚合物的深度裂解及焦炭形成阶段(阶段 II)、无机物分解及碳结构高温重组阶段(阶段 III)。

在阶段 I 时存在中等质量损失,归因于生物质组分热解、塑料组分初级分解和其他有机物挥发。表现出的失重特征为中等失重速率,由生物质和塑料的初级热解主导,生成挥发分和少量焦炭。在阶段 II 时存在更大的质量损失,主要为耐高温聚合物深度裂解,焦炭存在重组与二次裂解,初级热解残留的芳香族碳结构进一步脱氢缩合,形成石墨化焦炭。焦炭中脂肪族碳侧链断裂,释放 H_2 和少量 CH_4 。部分含结晶水的矿物脱水及部分碳酸盐无机物开始初步缓慢分解。表现出的失重特征为失重速率加快,反映高分子聚合物的深度裂解和焦炭结构的重构。在阶段 III 的反应趋势与 O_2 气化相似,主要是无机盐的分解和碳结构的高温演变,焦炭中残留的杂原子进一步脱除,形成更纯净的碳材料,碳-无机物存在界面反应。表现出的失重特征为失重速率极低,主要由无机物吸热分解驱动,部分峰被焦炭缩合增重抵消。在 TG 表现出的质量下降趋势呈现出与 O_2 气化的相似性,升温速率加快导致失重更快和质量损失滞后。

综合前述,RDF 气化的失重速率前移且更大,在低温下表现出更好的活化性能,表明 RDF 气化具有一定优势。

2.2 三相产物分布

气化实验所得产物分别为固相的固体残留物,气相的气化气以及液相的气化焦油,不同气化实验条件下的样品气化产物中气液固产物的分布如图 3 所示。

在 O_2 氛围下,RDF 气化产物随温度升高呈现出特定规律。500 – 600 °C 阶段,由热解和挥发主导反应过程,氧化反应尚不充分,导致气体产率较低,气化焦油较高且固体残留占比较大,反应不完全。700 °C 时焦油裂解与生成竞争显著,气化焦油比例回升,固体残留略降,可能受限于局部氧浓度不足及焦油缩聚行为,气体产率未显著增加。800 °C 后,氧化反应增强促使焦油二次裂解和炭气化,气体产率小幅上升。900 °C 时,气体产率显著提升,焦油占比显著下降,固体残留进一步减少,表明高温强化了 Boudouard 反应($2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$)与水煤气反应,促进固体碳向 CO 和 H_2 的高效转化。 O_2 作用于释放热量、调节反应路径方面, N_2 则通过降低 O_2 分压、延缓燃烧速率,利于抑制结焦并延长气化反应时间。

CO_2 氛围下,在 500 °C 时,气体产率仅 8%,此阶段以有机物热解为主, CO_2 因温度不足难以有效参与 Boudouard 反应,仅少量碳被转化为 CO。热解生成的挥发分冷凝为气化焦油,而未分解的碳与灰分形成固体残留。600 °C 时气体产率微增至 11%,气化焦油保持不变,表明 Boudouard 反应初步启动,但效率较低,热解生成的焦油尚未显著裂解。700 °C-800 °C 气体产率显著提升,气化焦油下降,固体残留减少。此阶段 Boudouard 反应随温度升高动力学增强, CO_2 与碳反应生成 CO,消耗固体碳并释放气体产物。同时,高温促进焦油的二次裂解,部分气化焦油转化为气体。但固体残留下降趋缓,因灰分比例上升,其熔融包裹未反应碳,抑制气化效率。900 °C 时气体产率达 27%,气化焦油进一步降至 27%,固体残留 46%。高温下 Boudouard 反应接近平衡,CO 生成速率显著提升,同时焦油几乎完全裂解为气体。然而,固体残留下降幅度有限,主要

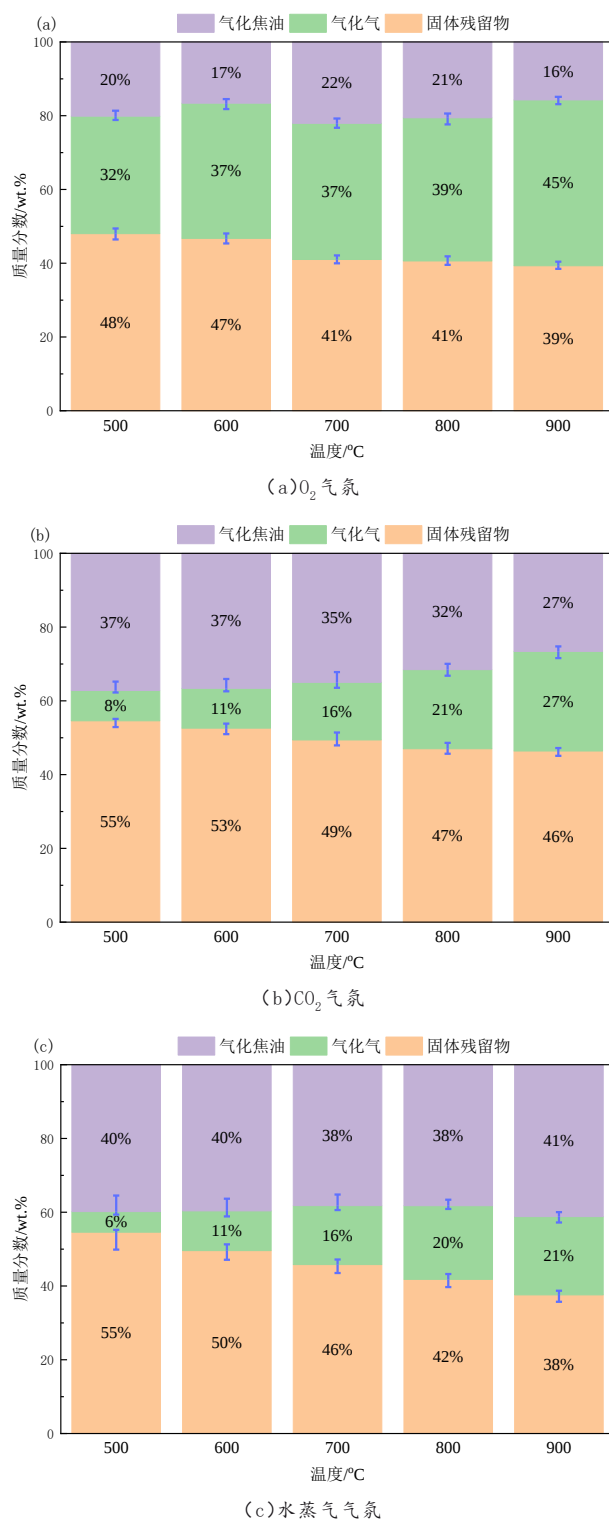


图3 不同气氛下气液固产物分布

Fig. 3 Gas-liquid-solid product distribution under different atmospheres

因灰分在高温下熔融形成致密玻璃体,阻碍 CO_2 与残余碳的接触,导致部分碳被物理包裹而无法反应。

在水蒸气氛围下,500 °C 时,气体产率仅 6%,此阶段水蒸气在低温下难以有效触发水煤气反应,主要依赖有机物热解生成挥发分,冷凝后形成气化焦油,未反应碳与灰分构成固体残留。600 °C 时气体产率升至 11%,水蒸气开始参与少量气化反应,但热量不足以完全裂解焦油,固体减少源于碳的初步氧化。700 °C 时气体产率增至 16%,归因于高温激活水煤气反应,部分碳转化为 CO 和 H_2 ,部分低熔点灰分软化,释放包裹的

碳参与气化,固体残留进一步下降。800 °C 时,气体产率升至 20%,关键机制在于高温下水蒸气高效重整焦油,焦油深度裂解,气化焦油减少。900 °C 时气体产率仅微增至 21%,这一现象归因于水蒸气分解引发氧化,高温下部分水蒸气分解为 H_2 和 O_2 ,氧气引发燃烧反应,消耗碳生成 CO_2 ,而 O_2 可能氧化焦油生成 CO_2 和 H_2O ,反而抑制有效合成气产率。高温促进自由基反应,部分小分子烃在 N_2 稀释下重新聚合生成多环芳烃 (PAHs),导致气化焦油回升。同时灰分在 900 °C 完全熔融并流动,释放被包裹的碳参与气化,固体残留下降。

2.3 气化气分析

不同气化实验所得的气化气中各组分的比例如图 4 所示。热解气由 C_1 - C_3 气体组成, C_2 - C_3 气体包括乙烯(C_2H_4)、乙烷(C_2H_6),丙烯(C_3H_4)和丙烷(C_3H_8)。

在 O_2 气氛下, O_2 浓度与温度对氧化和热解反应具有动态耦合作用。温度处于 500 °C 的低温反应区时,RDF 反应较慢, O_2 供应充足,导致碳和轻烃发生部分氧化反应,生成大量的 CO ,其产率较总产率的占比较高,此时烃类物质如 CH_4 、 C_2H_4 等产率极低, H_2 仅微弱存在。在 600 °C,RDF 反应速率加快,氧气消耗速率指数级增长,局部 O_2 优先将 CO 深度氧化为 CO_2 ,导致 CO 产率下降。随着温度升至 700 °C 以上,快速气化导致 O_2 流速不足以支持 RDF 全部氧化,因此体系从氧化主导转向热解主导, CH_4 和烯烃的产率较低温阶段快速增加,同时残留的碳通过 Boudouard 反应生成 CO ,表现出 CO 逐渐回升的趋势。当温度达到 900 °C 时,烃类缩合反应导致 H_2 加速释放,产率迅速增加,总气体产率达到 13.4 mmol g^{-1} 。此气体产率变化趋势揭示了 O_2 气氛的强氧化性对气化路径的约束效应。

在 CO_2 气氛下,气化反应主要由 Boudouard 反应主导,尤其是反应吸热使得反应效率随温度升高得到显著提升, CO 的产率从 500 °C 的 0.3 mmol g^{-1} 增长至 900 °C 的 4.6 mmol g^{-1} , H_2 产率倍增近 7 倍,表现出 RDF 与 CO_2 气化的深度反应。 CH_4 和 C_3H_6 等烃类物质因 RDF 中有机质的气化反应逐步深入而呈现稳定累积的趋势,同时 C_2 烃类始终未被检测,这可能是由于高温环境下短链烯烃更易裂解为 CH_4 和 H_2 。 N_2 稀释的气化氛围会通过降低反应气氛的分压,间接延缓氧化路径,为合成气的持续积累创造条件。可以说明 CO_2 气氛可通过 RDF 中的碳基、有机物质与 CO_2 的定向转化,实现以合成气为主体的高效气化产出。

在水蒸气气氛中,气化特征与上述两种气氛存在不同。当温度低于 700 °C 时,水蒸气的活化程度有限,总产气率较低,且有机物分解产生的挥发分形成大量 CO_2 , H_2 与 CO 的生成相对缓慢。当温度突破 700 °C 的阈值,水蒸气重整反应被彻底激活, H_2 产率从 2.4 mmol g^{-1} 增长至 9.8 mmol g^{-1} , CO 亦从 1.3 mmol g^{-1} 线性上升至 4.2 mmol g^{-1} ,而烃类物质在此阶段被完全裂解或重整为合成气, CO_2 则通过水煤气变换反应的消耗产率减少。反应温度达 900 °C 时,体系内残留烃类趋近于最低,总气体产率增加至 16.7 mmol g^{-1} ,显著超越其他两种气化氛围。这种强协同效应主要源于水蒸气既能作为气化剂参与碳转化,又能通过重整反应重塑气体产物构成,最终实现较高的合成气产率,凸显了水蒸气在气化过程中的多重反应路径整合优势。

整体来看,三种气化气氛的总产气量均随温度的升高而增长,但由于反应路径的本质区别,增幅会产生差异。 O_2 气氛中强氧化性导致碳快速转化为 CO_2 ,且气化深度受限于强氧化性环境,整体合成气产率潜力最低。 CO_2 通过 Boudouard 反应吸热转化 CO ,其效率随温度线性提升,但碳气化单一路径限制了其增长上限。水蒸气体系则依托多重协同机制(蒸汽重整、水煤气变换、产物深度裂解等)突破单一反应限制,高温下不仅较高效的分解烃类为 H_2 和 CO ,还通过水蒸气的持续供给维持气化界面活性,最终实现较高合成气产率。

2.4 气化焦油分析

由于气化焦油中产物的复杂性,很难对检测到的每一种化合物进行单独讨论。因此,我们将 GC-MS 检测结果按碳数分组,分别为 $\leq \text{C}_{10}$ 、 C_{11} - C_{20} 、 C_{21} - C_{30} 和 $> \text{C}_{30}$,如图 5 所示。从图 5 可以看出,不同气氛下,气化焦油出现不同的趋势。

在 O_2 气氛下,500-700 °C 的反应温度下,大分子裂解,RDF 中的 $\text{C}>10$ 高分子有机物发生热解,断裂为 $\text{C} \leq 10$ 的烃类、 CO 和 CH_4 等小分子挥发分。 O_2 参与部分氧化反应,生成 CO 和 CO_2 ,但氧化不彻底,轻组分仍能积累。在 700-900 °C 范围内,多数物质达到反应活化能, O_2 充分参与, $\text{C} \leq 10$ 组分部分被完全氧化为 CO_2 和 H_2O 。小分子自由基通过消耗 $\text{C} \leq 10$ 组分实现缩合反应生成多环芳烃或焦炭。温度升高,重质油 $> \text{C}_{30}$ 几

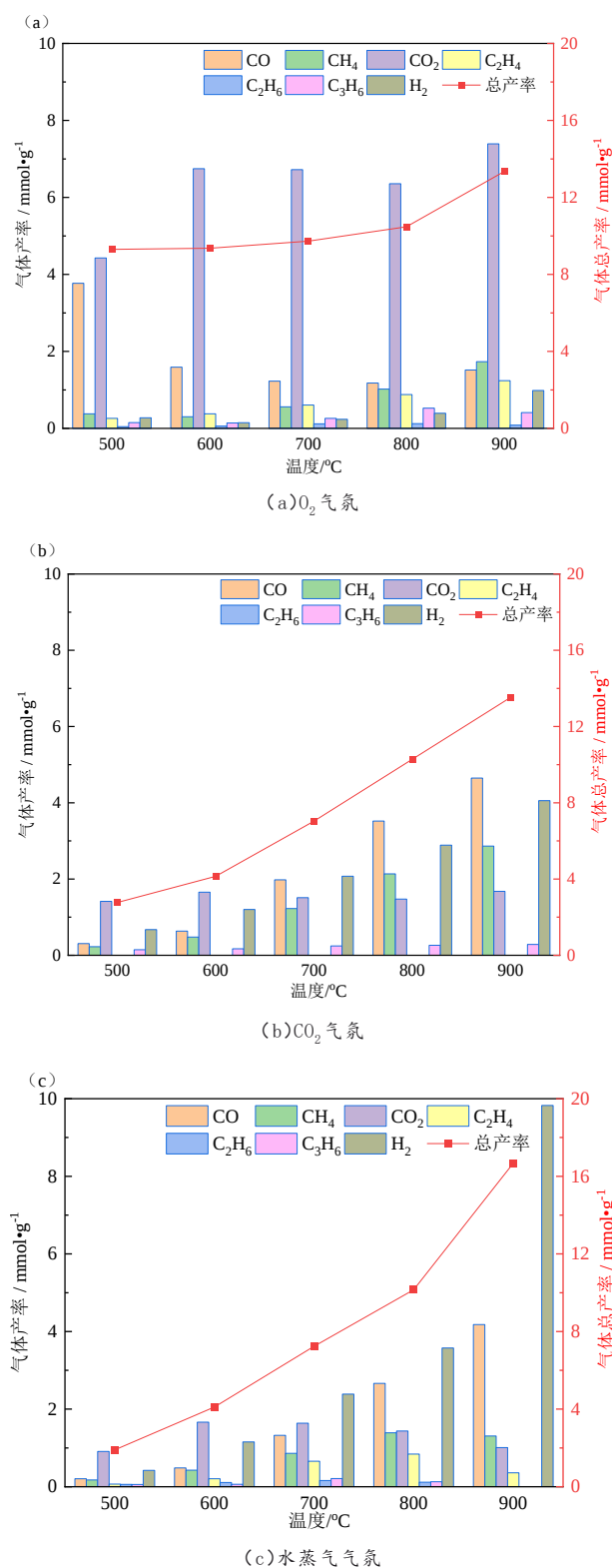


图4 不同气化气氛下气体组分分布

Fig. 4 Distribution of gas components in different gasification atmospheres

乎不可见,可见其完全裂解为C11-C30。

在 CO_2 氛围下, $C \leq 10$ 的轻质油逐渐增加。在 500-700 °C 的反应温度下, RDF 中的 $C > 10$ 等大分子发生气化, 生成 $C \leq 10$ 的轻质烃和焦炭。Boudouard 反应在 600 °C 以上开始反应, 消耗焦炭并生成 CO, 减少了焦

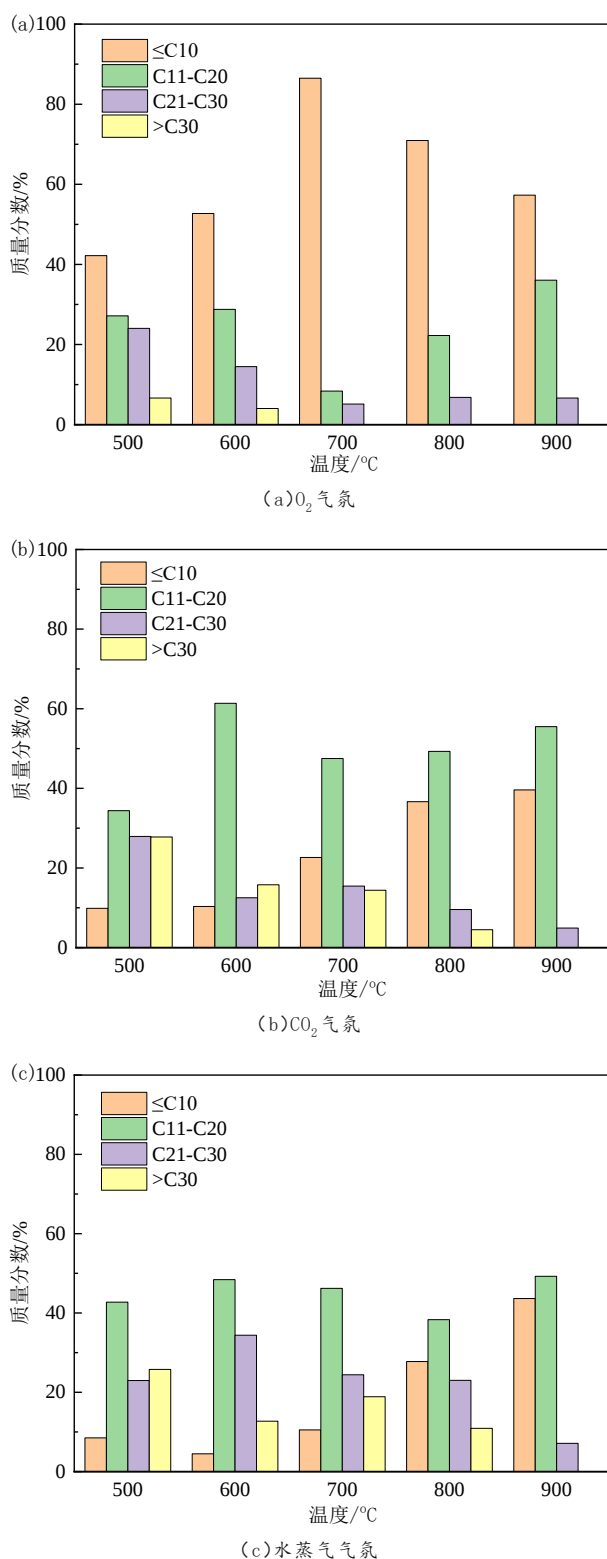


图5 不同气氛下气化油组分分布

Fig. 5 Distribution of gasified oil components in different atmospheres

炭对轻组分的吸附或重组,表现出 $C \leq 10$ 的轻质油逐步增加。在更高反应温度下,RDF 实现深度气化与重整,Boudouard 进一步加强,将焦炭转化为 CO ,同时抑制焦炭缩聚生成多环芳烃或焦油,烃类裂解加剧, $C \leq 10$ 的轻质油加速增加。同时, CO_2 降低反应体系中 O_2 和自由基浓度,减少了 $C \leq 10$ 等组分的消耗。其中 CO_2 通过气化反应消耗焦炭,减少二次反应,使轻组分更加稳定,在高温下吸热反应被激活, CO_2 作为碳源可进一

步促进气化。

在水蒸气气氛下,轻质组分先略微降低后迅速增加,在 500-600 °C 的反应温度下,RDF 部分氧化与重组,未完全气化的焦炭和焦油等中间产物发生缩聚反应,生成多环芳烃与焦炭,短暂吸附或消耗部分轻组分。在更高反应温度下,水煤气反应加速,高温显著提高水煤气反应速率,焦炭被高效转化为 CO 和 H₂,同时抑制焦炭缩聚,裂解反应增强,高温促使 C>10 等大分子有机物裂解为 C≤10 的轻质烃,水蒸气稀释反应气氛降低自由基浓度,抑制二次重组,使轻组分更稳定。H₂O 分解生成的 H• 和 OH• 自由基促进链式裂解反应,加速大分子断裂,反应产生的 H₂ 会裂解产物,减少结焦现象。同时,高温下吸热反应占据优势,进一步推动轻组分的生成。根据 Le Chatelier 原理,水蒸气分压增加可抑制焦油生成,也可进一步说明实验数据结果。

2.5 气化固体残余物分析

图 6 显示了在不同温度下,RDF 不同气氛气化获得的固体产物的 FTIR 光谱。

在不同气氛条件下气化后的固体残留物的 FT-IR 差异主要源于气化氛围与有机物反应的化学路径及氧化程度的差异。在 O₂ 气氛中,750 cm⁻¹ 处的峰可能与 C-Cl 或 C-S 振动相关,而 1100 cm⁻¹ 的 C-O 伸缩振动、1700 cm⁻¹ 的 C=O 羧酸或酮类键与 3400 cm⁻¹ 的 O-H 羟基或羧酸中的 H 键的显著峰表明 O₂ 的高氧化性促进了含氧官能团的生成,同时 3000 cm⁻¹ 附近的脂肪族 C-H 振动暗示残留物中可能存在部分未完全分解的脂肪链结构,这与图中 500-700 °C 的峰强明显大于 800-900 °C 的峰强相吻合。CO₂ 气氛下,1500 cm⁻¹ 的芳香骨架 C=C 或羧酸盐的对称伸缩振动和 1700 cm⁻¹ 的共轭羧酸或酸酐的突出峰表明 CO₂ 的弱氧化性和高温条件更倾向于形成芳香结构,而 700 cm⁻¹ 的单取代芳烃面外弯曲振动的存在进一步支持了此观点。水蒸气气氛中,1350 cm⁻¹ 的硝基化合物或 C-O-C 不对称伸缩和 1550 cm⁻¹ 的共轭羧酸或酰胺的显著峰则可能与水蒸气的气化作用可以促进水解反应有关,导致酯类或酰胺的生成,同时 1700 cm⁻¹ 峰的保留则可反映羧酸类物质的稳定性。

整体而言,O₂ 的强氧化性会导致更剧烈的脱氢和氧化反应,生成大量含氧官能团并破坏部分芳环结构,这一点也可以在图 6(a) 中 500-700 °C 与 800-900 °C 的官能团存在差异反映出来。CO₂ 在高温下通过 Boudouard 反应会间接影响碳结构,促进缩合芳环的形成。水蒸气则通过水解、蒸汽重整等反应导致醚键或酯键断裂,形成含氮和氧的杂环结构。三种气氛下 1700 cm⁻¹ 峰的普遍存在表明羧酸类物质是气化残留的共同特征,其强度差异亦可反映氧化能力的强弱顺序。此外,水蒸气条件下 600 cm⁻¹ 的晶格振动和 2750 cm⁻¹ 的醛基 C-H 的出现,暗示其气-固界面反应可能存在醛类中间体的生成。

3 结 论

本研究以 RDF 快速气化为对象,系统考察了三种气氛类型(O₂、CO₂ 和水蒸气)及温度变化对其产物分布、气化气、焦油及固体残留物性质的影响,得出以下结论:

(1) RDF 在 O₂ 与 N₂ 气氛下的气化与热解行为存在显著差异。O₂ 氛围下热解可分为三个阶段,分别是有机物氧化、焦炭氧化及无机盐分解,升温速率增加引起质量损失加剧及热效应变化,表现出明显的氧化协同作用。相比之下,N₂ 气氛下的热解以热裂解机制为主,先后经历塑料初步裂解、生物质分解、焦炭重构及无机物演变的过程,焦炭的二次裂解与碳结构重组尤为显著。

(2) RDF 气化过程会受温度与气氛的调控。O₂ 氛围下具有强氧化性,导致产气生成大量 CO₂,产气潜力最低。CO₂ 气化氛围则由 Boudouard 反应主导,合成气产量可观,CO 的产率从 500 °C 的 0.3 mmol g⁻¹ 增长至 900 °C 的 4.6 mmol g⁻¹,H₂ 产率倍增近 7 倍,但其单一路径反应具有局限性。水蒸气气氛下可通过多重协同机制实现高产气率,合成气产气效果最佳,尤其是 CO 与 H₂ 产率在 900 °C 时分别可达 4.2 mmol g⁻¹ 与 9.8 mmol g⁻¹,产率总产率为 16.7 mmol g⁻¹ 远超其他两种气体,展现出水蒸气气氛在 RDF 快速气化实验下的优越性。

(3) O₂ 气氛下固体残留物富集含氧官能团,气化焦油主要为 C<10 小分子。CO₂ 气氛下促进芳构化,会减少焦炭缩聚。水蒸气气氛下固体残留物含杂环结构,高温会抑制重组,导致轻质烃占比提升。

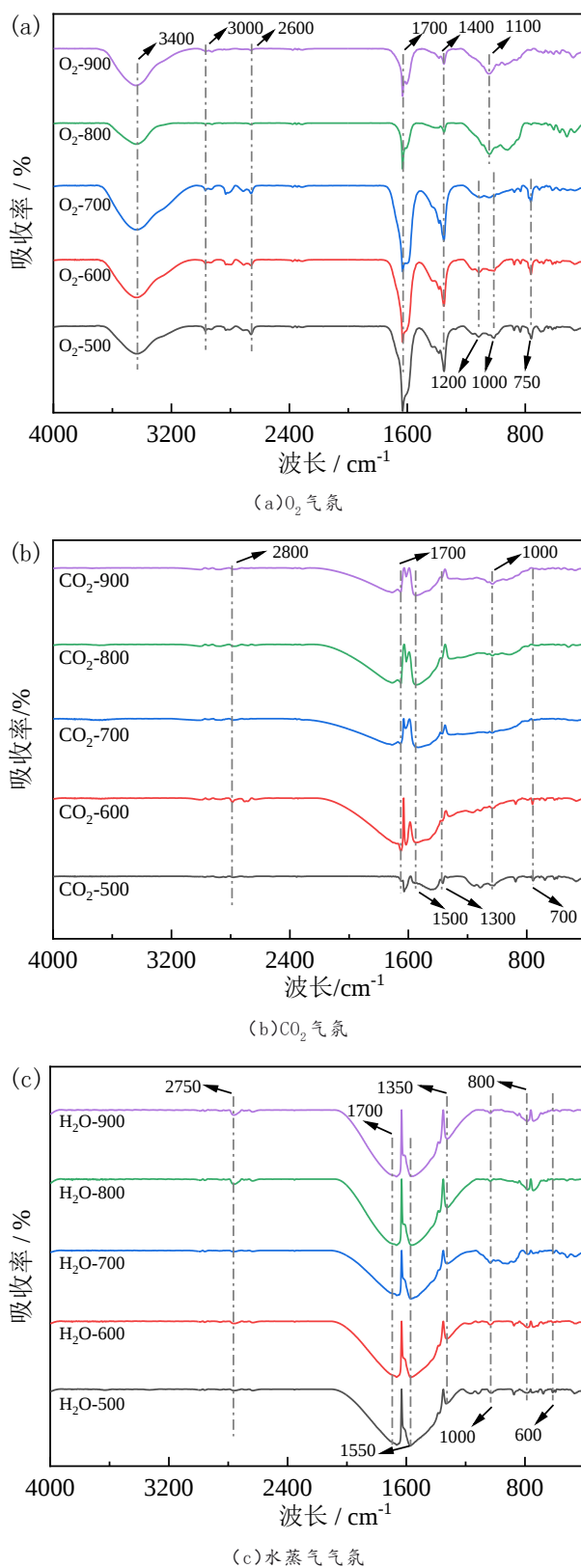


图6 不同气氛下RDF气化获得的固体产物的FTIR光谱

Fig. 6 FTIR spectra of solid products obtained by RDF gasification under different atmospheres

参考文献:

- [1] Jin C, Sun S, Yang D, Sheng W, Ma Y, He W, et al. Anaerobic digestion: an alternative resource treatment option for food waste in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 779:146397.
- [2] Ouda O. K. M, RazaSA, NizamiA. S, RehanM, Al-WakedR, KorresN. E. Waste to energy potential: a case study of Saudi Arabia. *Renew Sustain Energy Reviews*, 2016, 61:328 – 340.
- [3] Ali M, Yue D. Population dynamics of microbial species under high and low ammonia nitrogen in the alternate layer bioreactor landfill (ALBL) approach[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 315: 123787.
- [4] Matsakas L, Gao Q, Jansson S, Rova U, Christakopoulos P. Green conversion of municipal solid wastes into fuels and chemicals. *Electronic[J]. Journal of Biotechnology*, 2017, 26(2): 69 – 83.
- [5] 杨若辰, 姜磊, 佟灿等. 城市生活垃圾气化及灰渣结渣特性研究[J]. *能源环境保护*, 2025, (2):170-181.
- YANG R, JIANG L, TONG C, et al. Study on Municipal Solid Waste Gasification and Ash Residue Slagging Characteristics [J]. *Energy Environmental Protection*, 2025, (2):170-181.
- [6] Akinbami O.M, Oke S. R, Bodunrin M.O. The state of renewable energy development in South Africa: an overview[J]. *Al-exandria Engineering Journal* 2021, 60(6): 5077 – 5093.
- [7] 陈冠益, 陈欣, 颜蓓蓓等. 面向低碳环保的生活垃圾能源化技术进展与应用[J]. *能源环境保护*, 2023, 37(1):74-82.
- CHEN G, CHEN X, YAN B, et al. Low-carbon and environmental-friendly municipal solid waste treatment technologies for energy utilization: A review[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(1):74-82.
- [8] Siddiqi M.H, Liu X, Hussain M/A, Qureshi T, Waqas M, Farooq M, et al. Evolution of kinetic and hydrothermal study of refused derived fuels: thermogravimetric analysis[J]. *Energy Reports* 2021, 7(C): 1757 – 1764.
- [9] Chen GY, Liu F, Guo X, Zhang YR, Yan BB, Cheng ZJ, et al. Co-Gasification of acid hydrolysis residues and sewage sludge in a downdraft fixed gasifier with CaO as an in-bed additive[J]. *Energy and Fuels*. 2018, 32(5): 5893 – 5900.
- [10] Masnadi MS, Grace JR, Bi XT, Lim CJ, Ellis N, Li YH, et al. From coal towards renewables: catalytic/synergistic effects during steam co-gasification of switchgrass and coal in a pilot-scale bubbling fluidized bed[J]. *Renewable Energy: An International Journal*. 2015, 83: 918 – 930.
- [11] Zhu HL, Zhang YS, Materazzi M, Aranda G, Brett D. J.L, Shearing PR, et al. Co-gasification of beech-wood and polyethylene in a fluidized-bed reactor[J]. *Fuel Process Technology*. 2019, 190:29 – 37.
- [12] Tursun Y, Xu SP, Wang C, Xiao YH, Wang GY. Steam co-gasification of biomass and coal in decoupled reactors[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 141(1): 61 – 67.
- [13] AlNouss A, Shahbaz M, McKay G, Al-Ansari T. Bio-methanol production from palm wastes steam gasification with application of CaO for CO₂ capture: techno-economic-environmental analysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 341 (C): 130849.
- [14] Javed MA, Zafar AM, Aly Hassan A, Zaidi AA, Farooq M, El Badawy A, et al. The role of oxygen regulation and algal growth parameters in hydrogen production via biophotolysis[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2022, 10 (1): 107003.
- [15] Antelava A, Jablonska N, Constantinou A, Manos G, Salaudeen SA, Dutta A, et al. Energy potential of plastic waste valorization: a short comparative assessment of pyrolysis versus gasification[J]. *Energy and Fuel*, 2021, 35(5): 3558 – 3571.
- [16] Sajid M, Dilshad MR, Rehman MS, Liu D, Zhao X. Catalytic conversion of xylose to furfural by p-toluenesulfonic acid (p TSA) and chlorides: process optimization and kinetic modeling[J]. *Molecules* 2021, 26(8): 2208.
- [17] Sarker TR, Nanda S, Meda V, Dalai AK, Process optimization and investigating the effects of torrefaction and pelletization on steam gasification of canola residue[J]. *Fuel: A journal of fuel science*. 323: 124239.
- [18] Rodrigues F, Joekes I. Cement industry: sustainability, challenges and perspectives[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2011, 9(2): 151 – 166.
- [19] Ajay K Dalai, Nishant Batta, I Eswaramoorthi, Greg J Schoenau, Gasification of refuse derived fuel in a fixed bed reactor for syngas production[J]. *Waste management*, 2009, 29(1): 252-258
- [20] Chart Chiemchaisri, Boonya Charnnok, Chettiyappan Visvanathan, Recovery of plastic wastes from dumpsite as refuse-derived fuel and its utilization in small gasification system[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(5): 1522-1527
- [21] Jianjun Cai, Ronghua Zeng, Wenheng Zheng, Shubin Wang, Jie Han, Kaiqiang Li, Ming Luo, Xingying Tang, Synergistic

- effects of co-gasification of municipal solid waste and biomass in fixed-bed gasifier[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 148: 1-12.
- [22] K.G. Burra, A.K. Gupta, Synergistic effects in steam gasification of combined biomass and plastic waste mixtures[J]. Applied Energy, 2018, 211: 230-236.
- [23] 李春萍. 垃圾 RDF 的气化特性[J]. 环境工程, 2013, 31(S1): 550-552+670.
- LI C. GASIFICATION CHARACTERISTICS OF MSW RDF[J]. Environmental Engineering, 2013, 31(S1): 550-552+670.