

# 中国工程热物理学会

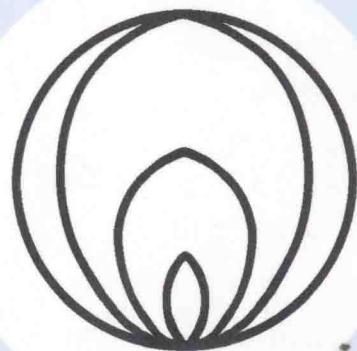
燃烧学学术会议

论文集（上册）

二〇〇七

天津

中国工程热物理学会编



# 燃烧学学术会议论文集(上册) 目录

## 一. 燃料及可燃物的燃烧特性

- 074001 CFB 炉渣催化热解玉米秸秆实验研究.....  
.....陈鸿伟 庞永梅 王晋权 危日光 王春波(1)
- 074009 废轮胎胶粉的热重实验及与神华煤粉热解的比较.....  
.....苏亚欣 张先中 赵兵涛(7)
- 074010 废轮胎胶粉热解动力学模型研究.....张先中 苏亚欣 赵兵涛(14)
- 074017 关于固体可燃物点燃的总能量判据的分析.....杨立中 王亚飞(21)
- 074019 进气增压对 HCCL 发动机燃烧和排放影响.....  
.....刘海峰 张 波 尧命发 郑尊清 陈 征(27)
- 074033 塑料和橡胶垃圾的热解机理及动力学分析.....  
.....赵 巍 汪 琦 邹宗树 刘小青 郑红霞(38)
- 074034 热分析—质谱联用分析生物质热解机理.....  
.....赵 巍 汪 琦 邹宗树 刘小青 郑红霞(44)
- 074039 纤维素、木质素含量对生物质热解气化特性影响的实验研究.....  
.....吕当振 姚 洪 王泉斌 李志远 彭钦春 温 昶 徐明厚(50)
- 074098 不同端面密封条件下 DDT 特性试验.....张彭岗 何小民 张靖周(57)
- 074131 天然焦-H<sub>2</sub>O 气化反应特性的研究.....林良生 赵长遂 庞克亮 向文国(63)
- 074137 自隔热型微燃烧器的燃烧特性研究.....蒋利桥 赵黛青 汪小悠 杨卫斌(68)
- 074139 液固 DBD 等离子体煤液化反应动力学分析.....  
.....王秋颖 魏燕丽 李婷婷 王东方 顾 璠(75)
- 074165 微型燃气轮机燃气燃烧室低压模化实验研究.....  
.....汪凤山 孔文俊 王宝瑞 劳世奇(80)

## 二. 煤的燃烧技术

- 074015 金属催化剂对褐煤热解气体产物析出影响的实验研究.....  
.....杨景标 蔡宁生 张彦文(88)
- 074022 煤等离子体气化制得半焦特性研究.....刘典福 王 阳 魏小林 盛宏至(94)
- 074026 O<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub> 煤粉燃烧时细灰颗粒中痕量元素分布特性的实验研究.....  
.....李 意 盛昌栋 刘小伟 姚 洪 徐明厚(99)
- 074038 煤燃烧中无机矿物向颗粒物的转化规律.....  
.....于敦喜 姚 洪 刘小伟 周 科 徐明厚(104)
- 074042 激光诱导煤粉发射光谱的基体效应研究.....  
.....谢承利 陆继东 李 捷 林兆祥 张文艳 李 勇(110)
- 074043 生物组分对生物质与煤混烧特性影响的实验研究.....  
.....王泉斌 姚 洪 吕当振 彭钦春 李方勇 李志远 徐明厚(117)
- 074058 煤粉加压燃烧过程中氧气可达比表面积实验研究.....  
.....傅培舫 余 娜 周怀春(124)

|                                           |                                    |
|-------------------------------------------|------------------------------------|
| 074066 高钙飞灰的矿物学组成及微区特征研究.....             | 赵永椿 张军营 王宗华 丁峰 郑楚光(129)            |
| 074067 煤热解过程中氮的释放特性.....                  | 王宗华 张军营 黄志军 郑楚光(135)               |
| 074068 应用 XPS 研究贵州煤中硫的赋存形态.....           | 刘雪峰 郑楚光 刘晶 向军 张军营(140)             |
| 074069 煤热解气化过程中汞的形态转化和释放规律.....           | 李扬 张军营 何北惠 丁峰 杨珊 晏恒 郑楚光(146)       |
| 074071 一种简化的煤粉颗粒群均相着火模型.....              | 齐永锋 章明川 肖佳元 张健(154)                |
| 074072 煤粉再燃脱硝效率与着火状态之间的关系.....            | 齐永锋 肖佳元 章明川 张健(163)                |
| 074073 高灰熔点煤水蒸气气化反应特性研究.....              | 王婧 张忠孝 乌晓江 朴桂林 小林信介 森滋胜 陈国艳(169)   |
| 074074 煤粉加压气流床气化特性实验研究.....               | 乌晓江 张忠孝 朴桂林 小林信介 森滋胜 板谷義紀 陈国艳(176) |
| 074075 煤粉再燃燃烧含氮组分转化机理的敏感性分析.....          | 樊俊杰 张忠孝 金晶(182)                    |
| 074080 单通道偏置射流预燃室型煤粉燃烧器.....              | 牛蔚然 丘燕 李建生(188)                    |
| 074104 花瓣燃烧器低负荷运行理论与应用的研究.....            | 赵伶玲 周强泰 赵长遂(193)                   |
| 074105 矿物在煤粉中的分布规律研究.....                 | 张洪 范佳鑫 胡光洲 浦文秀 莫言学(199)            |
| 074163 $O_2/CO_2$ 煤粉燃烧时外在黄铁矿的转化行为.....    | 盛昌栋 林俊 李意 王超(208)                  |
| 074174 煤粉燃烧火焰区域内形成的亚微米颗粒电镜研究.....         | 卓建坤 李水清 宋蕾 姚强(214)                 |
| 074176 双流化床煤气化试验研究.....                   | 吕清刚 刘琦 范晓旭 那永洁 贺军(222)             |
| 074193 超细煤粉再燃技术降低 $NO_x$ 的数值研究.....       | 贾艳艳 毕明树 柳智(231)                    |
| <b>三. 燃烧过程数值计算</b>                        |                                    |
| 074004 固体火箭尾焰红外辐射特性研究.....                | 丰松江 聂万胜 宋丰华 庄逢辰(239)               |
| 074005 不可压湍流反应流直接模拟和 RANS 二阶矩燃烧模型检验.....  | 王方 周力行 许春晓 黄勇(246)                 |
| 074006 复合供气天然气发动机燃烧特性数值研究.....            | 郑清平 张惠明 李方成 张德福(252)               |
| 074007 实用新型挡风板的数值模拟研究.....                | 郭婷婷 邹晓辉 王坤玉(258)                   |
| 074008 空气散布角对多股射流高温空气燃烧影响的数值研究.....       | 苏亚欣 赵丹 胡峰(264)                     |
| 074018 火球的相互作用动力学.....                    | 卢占斌(270)                           |
| 074031 等离子体强化 $H_2$ 微尺度燃烧的数值模拟.....       | 张义贵 梁世强 刘石(277)                    |
| 074037 U-RANS/PDF 方法并行计算方柱后涡旋脱落.....      | 陈辉 朱旻明 叶桃红 刘明侯 陈义良(282)            |
| 074040 基于 AdapChem 方法的甲烷预混和非预混燃烧数值计算..... | 乔瑜 龚勋 姚洪 徐明厚(289)                  |

|        |                                   |                                |
|--------|-----------------------------------|--------------------------------|
| 074046 | 激波/边界层相互作用中激波不稳定性修正研究             | 韩省思 叶桃红 朱旻明 陈义良(297)           |
| 074047 | 降低均质压燃(HCCI)发动机碳氢排放的一种新方法         | 曾文 艾延廷(303)                    |
| 074049 | 液体火箭发动机燃烧不稳定性主动控制过程数值仿真研究         | 聂万胜 解庆纷 段立伟 庄逢辰(310)           |
| 074050 | 多点喷射燃烧室冷态流场特性研究                   | 邓甜 王方 黄勇(316)                  |
| 074060 | 采用简化燃烧室研究柴油机缸内流动(1)               | 宋金瓯 姜泽军 姚春德 刘义克(325)           |
| 074061 | 采用简化燃烧室研究柴油机缸内流动(2)               | 宋金瓯 刘义克 姜泽军 姚春德(331)           |
| 074078 | 脉冲爆震发动机尾焰温度测量与数值模拟                | 熊姹 严传俊 王治武 刘金溯 邱华(336)         |
| 074083 | 拖拉机用柴油机螺旋进气道三维数值模拟                | 李忠照 罗马吉 杜传进 丁洪春 张超建(343)       |
| 074085 | 考虑颗粒边界层现象的炭粒气化简化模型                | 张健 章明川 丁娟 齐永锋 林郁郁 施善彬 肖佳元(348) |
| 074095 | 氧燃烧方式下燃煤锅炉辐射传热的热力计算               | 王小华 邱建荣 刘豪 孔凡海 盛昌栋 吴辉 曾汉才(356) |
| 074097 | 激波和火焰相互作用的数值模拟                    | 李凤华 张彭岗 何小民(362)               |
| 074099 | 回热式多孔介质发动机的多维数值模拟                 | 周磊 解茂昭 赵治国 史俊瑞(368)            |
| 074109 | 均质混合气压缩着火燃烧过程的模拟研究                | 王志 帅石金 王建昕(375)                |
| 074110 | 微TPV系统中多孔介质燃烧室的数值模拟               | 潘剑锋 徐丰 李德桃 薛宏(383)             |
| 074111 | 柴油机碳烟(Soot)生成模型及多维数值模拟            | 高文志 刘建国 王辉 宋崇林 王伟林 劳毅仁(391)    |
| 074126 | 一氧化氮在铂表面催化氧化的数值模拟                 | 苏庆运 秦长城(398)                   |
| 074128 | AVC中钝体布置与燃烧室流动特性研究                | 邓洋波 刘世青 钟兢军(404)               |
| 074129 | 柴油机滞燃期中组分变化的研究                    | 郭晓平 王占杰(410)                   |
| 074134 | 喷管内热质传递对微尺度扩散火焰特性的影响              | 赵黛青 何琼 汪小憨 蒋利桥(415)            |
| 074140 | 直喷式柴油机燃烧过程碳黑生成的初步计算研究             | 宋雅那 钟北京 席军(422)                |
| 074142 | 炉内甲烷/空气火焰区NO <sub>x</sub> 生成的数值模拟 | 肖震 郭印诚(428)                    |
| 074143 | 湍流对多孔介质内预混火焰影响的初步研究               | 赵平辉 叶桃红 姜海 陈义良 朱旻明(436)        |
| 074145 | 多孔横向紊动射流流动特性的分析                   | 李少华 朱励 袁斌 郭婷婷 刘利献(442)         |
| 074146 | 过氧化氢-低浓度酒精燃气发生器燃烧性能研究             | 周伟勇 谭建国 田章福 周进(448)            |

|                                                                         |                                  |
|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| 074150 非常压一维 CH <sub>4</sub> /Air 层流预混火焰的数值模拟                           | 张 海 樊 融 许 考 汤根土 王双峰(455)         |
| 074158 颗粒绕流的格子 boltzmann 法模拟                                            | 张 健 刘向军(460)                     |
| 074160 分级燃烧稳定性的数值计算                                                     | 姚兆普 薛亚丽 朱 民 李东海(465)             |
| 074166 甲烷-湿空气柔和燃烧的数值研究                                                  | 杨伟鹏 张哲巅 王 岳 肖云汉(472)             |
| 074169 基于 CFD 的内燃机气道及缸内气体流动特性研究                                         | 刘大明 王天友                          |
|                                                                         | 沈 捷 韩义勇 金成吉 朱 杰 谷 峪 刘书亮 姜泽军(479) |
| 074177 燃气轮机燃烧室热声振荡的一维模型研究                                               | 牛 强 徐 纲 聂超群(487)                 |
| 074178 可控活化热氛围下 H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 自燃的数值模拟                  |                                  |
|                                                                         | 冯 威 吴志军 邓 俊 李理光(494)             |
| 074185 过量焓燃烧器内热电转换的数值模拟                                                 | 焦 健 钟北京 杨庆涛(502)                 |
| 074187 对 CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> 混和的简单射流火焰的数值模拟 |                                  |
|                                                                         | 吕 焯 崔玉峰 徐 纲 聂超群(507)             |
| 074190 基于详细反应机理的二维模型燃烧室中碳黑颗粒尺寸分布数值模拟                                    |                                  |
|                                                                         | 李红红 刘 勇(516)                     |

#### 四. 燃烧污染控制

|                                                              |                                  |
|--------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| 074003 水煤浆柴油发动机的排放特性试验研究                                     |                                  |
|                                                              | 张 强 毛 君 田 莹 任兰柱(523)             |
| 074011 香烟燃烧产生的亚微米颗粒物动态粒径谱特征                                  |                                  |
|                                                              | 孙 在 苏中地 张洪军 黄 震(528)             |
| 074013 钙基 CO <sub>2</sub> 吸收剂的种类和粒径对循环煅烧/碳酸化的影响              |                                  |
|                                                              | 房 凡 李振山 蔡宁生(533)                 |
| 074014 利用钙钛矿型氧化物制取 O <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> 混合气体的实验研究 |                                  |
|                                                              | 张 腾 李振山 蔡宁生(541)                 |
| 074027 现代柴油机燃烧过程中多环芳香烃形成历程的研究                                |                                  |
|                                                              | 董素荣 宋崇林 范国梁 裴毅强 张 炜(547)         |
| 074028 现代柴油机燃烧过程中形成微粒的形态特性研究                                 |                                  |
|                                                              | 董素荣 宋崇林 裴毅强 崔 兰 王 林(553)         |
| 074035 热重-红外联用分析医疗垃圾的热动力学特性                                  |                                  |
|                                                              | 祝红梅 蒋旭光 池 涌 严建华 岑可法(559)         |
| 074041 燃煤电站锅炉颗粒物排放特性的实验研究                                    |                                  |
|                                                              | 刘小伟 姚 洪 乔 瑜 于敦喜 蔡攸敏 高翔鹏 徐明厚(566) |
| 074044 煤粉电站锅炉的汞形态及分布的比较                                      |                                  |
|                                                              | 罗光前 姚 洪 黄永琛 闫 恒 郑全梅 徐明厚(573)     |
| 074045 燃煤锅炉粉煤灰中典型痕量金属元素淋滤特性研究                                |                                  |
|                                                              | 龚 勋 郝 炜 张 丹 李 琳 乔 瑜 姚 洪 徐明厚(581) |
| 074051 超声洗涤同时脱硫脱硝的实验研究                                       | 袁士杰 张 军 尹艳山 盛昌栋(589)             |
| 074052 燃煤排放细颗粒物声波团聚控制技术机理研究                                  |                                  |
|                                                              | 徐 鸿 骆仲泱 王 鹏 徐 飞(593)             |
| 074062 油品对 DMCC 甲醛排放的比较研究                                    | 彭红梅 姚春德 李 帅 刘义亭(599)             |

# CFB 炉渣催化热解玉米秸秆实验研究

陈鸿伟 庞永梅 王晋权 危日光 王春波

(华北电力大学 能源与动力工程学院, 河 北 保定 071003)

联系电话: 13463283075      E-mail: [pym-5678@163.com](mailto:pym-5678@163.com)

**摘要:** 在生物质热解中, 循环流化床锅炉炉渣中的氧化物尤其是氧化钙对降低焦油产率、提高燃气产率是有利的。本文利用管式加热炉对玉米秸秆进行了催化热解实验研究。实验结果表明, 在质量配比为 1.0、炉渣以悬挂方式加入时, 能够在较大程度上改变燃气中各组分的含量, 提高气体产率, 同时还能提高燃气热值; 当炉渣以混合方式加入时, 对燃气中各组分的含量仅有较小的改变, 却能使气体产率有较大的提高。

**关键词:** 玉米秸秆; 催化热解; 燃气热值

## 1 引言

生物质能源是人类用火以来最早直接应用的能源, 同时生物质是一种潜在的能源, 是人类未来能源和化学燃料的重要来源。有关资料介绍, 根据现已探明的储量和需求推算, 到本世纪中叶, 世界石油、天然气资源可能枯竭, 而煤炭的大量使用, 不但煤炭自身储量有限, 而且由于燃烧产生大量的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}_2$  等气体严重污染环境。日益严重的环境问题已引起国际社会的共同关注, 环境问题与能源问题密切相关, 成为当今世界共同关注的焦点之一<sup>[1-2]</sup>。

玉米秸秆作为生物质的主要组成部分, 其利用形式也越来越受到人们的关注。在这种背景下, 发展生物质能转化技术, 使之成为高品位能源就更具有发展前景。近年来, 关于玉米秸秆的热解特性, 国内外研究者已提出一些有价值的结论和见解<sup>[3-6]</sup>。本文在热解终温 750℃ 条件下进行了玉米秸秆的催化热解实验研究, 为深入研究玉米秸秆的催化热解机理提供了基本依据。

## 2 实验部分

### 2.1 原料

以保定郊区农村玉米秸秆为原料, 实验前先将玉米秸秆粉碎, 然后用筛子筛取粒径为 20~40 目之间的做为此次实验的样品。玉米秸秆在室温条件下自然风干备用, 并未经过干燥箱烘干处理。玉米秸秆的基本性质见表 1。

表1 玉米秆屑的工业分析和元素分析

| Proximate analysis, W/% |          |          |           | Ultimate analyses, W/% |      |       |      |      |
|-------------------------|----------|----------|-----------|------------------------|------|-------|------|------|
| $M_{ad}$                | $A_{ad}$ | $V_{ad}$ | $F_{cad}$ | C                      | H    | O     | N    | S    |
| 7.57                    | 5.78     | 71.36    | 15.29     | 42.93                  | 5.07 | 37.17 | 1.41 | 0.13 |

### 2.2 催化剂

使用的催化剂为循环流化床锅炉的炉渣, 取自保定热电厂, 炉渣的平均粒径约为 60~80 目。循环流化床燃烧产生的炉渣的物理化学特性与普通锅炉煤粉燃烧产生的炉渣

有一定的区别，循环流化床燃烧产生的炉渣化学组分如表2所示。

炉渣中的金属氧化物尤其是CaO能够对生物质的热解

表2 炉渣的主要化学组分

| CaO   | MgO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |
|-------|------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|
| 48.45 | 2.48 | 3.78                           | 3.13                           | 10.36            |

起到催化作用。催化剂可通过两种方式加入热解反

应器：一种是将催化剂颗粒均匀置于悬挂在热解反

应器上部的铁丝网上，另一种是在实验前将催化剂

和玉米秸秆充分混合。在所有实验中所用玉米秸秆颗粒均为15g，催化剂与生物质的质量配比分别为1.0、5.0、10.0。

2.3 实验装置与方法

2.3.1 实验装置

实验装置如图 1 所示，包括热解反应器、加热炉、冷凝器（锥形瓶）、集气瓶、热电偶和温控仪，以及气态、液态和固态产物的计量装置。加热反应器是用不锈钢制作的，呈圆筒状，总高度 320mm，内径为 32mm。冷凝器只有一级，由冰水混合物冷凝，反应温度由控制程序自动控制，温度通过热电偶测量，由温控仪显示。热电偶为普通的 K 型热电偶，温控仪为浙江余姚工业自动化仪表厂生产。

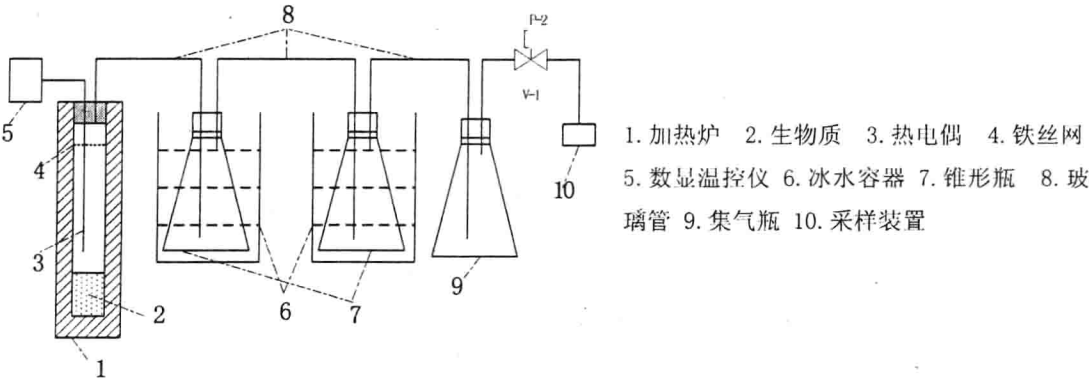


图 1 实验装置系统图

2.3.2 实验过程：

先用电子天平准确称量 15g 经过预处理的生物质原料，放在热解反应器内，并借助外力使放入热解反应器中生物质的体积变小，以保证热解挥发物在反应器中有足够的滞留时间。在反应器轴高 80% 处放置一铁丝网，用于加载一定厚度的催化剂粉末，在纯秸秆热解或催化剂不以悬挂方式加入时，此铁丝网能够起到过滤的作用，可以防止热解挥发物堵塞反应器的出气口。室温下将热解炉升温至 750℃，然后将反应器快速放入加热炉中，并在此温度下保持 30 分钟至基本没有气体产生时结束实验。气态产物由色谱仪分析。冷却后，取出反应器，对反应器半焦进行称重。液态产物的回收与分离方法如下：实验前先将锥形瓶称重，试验后将锥形瓶和其中的液态产物一起放入烘干箱中，温度设定为 60℃，经过一段时间烘干直到混合物的重量不发生变化为止，此时剩下的残留物即为焦油，挥发掉的即为水，再次将锥形瓶和其中的液体产物称重，两次锥形瓶的重量之差即为产生的焦油的重量。用总的生物质的质量减去半焦和焦油的质量即为气态产

物的质量。

2.3.3 测试方法

取样口气流成分用东西电子厂家生产的GC4004型色谱仪进行分析，色谱分析用的载气分别为氮气、氢气。CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>检测柱填料均为碳分子筛，柱长1.5m，内径2mm。H<sub>2</sub>分析时用氮气作为载气，其它三种气体分析时用氢气作为载气。各种测量气体均配有标准气体，标气体积分数与被测气体体积分数基本相近。

3 实验结果及分析

3.1 催化剂悬挂方式对燃气组分和热解产物产率的影响

热解终温 750℃，炉渣和玉米秸秆质量配比为 1.0，炉渣以悬挂方式添加时在不燃气组分的影响见图 2，由图可知与纯秸秆热解相比燃气中的 CO<sub>2</sub> 的体积含量有明显的减少，CO<sub>2</sub> 的体积含量由未添加催化剂时的 42%下降到 16.32%，CO<sub>2</sub> 减少的主要原因是炉渣吸收了一部分的气相产物中的 CO<sub>2</sub>。CO 的体积含量有所下降，这可能是由于炉渣

的存在催化了反应  $CO + H_2O \xrightarrow{CaO} CO_2 + H_2$  的进行。H<sub>2</sub> 的体积含量有大幅度增加，其体积含量由未加催化剂时的 10.11%增加到 28.78%，H<sub>2</sub> 来源主要是秸秆中烃类的热解和缩合反应，炉渣中的 CaO 能够作为焦油发生缩聚反应的催化剂，这一过程中将放出 H<sub>2</sub>，从而使气体中的 H<sub>2</sub> 含量增加。

CH<sub>4</sub> 含量也有大幅度提高，由未加催化剂时的 14.52%增加到 31.46%，CH<sub>4</sub> 主要是由生物质或焦油中的甲基侧链断裂加氢稳定后产生的，同时较高的温度下大分子的交联反应及 C<sub>2</sub> 以上饱和烃的裂解反应也是生成 CH<sub>4</sub> 的重要反应。炉渣的加入促进了焦油的脱甲基析碳和环状结构的破裂，这也是 CH<sub>4</sub> 产率提高的一个原因，Ozturk 和 Merklin 认为以下两个反应对 CH<sub>4</sub> 的生成有影响：

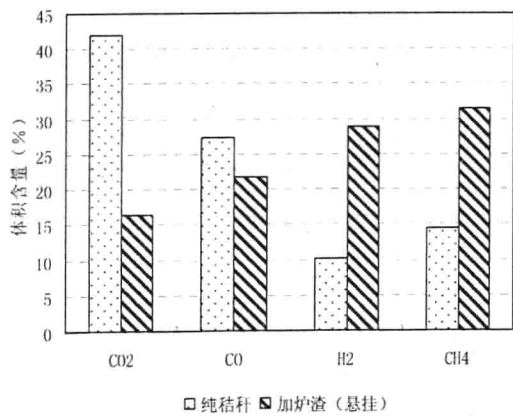


图 2 炉渣对燃气组分的影响

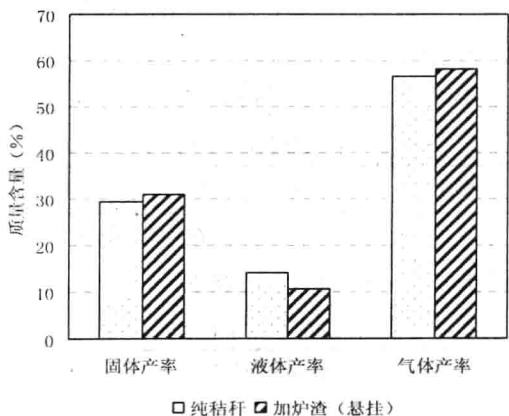


图 3 炉渣对热解产物产率的影响

热解终温 750℃，炉渣以悬挂方式加入时对热解产物产率的影响见图 3，由图可知加入炉渣后，热解产物中的固体产率和气体产率有所增加，液体产率有所下降。液体产率由纯秸秆热解时的 13.97%下降到 10.72%，而气体产率则有 56.52%上升到 58.22%。

这证明炉渣具有催化一次热解产物中重质组份的作用，可以使焦油产率下降，气体产率增加。

### 3.2 催化剂混合方式对燃气组成和热解产物产率的影响

热解终温 750℃，催化剂和玉米秸秆的质量配比为 1.0，催化剂以混合方式添加时对燃气组分的影响见图 4，由图可知燃气中 CO<sub>2</sub> 含量有所减少，CO<sub>2</sub> 减少的主要原因是催化剂炉渣吸收了一小部分的气相产物中的 CO<sub>2</sub>；CO 的体积含量有所增加，CO 主要由秸秆中的羰基及酚类化合物转变而来的，CO 体积含量增加主要是由于炉渣有利于催化裂解焦油（尤其是酚类化合物）生成包括 CO 在内的轻质组分，其中酚类化合物的裂解是 CO 增加的一个重要原因，炉渣中的 CaO 能够促进了反应  $C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$  的进行，也是 CO 增加的一个原因；CH<sub>4</sub> 的体积含量有所增加，但增加幅度不大，炉渣的加入促进了焦油的脱甲基析碳和环状结构的破裂，这是 CH<sub>4</sub> 产率提高的一个重要原因。

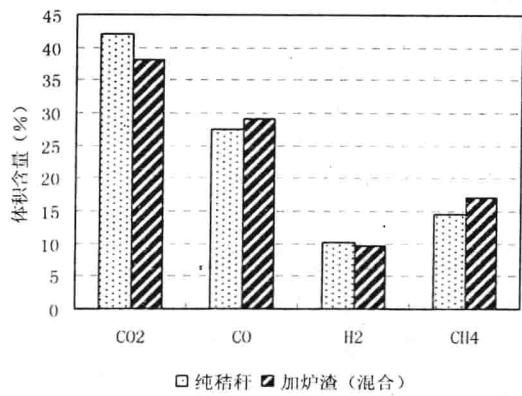


图 4 炉渣对燃气组分的影响

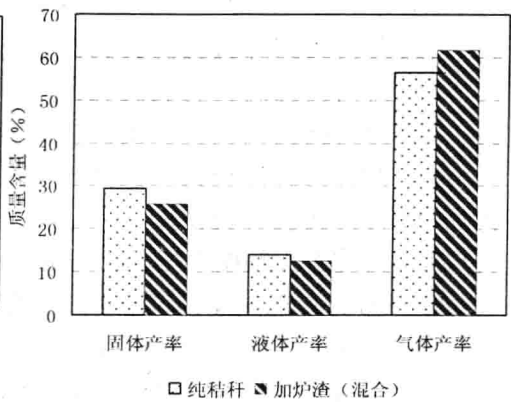


图 5 炉渣对热解产物产率的影响

H<sub>2</sub> 的体积含量有所下降。炉渣以混合方式加入时与纯秸秆热解时相比燃气组分有所改变，但改变的程度很小，这说明炉渣以混合方式加入时对于燃气的组成没有明显的催化作用。热解终温 750℃，催化剂和玉米秸秆的质量配比为 1.0，催化剂以混合方式添加时对热解产物产率的影响见图 5，从图中可以看出添加催化剂后热解产物中的固体、液体产率都有所下降，而气体产率有所上升。

表 3 不同质量配比下燃气组分体积含量（%）和热解产物的质量含量（%）

| 质量配比 | CO <sub>2</sub> | CO    | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | 固体产率  | 液体产率  | 气体产率  |
|------|-----------------|-------|----------------|-----------------|-------|-------|-------|
| 1.0  | 38.16           | 29.09 | 9.77           | 16.09           | 25.74 | 12.55 | 61.71 |
| 5.0  | 44.65           | 28.20 | 10.71          | 15.01           | 23.92 | 10.12 | 65.96 |
| 10.0 | 49.55           | 24.40 | 10.11          | 13.56           | 23.69 | 10.88 | 65.43 |

炉渣与秸秆质量配比为 1.0 时，炉渣以混合方式添加时的催化效果并不明显，考虑到炉渣的量在体积上与生物质相差甚远，故决定将炉渣的量增加。表 3 是相同热解终温（750℃）、不同质量配比下燃气组分体积含量和热解产物的质量含量。从表 3 可以看出玉米秸秆和催化剂的质量配比从 1.0 增加到 5.0 后，燃气中的 CO<sub>2</sub> 与质量配比为 1.0 时相比有所增加，CO、CH<sub>4</sub> 体积含量有所下降，H<sub>2</sub> 含量有所增加。而当质量配比增加

到 10.0 后发现  $\text{CO}_2$  体积含量增加, 比质量配比为 5.0 时增加的幅度还要大,  $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$  体积含量有所下降,  $\text{H}_2$  含量有所增加。这说明随着炉渣含量的增加燃气中的可燃成分  $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$  的含量在不断下降, 只有  $\text{H}_2$  含量在增加, 但增加的幅度不是太大, 而  $\text{CO}_2$  的体积含量却在不断上升, 这对燃气热值将会产生不利影响。

随着催化剂与秸秆的质量配比的增加, 热解产物中的固体产物、液体产物产率在减少, 而气体产率在增加, 但当质量配比为 5.0 和 10.0 时固体、液体、气体产物的产率基本相同。分析原因可能是由于炉渣有着较好的热传导性, 虽然热解终温相同, 但是由于炉渣的存在, 与单纯的玉米秸秆热解时相比, 它能够提升热解反应器内的温度, 使热解产物中的半焦进一步分解, 产生更多的气体; 而使固体产物、液体产物产率下降, 气体产物产率升高。

3.3 两种添加方式下热解产物的对比

表 4 炉渣不同添加方式热解产物的质量含量 (%)

|      | 固体产率  | 液体产率  | 气体产率  |
|------|-------|-------|-------|
| 悬挂方式 | 31.06 | 10.72 | 58.22 |
| 混合方式 | 25.74 | 12.55 | 61.71 |

表 4 是炉渣与秸秆质量配比为 1.0, 热解终温 750℃, 炉渣不同添加方式时热解产物的质量含量。与悬挂方式相比, 炉渣以混合方式添加时, 热解产物中固体

产物产率有所下降, 而液体、气体产率有所增加。以悬挂方式添加时液体产率较低说明催化剂以悬挂方式加入时热解气与催化剂能够充分接触, 催化了热解气的二次反应, 尤其是催化了焦油裂解, 而混合方式添加时热解气与催化剂的接触时间短, 不能够充分催化热解气进行二次反应。但总的产气率还是炉渣以混合方式加入时高的原因是因为但是由于炉渣的热传导性较好, 它能够提升热解反应器内的温度, 使热解产物中的半焦进一步分解, 产生更多的气体, 而使固体产物产率降低。

3.4 催化剂对燃气热值的影响

生物质催化热解的目的是为了获得高热值的气体产品。组份不同的气体, 其热值是不同的。期望通过研究炉渣对燃气组成的影响, 得到单位体积热值最高的燃气。纯秸秆热解时, 燃气的热值可达到  $9.737 \text{ MJ/Nm}^3$ , 催化剂与生物质质量配比为 1.0 时, 炉渣以悬挂方式加入时燃气热值增加到  $17.079 \text{ MJ/Nm}^3$ , 而炉渣以混合方式加入时的热值只能达到  $10.792 \text{ MJ/Nm}^3$ , 当炉渣与生物质的质量配比增加到 5.0 时, 燃气的热值为  $10.074 \text{ MJ/Nm}^3$ , 当质量配比增加到 10.0 后燃气热值为  $9.011 \text{ MJ/Nm}^3$ , 比纯秸秆热解时的热值还要低, 这与热解和催化热解中燃气组分变化情况的差异有关。因此通过增加炉渣的量来催化生物质热解, 能够使固体和液体的产率大幅度的下降, 气体产率大幅度上升, 同时也使燃气的热值下降, 这种情况对燃气有特殊要求的场合则须考虑到。

4 结论

(1) 在催化热解实验中, 炉渣与生物质质量配比为 1.0 的情况下, 催化剂以悬挂方式加入时对燃气组分有较大影响, 能使燃气中  $\text{CO}_2$  含量由原始燃气中的 42% 下降到 16.32%, 而  $\text{CO}$  的体积含量则由 27.43% 下降到 21.79%,  $\text{H}_2$  的体积含量由 10.11% 增加到 28.78%,  $\text{CH}_4$  的体积含量由 14.52% 增加到 31.46%。以混合方式加入时对燃气组

分的影响较小,这与热解气与催化剂的接触时间有关,以悬挂方式加入时热解气能够与催化剂有充分的接触时间,促进热解气的二次反应。

(2)在催化热解实验中,催化剂的不管以何种方式加入都能使产气率增加,但以混合方式加入时的产气率的增加幅度较大。

(3)炉渣的两种添加方式下液体产率都有不同程度的下降,气体产率有不同程度的提高,这说明炉渣有催化一次热解产物中重质组份的作用,可以使焦油产率下降,气体产率增加。

(4)与纯秸秆热解相比,炉渣与生物质质量配比为 1.0,以悬挂方式加入时燃气热值由  $9.737 \text{ MJ/Nm}^3$  提高到  $17.079 \text{ MJ/Nm}^3$ ,以混合方式时加入时能够使燃气热值提高到  $10.792 \text{ MJ/Nm}^3$ ,但随着质量配比的增加,燃气热值却有下降趋势,这与催化热解中燃气组分变化情况的差异有关。

#### 参考文献:

- [1] 蒋剑春. 生物质能源应用研究现状与发展前景[J]. 林产化学与工业, 2002,22(2): 75-80
- [2] 张无敌, 宋洪川, 韦小岚, 等. 21 世纪发展生物质能前景广阔[J]. 中国能源, 2001,(5): 35-38
- [3] 周新华, 齐庆杰, 郝宇, 等. 玉米秸秆热解规律的实验研究[J]. 可再生能源, 2006(6):21-23
- [4] 宋春财, 胡浩权. 秸秆及其主要组分的催化热解及动力学研究[J]. 煤炭转化, 2003,26 (3):91-97
- [5] Chen G, Andries J, Spliethoff H. Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production[J]. Energy Conversion and Management, 2003, 44 (14): 2289-2296
- [6] 赖艳华, 吕明新, 马春元等. 秸秆类生物质热裂解特性及其动力学研究. 太阳能学报, 2002, 23 (2): 203-206

## Study on Catalytic Pyrolysis of Corn Straw with CFB Slag

CHEN Hong-wei, PANG Yong-mei, WANG Jin-quan, WEI Ri-guang, WANG Chun-bo

(School of Energy and Power Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, Hebei Province, China)

**Abstract:** In biomass pyrolysis, the mental oxides of the CFB slag especially CaO made for decreasing the tar yield and increasing the gas yield. The experimental study on catalytic pyrolysis of corn stalk was done in the tube furnace. The result of the experiment indicated that the quality ratio of 1.0 and the CFB slag added by hanging mode, CFB slag could change the content of the gas components in a greater extend ,increase the gas yield and the gas calorific value.when CFB slag was added by mix mode, CFB slag had a little change for the gas component ,but it could make the gas yield have a biggish increase.

**Keywords:** corn stalk ; catalytic pyrolysis; gas calorific value

# 废轮胎胶粉的热重实验及与神华煤粉热解的比较

苏亚欣<sup>1</sup> 张先中<sup>2</sup> 赵兵涛<sup>3</sup>

(1: 东华大学环境学院, 上海, 201620; 2: 上海天新热能工程有限公司, 上海, 200120; 3: 上海理工大学动力学院, 上海, 200093)

(联系电话: 021-67792552 (办), E-mail: [suyx@dhu.edu.cn](mailto:suyx@dhu.edu.cn) )

**摘要:** 应用 TG/DTG 对废轮胎胶粉 (60-200 目) 的热解特性进行了研究, 并与神华煤粉的热解做了对比。实验的加热速率分别为 10℃/min、20℃/min 和 40℃/min, 加热的初始温度为室温, 终止温度为 600℃或 800℃, 气氛为 N<sub>2</sub>, 流量为 20ml/min。研究表明废轮胎胶粉的热解主要失重区可以分为三个阶段: 第 1 个阶段主要是少量水分和焦油的析出, 以及增塑剂和其他一些有机助剂的热分解, 第 2 个阶段主要是天然橡胶的热分解, 第 3 个阶段则主要是合成橡胶的热分解。废轮胎胶粉的热解过程随着升温速率的增加而向高温方向移动。随着升温速率的升高, 热解特性指数越来越大, 表明其挥发份析出特性越来越好, 也就是说升温速率的提高有利于废轮胎的热解反应进行。粒径在小于 1mm 时热解特性受粒径影响很小。比较发现, 废轮胎胶粉热解的初始温度比煤粉低, 热解温度范围比煤粉小, 热解开始阶段的波动比煤粉轻微, 热解的最大失重率比煤粉的大, 热解挥发份析出特性更好。

**关键词:** 废轮胎胶粉, TG/DTG, 热解

## 0. 前言

日前全世界每年有大约 15 亿条轮胎报废<sup>[1, 2]</sup>, 其中得到回收利用的只占 15~20%。我国是轮胎生产大国, 2001 年我国的轮胎产量达到 13356 万条, 占世界第三位。目前我国每年产生废弃轮胎 5000 多万条, 并呈迅速增长趋势。以上海为例, 日前上海每年产生废旧轮胎约 210 万条, 且随机动车的增加今后几年上海废旧轮胎增长率可能超过 20%<sup>[3]</sup>。

典型的废旧轮胎的工业分析表明, 它含 C 元素 75%~80%, 含 N、S 元素一般低于 1.0%, 含水分和灰份均比较低, 是一种高热值材料, 每千克的发热量 28-37MJ/kg, 比木材高 69%, 比烟煤高 10%, 比焦炭高 4%, 因此, 适于用做燃料。废轮胎热解时释放的挥发份气体产率达到 60%, 气体成分主要是 CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 等可燃气<sup>[4-7]</sup>。因此, 废轮胎完全满足作为燃料的条件。而热能利用是可以最大规模利用废轮胎的技术。一些发达国家已经大量地把废轮胎用于水泥窑炉、造纸业、石灰石窑炉等, 同时也和煤一起用于各种锅炉的燃烧, 特别是 CFB 锅炉。据美国环境保护局的统计<sup>[8]</sup>在 2003 年美国共有 1 亿 3 千万条废轮胎被用做燃料 (占总废轮胎的 45%), 其中大约 41%用于水泥工业 (水泥窑炉燃烧), 20%用于造纸业。而 1991 年用做燃料的废轮胎为 2 千 5 百 9 十万条, 占当年废轮胎总数的 10.7%。这说明废轮胎逐渐被用做一种新燃料的发展趋势。废轮胎用做燃料具有 3 个优点: 1) 废轮胎能提供和石油相当的而比煤高约 25%的能量; 2) 废轮胎燃料

燃烧后的灰中含的重金属含量远比某些种类的煤低；3）与煤相比，特别是高硫煤，废轮胎燃烧产生的  $\text{NO}_x$  排放低得多。研究发现，废轮胎燃烧时产生的  $\text{SO}_2$  和  $\text{CO}_2$  与煤相当，而  $\text{NO}_x$  却只有煤燃烧  $\text{NO}_x$  排放量的  $1/4$ <sup>[9-12]</sup>。

热解特性很大程度上影响燃料的燃烧和气化特性以及焦的燃烬特性，点火、火焰稳定性及碳的燃烬特性都和热解特性有关。此外，废轮胎的挥发份的释放特性也决定燃烧过程的颗粒物排放和一些有毒有机物排放，如 PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon, 多环芳香烃，指由 2 个及以上芳香环构成的烃类)。当把废轮胎胶粉作为替代燃料用于煤粉炉的再燃脱硝时，其挥发份释放特性将决定其再燃脱硝效果。很多研究人员已经对煤的热解进行了多方面的研究，研究人员对废轮胎碎片的热解特性也进行了很多研究<sup>[4-7, 13-16]</sup>。本文将应用 TG/DTG 对废轮胎胶粉 (60-200 目) 的热解特性进行研究，作为其再燃脱硝研究的先期研究。

## 1. 实验仪器和实验样品

### 1) 实验仪器

实验仪器是由德国 NETZSCH 公司生产的 STA 409 PC/PG 型同步热分析仪，这是一种可以同步进行 TG、DTG 和 DSC 测试分析的仪器。仪器组成包括：电子微量天平、高温加热炉、控制系统和打印机等辅助设备。挥发份成分通过与质谱仪联用检测。

### 2) 实验样品

本次实验所使用废轮胎胶粉样品的尺寸为 60 目~200 目。表 1 为实验样品的工业分析。实验的加热速率分别为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$  和  $40^\circ\text{C}/\text{min}$ ，加热的初始温度为室温，废轮胎胶粉的终止温度为  $600^\circ\text{C}$  或  $800^\circ\text{C}$ ，气氛为  $\text{N}_2$ ，流量为  $20\text{ml}/\text{min}$ 。

表 1 胶粉实验样品的工业和元素分析

| 工业分析 |      |       |       | Qb, ad | 元素分析  |       |       |       |       |
|------|------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mad% | Aad% | Vad%  | FCad% | (J/g)  | Cad%  | Had%  | Nad%  | Sad%  | Oad%  |
| 0.80 | 7.41 | 64.64 | 27.15 | 39564  | 80.92 | 6.804 | 0.384 | 1.666 | 4.293 |

## 2. 实验结果和分析

### 2.1 热解过程

在升温速率一定的情况下，随着温度的升高，废轮胎胶粉的热解经历了几个不同的阶段。图 1 为 60 目胶粉在  $\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$  下的 TG 和 DTG 曲线，下面就以此图来说明废轮胎胶粉的热解过程。

由图 1 中的 DTG 曲线可知，废轮胎的热解过程包括两个剧烈失重过程。第一个 DTG 峰顶温度  $T_1$  为

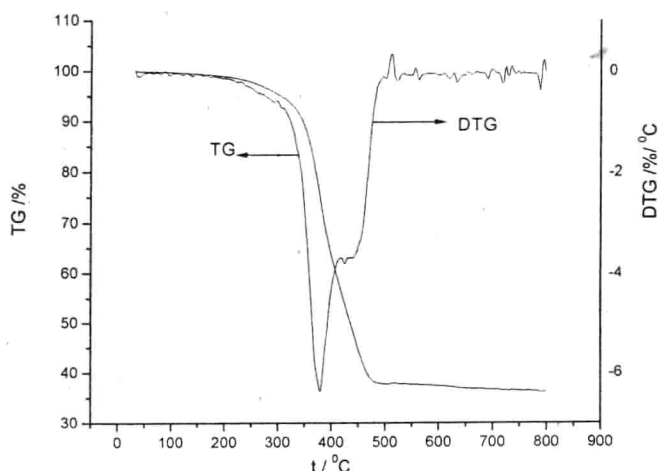


图 1 60 目废轮胎胶粉  $\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$  的 TG 和 DTG 曲线

378.8℃, 第二个 DTG 峰顶温度  $T_2$  为 453.4℃。 $T_1$ 、 $T_2$  的数值可用于判定轮胎中的橡胶类型<sup>[17]</sup>。崔洪等<sup>[15]</sup>对废轮胎的组成橡胶: 天然橡胶、丁苯橡胶和顺丁橡胶等进行了热解研究, 发现天然橡胶的最大失重率出现在 385.2℃, 丁苯橡胶的最大失重率出现在 466.3℃, 顺丁橡胶的最大失重率出现在 463.9℃。Larsen<sup>[18]</sup>等也得到相同结果, 这与本次实验的  $T_1$  (378.8℃)、 $T_2$  (453.4℃) 基本符合, 轮胎的构成成分为天然橡胶和合成橡胶, 其中合成橡胶由丁苯橡胶和顺丁橡胶组成。这两个失重温度的峰值则与不同橡胶成分的分解相关。在废轮胎的热解中, 天然橡胶会先裂解并释放出气体成分, 而合成橡胶则在温度更高时才裂解。

从 TG 曲线可知, 废轮胎胶粉在  $N_2$  气氛下加热, 在开始阶段 TG 曲线会出现轻微的波动, 那是轮胎中的极少量水分开始逸出, 然后 TG 曲线基本上保持平直; 此后进入废轮胎热解的主要失重区, 在 200℃ 时开始失重, 此时失去的是轮胎中的水分、焦油以及部分挥发份和轮胎制作过程中加入的增塑剂及其他一些有机助剂<sup>[19]</sup>; 约 300℃ 时, 天然橡胶开始裂解, 在 385.2℃ 时, 天然橡胶裂解出现最大失重率; 此后合成橡胶开始裂解, 同时发现 TG 曲线的斜率开始改变, 并在 500℃ 左右开始恒重, 证明轮胎中的可热解部分已转化完毕, 即挥发份已经完全释放出来了。所以废轮胎的高温热解的主要失重区可以分成三个阶段: (1) 低温阶段包括有少量水分、焦油、部分挥发份、增塑剂等逸出; (2) 随后天然橡胶的裂解; (3) 高温阶段合成橡胶的裂解。表 2 给出了各种热解条件下的开始失重温度、终止温度。

表 2 废轮胎胶粉热解的温度参数

| 样品    | $\beta / ^\circ\text{C}/\text{min}$ | 热解开始温度/<br>$^\circ\text{C}$ | 最大失重温度<br>$\theta_{\max}/^\circ\text{C}$ | 热解终止温度/<br>$^\circ\text{C}$ |
|-------|-------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------|-----------------------------|
| 60 目  | 10                                  | 323.5                       | 375.7                                    | 449.0                       |
|       | 20                                  | 340.6                       | 390.2                                    | 460.1                       |
|       | 40                                  | 342.0                       | 399.3                                    | 467.9                       |
| 100 目 | 10                                  | 334.2                       | 381.3                                    | 460.9                       |
|       | 20                                  | 334.8                       | 392.0                                    | 470.5                       |
|       | 40                                  | 343.6                       | 402.0                                    | 481.3                       |
| 200 目 | 10                                  | 302.4                       | 366.4                                    | 464.9                       |
|       | 20                                  | 338.2                       | 390.9                                    | 467.5                       |
|       | 40                                  | 340.5                       | 399.8                                    | 477.1                       |

由表 2 可以看出, 各种细度的废轮胎胶粉的热解过程随着升温速率的增加而向高温方向移动。10℃/min 和 20℃/min 的 TG 曲线的差别非常小, 而 20℃/min 和 40℃/min 的 TG 曲线的开始失重温度、最大失重温度  $\theta_{\max}$  和终止温度相差就相对明显了, 同时  $\beta = 0^\circ\text{C}/\text{min}$  情况下的热解始终率也相对比 10℃/min 和 20℃/min 的热解始终率相对要低一点, 这可能是由于升温速率的增加, 使得样品颗粒外层的热解产物来不及扩散, 特别是在高温时, 这些包围在颗粒表层的热解产物严重影响到颗粒内部的热解反应。

随着升温速率的升高, 热解开始温度、最大失重率时温度  $\theta_{\max}$  和对时间的最大失重

率  $D_{\max}$  也相应增大。为了综合的评价物品的热解特性, 李斌<sup>[20]</sup>等定义了热解特性指数  $I$ :

$$I = D_{\max} / (\theta_{\max} \cdot \Delta\theta) \quad (1)$$

式中为  $\Delta\theta$  为热解失重开始到终止的温度间隔。

表 3 列出了 100 目废轮胎胶粉热解 TG、DTG 曲线上的特征参数:  $D_{\max}$ 、 $\theta_{\max}$ 、 $\Delta\theta$  和热解特性指数  $I$ 。从各特性参数的定义可以知道:  $D_{\max}$  越大, 挥发份释放得越强烈;  $\theta_{\max}$  越低, 挥发份释放高峰出现的越早, 总体热解反应过程越集中;  $\Delta\theta$  越小, 挥发份析出越容易;  $I$  值越大, 废轮胎的挥发份析出特性越好, 热解反应越容易进行。从表 3 可见, 随着升温速率  $\beta$  的升高, 热解特性指数  $I$  值越来越大, 表明其挥发份析出特性越来越好, 也就是说升温速率的提高有利于废轮胎的热解反应进行。

表 3 100 目废轮胎热解特性参数及热解指数

| $\beta$ / $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | $D_{\max}$ / $\%/\text{min}$ | $\theta_{\max}$ / $^{\circ}\text{C}$ | 热解范围 / $^{\circ}\text{C}$ | $\Delta\theta$ / $^{\circ}\text{C}$ | $I/10^{-4}$ |
|-----------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|-------------|
| 10                                      | 4.89                         | 381.3                                | 334.2-460.9               | 126.7                               | 1.01        |
| 20                                      | 9.30                         | 392.0                                | 334.8-470.5               | 135.7                               | 1.75        |
| 40                                      | 17.94                        | 402.0                                | 343.6-481.3               | 137.7                               | 3.24        |

## 2.2 样品粒径对废轮胎热解的影响

颗粒粒径在热质传递中起着重要的作用, 粒径的改变将影响颗粒的升温速率乃至挥发分的析出速率, 从而改变物质的热解行为。Maschio 等<sup>[21]</sup>研究了颗粒粒径对生物质热解特性的影响。他认为, 对于粒径小于 1mm 的生物质颗粒, 热解过程主要受内在动力速率控制, 此时可忽略颗粒内部热质传递的影响。而当粒径增大和反应温度增加时, 热解过程同时受传热传质和化学动力反应控制。图 2 和图 3 分别是  $\beta=40^{\circ}\text{C}/\text{min}$  情况下, 60 目、100 目和 200 目的废轮胎胶粉热解 TG 和 DTG 曲线的比较。

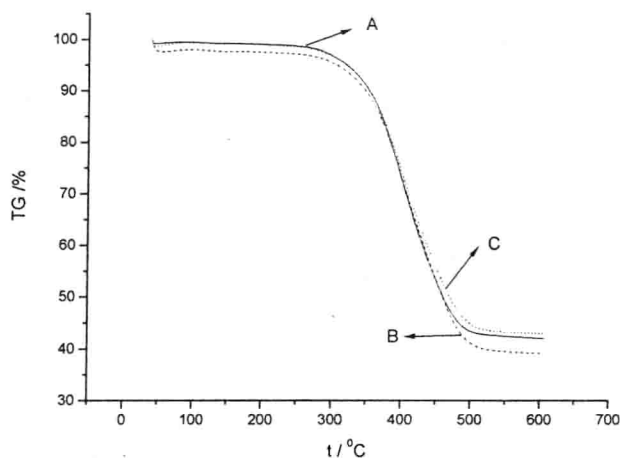


图 2  $\beta=40^{\circ}\text{C}/\text{min}$  情况下 60 目、100 目和 200 目胶粉的 TG 曲线比较

由图 2 和图 3 可知, 不同粒径样品的热解 TG、DTG 曲线几乎重叠, 60 目、100 目和 200 目的样品粒径相对于  $250\mu\text{m}$ 、 $140\mu\text{m}$  和  $74\mu\text{m}$ , 可见粒径在小于 1mm 时热解特性受粒径影响很小, 这与 Maschio 等<sup>[21]</sup>的分析结果一致。

## 2.3 废轮胎胶粉和煤粉的热解特性比较

图 4 表示了粒径为 200 目的废轮胎胶粉和神华煤粉在  $\beta=10^{\circ}\text{C}$  条件下的热解 TG 和 DTG 曲线。表 4 为神华煤粉的工业分析和元素分析表。

由图 4 可知, 煤粉在温度  $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$  范围微分曲线出现一个小峰, 这一阶段主要

是脱水、脱气阶段即吸附物的析出阶段，在 200℃~350℃之间失重曲线下降平缓，煤失重比较少是煤的软化、熔融过程。随后进入热解失重区。从 350℃左右积分曲线迅速下降，相应的微分曲线在此处出现最大峰，刘生玉等<sup>[22]</sup>认为这是由于高挥发分烟煤中有较高的氢含量，这意味着这些煤中存在着丰富的脂肪结构和芳烃的缩合程度不高，即煤中的芳烃烷基侧链含量丰富、桥键数量多。脂肪结构和桥键是煤中的薄弱环节，受热容易裂解成自由基“碎片”。因此，热解时放出挥发分多且速率快。此阶段主要以解聚和分解为主，析出煤气和焦油，煤变成半焦。在此后积分曲线和微分曲线下降平缓，主要以缩聚反应为主，是煤缩聚成焦，析出以甲烷和氢气为主的气体。

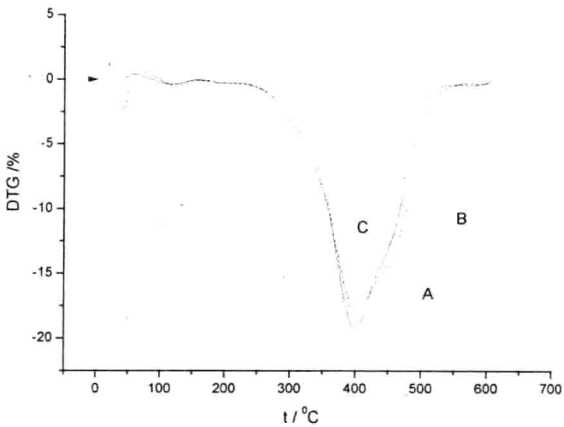


图3  $\beta=40^{\circ}\text{C}/\text{min}$  情况下 60 目、100 目和 200 目

表 4 神华煤的工业分析和元素分析

| 工业分析  |       |       |        | $Q_{b,ad}$<br>(J/g) | 元素分析  |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|--------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mad/% | Aad/% | Vad/% | FCad/% |                     | Cad/% | Had/% | Nad/% | Sad/% | Oad/% |
| 3     | 6.27  | 32.44 | 58.29  | 32244               | 74.36 | 4.73  | 0.9   | 0.46  | 10.28 |

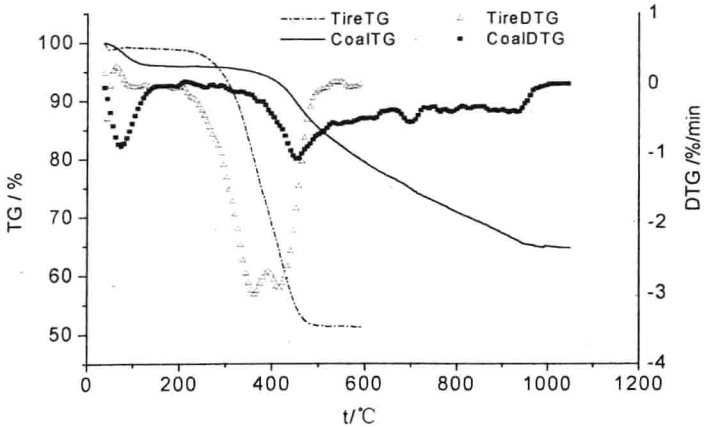


图 4 200 目的废轮胎胶粉和神华煤粉在  $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  条件下的热解 TG 和 DTG 曲线

- 通过比较发现，废轮胎胶粉的热解与煤粉的热解有一定的区别：
- 1) 废轮胎胶粉热解开始阶段的波动比煤粉轻微。这是因为废轮胎胶粉中所含的吸附杂质和水分比较少；
  - 2) 废轮胎胶粉热解的初始

温度比煤粉低。废轮胎胶粉热解大量失重的初始温度为 300℃~340℃，煤粉热解大

量失重的初始温度为350℃~400℃;

- 3) 废轮胎胶粉热解温度范围比煤粉小的多。废轮胎胶粉热解的 $\Delta\theta$ 为140℃左右,煤粉热解的 $\Delta\theta$ 则超过550℃;
- 4) 废轮胎胶粉热解的最大始终率比煤粉的大。废轮胎胶粉的挥发份含量高达64.64%,神华煤粉的挥发份含量只有32.44%,从图6中可得废轮胎热解的 $D_{max}$ 为3.01,  $\theta_{max}$ 为366.4℃煤粉热解的 $D_{max}$ 为1.1,  $\theta_{max}$ 为462℃。

应用式(1)计算废轮胎胶粉和神华煤粉的热解特性指数 $I$ ,可以得到粒径为200目的废轮胎胶粉的热解特性指数 $I=5.85\times 10^{-5}$ ,粒径为200目的神华煤粉的热解特性指数 $I=4.33\times 10^{-6}$ ,因此可知废轮胎胶粉比神华煤粉的热解挥发份析出特性更好、热解行为更加容易进行、热解速率更大。

### 3. 结论

应用TG/DTG对废轮胎胶粉(60-200目)的热解特性进行了研究,从实验结果可以得到如下结论:

- 1) 废轮胎胶粉的热解主要失重区可以分为三个阶段。第1个阶段主要是少量水分和焦油的析出(热分解),以及增塑剂和其他一些有机助剂的热分解。第2个阶段主要是天然橡胶的热分解,第3个阶段则主要是合成橡胶的热分解。
- 2) 废轮胎胶粉的热解过程随着升温速率的增加而向高温方向移动。随着升温速率 $\beta$ 的升高,热解特性指数 $I$ 值越来越大,表明其挥发份析出特性越来越好,也就是说升温速率的提高有利于废轮胎的热解反应进行;
- 3) 粒径在小于1mm时热解特性受粒径影响很小;
- 4) 比较发现,废轮胎胶粉热解的初始温度比煤粉低,热解温度范围比煤粉小,热解开始阶段的波动比煤粉轻微,热解的最大失重率比煤粉的大,热解挥发份析出特性更好。

### 参考文献

1. Scrap Tire Facts & Figures, Rubber Manufacturers Association, Scrap Tire Management Council, US. (<http://www.rma.org/scrapfctn.html>)
2. IRSG preliminary statistics. (<http://www.rubberstudy.com/STATS.htm>)
3. 夏越青,周迎艳,上海市废轮胎管理现状及对策.环境卫生工程,12(2):88-91,2004
4. J. A. Conesa, R. Font, A. Marcilla, Gas from the pyrolysis of scrap tires in a fluidized bed reactor. Energy & Fuels, 10:134-140,1996
5. X. Dai, X. Yin, C. Wu, W. Zhang, Y. Chen, Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor. Energy, 26:385-399, 2001.
6. A. Arion, F. Baronnet, S Lartiges, J.P. Birat, Characterization of emissions during the heating of tyre contaminated scrap. Chemosphere, 2:53-859, 2001
7. C. Diez, O. Martinez, L.F. Calvo, J. Cara, A. Moran, Pyrolysis of tyres. Influence of the final temperature of the process on emissions and the calorific value of the products recovered. Waste Management, 24:463-469, 2004
8. <http://www.epa.gov/garbage/tires/tdf.htm>
9. Yiannis A Levendis, Ajay Atal, Joel Carson, Yury Dunayevskiy and Paul Vouros,