

一、个人申报

（一）基本情况【围绕《浙江工程师学院（浙江大学工程师学院）工程类专业学位研究生工程师职称评审参考指标》，结合该专业类别(领域)工程师职称评审相关标准，举例说明】

本人为浙江大学工程师学院与能源工程学院双院制硕士研究生，所学专业为能源动力，拟于今年春季（2024.03）毕业。在读期间认真学习了能源动力专业基础知识理论和专业实践技术，并将所学运用于工程实践，在桐乡泰爱斯环保能源有限公司等地方进行过实习实践活动。在此申请工程师学院2024年毕业生工程师中级职称，具体情况如下：

1. 对本专业基础理论知识和专业技术知识掌握情况：在读期间修读了动力工程专业设计与实践、高等燃烧学、智慧能源系统工程、自然辩证法、数值计算方法和工程伦理等课程，平均课程成绩为84分，考核成绩为89分，掌握了能源动力专业基础知识理论和专业实践技术，并能将所学理论知识运用到科研实践工作中去；

2. 工程实践经历：于桐乡泰爱斯环保能源有限公司进行了专业实践，考核结果为优秀。期间担任科研实习助理岗位，研究项目为“燃煤热电耦合废轮胎资源化利用工艺研发”，项目来源于该实践单位，项目经费为395万元，项目成果为：（1）开发了50kg/h废轮胎胶粒热解中试试验装置；（2）提出了废轮胎资源化利用工艺方案。本人在其中负责研究废轮胎热解气燃烧过程中的污染物控制技术，自主设计制作了“蓝焰燃烧器”，并在浙江大学青山湖能源基地搭建该燃烧器调试装置，调试完成后投入使用；此外，本人还通过实验研究了废轮胎热解气燃烧NO_x和SO₂生成及控制问题，该研究成果以学术论文的形式被《化工进展》期刊录用。工程实践期间本人能够良好地适应工厂工作环境，并在生产中的工厂动手搭建和调试试验装置，并将所学的专业知识运用于实际问题的解决中，拥有良好的职业道德和积极的工作态度。

3. 在实际工作中综合运用所学知识解决复杂工程问题的案例：通过在桐乡泰爱斯环保能源有限公司进行的专业实践，我参与了“燃煤热电耦合废轮胎资源化利用工艺研发”项目，认识到了目前日益突出的废轮胎“黑色污染”问题带来的严峻挑战和发展机遇。调研发现近年来废轮胎回收逐渐成为橡胶行业的热门项目，国内外很多主流轮胎企业如米其林等都布局了废轮胎回收项目。热解处置废轮胎具有能耗低、能源回收利用率高等优点，可以实现废轮胎的资源化、无害化和高值化利用。废轮胎热解装置采用热解气循环燃烧供能的方案可实现装置的热量自维持，热解气的稳定清洁燃烧是热解装置稳定环保运行的关键，但目前国内外关于热解气燃烧及污染物排放控制的研究还很少。

为此本人基于课题组已有的研究基础，测量分析了废轮胎热解气的组分特征，发现热解气主要由CH₄和其他碳氢化合物（C₂~C₄）组成，还含有30%左右的H₂，同时含有多种含氮含硫组分。热解气组分复杂，测量其中含氮含硫组分时发现TG-IR（热重-红外联用）、TG-MS（热重-

质谱联用）和常规烟气测量方法难以得到可靠结果，本人综合运用所学知识，提出通过溶液吸收热解气-

测量吸收液中相应离子浓度的方法反推热解气中的含氮含硫组分含量，最终发现热解气中含氮化合物为HCN、NH₃和HCNO；含硫化合物主要为H₂S，此外还有少量的COS、CH₃SH和C₂H₆S等；还有同时含氮含硫的化合物，如HSCN。

针对热解气H₂含量高的特点，提出将多孔介质燃烧技术应用于废轮胎热解气末端燃烧以提高燃烧稳定性，设计搭建了多孔介质燃烧实验系统。通过实验研究发现相比于甲烷气体，掺氢后的混合燃气稳燃范围有所扩大，贫燃极限被拓宽至0.43。不同工况下热力型NO_x排放浓度均在27 mg/Nm³以下，CO排放浓度均在23

mg/Nm³以下；同工况下两种燃气燃烧时温度水平并无显著差异，其污染物排放水平也无明显差异。在满足供热需求时，预混气体当量比越小，输入功率越小，热力型NO_x生成量越少。

并在浙江大学青山湖能源基地进行了工业级多孔介质燃烧调试试验。在废轮胎热解中试现场将工业规模多孔介质燃烧器应用于废轮胎热解气末端燃烧，发现NO_x排放水平约为930 mg/Nm³，高于液化气和天然气燃烧时的排放水平，分析认为是由于热解气中含有部分含氮化合物。为此研究提出热解气燃烧前净化技术，基于自主设计搭建的一级热解-二级燃烧的两段式实验系统对热解气污染物脱除进行了详细研究，结果表明稳定运行时热解气燃烧尾气中CO和H₂S含量始终较低；直接燃烧产生的污染物主要为NO_x和SO₂，800 °C时在过量空气气氛下燃烧，时均浓度分别为206.65 mg/Nm³和706.01 mg/Nm³，其中NO_x主要为燃料型NO。为有效控制污染物排放水平，可以采用碱液清洗搭配有机溶剂（如乙二醇、乳酸、甘油和柴油）吸收的洗气技术降低燃烧产生的NO_x和SO₂排放浓度。碱液搭配甘油洗气可使NO_x和SO₂的脱除率分别达到86.58%和93.08%。相关研究成果能够为废轮胎热解技术的工业化发展提供技术支持，形成的学术论文已被《化工进展》期刊录用。

(二) 取得的业绩(代表作)【限填3项, 须提交证明原件(包括发表的论文、出版的著作、专利证书、获奖证书、科技项目立项文件或合同、企业证明等)供核实, 并提供复印件一份】

1. 公开成果代表作【论文发表、专利成果、软件著作权、标准规范与行业工法制定、著作编写、科技成果获奖、学位论文等】

成果名称	成果类别 [含论文、授权专利(含发明专利申请)、软件著作权、标准、工法、著作、获奖、学位论文等]	发表时间/授权或申请时间等	刊物名称/专利授权或申请号等	本人排名/总人数	备注
废轮胎热解气燃烧NO _x 和SO ₂ 生成及控制研究	一级期刊	2024年01月30日	化工进展	1/7	
绿氢新城-基于氢能制储用的零碳规划模型设计	获奖	2022年12月01日	"cleer"杯第一届中国研究生“双碳”创新与创意大赛	2/8	

2. 其他代表作【主持或参与的课题研究项目、科技成果应用转化推广、企业技术难题解决方案、自主研发设计的产品或样机、技术报告、设计图纸、软课题研究报告、可行性研究报告、规划设计方案、施工或调试报告、工程实验、技术培训教材、推动行业发展中发挥的作用及取得的经济社会效益等】

(三) 在校期间课程、专业实践训练及学位论文相关情况

课程成绩情况

按课程学分核算的平均成绩： 84 分

专业实践训练时间及考核情况(具有三年及以上工作经历的不作要求)

累计时间： 1 年(要求1年及以上)
考核成绩： 89 分(要求80分及以上)

本人承诺

个人声明：本人上述所填资料均为真实有效，如有虚假，愿承担一切责任，特此声明！

申报人签名：代板晨

浙江大學研究生院

攻讀碩士學位研究生成績表

學號: 22160491	姓名: 代權晨	性別: 男	學院: 能源工程學院	專業: 能源動力	學制: 2.5年						
畢業時最低應獲: 24.0學分	已獲得: 24.0學分	入學年月: 2021-09			畢業年月: 2024-03						
學位證書號: 1033532024272004	畢業證書號: 103351202402270024				授予學位: 能源動力碩士						
學習時間	課程名稱	備注	學分	成績	課程性質	學習時間	課程名稱	備注	學分	成績	課程性質
2021-2022學年秋季學期	高等燃燒學		2.0	82	跨專業課	2021-2022學年冬季學期	“四史”專題		1.0	86	公共選修課
2021-2022學年春季學期	能源科學與技術展望		2.0	93	專業學位課	2021-2022學年春季學期	自然辯證法概論		1.0	87	公共學位課
2021-2022學年秋季學期	動力與電氣工程工業應用綜述		2.0	85	專業學位課	2021-2022學年春季學期	動力工程專業設計與實踐		4.0	94	專業選修課
2021-2022學年秋季學期	數值計算方法		2.0	74	專業選修課	2021-2022學年春季學期	工程倫理		2.0	87	公共學位課
2021-2022學年冬季學期	中國特色社會主義理論與實踐研究		2.0	90	公共學位課	2021-2022學年夏季學期	研究生英語		2.0	79	公共學位課
2021-2022學年秋季學期	研究生論文寫作指導		1.0	86	專業學位課	2021-2022學年夏季學期	研究生英語基礎技能		1.0	71	公共學位課
2021-2022學年冬季學期	智慧能源系統工程		2.0	90	專業學位課						

說明: 1. 研究生課程按三種方法計分: 百分制, 兩級制 (通過、不通過), 五級制 (優、良、中、及格、不及格)。

2. 備注中“*”表示重修課程。

學院成績校核章:

成績校核人: 張夢依

打印日期: 2024-04-02

1. 学术论文证明材料（已录用）

中国化工学会
《化工进展》编辑部

稿件录用证明

浙江大学热能工程研究所，能源清洁利用国家重点实验室
桐乡泰爱斯环保能源有限公司

中国联合工程有限公司：

署名代权晨、薛志亮、周永刚、洪钦、冯宏、金亮、黄群星等人的论文“废轮胎热解气燃烧 NO_x 和 SO_2 生成及控制”（稿件编号为：化工进展 2023-2027）经审，已被《化工进展》期刊录用，并将于近期发表。

特此证明。

《化工进展》编辑部

2024-02-03

编辑部

（备注：如果由于作者原因撤稿或特殊原因退稿，本刊将收回此录用证明。）

文章类型：研究开发

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.****-****

废轮胎热解气燃烧 NO_x 和 SO₂ 生成及控制研究¹

代权晨¹, 薛志亮¹, 周永刚¹, 洪钦², 冯宏², 金亮³, 黄群星^{1*}

(¹浙江大学热能工程研究所, 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027;

²桐乡泰爱斯环保能源有限公司, 浙江 嘉兴 314500;

³中国联合工程有限公司, 浙江 杭州 310052)

摘要: 废轮胎热解不凝气的稳定清洁燃烧是热解系统稳定运行的关键, 但由于不凝气组分复杂, 其污染物控制一直是行业的难点。本文基于废轮胎一级热解-二级燃烧的两段式实验系统, 研究了废轮胎热解气的组分含量及净化工艺。结果表明废轮胎热解气主要由 CH₄、H₂ 和少量其他小分子碳氢化合物 (C₂-C₄) 组成, 其热值为 46.49 MJ/Nm³; 热解气中还含有多种含氮含硫化合物, 主要是含量为 96.43 mg/Nm³ 的 HCN 和含量为 308.44 mg/Nm³ 的 H₂S; 热解气在过量空气气氛下 800 °C 时直接燃烧产生的 NO_x 和 SO₂ 平均排放浓度分别为 206.65 mg/Nm³ 和 706.01 mg/Nm³, 且 NO_x 主要为燃料型 NO。采用分别装有 200 mL 碱性溶液和有机溶剂 (如乙二醇、乳酸、甘油和柴油) 的洗气瓶对热解气进行清洗可以有效控制燃烧产生的 NO_x 和 SO₂, 其中 pH 值为 13.7 的 NaOH 溶液搭配甘油对热解气清洗的控制效果最好, 可使 NO_x 和 SO₂ 的平均排放浓度分别降低至 27.72 mg/Nm³ 和 48.86 mg/Nm³, 脱除效果分别达到 86.58% 和 93.08%。本文可为废轮胎热解技术规模化推广应用提供有效方法。

关键词: 废轮胎; 热解气; 氮氧化物; 二氧化硫; 清洁燃烧

中图分类号: TE992.3 文献标志码: A 文章编号:

Research on the generation and control of NO_x and SO₂ during the combustion of pyrolysis gas from waste tires

DAI Quanchen¹, XUE Zhiliang¹, ZHOU Yonggang¹, HONG Qin², FENG Hong², JIN Liang³,
HUANG Qunxing^{1*}

(¹State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Institute for Thermal Power Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China;

²Tongxiang Taiaisi Environmental Protection Energy Corporation Limited, Jiaxing 314500, Zhejiang,
China;

³China United Engineering Corporation Limited, Hangzhou 310052, Zhejiang, China)

Abstract: The stable and clean combustion of pyrolysis gas from waste tires is a key factor for the stable operation of the pyrolysis system. However, due to the complexity of gas composition, controlling pollutants has always been a challenge in the industry. Based on a two-stage experimental system of primary pyrolysis and secondary combustion, the composition of the pyrolysis gas and its purification process were studied in this paper. The results show that the pyrolysis gas is mainly composed of CH₄, H₂, and small amounts of other hydrocarbons (C₂-C₄), with a calorific value of 46.49 MJ/Nm³. The pyrolysis gas also contains a variety of N and S-containing

收稿日期: ****-**-**; 修改稿日期: ****-**-**。

基金项目: 浙江省科技计划项目 (2022C03082)。

第一作者: 代权晨 (1998—), 男, 硕士研究生, 研究方向为废轮胎热解气燃烧。E-mail: 22160491@zju.edu.cn。

通信作者: 黄群星, 教授, 博士生导师, 研究方向为燃烧诊断与固废资源化利用。E-mail: hqx@zju.edu.cn。

compounds, mainly including 96.43 mg/Nm³ of HCN and 308.44 mg/Nm³ of H₂S. When the pyrolysis gas is directly combusted at 800 °C in an excess air atmosphere, the average emission concentrations of NO_x and SO₂ are 206.65 mg/Nm³ and 706.01 mg/Nm³, respectively, with NO_x mainly in the form of fuel NO. Washing the pyrolysis gas with a wash bottle containing 200 mL of alkaline solution and organic solvents (such as ethylene glycol, lactic acid, glycerol, and diesel) can effectively control the NO_x and SO₂. Specifically, using a NaOH solution with a pH of 13.7 combined with glycerol for washing the pyrolysis gas shows the best control effect, reducing the average emission concentrations of NO_x and SO₂ to 27.72 mg/Nm³ and 48.86 mg/Nm³, respectively, achieving removal efficiencies of 86.58% and 93.08%. This study can provide an effective method for the large-scale application and promotion of waste tire pyrolysis technology.

Keywords: waste tires; pyrolysis gas; nitrogen oxides; sulfur dioxide; clean combustion

目前废轮胎污染问题日益突出, 据 2023 年中国物资再生协会发布的《中国再生资源回收行业发展报告(2023)》报道, 2022 年我国废旧轮胎产量约为 3.5 亿条, 废轮胎回收量约为 675 万吨^[1]。废轮胎难以完全自然降解^[2-4], 在一定条件下会释放出有害物质, 危害动植物及人体健康^[5-10]。近年来废轮胎回收逐渐成为橡胶行业的热门项目, 国内外很多主流轮胎企业如米其林等都布局了废轮胎回收项目^[11-14]。热解处置废轮胎具有能耗低、能源回收利用率高等优点, 可以实现废轮胎的资源化、无害化和高值化利用^[15-17]。废轮胎热解产物具有十分广泛的应用, 热解炭可作为固体燃料, 也可作为炭黑和吸附剂使用^[18]; 热解油可作为苯、甲苯、二甲苯、柠檬烯等化工产品的生产原料, 也可作为液体燃料^[19]; 热解气可进行末端燃烧为热解工艺提供热量^[20]。

废轮胎热解装置采用热解气循环燃烧供能的方案可实现装置的热量自维持, 热解气的稳定清洁燃烧是热解装置稳定运行的关键^[21]。废轮胎热解气一般是由以 CH₄ 为主的烃类和一定量的 H₂ 以及部分 CO 和 CO₂ 组成, 此外还有一定量的氮硫污染物等有害物质^[22,23]。李淼^[24]利用管式炉热解装置探究了废轮胎热解过程中氮、硫等元素的迁移规律, 结果表明热解温度为 550 °C 时热解气中的 NH₃、HCN 和 H₂S 的含量最高分别为 175 ppm/g、92 ppm/g 和 61 ppm/g; ZHANG 等^[25]研究表明 480 °C 真空热解温度下废轮胎热解气中 H₂S 的含量最高为 33.48 mg/m³, 使用白云石和石灰石可降低 H₂S 浓度; UCAR 等^[26]研究表明 650 °C 温度下热解汽车轮胎和卡车轮胎, 热解气中 H₂S 含量分别为 4.18% 和 0.94%; AYLÓN 等^[27]首次研究了废轮胎热解气燃烧污染物排放情况, 结果表明热解气燃烧产生了 131 mg/Nm³ 的 NO_x 和 4780 mg/Nm³ 的 SO₂, 研究认为废轮胎热解厂有必要安装烟气净化装置以达到排放要求。

目前国内外关于废轮胎热解气燃烧及污染物排放控制的研究还很少, 特别是对热解气净化工艺的研究十分有限, 而针对燃烧后的尾气加装脱硫脱硝装置存在工艺复杂和成本较高的问题, 废轮胎回收利用行业仍缺乏热解气的清洁燃烧方案。本文将基于废轮胎热解工艺, 设计搭建废轮胎一级热解-二级燃烧的两段式实验系统, 研究废轮胎热解气燃烧前的净化工艺, 以降低燃烧产生的 NO_x 和 SO₂ 的排放水平, 提出废轮胎热解气的清洁燃烧方案, 从而为废轮胎热解工艺的工业化发展提供技术支持。

1 材料和方法

1.1 材料

本实验采用的废轮胎样品来自当地某橡胶集团, 废旧轮胎经过破碎、去钢丝、去织物粉碎、过筛等操作后成为粒径小于 0.85 mm 的粉末状样品——废轮胎胶粒。本文每组实验所

用样品量为 2 g，废轮胎胶粒的工业元素分析结果如表 1 所示，废轮胎胶粒中含有 0.66 wt.% 的 N 元素和 1.02 wt.% 的 S 元素，热解后将分布于三相产物中。

表 1 物料（废轮胎胶粒）工业分析和元素分析

材料	工业分析/质量分数%				元素分析/质量分数%				
	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	C _{ad}	H _{ad}	O _{ad} ^①	N _{ad}	S _{ad}
废轮胎胶粒	0.76	8.52	61.65	29.07	79.01	6.50	3.53	0.66	1.02

① 差减法

1.2 实验装置与测量技术

本实验设计的废轮胎一级热解-二级燃烧的两段式实验装置如图 1 所示。热解和燃烧所用管式炉均采用电加热模式，具备程序升温功能，炉膛内径 60 mm，炉膛长度 400 mm。热解段管式炉设置恒定温度为 400 °C/450 °C/500 °C/550 °C（以下若无特别说明，管式热解炉温度为 550 °C 恒定）；燃烧段管式炉设置恒定温度为 800 °C。在热解段和燃烧段之间布置二级冷凝装置和洗气工艺，用于冷却和清洗废轮胎热解挥发分以得到研究所用热解气；冷凝装置采用外部冰水浴的洗气瓶，冷却热解段出口的废轮胎热解挥发分以得到热解气。

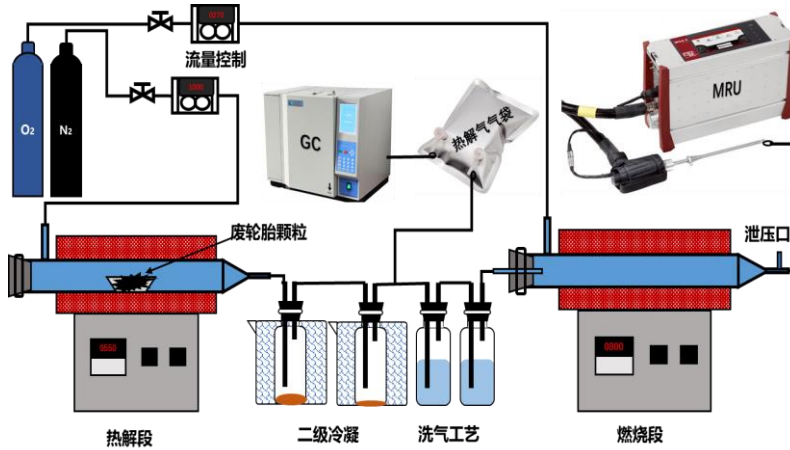


图 1 废轮胎一级燃烧-二级热解两段式利用实验系统

实验中采用 1 L/min 的氮气作为热解段的保护气，吹扫废轮胎热解挥发分进入后续装置中；在燃烧段入口通入 0.269 L/min 的氧气助燃，其与热解段通入的氮气混合比近似于空气（N₂/O₂ = 0.78/0.21）。氮气和氧气均由气瓶供给，采用气体体积流量计进行流量控制。在二级冷凝装置出口用气袋采集废轮胎热解气，并采用气相色谱仪 Agilent 490 MicroGC 测定热解气主要组分及含量，采用气相色谱仪 Agilent 7890B GC 测定热解气中含硫化化合物的组分及含量；在冷凝装置出口布置装有 200 mL 不同溶液的孟氏洗气瓶清洗热解气，通过测量吸收液中的氰根离子、氰酸根离子、硫氰酸根离子和铵根离子浓度进而计算热解气中的 HCN、HCNO、HSCN 和 NH₃ 的含量，其中，氰根离子浓度采用硝酸银滴定法测定，氰酸根离子和硫氰酸根离子浓度通过 SHIMADZU HIC-20A SUPER 液相色谱仪测定，铵根离子浓度通过 Scientific ICS-600 离子色谱测定。在燃烧段出口用烟气分析仪 MRU MGA6 测量尾气中排放物浓度。为了避免装置内气压过大影响实验，在燃烧段出口设置泄压排气口，进入燃烧段的混合气流量高于 1.27 L/min，而烟气分析仪检测抽气量为 1 L/min，因此可认为泄压口不会有空气倒流入装置内影响实验结果。

1.3 研究方法

热解气热值根据下式计算：

$$Q = \sum_{i=1}^n Q_i V_i \quad (1)$$

式中，Q 为废轮胎热解气低位热值，单位：MJ/Nm³；Q_i 为热解气中各组分的低位热值，单

位: MJ/Nm³; V_i为热解气中各组分的体积分数, 单位: Vol%。

污染物脱除率根据下式计算:

$$\eta = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, η 为 NO_x/SO₂ 脱除率, 单位: %; c₀ 为无洗气工艺时废轮胎热解气二段燃烧排放物中 NO_x/SO₂ 浓度, 单位: mg/Nm³; c₁ 为热解气洗气后二段燃烧排放物中 NO_x/SO₂ 浓度, 单位: mg/Nm³。

2 结果与讨论

2.1 废轮胎热解气

废轮胎胶粒在 550 °C 温度热解所采集的热解气体主要由 CH₄、H₂ 和其他碳氢化合物 (C₂~C₄) 组成, 此外还有少量的 CO_x (CO 和 CO₂)。热解气中 H₂ 平均含量为 32.60%, CH₄ 平均含量为 26.94%。由于甲烷燃烧速度较低, 而氢气燃烧速度较高, 所以高含量的 H₂ 理论上可以有效改善废轮胎热解气的燃烧效率^[28-30]。废轮胎热解气中还含有总量 30% 以上的 C₂~C₄ 的烃类以及少量 CO_x (CO 和 CO₂), 其热值为 46.49 MJ/Nm³, 与天然气 (热值为 35~40 MJ/Nm³) 热值相当, 可以满足废轮胎热解工艺的能量需求。热解气还含有多种含氮含硫化合物, 如表 2 所示, 含氮化合物按浓度由高到低分别为 96.43 mg/Nm³ 的 HCN、34.62 mg/Nm³ 的 NH₃ 和 1.59 mg/Nm³ 的 HCNO; 含硫化合物主要为 H₂S, 其含量为 308.44 mg/Nm³, 此外还有少量的 COS、CH₃SH 和 C₂H₆S 等; 热解气中还有同时含氮含硫的化合物, 如 33.35 mg/Nm³ 的 HSCN。热解气中的这些含氮含硫化合物在燃烧过程中容易氧化生成一定量的 NO_x 和 SO₂, 排放后将会对人体和环境造成一定危害。

表 2 废轮胎热解气中含氮含硫化合物种类及含量

种类	含量 (mg/Nm ³)
氰化氢	96.43
氰酸	1.59
氨气	34.62
硫氰酸	33.35
硫化氢	308.44
羰基硫	9.98
甲硫醇	16.00
乙硫醇	3.14
甲硫醚	0.12
二硫化碳	0.57
2-丙硫醇	0.51
2-甲基-2-丙硫醇	0.06
1-丙硫醇	0.21
噻吩	0.11

利用一级热解-二级燃烧的两段式实验系统燃烧废轮胎热解气的尾气排放情况如图 2 所示。热解-燃烧反应可分为反应前、中、后期三个阶段: 反应前期为传热阶段, 热解反应刚刚开始, 反应速度缓慢, 此时尾气中各排放物浓度较低; 反应中期为剧烈反应阶段, 废轮胎胶粒样品在高温下被热裂解, 产生的挥发分经二级冷凝装置去除液相热解油后, 不凝气通入燃烧段剧烈燃烧, 消耗大量 O₂ 并产生大量的 NO_x 和 SO₂ 等尾气; 反应后期为收尾阶段, 此时废轮胎热解已基本完全, 管路中残留的热解气随氮气吹扫进入燃烧段继续燃烧, 只有少量

氧气被残留热解气燃烧消耗，尾气氧含量变化逐渐趋于平缓。整个反应阶段尾气中 CO 含量始终较低，可认为燃烧较为充分。然而，不经过清洗的热解不凝气直接燃烧会产生高浓度的 NO_x 和 SO_2 污染，如图 2 所示， NO_x 排放浓度最高在 500 mg/Nm^3 以上，且主要为 NO； SO_2 排放浓度最高在 2300 mg/Nm^3 以上，而 H_2S 排放浓度很低，是因为热解时废轮胎硫化橡胶中硫链分解产生的 H_2S 等含硫气体燃烧后转化为 SO_2 。

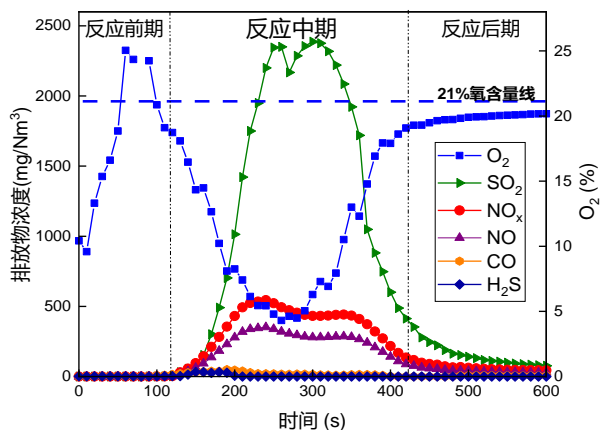


图 2 废轮胎热解气二段燃烧尾气排放物浓度

燃烧产生的 NO_x 分为三种：燃料型 NO_x 、热力型 NO_x 和快速型 NO_x 。快速型 NO_x 在燃烧过程中的生成量很少，而热力型 NO_x 主要在温度超过 1600 K 时产生，本文进行的无物料空白对照组实验中几乎不产生 NO_x 排放，证明热解气燃烧产生的 NO_x 并非热力型，故本文主要降氮研究对象为燃料型 NO_x 。燃料型 NO_x 是燃料中的含氮化合物在燃烧中氧化生成的 NO_x ，废轮胎胶粒中含有一定的氮，随着热解反应分布于三相产物中，导致热解气燃烧后产生大量的燃料型 NO_x 。同时热解气的燃烧也会产生大量的 SO_2 排放，这些 NO_x 和 SO_2 不仅会破坏环境，而且会危害动植物及人体健康，后文将阐述采用碱溶液、酸溶液和有机溶剂对废轮胎热解气进行清洗的污染物脱除效果。

一段热解温度对废轮胎热解气第二段燃烧的 NO_x 排放的影响如图 3 所示，将不同热解温度下的尾气排放数据作对比，发现 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 热解时 NO_x 排放情况与 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 热解时相似，且 NO_x 排放量略高。进一步降低热解温度后， $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 NO_x 排放水平明显降低，而 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 NO_x 排放水平更低，此时由于废轮胎一级热解段温度较低，热解反应速度较为缓慢且热解程度不完全，胶粒原料中的 N 更多的留在固相残渣中或进入液相冷凝油中，从而使得热解不凝气燃烧后产生的 NO_x 减少。因此，设置一级热解段温度为 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 有利于热解反应完全进行，这也与 Pan 等^[31]的研究结果一致。

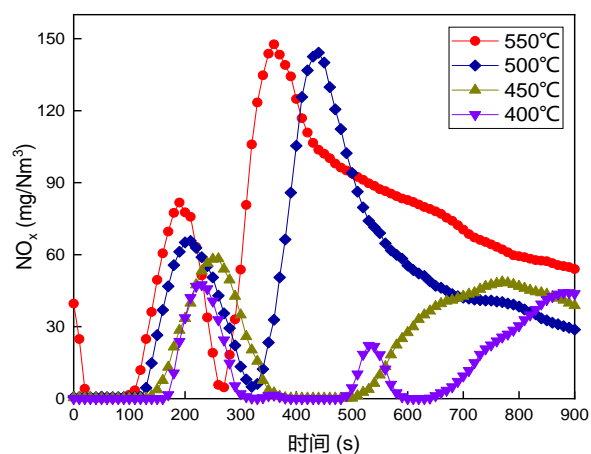


图3 热解温度对二段燃烧 NO_x 排放的影响

2.2 热解气碱洗

废轮胎热解气中含有 HCN 和 H₂S 等含氮含硫化合物，燃烧后将产生 NO_x 和 SO₂ 污染。鉴于这些组分大部分为酸性气体，本文采用碱溶液对热解气进行清洗。不同浓度 NaOH 溶液洗气的污染物排放水平及脱除效果如图 4 所示，废轮胎热解气直接燃烧的 NO_x 和 SO₂ 排放水平较高，平均排放浓度分别为 206.65 mg/Nm³ 和 706.01 mg/Nm³。采用 NaOH 溶液洗气后 NO_x 和 SO₂ 的排放浓度均有所降低，脱除率随着碱液浓度的增加而增加。洗气所用的碱液浓度高于 0.05 mol/L 时对 SO₂ 的控制效果十分显著，脱除率在 80% 以上，最高达到 89.52%。而碱液浓度低于 0.25 mol/L 时对 NO_x 的控制效果并不明显，增大碱液浓度后 NO_x 排放水平迅速降低，碱液浓度为 0.5 mol/L 时 NO_x 脱除率达到 70.68%；继续增大碱液浓度至 2.5 mol/L 时 NO_x 排放水平略有降低，脱除率达到 73.37%，控制效果相比于 0.5 mol/L 时并无显著差异，因此本文选取 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液对热解气进行清洗(后文简称为碱洗，不再特殊说明)。碱液洗气后 NO_x 排放水平降低，是由于热解气中 HCN、HCNO 等酸性含氮化合物与 NaOH 溶液反应而被吸收转化为无机盐，减少了进入二级燃烧段的热解气中 NO_x 前驱物含量，从而使得氮排放降低。而硫化橡胶结构中硫链的分解会产生大量 H₂S 等含硫化合物，NaOH 溶液与热解气中的这些酸性 SO₂ 前驱物反应生成无机盐将其固定于洗气碱液中，从而有效降低 SO₂ 排放水平。

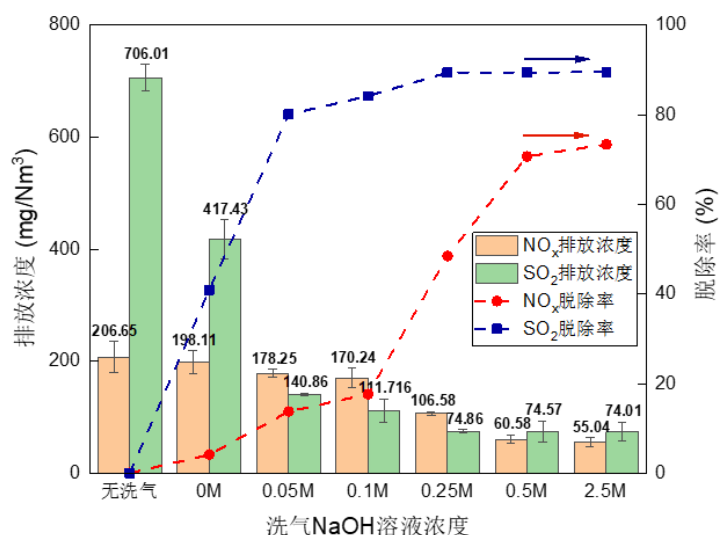


图4 碱液浓度对 NO_x 和 SO₂ 排放的影响

碱液洗气能有效控制热解气燃烧后的 NO_x 和 SO₂，热解气经过不同种类碱液洗气后燃烧尾气中 NO_x 和 SO₂ 排放情况如图 5 所示，三种碱液洗气均能有效降低 NO_x 和 SO₂ 排放水平，在控制 SO₂ 方面效果尤为显著；但在控制 NO_x 方面 KOH 溶液强于同浓度的 NaOH 溶液，主要是由于 K 和 Na 属于同主族而 K 原子金属性更强，因此 KOH 溶液比同浓度的 NaOH 溶液控制效果略好。饱和 Ca(OH)₂ 溶液的碱性弱于 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液和 KOH 溶液，因此澄清石灰水的控制效果相比于其余两者略差。鉴于氢氧化钾成本较高价格昂贵，采用氢氧化钠配制碱液清洗废轮胎热解气以控制 NO_x 和 SO₂ 更为合理。

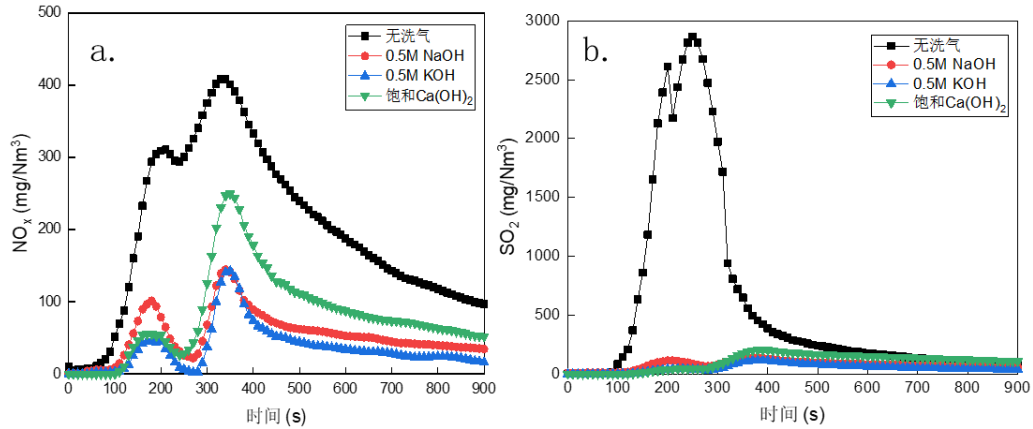


图5 碱液种类对 NO_x 和 SO₂ 排放的影响: a.NO_x; b.SO₂

2.3 热解气酸洗

高含量的 H₂ 和 CH₄ 会使得 NH₃ 在贫燃条件下的 NO_x 排放量成倍增长^[32]。本文采用 0.5 mol/L 的稀硫酸溶液搭配碱液对热解气进行清洗，以研究碱性含氮气体对 NO_x 排放的影响。如图 6.a 所示，相比于直接燃烧，采用稀硫酸洗气能够在一定程度上降低热解气燃烧产生的 NO_x 排放水平，但其控制效果比碱液洗气的效果差，而且采用碱液搭配稀硫酸洗气对 NO_x 的控制效果与采用碱液单工艺洗气的效果并无明显差异，这表明 NH₃ 等碱性含氮气体并不是热解气二段燃烧后产生大量 NO_x 的主要原因。如图 6.b 所示，采用稀硫酸洗气对热解气燃烧产生的 SO₂ 的控制效果十分有限，而采用碱液洗气能够很大程度上降低 SO₂ 排放水平，是因为 SO₂ 前驱物主要是 H₂S 等酸性气体，其可与碱液反应而被固定在洗气溶液中，却难与酸液反应而被有效脱除。因此，酸液洗气工艺对废轮胎热解气二段燃烧的 NO_x 和 SO₂ 的控制效果有限。

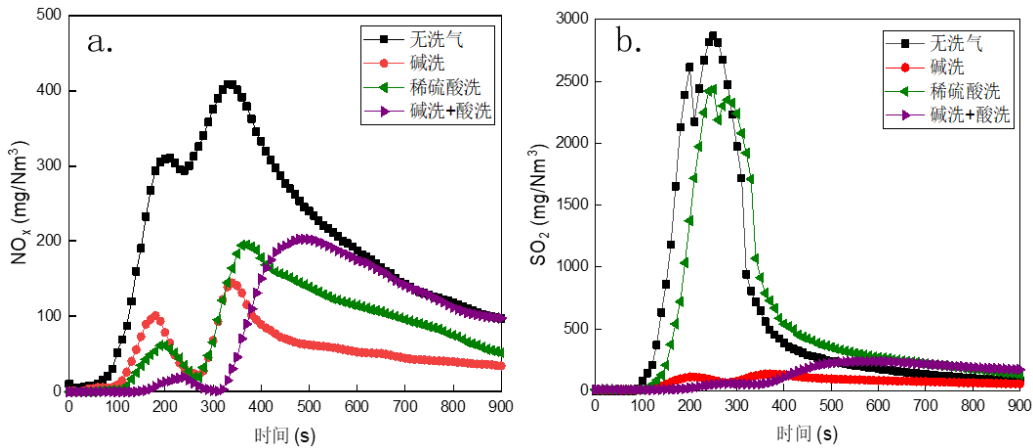


图6 稀硫酸洗气对 NO_x 和 SO₂ 排放的影响: a.NO_x; b.SO₂

2.4 热解气有机溶液洗

采用碱液洗气脱除热解气中酸性 NO_x 前驱物和 SO₂ 前驱物，能有效控制热解气燃烧后的氮排放和硫排放，但仍有部分 NO_x 和 SO₂ 的前驱物未被脱除，可以采用有机溶剂吸收的方式进一步脱除含氮含硫有机物。本文在用二氯甲烷、无水乙醇、丙酮、正己烷和甲苯作为吸收溶剂进行热解气的清洁燃烧时，因为这些有机溶剂挥发性强，所以易随热解气进入燃烧段影响测量结果的准确性。鉴于此，选用极性低且挥发性低的乙二醇、乳酸和甘油以及非极性的柴油作为有机溶剂进行热解气的清洗，其对 NO_x 和 SO₂ 的控制效果如图 7 所示，热解气直接燃烧产生的 NO_x 和 SO₂ 排放浓度分别为 206.65 mg/Nm³ 和 706.01 mg/Nm³，布置碱洗

工艺后排放水平有效降低, NO_x 和 SO₂ 脱除率分别达到 70.68%和 89.44%。在碱洗工艺后布置乙二醇/乳酸/甘油吸收液后, NO_x 和 SO₂ 排放水平进一步降低且对 NO_x 的控制效果更为明显, 其中碱液清洗搭配甘油吸收的工艺洗气效果最佳, 可将 NO_x 和 SO₂ 排放水平分别降低至 27.72 mg/Nm³ 和 48.86 mg/Nm³, 脱除率分别达到 86.58%和 93.08%, 表明甘油是控制热解气二段燃烧的 NO_x 和 SO₂ 的有效吸收溶剂; 碱液清洗搭配柴油吸收的 NO_x 控制效果与搭配甘油吸收的效果相近, 但 SO₂ 控制效果略差。采用甘油或柴油单独对热解气清洗也能在一定程度上降低燃烧尾气中的 NO_x 和 SO₂ 浓度, 但控制效果有限, 仍会产生大量 SO₂ 排放。因此采用碱液清洗搭配甘油吸收的洗气工艺清洗废轮胎热解气是控制 NO_x 和 SO₂ 排放的有效途径。

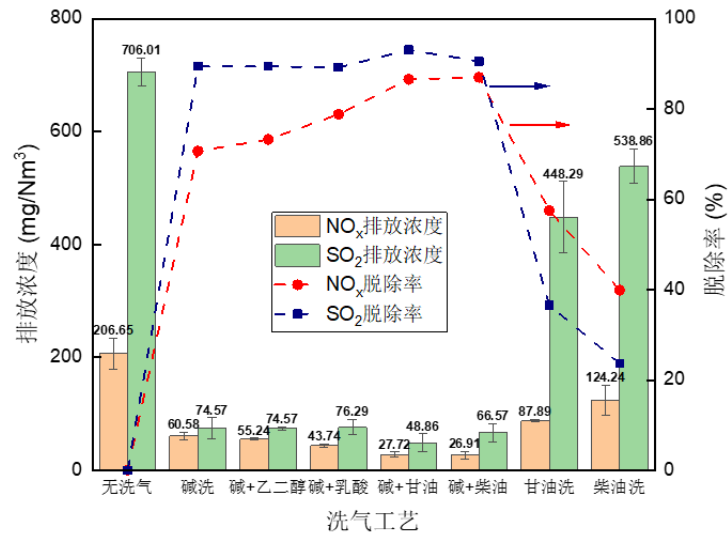


图 7 有机溶液洗气对 NO_x 和 SO₂ 排放的影响

利用碱液和有机溶剂吸收废轮胎热解气中的含氮含硫污染物, 洗气后的碱性废液中污染物主要有氰离子、氰酸离子、硫氰离子、硫离子, 洗气后的有机废液中污染物主要成分可能是甲硫醇和羰基硫等有机物。从本文实验结果来看不同种类不同浓度的碱液在洗气方面均具有一定的效果, 实际应用时可以考虑采用一定品质的碱性工业废水和有机废液取代高品质的 NaOH 溶液和纯净甘油对工业废轮胎热解气进行清洗, 从而降低洗气成本; 此外, 还可以采用先进实用的废液处理技术(如膜分离法、序批式活性污泥法和铁碳微电解法等)处理洗气后的废液, 将处理后高品质的废液回用于废轮胎热解气洗气工艺, 将处理后低品质的废液送入相关单位统一处理。

3 结论

本文基于一级热解-二级燃烧的两段式实验系统对废轮胎胶粒热解气的清洁燃烧和污染物脱除进行了详细分析, 研究了废轮胎热解气的组分含量和含氮含硫化合物种类及浓度, 提出了控制热解气末端燃烧产生的 NO_x 和 SO₂ 的洗气方案。具体结论如下:

(1) 废轮胎热解气主要由 CH₄、H₂ 和其他碳氢化合物 (C₂~C₄) 组成, 此外还有 96.43 mg/Nm³ 的 HCN 和 308.44 mg/Nm³ 的 H₂S 等含氮含硫化合物, 其热值为 46.49 MJ/Nm³; 热解气直接燃烧会产生 NO_x 和 SO₂ 污染, 800 °C 时在过量空气气氛下燃烧, 时均浓度分别为 206.65 mg/Nm³ 和 706.01 mg/Nm³, 其中 NO_x 主要为燃料型 NO;

(2) 为有效降低燃烧尾气中 NO_x 和 SO₂ 的排放水平, 可以采用碱性溶液对热解气进行清洗, 其中 pH 值为 13.7 的 NaOH 溶液对 NO_x 和 SO₂ 的脱除效果分别达到 70.68%和 89.44%; 采用酸性溶液对热解气清洗的污染物控制效果有限, 因为热解气燃烧产生的 NO_x 和 SO₂ 的前驱物主要为酸性气体, 可与碱液反应而被吸收;

(3) 采用碱液清洗搭配有机溶剂（如乙二醇、乳酸、甘油和柴油）吸收的洗气技术能够进一步降低燃烧产生的 NO_x 和 SO₂ 排放，其中采用甘油清洗的控制效果最好，可使 NO_x 和 SO₂ 的脱除率分别达到 86.58%和 93.08%，原因是热解气中部分含氮含硫有机物进一步被有机溶剂吸收而降低了 NO_x 和 SO₂ 排放水平。

参考文献

- [1] 中国再生资源回收行业发展报告(2023)[J]. 资源再生, 2023(5): 16-22.
China renewable Recycling Industry development report(2023)[J]. Resource Recycling, 2023(5): 16-22.
- [2] TORRETTA Vincenzo, RADA Elena Cristina, RAGAZZI Marco, et al. Treatment and disposal of tyres: Two EU approaches. A review[J]. Waste Management, 2015, 45: 152-160.
- [3] KARELL M A, BLUMENTHAL M H. Air regulatory impacts of the use of tire-derived fuel [J]. Environmental Progress, 2001, 20(2): 80-86.
- [4] 季炫宇, 林伟坚, 周雄, 等. 废轮胎热裂解技术研究现状与进展[J]. 化工进展, 2022, 41(8): 4498-4512.
JI Xuanyu, LIN Weijian, ZHOU Xiong, et al. Research status and progress of waste tire pyrolysis technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(8): 4498-4512.
- [5] TANG Jiyun, ZHANG Xin, CHEN Juan, et al. Release characteristics of chromium and sulfur during cothermal disposal of waste tires and sludge: An experimental and DFT study[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, 129: 373-389.
- [6] KORDOGLI Sana, PARASCHIV Maria, TAZEROUT Mohand, et al. Waste tyres pyrolysis: Managing the environmental hazards of scrap tyres[C]//IREC2015 The Sixth International Renewable Energy Congress. March 24-26, 2015. Sousse, Tunisia. IEEE, 2015.
- [7] ZANDIFAR Ali, ESMAEILZADEH Feridun, RODRÍGUEZ-MIRASOL José. Hydrogen-rich gas production via supercritical water gasification (SCWG) of oily sludge over waste tire-derived activated carbon impregnated with Ni: Characterization and optimization of activated carbon production[J]. Environmental Pollution, 2024, 342: 123078.
- [8] CHEN Meng, SUN Junqi, ZHANG Tong, et al. Enhancing the dynamic splitting tensile performance of ultra-high performance concrete using waste tyre steel fibres[J]. Journal of Building Engineering, 2023, 80: 108102.
- [9] XU Anlin, LIU Wanqun, YANG Ziyang, et al. Waste tire upcycling for the efficient electrogeneration of H₂O₂ in advanced degradation of the antibiotic tinidazole by electro-Fenton process[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 430: 139661.
- [10] MOHSENI Ehsan, KOUSHKBAGHI Mahdi. Recycling of landfill waste tyre in construction materials: Durability of concrete made with chipped rubber[J]. Construction and Building Materials, 2023, 409: 134114.
- [11] 朱永康. 米其林牵头欧盟回收循环项目 助推废旧轮胎回收利用[J]. 橡胶科技, 2020, 18(11): 622.
ZHU Yongkang. Michelin leads the EU recycling project to promote the recycling of used tires[J]. Rubber Science and Technology, 2020, 18(11): 622.
- [12] PCAS collaborating with Michelin to develop new uses for used tyres[J]. Focus on Catalysts, 2014, 2014(4): 4.
- [13] ROZHENKO Oleksandra, IURCHENKO Maryna, JUSCIUS Vytautas. The innovative strategy of the business development based on the waste tire recycling in the republic of Lithuania[J]. Management Systems in Production Engineering, 2023, 31(2): 162-171.
- [14] AFASH Hisham, OZARISOY Bertug, ALTAN Hasim, et al. Recycling of tire waste using pyrolysis: An environmental perspective[J]. Sustainability, 2023, 15(19): 14178.
- [15] 闫大海. 废轮胎回转窑中试热解产物应用及热解机理和动力学模型研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.

- YAN Dahai. Study on the utilization of pyrolytic products from pyrolysis of used tyre in a pilot-scale rotary kiln and the mechanism and kinetic model of rubber pyrolysis[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [16] LI Zhaoying, YANG Qirong, TAO Li, et al. Formation mechanism of hydrogen production from catalytic pyrolysis of waste tires: A ReaxFF molecular dynamics and experimental study[J]. *Fuel*, 2023, 341: 127664.
- [17] SOŁOWSKI Gawęł, SHALABY Marwa, ÖZDEMİR Fethi Ahmet. Plastic and Waste Tire Pyrolysis Focused on Hydrogen Production—A Review[J]. *Hydrogen*, 2022, 3(4).
- [18] POVALYAEV P V, ASILBEKOV A K, KALTAEV A Zh, et al. Electric arc pyrolysis of different fractions derived from waste tire pyrolysis oil[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 175: 106195.
- [19] WU Yingji, YUAN Yan, XIA Changlei, et al. Production of waste tyre pyrolysis oil as the replacement for fossil fuel for diesel engines with constant hydrogen injection via air intake manifold[J]. *Fuel*, 2024, 355: 129458.
- [20] AĞBULUT Ümit, YEŞİLYURT Murat Kadir, SARıDEMİR Suat. Wastes to energy: Improving the poor properties of waste tire pyrolysis oil with waste cooking oil methyl ester and waste fusel alcohol - A detailed assessment on the combustion, emission, and performance characteristics of a CI engine[J]. *Energy*, 2021, 222: 119942.
- [21] 潘宇涵, 徐俊, 赵光杰, 等. 废轮胎梯级热解中试装置开发与产物特性分析[J]. *化工进展*, 2023, 42(3): 1240-1247.
- PAN Yuhan, XU Jun, ZHAO Guangjie, et al. Development of pilot-plant for the step pyrolysis of waste tires and analysis of product characteristics[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(3): 1240-1247.
- [22] LÓPEZ Félix A, CENTENO Teresa A, ALGUACIL Francisco José, et al. Distillation of granulated scrap tires in a pilot plant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1/2/3): 285-292.
- [23] LEUNG D Y C, YIN X L, ZHAO Z L, et al. Pyrolysis of tire powder: Influence of operation variables on the composition and yields of gaseous product[J]. *Fuel Processing Technology*, 2002, 79(2): 141-155.
- [24] 李淼. 废轮胎热解过程中氮、硫、氯的迁移特性实验研究[D]. 天津: 天津大学, 2020.
- LI Miao. Experimental study on migration characteristics of nitrogen, sulfur and chlorine during pyrolysis of waste tire[D]. Tianjin: Tianjin University, 2020.
- [25] ZHANG Xinghua, WANG Tiejun, MA Longlong, et al. Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives[J]. *Waste Management*, 2008, 28(11): 2301-2310.
- [26] UCAR Suat, KARAGOZ Selhan, OZKAN Ahmet R, et al. Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis[J]. *Fuel*, 2005, 84(14/15): 1884-1892.
- [27] AYLÓN E, MURILLO R, FERNÁNDEZ-COLINO A, et al. Emissions from the combustion of gas-phase products at tyre pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 79(1/2): 210-214.
- [28] JIA Wenlong, REN Qingyang, ZHANG Hao, et al. Multicomponent leakage and diffusion simulation of natural gas/hydrogen mixtures in compressor plants[J]. *Safety Science*, 2023, 157.
- [29] QIN Wenjin, XU Lihui, CHENG Qiang. Study on combustion characteristics of diesel/natural gas/hydrogen RCCI engine[J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2023, 145(2): 021005.
- [30] CHEN Lin, ZHANG Xiao, ZHANG Ren, et al. Effect of hydrogen direct injection on natural gas/hydrogen engine performance under high compression-ratio conditions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(77): 33082-33093.
- [31] PAN Yuhan, YANG Diancai, SUN Kai, et al. Pyrolytic transformation behavior of hydrocarbons and heteroatom compounds of scrap tire volatiles[J]. *Fuel*, 2020, 276: 118095.
- [32] CHARLES Lhuillier, PIERRE Brequigny, FRANCESCO Contino, et al. Experimental study on ammonia/hydrogen/air combustion in spark ignition engine conditions[J]. *Fuel*, 2020, 269: 117448.

《化工进展》论文著作权授权声明书

论文编号: 2023-2027

论文题目: 废轮胎热解气燃烧 NO_x 和 SO_2 生成及控制研究

遵照《中华人民共和国著作权法》，自本声明书签署之日起，上述论文所有作者同意将该论文著作财产权在全世界范围内免费专有许可给《化工进展》编辑部使用，许可期限同著作权保护期。《化工进展》编辑部有权通过包括但不限于以下方式使用：

- (1) 以各种已知或将来可能出现的形态、格式和介质（包括但不限于纸质、光盘、磁盘、网络等形式）复制、发行、传播该论文。
- (2) 翻译、改编、汇编该论文，以及利用该论文中的图表、摘要或任何部分衍生其他作品。
- (3) 以各种表达形式（包括但不限于口头、书面）表演传播该论文。
- (4) 将上述权利的全部或者部分许可给第三方使用。
- (5) 有权作为申请人申请注册作品之各种媒体的版权（含纸印版、网络版、光盘版等）。

该论文发表后作者享有非专有性，即有引用和复制该文的权利及著作权法中规定的其他权利；可在本单位或本人著作集中汇编出版以及用于宣讲和交流，但应注明发表于《化工进展》年、卷、期。如有国内外其他单位和个人复制、翻译出版等商业活动，须经得《化工进展》编辑部的书面同意。

在签署本授权书时作者保证：

- (1) 该论文是作者独立取得的原创性研究成果，内容不涉及国家及有关单位的技术信息等机密，可以公开发表。
- (2) 该论文未曾以任何形式用任何文种在国内外公开发表过。
- (3) 该论文作者署名和作者单位的内容及排序确定且无争议。
- (4) 该论文除文中特别加以标注和致谢以及声明书所规定者之外，不侵犯任何版权或损害第三方的任何其他权利。
- (5) 所有作者以后均不考虑以任何形式在其他地方公开发表该论文。
- (6) 未签字之作者授权签字作者代表签署本声明书，此声明书对所有作者均有约束力。
- (7) 签字作者保证其本人具有签署此声明书并做出各项承诺的全权。

一旦发现该论文涉及剽窃、抄袭、一稿多投、伪造数据等违规以及侵害他人权益的问题，编辑部为了维护科学道德规范和正常的出版秩序，将对主要作者进行严肃处理；在本刊刊出作者单位、姓名及撤销该论文的通告；两年内，包括《化工进展》在内的所有中国化工学会主办的期刊将拒绝发表该文第一作者的一切文稿；并将就此事件向作者所在单位和该领域的其他科技期刊进行通报。

本声明书自签字（盖章）之日起生效。如该论文未能通过审查而不能在《化工进展》发表，本声明书自动失效。若作者提交声明书扫描件/复印件的，视为认可扫描件/复印件与原件具有同等法律效力。

通信作者（一般为导师）：曹朝圣

第一作者：代权晨 第二作者：薛志亮 第三作者：周永刚 第四作者：洪钦

第五作者：冯宏 第六作者：金亮

第一单位：浙江大学热能工程研究所，能源清洁利用国家重点实验室

第二单位：桐乡泰爱斯环保能源有限公司

第三单位：中国联合工程有限公司

2024年2月3日

（注：打印授权声明书，在纸质文件上正确填写论文编号及题目，并严格按照论文中的作者及单位排序，依次在下列位置由作者本人亲笔签名，并填写单位名称。扫描后上传电子文件。一经确定，不得更改。）

2. 中国研究生创新创业大赛 国家三等奖证明材料

