

文章编号:1671-6833(2011)03-0015-04

## 废轮胎胶粒气化脱硫试验研究

杨春宇<sup>1</sup>, 张卫华<sup>2</sup>

(1. 河南东大泰隆冶金科技有限公司, 河南 郑州 450000; 2. 南京工业大学 能源学院, 江苏 南京 210009)

**摘要:** 使用自行设计的流化床实验装置进行废轮胎胶粒气化实验和气化脱硫实验, 研究温度、钙硫摩尔比以及流化数对气化脱硫的影响。结果表明, 温度升高会增大产气中可燃气体成分体积含量, 增大产气热值; 钙硫摩尔比的增大导致脱硫效率升高和产气热值增大; 流化数增大可提高产气量, 同时也使得产气热值下降。

**关键词:** 流化床; 废轮胎胶粒; 气化; 脱硫

**中图分类号:** O633.11 **文献标志码:** A

### 0 引言

废轮胎气化是在缺氧或惰性气体条件下进行的热降解过程, 所含高分子有机物可被裂解为以燃气和碳黑为主的贮存性能源, 产物主要包括  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_x\text{H}_x$  和硫化物等。产气中的  $\text{H}_2\text{S}$  毒性较大, 可使催化剂中毒, 设备损坏。气化是固体燃料和燃料油等传统燃料与燃气轮机连接的桥梁, 将产气洁净后可在燃气轮机发电厂使用。对废轮胎进行气化脱硫可将回收的能源洁净化, 获得无污染可直接工业化应用的燃气<sup>[1-3]</sup>。Kessinee Unapumnu<sup>[4]</sup>和唐兰等<sup>[5]</sup>认为, 快速热解有助于产气脱硫, 但其均未使用  $\text{CaO}$  对气化气进行脱硫研究。理想的脱硫剂应价格便宜, 不需增加过多的设备和操作费用, 脱硫效果好。 $\text{CaO}$  不仅是经济性不错的脱硫剂, 同时也具有催化、气化作用。

本实验是将脱硫剂 ( $\text{CaO}$ ) 直接加入气化炉内, 在废轮胎颗粒气化的同时将气化气中大部分硫转化成固体化合物并随炉渣排出, 从而减少了出炉产气中硫化物含量。不仅能有效脱除产物中的硫化物以满足工艺及环境的要求, 且可利用气化气的显热, 提高整个系统的效率。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验目的

本实验目的是测试使用  $\text{CaO}$  对废轮胎胶粒气化气进行脱硫的效果, 在实验范围内得出废轮胎胶粒气化脱硫的特性。

实验内容包括: (1) 在不同温度下, 研究气化温度对脱硫前后产气组分和产气热值的影响; (2) 在钙硫摩尔比不同时进行实验, 研究钙硫摩尔比对脱硫效率、产气组分和产气热值的影响; (3) 在流化数不同时进行实验, 研究流化数对产气组分和产气热值的影响; (4) 使用优化后的参数进行综合实验, 验证分析结果。

#### 1.2 实验设备

中压离心风机 (风速:  $0 \sim 4 \text{ m}^3/\text{min}$ , 风压:  $0 \sim 0.9 \text{ kPa}$ ), ZRQF 系列 D304 型智能热球式风速计, XMT 型温控仪, K 型铠装热电偶, 流化床气化实验装置如图 1 所示, 气相色谱分析仪 (TraceGC2000), 洗气瓶, 集气袋和分样筛。流化床气化炉主体高 600 mm, 上部 200 mm 加水冷套, 下部通过风机引入空气进行流化。

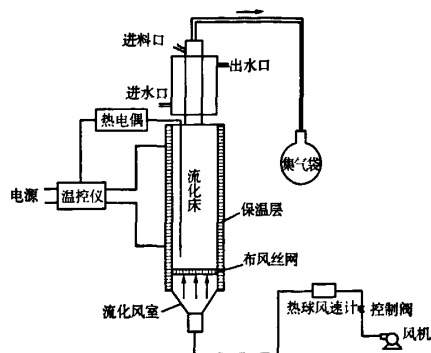


图1 流化床气化实验装置示意图

Fig.1 Fluidized gasification test equipment

收稿日期: 2010-12-27; 修订日期: 2011-03-03

作者简介: 杨春宇 (1985-), 男, 河南驻马店人, 助理工程师, 硕士, 研究方向为热工节能, E-mail: chouhaizis@126.com.

### 1.3 实验样品

实验材料包括废轮胎胶粒(350~833  $\mu\text{m}$ )、石英砂(833  $\mu\text{m}$ 左右)和CaO(150  $\mu\text{m}$ 左右).实验时石英砂床层高度均为20 mm.

### 1.4 实验方法

物料预混后装入气化装置.首先开通风机,调节风速.然后设置温控仪控制温度,开启电加热装置.在达到设定温度后关闭加热装置,开始收集气体,对样品使用气相色谱仪进行分析.

在检测气样中的碳氢化合物时,使用程序升温方法检测,使用检测器为FID,进样器采取分流,采用面积外标法进行定量分析;检测气样中的硫化物时,柱温为恒温,使用的检测器为TCD,分别使用面积外标法和面积归一法对硫化物含量进行定量分析.

## 2 实验结果与分析

### 2.1 温度对气化脱硫的影响

温度在化学反应中起着重要的作用,温度变化对脱硫效果有较大的影响<sup>[6]</sup>.实验选用钙硫摩尔比为1.5,风速为0.78 m/s.

#### 2.1.1 温度对产气组分的影响

实验结果见图2和图3,从图2可以看出,在350~550  $^{\circ}\text{C}$ 阶段,只有微量 $\text{O}_2$ 发生反应,反应生成的可燃气体含量较低.随着越来越多的 $\text{O}_2$ 参加反应, $\text{CO}$ 体积浓度至650  $^{\circ}\text{C}$ 含量最高, $\text{CO}_2$ 一直呈上升趋势, $\text{H}_2$ 和 $\text{CH}_4$ 的含量均随反应温度升高而提高.在650~750  $^{\circ}\text{C}$ 高温阶段,可燃气体成分含量得到提高.

从图4可以看出,硫化物浓度随流化床温度升高不断降低;在350~550  $^{\circ}\text{C}$ 阶段,脱硫前后 $\text{H}_2\text{S}$ 体积浓度变化较大;在650~750  $^{\circ}\text{C}$ 阶段,脱硫前后 $\text{H}_2\text{S}$ 体积浓度相差很小.因为,在起始阶段CaO主要起脱硫剂的作用,而在650~750  $^{\circ}\text{C}$ 阶段,CaO主要起到了催化剂的作用.

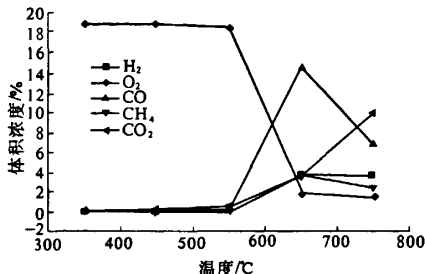


图2 脱硫前气化产气成分分布图

Fig.2 Distribution of gasifies produces before desulphurization

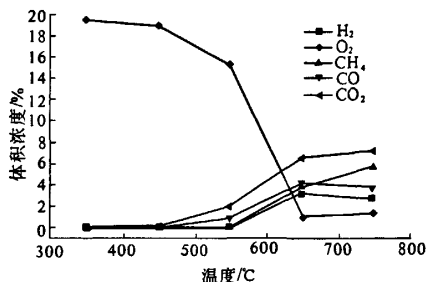


图3 脱硫后气化产气成分分布图

Fig.3 Distribution of gasifies produces after desulphurization

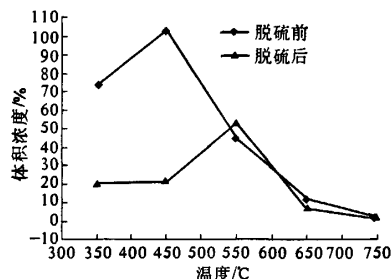


图4 脱硫前后产气中 $\text{H}_2\text{S}$ 体积浓度对比图

Fig.4 Volume concentration contrast of  $\text{H}_2\text{S}$

#### 2.1.2 温度对产气热值的影响

气体热值是指单位体积气体燃料所包含的化学能,产气热值可用实验方法测得,也可根据燃气的成分通过下面的简化式计算<sup>[7]</sup>:

$$Q_v = 126\text{CO} + 108\text{H}_2 + 359\text{CH}_4 + 665\text{C}_n\text{H}_m$$

式中: $Q_v$ , 气体热值,  $\text{kJ}/\text{m}^3$ ;  $\text{C}_n\text{H}_m$ , 不饱和碳氢化合物 $\text{C}_2$ 与 $\text{C}_3$ 的总和.

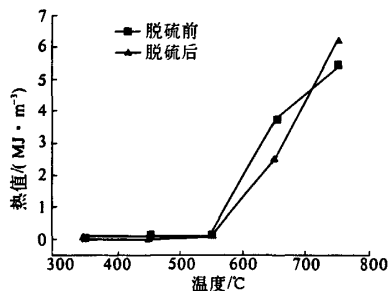


图5 脱硫前后气化气热值对比图

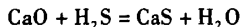
Fig.5 Heat value contrast chart of gasified gases around the desulfurization

根据气化气成分对气化气热值进行计算得到图5,可看出,从350~550  $^{\circ}\text{C}$ ,脱硫前与脱硫后气化气热值变化不大;在550~750  $^{\circ}\text{C}$ 阶段,脱硫前与脱硫后气化气热值开始发生变化.在750  $^{\circ}\text{C}$ 时,气化气热值增长较多,因为在高温阶段,CaO对反应起了催化作用,促进了产气量,增大了可燃气体

成分含量。

## 2.2 钙硫摩尔比 $n(\text{Ca}):n(\text{S})$ 对气化脱硫的影响

$n(\text{Ca})/n(\text{S}) = 2$  时为例,  $\text{CaO}$  用量可通过如下计算方法确定:



1 kg 胶粒中含硫量为:  $(1\,000 \times 1.67\%) / 32 = 0.521\,9\text{ mol/kg}$ ; 需用  $\text{CaO}$  量为:  $2 \times 0.521\,9\text{ mol/kg} = 1.043\,8\text{ mol/kg} = 58.45\text{ g/kg}$ 。

选取  $650\text{ }^\circ\text{C}$  和  $750\text{ }^\circ\text{C}$  为实验温度, 试验风速为  $0.78\text{ m/s}$ 。

### 2.2.1 脱硫效率分析

脱硫效率 =  $[(\text{不脱硫时气体中理论硫化氢浓度} - \text{脱硫后气体中实测硫化氢的浓度}) / \text{不脱硫时气体中理论硫化氢浓度}] \times 100\%$

图6为不同钙硫摩尔比的脱硫效率, 从图6可以看出, 脱硫效率随温度升高而升高, 随钙硫摩尔比增大而增大。在钙硫摩尔比为1.0时脱硫效率已超过90.0%; 实验范围内, 在钙硫摩尔比为2.5时, 脱硫效率受温度影响很小。

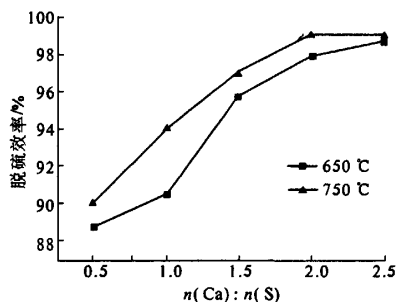


图6 不同  $n(\text{Ca}):n(\text{S})$  的脱硫效率

Fig. 6 Desulphurization efficiency of different  $n(\text{Ca}):n(\text{S})$

### 2.2.2 钙硫摩尔比对产气组分的影响

随着钙硫摩尔比的增大, 可燃气成分中的  $\text{H}_2$  和  $\text{CH}_4$  体积浓度保持增大的趋势, 而  $\text{O}_2$  体积浓度变化不大;  $\text{CO}_2$  的体积浓度随其摩尔比的增大明显呈现下降的趋势 (见图7)。

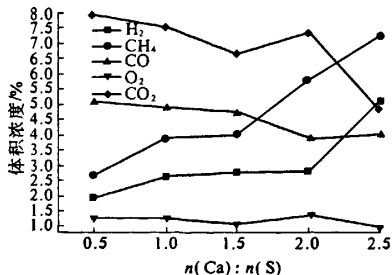
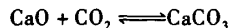


图7 不同  $n(\text{Ca}):n(\text{S})$  时产气组分分布图

Fig. 7 The component distribution of gasified gases of different  $n(\text{Ca}):n(\text{S})$

经分析, 这是由于  $\text{CO}_2$  与  $\text{CaO}$  随钙硫摩尔比的增大加剧了如下反应, 从而导致  $\text{CO}_2$  的产生量减少:



另外, 由于  $\text{CaO}$  对气化反应的催化作用促进了一次挥发相的二次裂解 (即焦油的二次分解), 所以导致  $\text{H}_2$  和  $\text{CH}_4$  体积含量增大。

### 2.2.3 钙硫摩尔比对产气热值的影响

对  $750\text{ }^\circ\text{C}$  时的脱硫效果进行对比, 发现产气热值随着钙硫摩尔比增大而升高 (见图8)。分析认为, 产气热值增大同样是由于加入  $\text{CaO}$  促进了气化反应的二次反应进行, 提高了可燃组分含量。

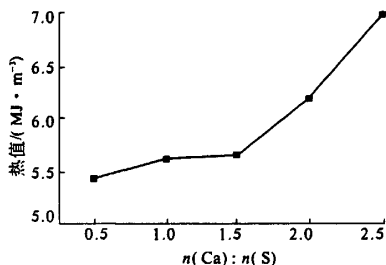


图8  $750\text{ }^\circ\text{C}$  不同  $n(\text{Ca}):n(\text{S})$  产气热值

Fig. 8 Heat value at  $750\text{ }^\circ\text{C}$  of different  $n(\text{Ca}):n(\text{S})$

## 2.3 流化数对气化的影响

流化数指的是操作气流速度  $U$  与起始流态化速度之比, 即  $N = U/U_{mf}$ 。流化数作为流化床运行状态的重要参数它影响着流化床内的传热状况。

### 2.3.1 流化数对产气组分的影响

以  $750\text{ }^\circ\text{C}$  时产气为例进行分析, 流化数分别为  $0.6, 0.8, 1.0, 1.2$  和  $1.4$  时的产气情况见图9。

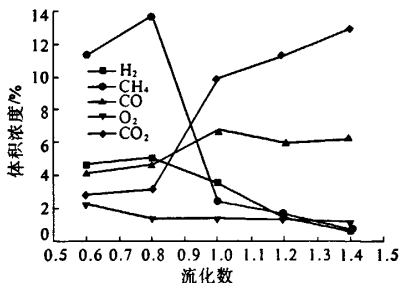


图9  $750\text{ }^\circ\text{C}$  时不同流化数产气成分分布图

Fig. 9 Gasified gases components of different fluidization number at  $750\text{ }^\circ\text{C}$

从图9可以看出,  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  等可燃气体的体积含量随流化数增大不断降低,  $\text{CO}$  体积含量变化不大, 但保持着增大的趋势; 而  $\text{CO}_2$  体积含量增长较快, 这是由于随着流化数的增大, 使胶粒可发生较充分的燃烧反应, 增大了  $\text{CO}_2$  的反应产量。

### 2.3.2 流化数对产气热值的影响

从  $750\text{ }^\circ\text{C}$  时不同流化数产气热值分布图 (图

10)可以看出,总体上气化气热值随着流化数增大不断降低,这是由于随着流化数增大,参与反应的空气量增大,导致产气中不可燃气体成份含量增大。另外,在流化数为 0.8 时,产气热值最大,由图 9 可以看出,此时的  $\text{CH}_4$  在产气中的体积含量也是 5 种流化数中最高的,而  $\text{CH}_4$  的高热值导致此时的产气热值最大。

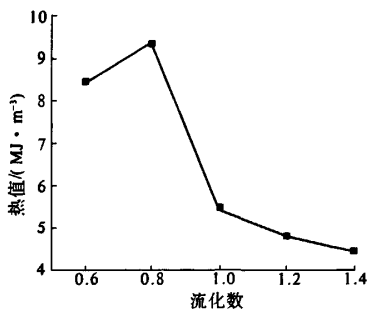


图 10 750 °C 时不同流化数产气热值

Fig. 10 Heat value of different fluidization number at 750 °C

#### 2.4 参数优化

根据三因素对气化脱硫实验影响的结果,笔者认为 750 °C,  $n(\text{Ca}):n(\text{S}) = 2.5$  和流化数 0.8 为最佳反应条件。进行实验验证,得到气化气热值为  $6.978 \text{ MJ/m}^3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  含量为  $1.5 \times 10^{-6} \text{ g}$ 。保持其它参数不变,比  $n(\text{Ca}):n(\text{S}) = 1.5$  时热值提高 23.5%,含硫量降低 2.05%;比  $n(\text{Ca}):n(\text{S}) = 2.0$  时热值提高 12.6%,含硫量降低 0.03%,可看出,在实验范围内优化反应参数后,气化气热值提高的同时,也降低了气化气含硫量,证明参数优化是成功的。

### 3 结论

(1) 温度对气化产气组分和产气热值有着明

显的影响。随着温度升高,产气中可燃气体成份体积含量增加,产气热值快速增大。

(2) 随着  $n(\text{Ca}):n(\text{S})$  的增大,脱硫效率明显增大;另一方面,由于  $\text{CaO}$  也发挥了催化剂的作用,使得产气中可燃气体组分含量普遍增大,促进了可燃气体热值的升高。因此,在使用  $\text{CaO}$  作为脱硫剂时,应考虑一定的富余量,使得一部分  $\text{CaO}$  可以发挥催化剂的作用,增加产气量和产气热值。

(3) 流化数是影响流化床运行状态的重要参数,流化数增大有利于产气量的提高,但气化产气热值随着流化数增大而减小。

#### 参考文献:

- [1] 秦宏. 流化床炉内煤热解气化过程中硫的释放与脱除研究[D]. 杭州:浙江大学机械与能源工程学院, 2006.
- [2] BORGWARDT R H, ROACHE N F, Reaction of  $\text{H}_2\text{S}$  and Sulfur with Limestone Particles [J]. Ind, Eng. Chem, Process Des Dev, 1984, 23(4): 742 - 748.
- [3] CHAUK S S, AGNIHOTRI R J, RAJA A, et al. Kinetics of high-pressure removal of hydrogen sulfide using calcium oxide powder [J]. AIChE Journal, 2000, 46(6): 1157 - 1167.
- [4] UNAPUMNUK K, KEENER T C, Lu Mingming, et al. Investigation into the removal of sulfur from tire derived fuel by pyrolysis [J]. Fuel, 2007, 36(5): 1 - 6.
- [5] 唐兰, 黄海涛, 郝海青, 等. 废轮胎粉等离子体热解过程中硫的分布与转化初步研究 [J]. 环境污染与防治, 2010, 32(3): 5 - 8.
- [6] 张悦, 祁宁, 陆诗诣, 等. 关于循环流化床烟气脱硫机理的研究 [J]. 辽宁化工, 2003, 32(4): 172 - 174.
- [7] 马隆龙, 吴创之, 孙立. 生物质气化技术及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

### Study on Gasification and Desulphurization of Ground Rubber Tire

YANG Chun-yu<sup>1</sup>, ZHANG Wei-hua<sup>2</sup>

(1. Henan Dongdatailong Metallurgical Science & Technology Co. Ltd., Zhengzhou 450000, China; 2. College of Energy, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** The gasification experiment and desulphurization experiment, which were carried out on independently designed equipment of ground rubber tire fluidized bed; and the influence of temperature,  $\text{Ca/S}$  and fluidization number on the gasification desulphurization was researched. These results indicated that the rise of temperature could help increase the portion of combustible gas in the gas production, and the produced gas's heat value rised with the rise of temperature. Along with  $\text{Ca/S}$ 's increase, the desulphurization efficiency was obviously improved, and combustible gas's heat value was promoted. Moreover, along with the increase of fluidization number the amount of gas production increased and the heat value of gas production decreased.

**Key words:** fluidized bed; ground rubber tire; gasification; desulphurization