

废弃含能材料与生物质共热解特性研究

全翠, 王毓芬, 高宁博

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 针对废弃含能材料目前的处理方法存在污染大、能量浪费和工艺复杂等问题, 基于含能材料热解放热、生物质热解吸热的特性, 提出将废弃含能材料与生物质(松木屑)共混热解处理的新思路, 实现两者产物高值化的同时, 有效利用废弃含能材料中的能量。首先, 采用固定床热解反应器探究含能材料与松木屑共热解三相产物的分布及特性。然后, 建立 Aspen plus 共热解模型, 考察含能材料与松木屑的共热解的自持性。结果表明: 热解气的产率与原料中含能材料占比呈正相关, 热解油与热解炭的产率则相反; CO 和 H₂ 是含能材料与松木屑热解气的主要成分; 热解油的主要成分为醛类化合物; 当松木屑处理量为 500 kg/h, 含能材料与松木屑以质量比 2:1 或 1:1 的比例共混热解时, 有望实现两者的自持共热解, 每小时可节约 2.00 GJ 的能量(约 555.56 kW·h)。

关键词: 废弃含能材料; 生物质; 共热解; Aspen plus

中图分类号: X705 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtub202605008 **文章编号:** 0253-987X(2026)05-0082-09

Study on Co-Pyrolysis Characteristics of Waste Energetic Materials and Biomass

QUAN Cui, WANG Yufen, GAO Ningbo

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To address the issues of high pollution, energy waste, and complex processes in current treatment methods for waste energetic materials, a novel approach of co-pyrolysis treatment by blending waste energetic materials with biomass (pine sawdust) is proposed, based on the exothermic nature of energetic material pyrolysis and the endothermic nature of biomass pyrolysis. This approach aims to achieve high-value utilization of their products while effectively harnessing the energy contained in waste energetic materials. First, a fixed-bed pyrolysis reactor was used to investigate the distribution and characteristics of the three-phase products from the co-pyrolysis of energetic materials and pine sawdust. Then, an Aspen plus co-pyrolysis model was established to examine the self-sustainability of the co-pyrolysis of energetic materials and pine sawdust. The results show that the yield of pyrolysis gas is positively correlated with the proportion of energetic materials in the feedstock, while the yields of pyrolysis oil and pyrolysis char show the opposite trend. CO and H₂ are the main components of the pyrolysis gas from energetic materials and pine sawdust. The primary constituents of the pyrolysis oil are aldehyde compounds. When the pine sawdust processing capacity is 500 kg/h and the energetic materials are blended with pine sawdust at quality ratios of 2 : 1 or 1 : 1 for co-pyrolysis, self-sustaining co-pyrolysis of the two materials is expected to be achieved, saving 2.00 GJ of energy per hour

(approximately 555.56 kW · h).

Keywords: waste energetic materials; biomass; co-pyrolysis; Aspen plus

含能废弃物主要来源于火箭中发动机的失效装药、过期火炸药和各种火工品生产和测试过程中产生的不合格品或边角料^[1-2]。这些含能废弃物若不及时销毁,在存储过程中不仅存在爆炸和燃烧的安全隐患,而且废料中的高氯酸盐(AP)、端羟基聚丁二烯(HTPB)等成分的流失还会对环境和人体健康带来危害^[3-4]。目前,含能废弃物的处理方法有露天焚烧法、组分回收法和改制炸药等,但这些方法存在污染大、能量浪费、成本高和工艺复杂等缺点^[5-7]。

热解反应速度快,在高温下可将固体废物中的有机组分转化为能源。含能材料中 AP 含量较高(质量分数超过 60%),在热解时会产生大量的氮氧化物和氯化氢,且单独热处理时放热量大,对炉体安全性要求高,存在一定风险。生物质作为传统的可再生能源,通过热解可转化为高品质清洁能源或高附加值化学品(可燃气、热解油以及热解炭),是生物质利用的重要途径^[8-10]。生物质热解过程为吸热反应,与含能材料共热解不仅可以利用废弃含能材料热解过程中释放的能量,其产生的 CO 和 H₂ 等还原性气体还可还原含能材料热解产生的氮氧化物。Jin 等^[11]将松木屑与废弃双基含能材料共混热解,结果表明松木屑能够在很大程度上抑制含能材料热解时 NO_x 的生成,当含能材料和松木屑质量比为 3:2 时,氮氧化物排放量减少了 72.11%。

基于含能材料热解放热、生物质热解吸热的特性,可将含能材料和生物质进行共热解处理。一方面,可以有效地利用含能材料内部所包含的高能组

分,避免能量资源的浪费,把含能材料中蕴含的高能价值充分挖掘出来。另一方面,能够生成可燃气、油分和热解炭等具有能源价值的物质,降低含能材料热解生成的污染气体浓度。因此,含能材料和生物质共热解处理在实现共同资源化处理的同时,对环境保护也具有积极的意义。

基于此,本文采用松木屑与含能材料共混热解,探究含能材料与松木屑共混比对两者共热解三相产物分布以及特性的影响规律,构建 Aspen plus 共热解模型,考察不同含能材料与松木屑配比下共热解反应的自持性,旨在为含能材料的高效安全处理提供理论基础。

1 材料与实验

1.1 实验材料

本文采用的废弃含能材料(SP)来自某研发企业,是一种由 AP、Al 粉、高分子有机胶黏剂和其他添加剂(如增塑剂、抗老化剂等)组成的复杂固体。以松木屑(SD)作为生物质原料与含能材料共混。松木屑取自西安的一个家具制造厂,实验前使用破碎机破碎,并将其过筛(60 目)待用。

采用元素分析仪(EA3000,德国元素 Elementar)、马弗炉(FO410C,日本雅马拓)及氧弹量热仪(SDC5015,湖南三德)对含能材料与松木屑进行了元素分析、工业分析和热值分析。重复 3 次实验取平均值,结果如表 1 所示。可以看出,含能材料和松木屑的挥发分均较高,质量分数分别为 73.90%和 82.44%,松木屑的灰分含量较少,质量分数仅为 0.55%。

表 1 含能材料和松木屑的工业分析、元素分析和热值

Table 1 Proximate analysis, ultimate analysis, and heat value of energetic materials and sawdust

样品	质量分数/%										热值/ (MJ · kg ⁻¹)
	工业分析(ad)					元素分析(ad)					
	M	V	FC	A	C	H	N	O*	S	Cl	
SP	10.84	73.90	12.47	13.63	15.42	3.36	19.39	40.02	0.17	8.01	12.52
SD	6.78	82.44	17.01	0.55	50.75	6.78	1.19	40.56	0.17		18.31

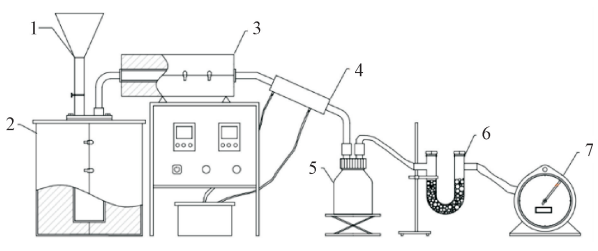
注:M、V、FC、A、C 分别代表水分、挥发分、固定碳、灰分、碳;ad 代表空气干燥基;* 表示差减法。

1.2 实验装置及流程

含能材料与松木屑共热解的具体实验步骤如下:①称取 3 g 不同掺混比例的含能材料与松木屑样品(含能材料与松木屑共混比(质量比)分别为 2:1、1:1、1:2、1:4,其中,SP_xSD_y 表示含能材料与

松木屑的共混比为 $x:y$)放置在样品石英管中,并将其固定在立式固定床反应器的靠近中间偏上的位置处;②按照图 1 所示依次连接实验装置,打开氮气瓶,调节氮气流速为 100 mL/min,检查装置气密性,氮气吹扫 15 min,排尽装置内的空气;③设定热解终

温为 600 ℃,升温速率为 20 ℃/min,停留时间为 30 min;④物料发生热分解产生挥发分,挥发分在载气的携带下逸出反应管,经冷凝后所得的液体产物由液体收瓶进行收集,不可冷凝气体组分经干燥后由集气袋进行收集,反应过程中产生的残渣残留在反应管中;⑤保持氮气流速为 100 mL/min,待装置冷却至室温后,收集固体残渣以备后续分析用。



1—进料口;2—热解单元;3—催化单元;4—冷凝回流器;
5—收油瓶;6—干燥单元;7—流量计。

图 1 共热解反应器

Fig. 1 Co-pyrolysis reactor

1.3 产物分析方法

1.3.1 热解产物的产率计算

热解反应结束后,使用二氯甲烷清洗反应管路和冷凝管,使用称重法得到热解油、热解炭的质量并计算其产率。热解气的产率由差减法得到,公式为

$$Y = m/m_s \times 100\% \tag{1}$$

式中:Y 为热解油或热解炭的产率;m 为热解油或热解炭的质量;m_s 为实验所用原料的质量。

1.3.2 热解油组分分析

热解油中有机组分的定性与定量分析采用气相色谱-质谱联用系统(Agilent 7000B)完成,实验前通过二氯甲烷按体积比为 1:50 对油样进行预处理。色谱分离阶段选用 HP-5MS 毛细管柱,初始柱温设定为 40 ℃并恒温保持 4 min,随后以 4 ℃/min 的速率升温至终温 280 ℃,最后在该温度下维持 5 min 以实现组分完全分离。质谱检测采用电子轰击离子源,扫描范围覆盖 50~500 原子质量单位,离子源温度恒定于 220 ℃。在分析过程中,高纯氮气作为载气以 30 mL/min 恒定流量输送,同时设置分流比为 50:1 的分流进样模式。微量进样器精确注入 1 μL 处理后的样品溶液,所得质谱数据与 NIST 标准谱库进行谱图比对。

1.3.3 热解气组分分析

通过气相色谱仪(GC, Techcomp GC-7900)离线分析热解气组分与含量。检测 H₂、N₂、CH₄、CO、CO₂、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆ 和 C₃H₈ 的气体组分、出峰

时间和出峰面积,依标准气体外标法计算不同气体组分含量,热解气的低位热值(H_L)公式为

$$H_L = 22.4 \times (12.64n(\text{CO}) + 35.88n(\text{CH}_4) + 59.44n(\text{C}_2\text{H}_4) + 64.35n(\text{C}_2\text{H}_6) + 93.18n(\text{C}_3\text{H}_8) + 10.79n(\text{H}_2)) \tag{2}$$

式中:n(CO)、n(CH₄)、n(C₂H₄)、n(C₂H₆) 和 n(C₃H₈) 分别代表每克热解气的物质的量。

1.3.4 热解炭性质分析

通过元素分析仪测定热解残渣中 C、H、N、S 的含量。利用氧弹量热仪测定热解残渣的热值。

利用傅里叶变换红外光谱(FTIR,日本岛津)对含能材料与松木屑的热解残渣进行官能团吸收峰分析。样品与溴化钾根据质量比 1:100 的比例在钨灯下进行研磨混合,在 10 MPa 的压力下制片并进行检测。在 400~4 000 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样品进行检测。

利用热质量分析仪(DTG-60,日本岛津)测试热解炭的燃烧特性,在空气氛围下从室温升到 700 ℃,气体流速为 75 mL/min。

1.4 共热解模型建立

采用 Aspen plus 软件对含能材料与松木屑共热解处理工艺搭建数值模拟模型,分析共热解单元的能量流动特性,评估热解反应器的热负荷,进而分析共热解反应的自持性。含能材料和松木屑组成复杂,将两者与灰分一起设置为非常规组分,物性方法选择 PENG-ROB,进料流率为 5 000 kg/h。共热解单元的模型选择 RSTOIC 反应器,其可以指定原料的三相产物转化率和反应方程,采用计算器模块(水分干燥计算模块C-1和热解产物产率计算模块C-2)与之结合就能够准确地进行产物模拟,从而考察共热解单元的能量流动情况。

假设共热解处理系统平稳运转,各项参数不会随时间、反应发生变化,共热解处理过程所有气体均为理想气体,共热解反应迅速发生且达到平衡状态。其中,由于油分组成含量复杂,简化油分产物为 C₃H₈O₂、C₅H₄O₂、C₈H₁₆O₄、C₈H₁₈O₂、C₇H₁₀O₃ 等,其余热解油组分按照元素守恒需要设置;固体产物为灰分和未燃尽碳;气体产物以 CO、CO₂、H₂、CH₄ 为代表。

2 结果与讨论

2.1 共热解产物分布及特性

2.1.1 共热解三相产物分布

图 2 是不同共混比下含能材料与松木屑共热解

三相产物的分布情况。松木屑的碳质量分数为 50.75%，且固定碳(FC)为 17.01%，远高于含能材料的碳(15.42%)和固定碳(12.47%)，因此其热解时更多的碳转化为焦炭；而含能材料因灰分(13.63%)中 Al_2O_3 占比高，热解后主要生成无机残留而非焦炭。当共混物中松木屑占比增加时，其高碳和固定碳特性主导固体产物，因此热解炭产率随松木屑比例的上升而增加。此外，热解油的产率与松木屑占比呈正相关，热解气产率则相反。

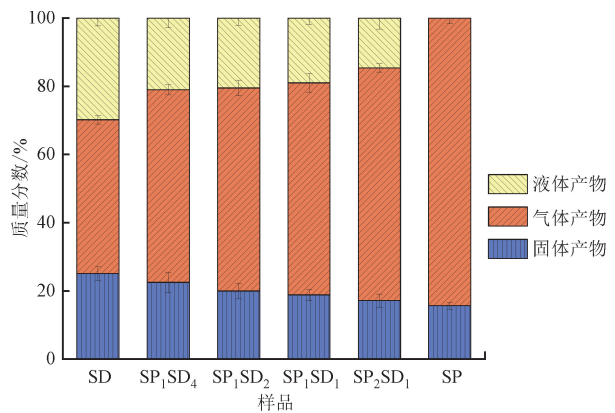


图 2 不同共混比下共热解三相产物的分布情况

Fig. 2 Three-phase products distribution of co-pyrolytic at different blending ratios

2.1.2 气体组分分析

图 3 是含能材料与松木屑以不同的比例共混热解得到的气体产物分布情况。在 600℃ 时，松木屑热解主要的气体产物为 CO_2 和 CO ，其中 CO_2 来源于松木屑中羧基含量较高的半纤维素， CO 来源于羰基含量较高的纤维素，而 CH_4 来源于含甲氧基和芳香环较多的木质素。由于松木屑中木质素含量较少，热解气中 CH_4 的含量也较低^[12]。

由不同共混比下各个气体组分的变化趋势可以看出，在松木屑中加入含能材料之后， CO 和 H_2 在热解气中的占比明显增加， CO_2 的占比明显下降。虽然含能材料中的 AP 热解时会产生大量的 O_2 ，但这些 O_2 并不足以支撑含能材料中 HTPB 和 Al 粉的氧化反应，故而进一步与松木屑热解挥发分发生了竞争氧化反应的现象，抑制了木质纤维素氧化生成 CO_2 。 H_2 来源于含能材料中 HTPB 的裂解反应（脱氢反应主导）和松木屑中纤维素和木质素等热分解产生的大量的氢供体的结合。一方面，贫氧环境会抑制 H_2 的氧化反应；另一方面，含能材料中的 Al 会消耗 AP 分解产生的活性氧，使得松木屑热解产生的氢供体直接结合为 H_2 。

当含能材料与松木屑共混比为 1:4 时，与松木屑单独热解时相比， CO 的体积分数从 27.33% 增加到了 50.38%。同理， H_2 的体积分数从 12.59% 增加到了 22.33%， CO_2 的体积分数从 44.55% 下降到了 17.04%， CH_4 体积分数从 12.43% 下降到了 5.55%。含能材料与松木屑共热解气体产物的低位热值在 12.00~15.00 MJ/m^3 ，相较于含能材料热解气的低位热值(11.62 MJ/m^3)和松木屑热解气的低位热值(7.85 MJ/m^3)来说有所提升。

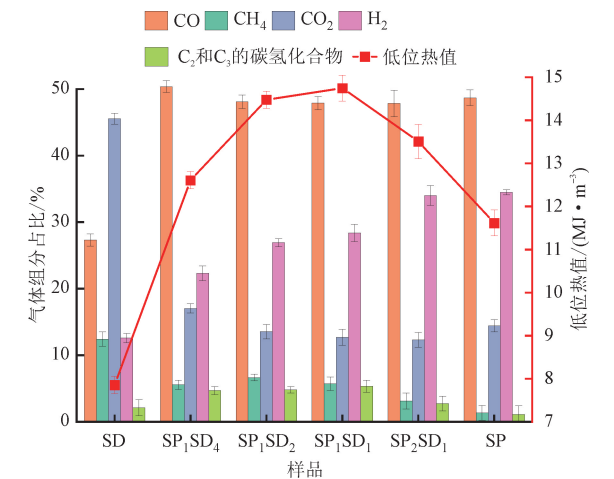


图 3 不同共混比下共热解气组分分布图

Fig. 3 Co-pyrolytic gas components at different blending ratios

2.1.3 热解炭性质分析

(1)FTIR 分析。图 4 是不同共混比下松木屑与含能材料热解炭的官能团变化情况。在波数 3 030 cm^{-1} 处是芳香族化合物的 C—H 伸缩振动吸收峰，1 570 cm^{-1} 处是苯环骨架的 C=C 振动。在指纹区 630~930 cm^{-1} 处是苯环典型的 C—H 面外

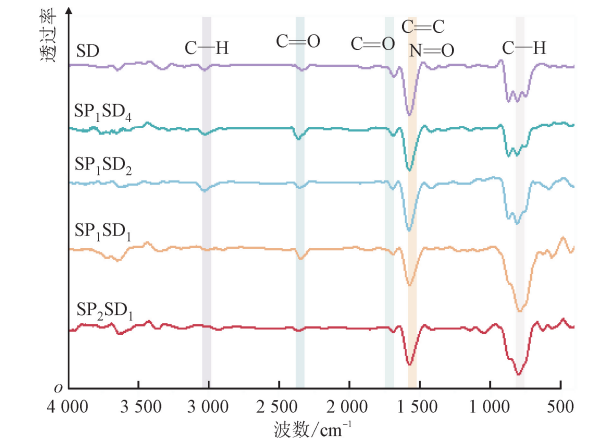


图 4 不同共混比下共热解炭的 FTIR 图

Fig. 4 FTIR curve of co-pyrolytic carbon with different blending ratios

弯曲振动,且随着共混物中含能材料含量的增加,这个区域的特征峰明显发生了变化,从重叠峰变成单一峰,且峰形变长,这意味着热解炭的芳香族化合物取代基的位置、类型或数量发生了变化。

(2)燃烧特性及元素分析。利用热重分析仪对热解炭的燃烧特性进行分析。图5是不同共混比下的共热解炭燃烧的热重分析(TG)和微分热重分析(DTG)曲线。由燃烧TG曲线可知,由于含能材料热解炭中 Al_2O_3 含量较多,因此热解原料中含能材料的比例越高,共热解炭的灰分含量也越高。与松木屑热解炭燃烧过程相比,加入含能材料后共热解炭的起始燃烧温度向高温区移动,且燃烧温度区间变窄,其中一个原因是含能材料的比例越大,共热解炭中的可燃组分占比减小,还有可能是由于部分Al粉的存在,加速了共热解炭的燃烧过程。

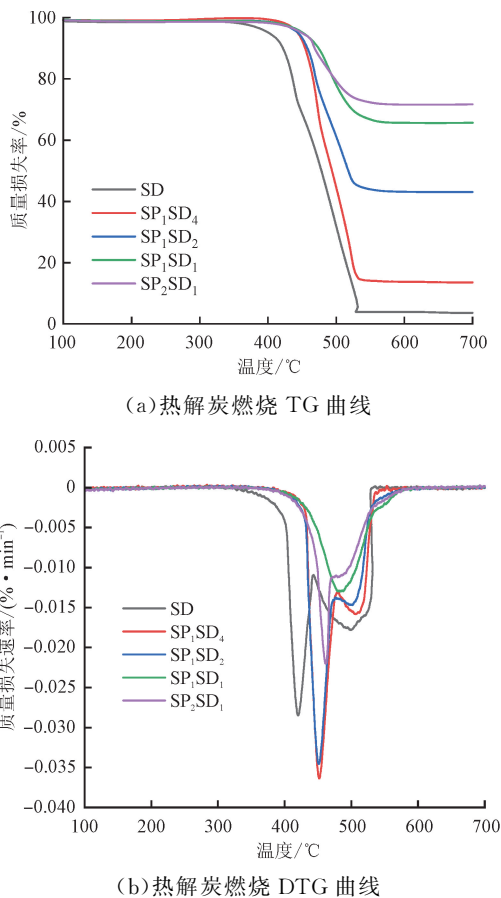


图5 不同共混比下共热解炭燃烧的TG和DTG曲线
Fig. 5 TG and DTG curves of co-pyrolytic carbon combustion with different blending ratios

根据TG、DTG以及热差分析(DTA)曲线确定燃烧参数以及工业分析参数。以松木屑热解炭(图6)为例,将燃烧曲线分为3段,即AB段(水分挥发阶段)、BC段(挥发分损失阶段)以及CD段(固定碳

燃烧阶段),灰分即为D点所对应的残余质量。其中,A点为样品初始质量点,B点为确定着火温度(T_i)点N时,质量损失起始平行线与TG曲线的交点,C点为过DTA的第二个放热峰峰值所作的垂线与TG曲线的相交点,D点为即TG曲线的终点^[13]。

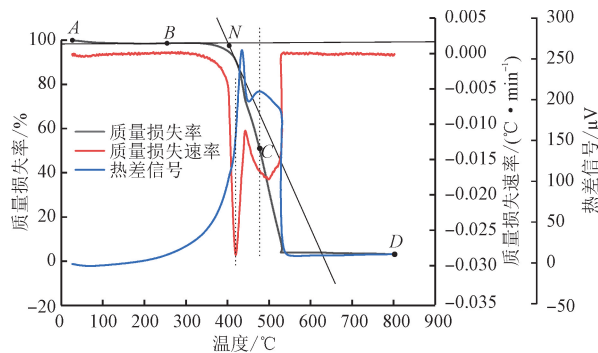


图6 热解炭燃烧特性参数及工业分析定点图
Fig. 6 Parameters of pyrolytic carbon combustion characteristics and industrial analysis of fixed points

T_m 为共热解炭燃烧最大速率处对应的温度(即DTG曲线中的峰值温度)。燃尽温度(T_f)定义为燃烧速率等于 $-1\%/min$ 时对应的温度,指样品燃烧完全时所对应的温度,燃尽温度越低,意味着燃料的燃尽性能越好。燃烧时间为从着火温度上升到燃尽温度所经历的时间。最大燃烧速率为DTG曲线峰值点对应的燃烧速率 $(dx/dt)_{max}$, dx/dt_{max} 越大,说明燃料燃烧反应越剧烈^[14]。平均燃烧速率 $(dx/dt)_{avg}$ 为燃料中可燃物质与燃烧时间的比。综合燃烧性能指数(S)的计算公式为

$$S = (dx/dt)_{max} (dx/dt)_{avg} / (T_i^2 T_f) \quad (3)$$

S越大,说明燃料的综合燃烧性能越好^[14]。

表2是松木屑、含能材料与松木屑共热解炭的燃烧特性参数。与松木屑热解炭相比,共热解炭的着火点温度上升,这可能是共热解炭中灰分含量高,使得热解炭与 O_2 接触速度慢的原因。随着原料中含能材料比例的增加,共热解炭的燃尽温度下降,共热解炭的燃尽时间减少,即含能材料的加入改善了共热解炭的燃尽性能。

由综合燃烧性能指数S的计算结果可知,当含能材料与松木屑共混比为1:4时,S最高,为 7.49×10^{-9} ,此时热解炭的着火、燃烧、燃尽的综合性能最好。当含能材料与松木屑共混比为2:1时,S为 6.67×10^{-9} ,但由于此时共热解炭的灰分含量过高,必然会造成热解炭中有效燃烧成分过低,进而影响热值。

表 2 不同共混比下共热解炭的燃烧特性参数

Table 2 Combustion characterization parameters of co-pyrolytic carbon at different blending ratios

样品	$T_i/^{\circ}\text{C}$	$T_f/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$dx \cdot dt_{\max}^{-1}$	$S/10^{-9}$
SD	401.10	531.63	419.90	0.036	4.98
SP ₁ SD ₄	445.76	522.95	451.09	0.034	7.49
SP ₁ SD ₂	441.07	517.44	450.98	0.013	4.89
SP ₁ SD ₁	461.28	501.13	478.11	0.022	2.98
SP ₂ SD ₁	441.14	496.00	479.91	0.028	6.67

由表 1 可知,含能材料的热值为 12.52 MJ/kg,松木屑的热值为 18.31 MJ/kg。由表 3 所示,含能材料与松木屑共热解炭的热值处于 23.10~29.55 MJ/kg 之间,高出含能材料热值的 84.50%~136.02%,高出松木屑热值的 26.16%~63.19%。原料中松木屑的占比越大,共热解炭中的氧元素含量越少,氧元素含量高也是导致共热解炭热值低的原因。松木屑的占比越大,共热解炭中的 C 元素和 H 元素质量分数就越大,共热解炭热值就越高^[15]。当含能材料与松

木屑共混比为 1:4 时,共热解炭中 C 元素质量分数最高,共热解炭的热值最大,为 29.55 MJ/kg,略低于松木屑热解炭的热值(31.43 MJ/kg),高于标准煤的热值(29.31 MJ/kg),具有良好的燃烧特性。此外,由共热解炭的 N 元素质量分数分析可知,松木屑的加入使得共热解炭中的 N 元素质量分数升高。这一现象说明了松木屑与含能材料共热解时,能够将含能材料中的一部分氮元素固定在热解固体产物中,从而减少热解气体产物中含氮污染物的产生。

表 3 不同共混比下共热解炭的元素分析、工业分析和热值分析

Table 3 Elemental, proximate, and calorific value analysis of co-pyrolytic carbon under different blending ratios

样品	质量分数/%									热值/ (MJ · kg ⁻¹)
	元素分析(ad)					工业分析(ad)				
	C	H	S	N	O*	M	A	V	FC	
SD	87.79	2.37	0.11	2.67	3.98	1.40	3.08	47.07	48.45	31.43
SP ₁ SD ₄	80.36	2.08	0.03	2.72	1.63	0.96	13.18	53.37	32.49	29.55
SP ₁ SD ₂	50.18	1.95	0.05	2.59	1.89	1.32	43.34	40.08	15.26	26.17
SP ₁ SD ₁	28.66	1.24	0.11	3.17	1.16	1.13	65.66	32.32	0.89	22.46
SP ₂ SD ₁	17.26	0.76	0.05	2.15	8.10	0.81	71.68	25.83	1.68	23.10

注:ad 代表空气干燥基;* 表示差减法。

2.1.4 热解油组分分析

含能材料与松木屑的共热解油组分分布图如图 7 所示。将含能材料与松木屑的共热解油组分为含氮类、酸类、醛类、酮类、醇类、醚类、酯类、烷烃类、呋喃类以及酚类等化合物类别。由于含能材料中含有相当量的氮元素,当含能材料与松木屑共混比为 2:1 时,热解油中含氮化合物的质量分数为 55.22%,当松木屑比例增大时,热解油中的含氮化合物和含氯化合物含量大幅降低。Sui 等^[16]关于生物质热解油的研究显示,高温有利于醛类化合物的酮基化和羟醛缩合反应,有利于醛类化合物的生成,且高温会使得生物质中的大分子化合物更容易发生裂解,生成小分子烷烃。基于含能材料热解时的放热特性,其热解时会使得反应环境温度升高,故而热解油组分出现了随着共混物中含能材料的含量增大,醛类化合物和烷烃类化合物增加的现象^[17]。当含能材料与松

木屑共混比为 2:1 时,热解油中的醛类化合物含量下降,这可能是由于含能材料含量过高时,含氮基团

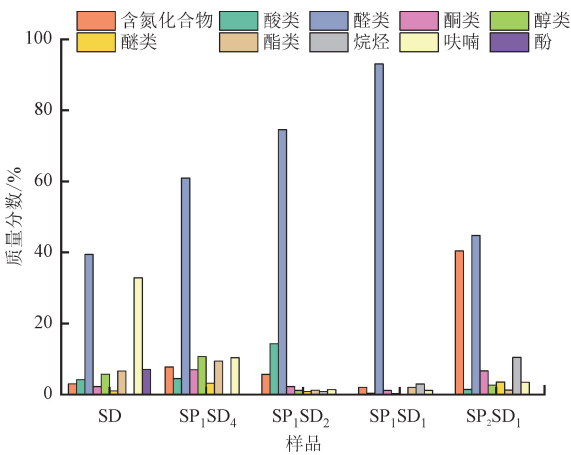


图 7 不同共混比下的共热解油组分分布

Fig. 7 Co-pyrolytic oil components distribution of different blending ratios

数量较多从而导致的竞争取代现象^[18-19]。

2.2 Aspen plus 共热解自持性分析

含能材料与松木屑共热解 Aspen plus 模型如图 8 所示,图中箭头表示物料出入口。物料和氮气流进入干燥反应器进行干燥,采用分离器 1 将水蒸气

分离,干燥物料流进入共热解反应器进行热裂解反应,热解产物经过分离器 2 分离成热解炭和挥发分,挥发分经冷凝器冷却后分离为气体产物和液体产物流出。其中,干燥单元和热解单元嵌入计算器 C-1 和 C-2,进一步确定水分干燥率和共热解产物产率。

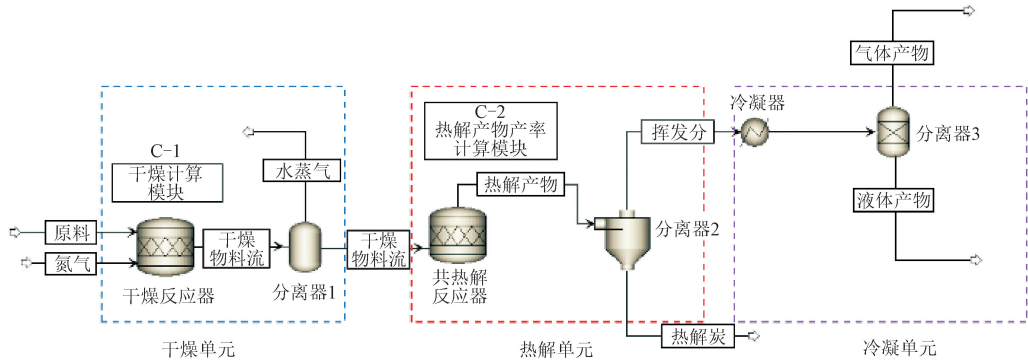


图 8 含能材料与松木屑共热解模型图
Fig. 8 Co-pyrolysis model of SP and SD

由于 RSTOIC 反应器指定了固、液、气三相产物分布与各组分产率,并简化了油分组分,因此此时模拟组和实验组的误差主要体现在热解气体组分中^[20-22]。基于此,选取含能材料和松木屑热解气体组分的实验组数据和模拟数据作比较。如图 9 所示,

在含能材料单独热解工况下,气体组分预测值与实验数据的相对偏差控制在 5% 以内;松木屑单独热解时,最大偏差幅度为 6%。这一量化验证结果表明,基于 Aspen plus 构建的共热解模型具有较高的可靠性^[23]。

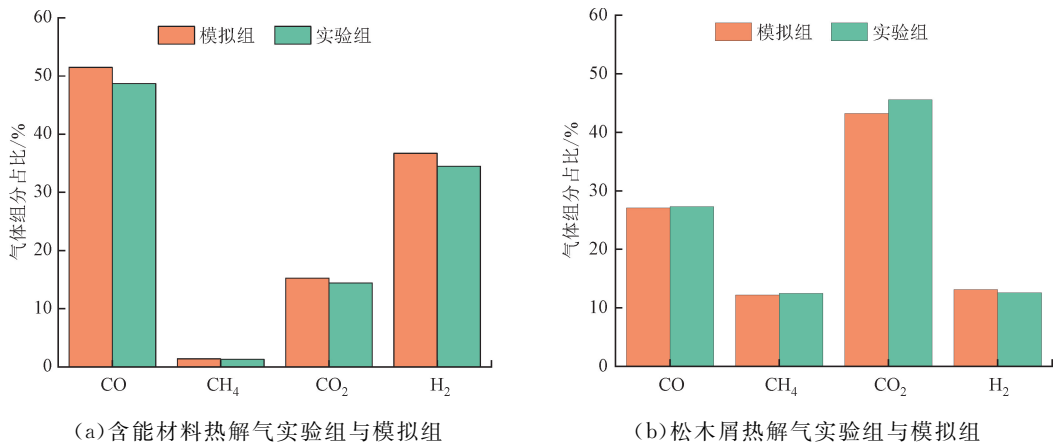


图 9 含能材料与松木屑共热解模型验证
Fig. 9 Model validation for co-pyrolysis of SP and SD

共热解单元的能量流动结果如表 4 所示。其中,当原料焓为正时,表明该物流在系统内呈现放热特性;反之,负值则对应物流呈现吸热特性。反应器本体的热负荷参数反映了维持热解反应温度场稳定的能量需求。

当含能材料单独热解时,原料带入系统的焓流量为 12.91 GJ/h,挥发分流出的焓流量为-14.65 GJ/h,

热解炭流出的焓流量为 0.54 GJ/h。根据流出的焓流量与流入的焓流量的差,可以计算出共热解反应器的热负荷为-27.02 GJ/h,这说明含能材料单独热解是一个放热反应,其在热解过程中放出的热量大于反应器向其热解过程提供的能量,即含能材料的热分解只需要反应器向其提供一部分能够引发其分解的热量,反应就能自持进行。当松木屑单独热

解时,其带入共热解反应器的焓流量为-36.94 GJ/h,挥发分流出的焓流量为-17.98 GJ/h,热解炭流出的焓流量为 1.01 GJ/h,同理计算可得松木屑单独热解时共热解反应器的热负荷为 19.97 GJ/h。因此,可以判定松木屑热解需要外界向其提供能量。

表 4 含能材料与松木屑共热解单元能量流动情况
Table 4 Energy flow in the co-pyrolysis unit of SP and SD

物料	项目	焓流量/(GJ·h ⁻¹)	
		流入	流出
含能材料	干燥物料流 2	12.91	
	挥发分		-14.65
	热解炭		0.54
	反应器热负荷	-27.02	
松木屑	干燥物料流 2	-36.94	
	挥发分		-17.98
	热解炭		1.01
	反应器热负荷	19.97	
共混物 (SP ₂ SD ₁)	干燥物料流 2	-2.62	
	挥发分		-14.36
	热解炭		0.67
	反应器热负荷	-11.07	
共混物 (SP ₁ SD ₁)	干燥物料流 2	-11.20	
	挥发分		-14.34
	热解炭		0.74
	反应器热负荷	-2.40	
共混物 (SP ₁ SD ₂)	干燥物料流 2	-19.78	
	挥发分		-14.33
	热解炭		0.79
	反应器热负荷	6.24	
共混物 (SP ₁ SD ₄)	干燥物料流 2	-26.64	
	挥发分		-15.16
	热解炭		0.90
	反应器热负荷	12.38	

当含能材料与松木屑以 2:1 进行共混热解时,原料经干燥后带入共热解反应器的焓流量为-2.62 GJ/h,挥发分流出的焓流量为-14.36 GJ/h,热解炭流出的焓流量为 0.67 GJ/h,此时共热解反应器的热负荷为-11.07 GJ/h,说明在此共混比例下,含能材料与松木屑能向热解反应器供能。同理,当含能材料与松木屑以 1:1 共混热解时,共热解反应器的热负荷为-2.40 GJ/h。可见,当含能材料与松木屑的共混比例为 2:1 和 1:1 时,两者的自持共热解有望实现。当含能材料与松木屑以 1:4 共混热解时,反应器的热负荷为 12.38 GJ/h,由此得知,含能材料与松木屑以 1:4 共混时向共热解系统提供的能

量低于共热解反应器提供的能量。若设置松木屑处理量为 500 kg/h,将含能材料与其以 2:1 或 1:1 共混热解,在同样的松木屑处理量下,每小时可节约 2.00 GJ 的能量,约合 555.56 kW·h。

3 结 论

(1)随着松木屑占比增大,共热解油与共热解炭的产率增大,共热解气的产率减小。CO 和 H₂ 是共热解炭的主要成分。在松木屑中加入含能材料之后,共热解气中 CO 和 H₂ 的含量明显增加,CO₂ 的含量明显下降。

(2)含能材料与松木屑的共热解炭热值与原料中松木屑占比呈正相关。共热解炭热值高于含能材料和松木屑热值。醛类是共热解油的主要成分。

(3)Aspen plus 共热解单元的能量流动分析表明,含能材料热解反应可自持,松木屑单独热解需提供额外的能量。含能材料热解放出来的热量可维持自身反应并满足松木屑热解的部分能量需求,显著降低能耗。

未来可以进一步探索废弃含能材料与生物质共热解过程中气体污染物的释放特性,以及生物质对含能材料热解气体污染物的抑制作用。

参考文献:

[1] NASEEM H, YERRA J, MURTHY H, et al. Ageing studies on AP/HTPB based composites solid propellants [J]. Energetic Materials Frontiers, 2021, 2(2): 111-124.

[2] 王明启, 杜仕国, 闫军, 等. 废弃丁羟推进剂回收处理技术研究进展 [J]. 化工新型材料, 2016, 44(12): 22-24.

WANG Mingqi, DU Shiguo, YAN Jun, et al. Research progress on recovery and treatment technology of waste HTPB propellant [J]. New Chemical Materials, 2016, 44(12): 22-24.

[3] FEI Zhixin, MIAO Qionghui, LI Yongxian, et al. Perchlorate in honey from China: levels, pollution characteristics and health risk assessment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 465: 133226.

[4] LIAO Jianfang, GE Yiming, LIU Chengwen, et al. Perchlorate and chlorate in aquatic products from Shenzhen, China, and their implications for human exposure [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2024, 132: 106294.

[5] ARISAWA H, BRILL T B. Flash pyrolysis of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB): I analysis

- and implications of the gaseous products [J]. *Combustion and Flame*, 1996, 106(1/2): 131-143.
- [6] MEHILAL, DHABBE K I, KUMARI A, et al. Development of an eco-friendly method to convert life expired composite propellant into liquid fertilizer [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 205-206: 89-93.
- [7] 姚旭, 慕晓刚, 刘博, 等. 溶胀/溶解法回收 HTPB 推进剂中 AP 组分的实验研究 [J]. *火炸药学报*, 2016, 39(1): 75-78.
- YAO Xu, MU Xiaogang, LIU Bo, et al. Experimental research on recovery of AP component from HTPB propellant by the swelling/dissolving method [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(1): 75-78.
- [8] HE Zhisen, ZHAO An, LIU Shanjian, et al. Preparation of nitrogen-containing chemicals from lignocellulosic biomass and nitrogen-rich organic solid waste by pyrolysis: characteristics, reaction mechanisms, and feedstock interactions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 496: 153793.
- [9] JIANG Peng, WANG Chenhan, FAN Jing, et al. Hybrid residual modelling of biomass pyrolysis [J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 293: 120096.
- [10] RAJPUT G, LIU Bin, PAN Minhui, et al. Valorizing polymeric wastes and biomass through optimized co-pyrolysis for upgraded pyrolysis oil: a study on TG-FTIR and fixed bed reactor [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 182: 106686.
- [11] JIN Guorui, WANG Moru, ZHANG Jianwei, et al. Efficient reduction of NO_x emissions from waste double-base propellant in co-pyrolysis with pine sawdust [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2023, 16(5): 104647.
- [12] QUAN Cui, CHU Hua, ZHOU Yuqi, et al. Co-pyrolysis of adhesive waste and pine sawdust for resource recovery [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2025, 189: 107089.
- [13] 王茹, 田宜水, 赵立欣, 等. 基于热重法的生物质工业分析及其发热量测定 [J]. *农业工程学报*, 2014, 30(5): 169-177.
- WANG Ru, TIAN Yishui, ZHAO Lixin, et al. Industrial analysis and determination of calorific value for biomass based on thermogravimetry [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2014, 30(5): 169-177.
- [14] DENG Shuanghui, XU Kuan, XIA Zhong, et al. Characteristics analysis of char from sewage sludge pyrolysis: char properties, combustion behavior and ash fusion [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(2): 115638.
- [15] GUO Minhui, WANG Kan, BING Xiaohui, et al. Pyrolysis of plastics-free refuse derived fuel derived from municipal solid waste and combustion of the char products in Lab and pilot scales: a comparative study [J]. *Fuel*, 2024, 359: 130335.
- [16] SUI Haiqing, TIAN Chao, AGBLEVOR F A, et al. Fractional condensation of sawdust pyrolysis vapors: separation of complex components, enhancement of bio-oil properties, and life cycle assessment [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330 (Part B): 125362.
- [17] ZHANG Xu, DENG Sunhua, LIU Zhao, et al. Medium-temperature, long-duration in-situ pyrolysis of oil shale: Deciphering products evolution and reaction pathways [J]. *Energy*, 2025, 338: 138963.
- [18] LI Aoxuan, TANG Xin, WEN Yujiao, et al. Enhancing pyrolysis oil quality through in-situ catalytic pyrolysis of biochar with temperature-driven nitrogen configuration modulation: Mechanistic insights into the catalytic process [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2025, 192: 107323.
- [19] LIU Jia, LIU Shanjian, ZHAN An, et al. Effects of stepwise nitrogen-enriched pyrolysis strategies on nitrogenous compounds enrichment in cellulose pyrolysis bio-oils and nitrogen migration pathways [J]. *Energy*, 2024, 306: 132473.
- [20] IDRISSE H E, OUAHABI H E, AZOUAGH Iman, et al. Simulation and economic evaluation of pyrolysis of Moroccan date stones and Argan nut shells using Aspen Plus [J]. *Bioresource Technology Reports*, 2025, 32: 102386.
- [21] SHI Hao, HUANG Yaji, QIU Yizhuo, et al. Modeling of biomass gasification for fluidized bed in Aspen Plus: Using machine learning for fast pyrolysis prediction [J]. *Energy Conversion and Management*, 2025, 332: 119695.
- [22] YAO Zhitong, ROMANO Pietro, FAN Weilin, et al. Probing pyrolysis conversion of separator from spent lithium-ion batteries: thermal behavior, kinetics, evolved gas analysis and aspen plus modeling [J]. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2024, 63: 105342.
- [23] QIN Linbo, WANG Zixiang, ZHAO Bo, et al. Simulation analysis of waste biomass pyrolysis in a selfheating rotary reactor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 191: 152345.

(编辑 亢列梅)