

废旧轮胎热解吸附强化重整制氢特性及经济性分析

沈孟飞^{1,2}, 宋虎潮^{1,2}, 邢定一^{1,2}, 王博^{1,2}, 刘银河^{1,2}

(1. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安;

2. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 为实现废旧轮胎资源化利用,提出一种废旧轮胎热解耦合吸附强化重整制氢工艺。基于吉布斯自由能最小化原理以及能量和质量守恒定律,以CaO为吸附剂构建了废旧轮胎热解耦合吸附强化重整制氢工艺流程,将传统重整与CO₂原位吸附相结合。分析考察了重整反应温度、反应压力、水与碳物质的量比($n_s/n(C)$)、钙与碳物质的量比($n(Ca)/n(C)$)作参数对工艺热力学性能的影响,并从技术经济性角度分析了该工艺的可行性。研究表明:温度和 $n_s/n(C)$ 的增加都可以提高氢气产率,但是制氢效率会随着重整温度和 $n_s/n(C)$ 的不断增加而降低; $n(Ca)/n(C)$ 增加可以提高氢气产率及制氢效率,但是当 $n(Ca)/n(C)>1$ 时提升不大。综合考虑,最佳操作参数如下:重整温度为650℃、重整压力为1 MPa、 $n_s/n(C)$ 为3.5、 $n(Ca)/n(C)$ 为1,此时氢气产率为0.203,制氢效率为57.9%。经济性分析表明,废旧轮胎制氢成本约为10.87元/kg,投资回收期为4 a,具有较高的经济效益。研究结果可为废旧轮胎高值化利用提供参考。

关键词: 废旧轮胎;热解;吸附强化重整;制氢;经济性分析

中图分类号: X705 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202410020 **文章编号:** 0253-987X(2024)10-0222-11

Characteristics and Economic Analysis of Hydrogen Production Process through Pyrolysis and Adsorption Enhanced Reforming of Waste Tires

SHEN Mengfei^{1,2}, SONG Huchao^{1,2}, XING Dingyi^{1,2}, WANG Bo^{1,2}, LIU Yinhe^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

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

Abstract: To promote the efficient utilization of waste tires, a hydrogen production process involving pyrolysis, adsorption, and enhanced reforming of waste tires is proposed. Based on the principles of minimizing Gibbs free energy and maintaining energy and mass conservation, the proposed process flow employs CaO as the adsorbent to combine traditional reforming with in-situ CO₂ adsorption. The thermodynamic performance of the process is analyzed by examining the effects of reforming reaction temperature, reaction pressure, steam-to-carbon ratio ($n_s/n(C)$), and calcium-to-carbon ratio ($n(Ca)/n(C)$). Additionally, a techno-economic evaluation is conducted to assess the feasibility of the process. The research findings indicate that increasing the reforming temperature and $n_s/n(C)$ enhances hydrogen yield. However, the hydrogen production efficiency

收稿日期: 2024-02-25。 作者简介: 沈孟飞(1999—),男,硕士生;刘银河(通信作者),男,教授,博士生导师。

基金

项目: 陕西省重点研发计划资助项目(2021GXLH-Z-088)。

网络出版时间: 2024-06-07

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20240607.1127.006>

decreases as the reforming temperature and $n_s/n(C)$ increase. On the other hand, increasing the $n(Ca)/n(C)$ ratio improves both hydrogen yield and production efficiency, although the improvement becomes less significant when $n(Ca)/n(C)$ exceeds 1. Considering all factors, the optimal operating parameters are determined as follows: a reforming temperature of 650 °C, a reforming pressure of 1 MPa, an $n_s/n(C)$ ratio of 3.5, and an $n(Ca)/n(C)$ ratio of 1. Under these conditions, the hydrogen yield is 0.203, and the hydrogen production efficiency reaches 57.9%. Economic analysis reveals that the cost of hydrogen production from waste tires is approximately 10.87 yuan/kg, with a payback period of 4 a. These results indicate significant economic benefits associated with the process. The research outcomes provide valuable insights for the high-value utilization of waste tires.

Keywords: waste tires; pyrolysis; adsorption enhanced reforming; hydrogen production; economical analysis

近年来,由于汽车工业的快速发展,废旧轮胎的处理成为亟待解决的问题之一。据统计,全球每年产生约 14 亿条废旧轮胎,产生约 1 700 万 t 废旧轮胎^[1]。在泰国,每年产生 40 万~60 万 t 废旧轮胎^[2]。我国每年产生超过 1.12 亿条废旧轮胎,而在美国,每年丢弃的废旧轮胎数量超过 2.46 亿条,欧洲每年产生多达 400 万 t 的废旧轮胎,由于工业化和城市化的发展,废旧轮胎的数量将继续逐年上升^[3]。

目前,废旧轮胎综合处理的主要方法有翻新、材料回收、土地掩埋和能量回收等^[4-5]。废旧轮胎翻新是通过硫化过程翻新来延长轮胎寿命,但轮胎翻新处理的方法一般只局限在轻卡和载重类的汽车轮胎上,对废旧轮胎的消耗和处理量有一定限度^[6]。材料回收是废旧轮胎利用的另一种方法,由于轮胎的橡胶含量高,可以重新用于生产新的聚合材料^[7]。土地掩埋最为常见,但由于废旧轮胎组成复杂,包括炭黑、织物、添加剂、天然橡胶和钢丝,其中各种添加剂的加入使得轮胎难以降解^[8]。此外,轮胎填埋也会造成土壤污染、火灾、蚊虫滋生、疾病传播^[9-10]。直接燃烧是一种经济有效的能源回收方式,轮胎含碳量高,热值大约为 30 MJ/kg,高于煤的热值,可作为潜在的能源^[11]。然而,焚烧废旧轮胎会产生大量的有害排放物,包括温室气体、有毒气体、颗粒物、烟雾和其他有害物质,造成严重的环境问题^[12]。热解作为一种节能环保和资源再利用的处理技术受到了广泛的关注。废旧轮胎的热解产生一系列固态、液态、气态的有价值化合物,经过适当加工后,可用于石油化工、能源或钢铁工业^[13]。

废旧轮胎中氢元素含量较高,且挥发分含量高,热解后产生的热解气和热解油,是制取氢气的理想原料。采用废旧轮胎热解挥发分重整制氢,既能缓

解目前固体废物处理的紧迫性,又能使资源得到合理化利用。在这个过程中,重整反应是整个制氢技术的关键步骤,重整反应中会产生大量 CO₂,一方面影响 H₂ 纯度,另一方面还会使 H₂ 的生成受到热力学平衡限制,使得 H₂ 产率较低^[14-15]。近些年来提出了吸附强化重整技术,可通过 CO₂ 吸附剂吸收 CO₂,促使反应向生成 H₂ 的方向不断移动,提高 H₂ 纯度同时其反应温度和压力都较低,能耗相对较低,是具有前景的重整制氢技术路线之一^[16-17]。

目前,许多学者在固体废弃物制氢方面进行了研究。陈玲等^[18]对废旧轮胎气化制氢过程进行模拟研究,以空气为气化剂,气化温度为 1 100~1 200 °C 时废旧轮胎气化工艺的气化性能最优,废旧轮胎气化制氢工艺能量利用效率最高(36.6%)。Fajimi 等^[19]对 3 种反应器(固定床、流化床、回转窑)下废旧轮胎气化联产合成气和活性炭进行了模拟研究,结果发现固定床反应器是最适合合成气生产的反应器,流化床反应器最适合活性炭的生产,合成气和活性炭共同生产的最合适条件是当量比为 0.3 和蒸汽燃料质量比为 0.25。Zang 等^[20]对废旧轮胎在流化床和固定床中的气化特性进行了模拟和经济性分析,结果表明轮胎气化合成气热值在 2.5~7.4 MJ/m³。Li 等^[21]在 CaO 的存在下,对生物质吸附增强分级气化制氢进行模拟,采用两步法进行生物质气化,第一阶段进行高温气化,第二阶段进行吸附增强重整反应,结果表明与一步法相比较,两步法制取的 H₂ 纯度更高、H₂ 产率更高。Detchusananard 等^[22]对生物质吸附强化化学链气化制氢工艺进行研究,探究了关键操作参数(蒸汽与碳物质的量比、气化温度)对工艺的影响,结果表明最佳条件是蒸汽与碳物质

的量比为 4.5、气化温度为 700℃,此时能量效率达到 70%。Santos 等^[23]对城市生活垃圾吸附强化制氢技术进行经济可行性分析,并将其与常规城市固体废弃物蒸汽气化法进行对照,结果表明吸附强化气化提高了氢气的产率,实现了 48.7%的最佳氢气生产效率($T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$,蒸汽生物质质量比为 1.8),比传统的蒸汽气化($T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$,蒸汽生物质比质量为 1.2)高出 1 个百分点。

综合上述分析可见,吸附强化重整制氢技术可大幅提高氢气产率,如能采用该技术处理废旧轮胎,有望实现废旧轮胎高效制氢,实现固体废弃物的资源化、无害化、高值化利用。然而,目前研究集中于采用常规固体燃料重整制氢技术处理废旧轮胎,尚未对废旧轮胎热解强化重整制氢系统特性及经济性进行研究,本文采用废旧轮胎热解重整制氢,以

CaO 作为吸附剂,基于吉布斯自由能最小原理对废旧轮胎热解重整制氢系统进行模拟,研究重整温度、压力、水与碳物质的量比($n_{\text{S}}/n(\text{C})$)及钙与碳物质的量比($n(\text{Ca})/n(\text{C})$)对氢气产率、制氢效率的影响,并且从经济性的角度进行分析,为废旧轮胎热解重整制氢技术应用提供依据。

1 废旧轮胎热解重整制氢流程模拟

1.1 废旧轮胎热解重整制氢工艺流程

废旧轮胎热解重整制氢工艺流程如图 1 所示。废旧轮胎经过破碎、筛分等预处理后,送入热解反应器进行热解。热解产生三相产物(热解炭、热解油、热解气),分离产物中的热解炭,剩余的挥发分(热解油和热解气)进入重整反应器,此时发生重整反应和 CO_2 吸附反应。

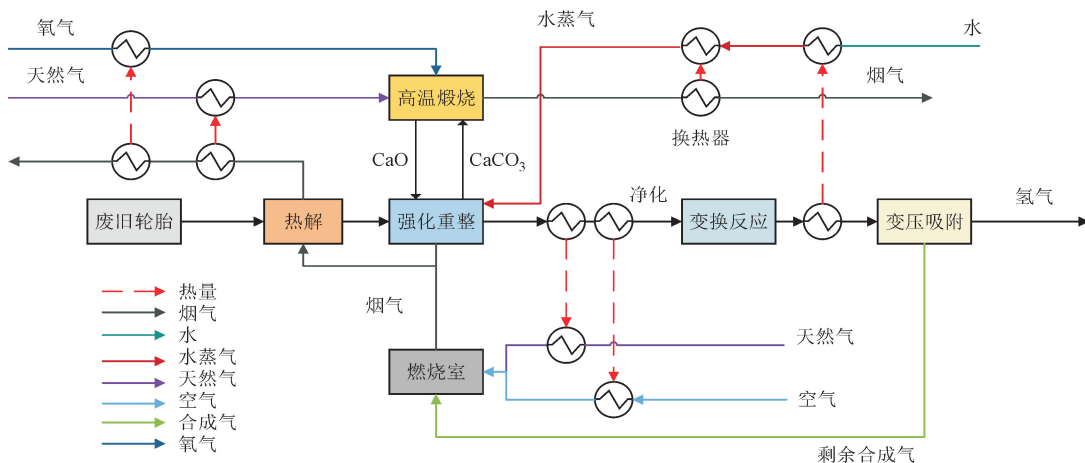


图 1 废旧轮胎热解吸附强化重整制氢工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart of hydrogen production by pyrolysis adsorption enhanced reforming of waste tire

重整反应出口产生的合成气首先经过分离器分离 CaCO_3 和未反应的 CaO ,将其随后送入煅烧反应器,在 900℃下进行煅烧,煅烧再生的 CaO 送回重整反应器循环利用。剩余合成气进行净化,除去 H_2S 、 HCl 、焦油、粉尘等物质,净化后气体进入水煤气变换反应器,进一步提高氢气产率,最后合成气体通过变压吸附(PSA)得到高纯度 H_2 ,剩余尾气送入燃烧室燃烧。

PSA 分离后的剩余合成气与天然气一起送入燃烧室燃烧,产生的高温烟气用于热解、重整反应器供热,热解反应器出口低温烟气用于预热氧气、天然气。煅烧反应器由天然气和氧气燃烧供热,煅烧反应器出口的高温烟气用于预热水蒸气。

1.2 原料组成

废旧轮胎经破碎、去钢丝、粉碎、过筛等步骤后,获得粒径为 0.9~2 mm 的颗粒状原料。废旧轮胎工业分析采用国家标准《GB/T 212—2008 煤的工业分析方法》,元素分析采用 vario EL cube 元素分析仪,发热量采用 5E-KC5410 型快速量热仪,根据《GB/T 212—2008 煤的工业分析方法》测定。废旧轮胎的元素和工业分析如表 1 所示。可以看出,废旧轮胎中氢元素质量分数为 7.66%,挥发分质量分数较高,约占 62%,废旧轮胎综合来看是理想的制氢原料。对 500℃的热解炭黑进行元素分析可知,热解炭中碳元素的质量分数高达 74.42%,氢元素质量分数为 0.2%,硫元素质量分数为 2.1%,氮元素质量分数为 1.4%。

表 1 废旧轮胎工业、元素分析
Table 1 Wasted tires proximate, ultimate analysis

$w/\%$ (工业分析)				$w/\%$ (元素分析)					$Q_{\text{net,ar}}/(\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}^*	N_{ad}	S_{ad}	
1.05	7.64	62.39	28.92	79.54	7.66	0.69	1.38	2.04	33.35

注:M 为水分;A 为灰分;V 为挥发分;FC 为固定碳;上标 * 表示由差减法获得;下标 ad 为空气干燥基; $Q_{\text{net,ar}}$ 为收到基低位发热量。

1.3 工艺流程模拟

本文对 330 t/d 废旧轮胎热解吸附强化重整制氢过程进行模拟,根据吉布斯自由能最小原理及能量和质量守恒定律构建废旧轮胎热解吸附强化重整

制氢工艺流程,具体模拟流程如图 2 所示。废旧轮胎需要先进行预处理,粉碎、筛选、分离钢丝后才能使用。废旧轮胎作为一种非常规成分,无法直接模拟,需要将其分解为 H_2O 、 O_2 、 H_2 、 S 、 C 、 N_2 等常规成分。

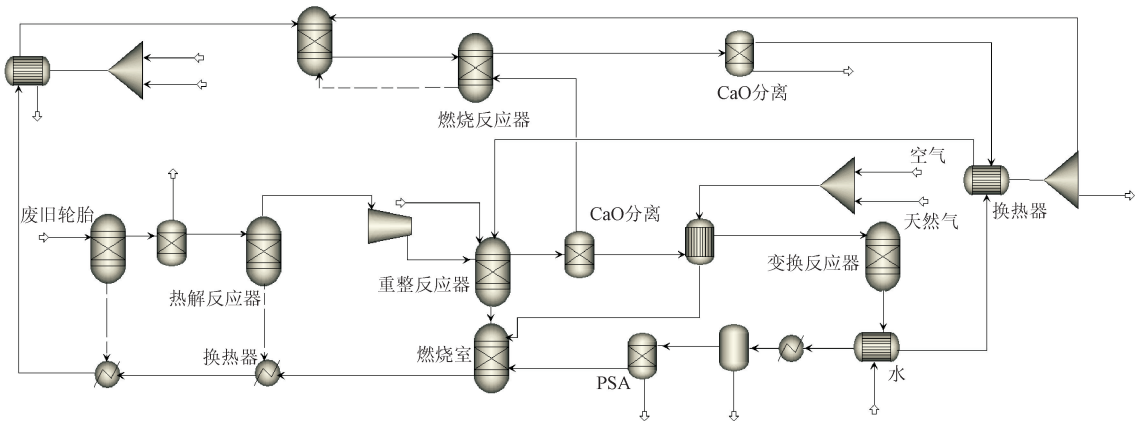


图 2 废旧轮胎热解吸附强化重整制氢模拟流程图

Fig. 2 Simulation flow chart of hydrogen production by pyrolysis adsorption enhanced reforming of waste tire

废旧轮胎热解吸附强化重整制氢流程主要包括热解单元、强化重整单元、煅烧单元、变换单元和变压吸附单元。

(1)热解单元。首先利用 Ryield 模块和 RGibbs 模块对热解单元进行模拟,在 Ryield 模块中,废旧轮胎首先被分解为常规组分。由于热解炭不参与后续重整反应,需要将其分离,而热解炭中主要为碳元素,模拟中进行简化,只分离热解炭中的碳元素。根据表 1 计算热解炭中碳元素在废旧轮胎中的质量分数,从而计算出碳元素的分流比例,确定挥发分中的碳质量分数。使用 Sep 模块分离热解炭,其余组分进入 RGibbs 模块完成热解过程。热解温度为 500 ℃,在此温度下轮胎热解的挥发物基本可以释放。PSA 出口的剩余合成气和额外的天然气送入燃烧室燃烧产生高温烟气,高温烟气用于给热解反应器提供热量。采用 Rgibbs 反应器模型对用于反应器加热的燃烧室进行了模拟,高温烟气离开热解反应器后,用于天然气和氧气的预热。

(2)强化重整单元。热解炭分离后,其余组分经

压缩机压缩,与水蒸气、CaO 一起进入由 RGibbs 模块组成的强化重整反应器,完成反应。使用 RGibbs 反应器的目的是在不研究化学反应过程的情况下,根据相分离后吉布斯自由能最小化原理计算平衡。反应结束后,气体通过由 Heat X 模块组成的热交换器对空气和天然气进行预热。PSA 出口的剩余合成气和额外的天然气送入燃烧室燃烧,产生的高温烟气给重整炉提供热量。

(3)煅烧单元。反应后剩余的 CaO 和 CaCO_3 进入由 RGibbs 模块组成的煅烧反应器,在 900 ℃下完成 CaO 的再生。本单元的热量由天然气和氧气的燃烧提供,采用富氧燃烧有利于后续 CO_2 的捕集,煅烧反应的出口烟气用于预热水蒸气。

(4)变换反应单元。此单元内气体发生变换反应,进一步提高氢气产率,同样采用 RGibbs 模块进行模拟。

(5)变压吸附单元。出口合成气冷却后进入 PSA 分离 H_2 ,PSA 采用 Sep 模块简化模拟。

模拟假设如下:

- (1)环境温度、压力默认为 25 ℃、1 bar。
- (2)假设空气组分由体积分数为 79% 的 N₂ 和 21% 的 O₂ 组成。
- (3)不考虑设备散热和压降。
- (4)压缩机等熵效率为 0.8,机械效率为 0.99。
- 流程模拟中主要参数如表 2 所示。

表 2 流程模拟中主要参数

Table 2 Main parameters and assumptions for process simulation

主要参数	数值
热解温度/℃	500
热解压力/bar	1
重整温度/℃	600~800
重整压力/bar	10~30
变换反应温度/℃	400
变换反应压力/bar	10
PSA 温度/℃	40
燃烧室温度/℃	900
煅烧反应器温度/℃	900
水蒸气温度/℃	180
天然气、空气、氧气入口温度/℃	25
天然气、空气、氧气入口压力/bar	1
水入口温度/℃	25
水入口压力/bar	10

1.4 主要反应

重整过程可能发生的反应方程式如表 3 所示。可以看出,重整反应均为强吸热反应,而 CaO 吸附反应为放热反应,释放出的热量可以补偿需要吸热的重整反应,反应温度不需要过高,从而降低了能耗。

表 3 重整制氢系统反应方程

Table 3 Reaction equations of H ₂ production system		
反应	反应方程	298 K 时的反应热/ (kJ · mol ⁻¹)
R1	CH ₄ + H ₂ O ↔ CO + 3H ₂	206.2
R2	CO + H ₂ O ↔ CO ₂ + H ₂	-41.0
R3	CH ₄ + CO ₂ = 2CO + 2H ₂	247.3
R4	C ₂ H ₄ + 4H ₂ O ↔ 2CO ₂ + 6H ₂	128.3
R5	C ₂ H ₆ + 4H ₂ O ↔ 2CO ₂ + 7H ₂	266.0
R6	C ₃ H ₆ + 6H ₂ O ↔ 3CO ₂ + 9H ₂	250.4
R7	C ₃ H ₈ + 6H ₂ O ↔ 3CO ₂ + 10H ₂	376.0
R8	CaO + CO ₂ = CaCO ₃	-178.8

2 系统评价指标

2.1 热力学指标

以氢气产率、制氢效率为主要技术指标,对废旧轮胎重整制氢工艺进行分析与评价。

氢气产率表示产生的氢气质量流量与废旧轮胎质量流量之比,可表示为

$$Y(\text{H}_2) = \frac{M(\text{H}_2)}{M_{\text{tire}}}$$

(1)

式中: $M(\text{H}_2)$ 、 M_{tire} 分别为氢气和废旧轮胎的质量流量, kg · s⁻¹。

制氢效率为产物氢气热量与工艺过程总能耗之比,可表示为

$$\eta(\text{H}_2) = \frac{Q(\text{H}_2)V(\text{H}_2)}{Q_{\text{t}}m_{\text{t}} + Q(\text{CH}_4)V(\text{CH}_4) + W} \times 100\%$$

(2)

式中: $\eta(\text{H}_2)$ 为制氢效率, %; $Q(\text{H}_2)$ 、 $Q(\text{CH}_4)$ 分别为氢气、甲烷低位发热量, kJ · mol⁻¹; $V(\text{H}_2)$ 、 $V(\text{CH}_4)$ 分别为氢气及甲烷摩尔流量, mol · s⁻¹; Q_{t} 为废旧轮胎低位发热量, kJ · kg⁻¹; m_{t} 为废旧轮胎质量流量, kg · s⁻¹; W 为工艺过程压缩机功耗。

2.2 经济性指标

该工艺在经济上是否可行需要借助经济性分析来衡量。净现值(NPV)是经济性分析的重要指标,指的是项目生命周期内资本流入的现值与资本流出的现值之差,也表示为一段时间内的净总收入。净现值的公式为

$$I_{\text{NPV}} = \sum_{n=1}^T (C_{\text{in}} - C_{\text{out}})(1+i)^{-n}$$

(3)

式中: T 为项目生命周期, a; i 为收益折现率, %; C_{in} 和 C_{out} 分别为第 n 年现金流入和现金流出额, 百万元。

根据重整制氢系统的设备参数,参考已有同类研究的设备模型,对重整制氢系统的设备进行了估算。不同参数的设备购置价格换算公式^[24]为

$$\frac{c_{\text{a}}}{c_{\text{b}}} = \left(\frac{s_{\text{a}}}{s_{\text{b}}}\right)^R$$

(4)

式中: s_{a} 、 s_{b} 分别为新购置设备规模尺寸、参考设备规模尺寸; c_{a} 、 c_{b} 分别为新购置设备费用、参考设备费用; R 为比例因子。

对本文废旧轮胎热解吸附强化重整制氢工艺进行经济性分析,具体经济参数如表 4 所示。

表 4 基本经济参数
Table 4 Main economic parameters

参数	数值或项目
热解反应器价格 ^[25] /元	1.671×10^8
重整反应器价格 ^[26] /元	5.948×10^7
变换反应器价格 ^[26] /元	7.17×10^6
变压吸附设备价格 ^[26] /元	8.307×10^7
换热器价格 ^[25] /元	91 306
燃烧室价格 ^[25] /元	1.37×10^6
压缩机价格 ^[27] /元	9.71×10^6
煅烧炉价格 ^[28] /元	2.606×10^7
轮胎预处理费用 ^[20] /元	6.75×10^6
石灰石价格 ^[23] /(元·t ⁻¹)	90
电价 ^[25] /(元·(kW·h) ⁻¹)	0.68
水价 ^[23] /(元·m ⁻³)	3
废旧轮胎价格 ^[29] /(元·t ⁻¹)	1 000
天然气价格 ^[23] /(元·m ⁻³)	0.64
年运行时间/d	300
操作人工费	占 10% 的生产成本
维修护理费	占 5% 的固定资产
直接监督与文书工作	占 10% 的操作人工费
操作供应品	占 0.6% 的固定资产
管理费	占 10% 的操作人工费
间接成本费用	操作人工费用、维修费用、监督文书费用三项之和的 60%
折旧费用	使用寿命为 15 a,残值为 4%
行政费用	占 3% 的产品成本
营销费用	占 3% 的产品成本
固定资产 I_{FCI}	$I_{\text{FCI}} = (1 + 30\%) I_{\text{DPC}}$
总投资 I_{TCR}	$I_{\text{TCR}} = I_{\text{FCI}} + 15\% I_{\text{FCI}}$

注: I_{DPC} 为设备总成本。

3 分析与讨论

3.1 重整反应压力对制氢特性的影响

在 $n_{\text{S}}/n(\text{C})=3.5$ 、温度为 650 ℃、 $n(\text{Ca})/n(\text{C})=1$ 下,对不同重整压力下重整制氢特性进行研究。

图 3 为不同压力下合成气摩尔分数的变化情况。可以看出,增大压力不利于合成气的产生。随着反应压力的增大,重整反应平衡向左移动,生成的 H_2 摩尔分数降低, CO 和 CO_2 摩尔分数小幅度减小, CH_4 摩尔分数逐渐增加。

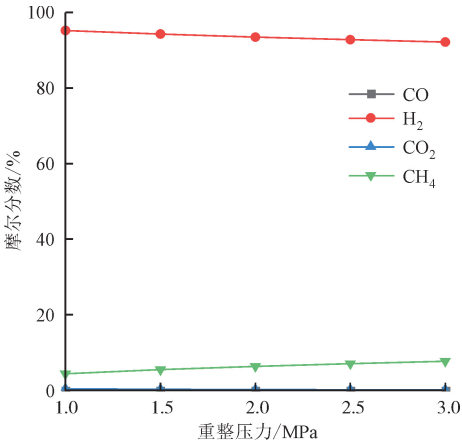


图 3 重整压力对合成气摩尔分数的影响(650 ℃, $n(\text{Ca})/n(\text{C})=1, n_{\text{S}}/n(\text{C})=3.5$)
Fig. 3 The effect of pressure on syngas mole fraction (650 ℃, $n(\text{Ca})/n(\text{C})=1, n_{\text{S}}/n(\text{C})=3.5$)

图 4 描述了重整压力变化时,氢气产率和制氢效率的变化情况。可以看出,随着重整压力的增加,氢气产率和制氢效率逐渐减小,在重整压力从 1 MPa 提升至 3 MPa 时,氢气产率从 0.203 降低 0.180,制氢效率降低 6 个百分点。

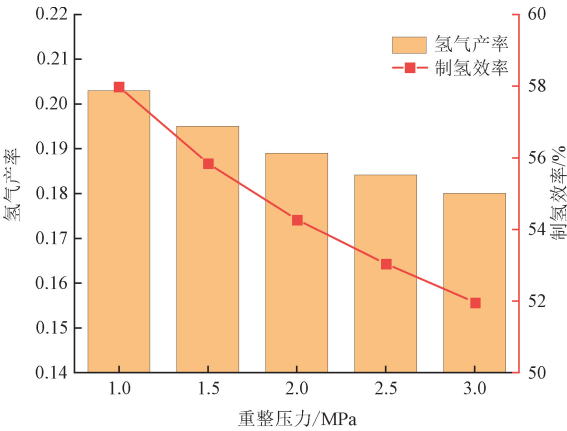


图 4 重整压力对氢气产率和制氢效率的影响(650 ℃, $n(\text{Ca})/n(\text{C})=1, n_{\text{S}}/n(\text{C})=3.5$)
Fig. 4 The effect of pressure on hydrogen yield and hydrogen production efficiency (650 ℃, $n(\text{Ca})/n(\text{C})=1, n_{\text{S}}/n(\text{C})=3.5$)

图 5 为不同压力下重整炉中的 CaO 反应情况。可以看出,随着重整压力的不断增加, CaO 消耗量逐渐减少。这主要是由于随着压力上升,根据勒夏特列原理,平衡向着压力减小的方向移动,抑制了反应 $\text{R}1$ 、 $\text{R}3\sim\text{R}7$ 反应的进行,使得重整炉出口 CO_2 摩尔流量减少。虽然升高压力促进 $\text{R}8$ 进行,但整

体上参与反应的 CaO 变少,导致压力越高,氢气产率变小,制氢效率变小。

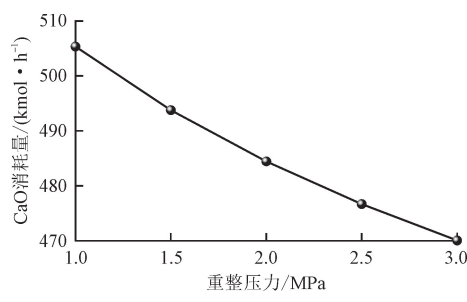


图 5 重整压力对重整炉出口 CaO 消耗量的影响
(650 ℃, $n(\text{Ca})/n(\text{C})=1$, $n_{\text{S}}/n(\text{C})=3.5$)

Fig. 5 The effect of pressure on molar flow of CaO consumption (650 ℃, $n(\text{Ca})/n(\text{C})=1$, $n_{\text{S}}/n(\text{C})=3.5$)

3.2 温度和 $n_{\text{S}}/n(\text{C})$ 对制氢特性的影响

3.2.1 $n(\text{Ca})/n(\text{C})=0.5$ 时温度和 $n_{\text{S}}/n(\text{C})$ 对制氢特性的影响

基于上述模型设置,在 $n(\text{Ca})/n(\text{C})$ 为 0.5、压力 p 为 1 MPa 下,对不同重整温度及 $n_{\text{S}}/n(\text{C})$ 下制氢特性进行研究。图 6 展示了 $n(\text{Ca})/n(\text{C})=0.5$ 时,重整温度和 $n_{\text{S}}/n(\text{C})$ 对氢气产率的影响。可以看出,当 $n_{\text{S}}/n(\text{C})$ 一定时,重整温度对氢气产率有显著影响。随着温度不断升高,氢气产率不断增加。

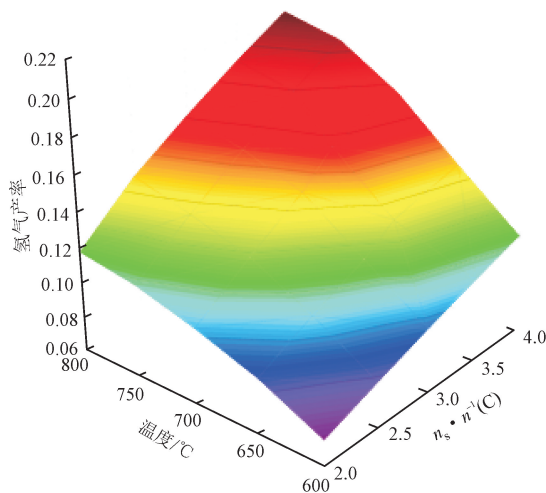


图 6 重整温度和 $n_{\text{S}}/n(\text{C})$ 对氢气产率的影响 ($n(\text{Ca})/n(\text{C})=0.5$, $p=1$ MPa)

Fig. 6 The effect of temperature and $n_{\text{S}}/n(\text{C})$ on hydrogen yield ($n(\text{Ca})/n(\text{C})=0.5$, $p=1$ MPa)

水蒸气重整反应是强吸热过程,当 $n(\text{Ca})/n(\text{C})$ 较小时,反应主要由温度影响,随着重整温度升高,有利于重整反应的正向进行,氢气产率会不断增加。

当重整温度一定时,随着 $n_{\text{S}}/n(\text{C})$ 的增加,整体氢气产率也随之增大。这主要是由于水蒸气量增加使得反应物浓度增加,促进 R1~R2、R4~R7 反应向正方向移动,同时反应生成的 CO_2 产率也进一步增加,促进反应 R8 的进行,使得氢气产率增加。最高氢气产率为 0.205,此时重整温度为 800 ℃, $n_{\text{S}}/n(\text{C})$ 为 4。

图 7 为重整温度和 $n_{\text{S}}/n(\text{C})$ 对制氢效率的影响。可以看出,当重整温度一定且小于 700 ℃ 时,随着 $n_{\text{S}}/n(\text{C})$ 的增大,制氢效率不断增加。当重整温度较高且大于等于 700 ℃ 时,制氢效率先增大后减小。 $n_{\text{S}}/n(\text{C})$ 升高,氢气产率随之升高。当重整温度较低时,燃料消耗量较少,制氢效率不断提高。当重整温度升高时,随着 $n_{\text{S}}/n(\text{C})$ 增大,重整炉所需要的热量更多,燃料消耗量越大,导致制氢效率呈现先增大后降低的趋势。

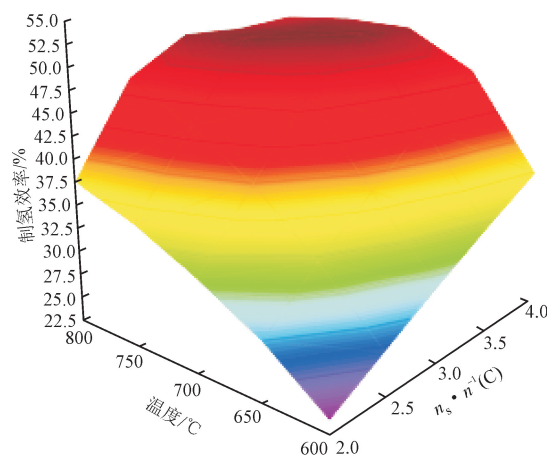


图 7 重整温度和 $n_{\text{S}}/n(\text{C})$ 对制氢效率的影响 ($n(\text{Ca})/n(\text{C})=0.5$, $p=1$ MPa)

Fig. 7 The effect of temperature and $n_{\text{S}}/n(\text{C})$ on hydrogen production efficiency ($n(\text{Ca})/n(\text{C})=0.5$, $p=1$ MPa)

当 $n_{\text{S}}/n(\text{C})$ 一定且大于等于 3 时,随着温度升高,制氢效率先增高后降低。当 $n_{\text{S}}/n(\text{C}) < 3$ 时,制氢效率随着温度升高逐渐增大。这主要是因为 $n_{\text{S}}/n(\text{C})$ 较高时,随着重整温度升高,促进重整反应正向进行,氢气产率增加,但随之而来会导致重整反应器需要更高的热量,所需额外燃料量增加,制氢效率呈现先增高后降低的趋势。当 $n_{\text{S}}/n(\text{C})$ 较小时,一方面水蒸气流量减少,所需热量减少。另一方面,出口剩余合成气中 CH_4 体积分数较高,足以维持热解、重整反应所需热量,不需要外部燃料供热,煅烧反应器所需要的燃料量总体相差不大,所以制氢效率随 $n_{\text{S}}/n(\text{C})$ 增大而逐渐增大。当 $n_{\text{S}}/n(\text{C})$ 为 3.5、

重整温度 700℃时,制氢效率达到最高,为 50.46%。

图 8 显示了不同重整温度和 $n_s/n(C)$ 下重整炉中 CaO 的消耗情况。可以看出,当 $n(Ca)/n(C) = 0.5$ 时,CaO 大部分情况下能完全反应。当重整温度高于 750℃时,CaO 的消耗量出现减小,说明高温会抑制 CaO 与 CO₂ 的反应。

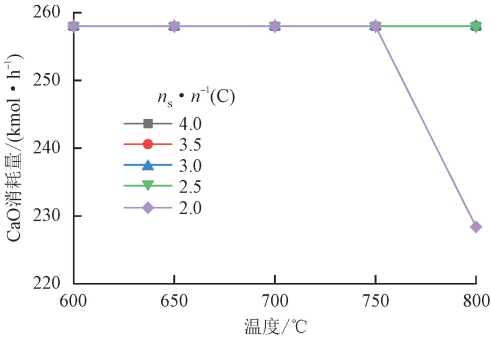


图 8 重整温度和 $n_s/n(C)$ 对 CaO 消耗量的影响 ($n(Ca)/n(C)=0.5, p=1\text{ MPa}$)

Fig. 8 The effect of temperature and $n_s/n(C)$ on CaO consumption ($n(Ca)/n(C)=0.5, p=1\text{ MPa}$)

3. 2. 2 $n(Ca)/n(C)=1$ 时温度和 $n_s/n(C)$ 对制氢特性的影响

在 $n(Ca)/n(C)=1$ 、压力为 1 MPa 下,考察了不同 $n_s/n(C)$ (2.0、2.5、3.0、3.5、4.0) 和不同重整温度 (600、650、700、750、800℃) 对系统制氢的影响。图 9 展示了重整温度和 $n_s/n(C)$ 对氢气产率的影响。可以看出,当 $n_s/n(C)$ 一定时,重整温度对氢气产率有显著影响。随着温度上升,氢气产率呈现先升高后降低趋势,这是因为水蒸气重整过程是强吸热过程,随着重整温度升高,有利于重整反应的进行,氢气产率会不断增加。但是,对于 CaO 而言,CO₂ 吸附反应 R8 为放热反应,高温会抑制正反应的进行,此时会对吸附反应产生负面影响,导致整体氢气产率变低。当 $n_s/n(C)=4$ 、重整温度为 750℃时,氢气产率达到最高,为 0.219。当温度一定时,随着 $n_s/n(C)$ 的增加,整体氢气产率随之增高。这主要是由于水蒸气浓度增加,促进 R1、R2、R4、R5、R6、R7 反应向正方向移动,同时 CO₂ 体积分数也进一步增加,促进反应 R8 的进行,促使氢气产率进一步增加。

图 10 为重整温度和 $n_s/n(C)$ 对制氢效率的影响。可以看出,当重整温度一定时,随着 $n_s/n(C)$ 的增加,制氢效率呈现先增加后减少的趋势。由于 $n_s/n(C)$ 升高,加热水蒸气需要更高的热量,整体燃料消耗量增加,导致制氢效率降低。

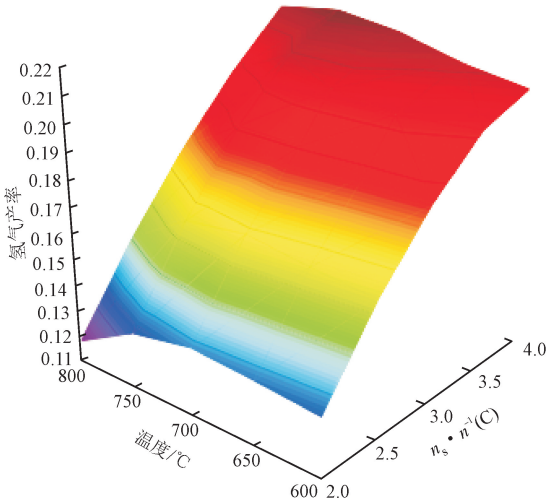


图 9 重整温度和 $n_s/n(C)$ 对氢气产率的影响 ($n(Ca)/n(C)=1, p=1\text{ MPa}$)

Fig. 9 The effect of temperature and $n_s/n(C)$ on hydrogen yield ($n(Ca)/n(C)=1, p=1\text{ MPa}$)

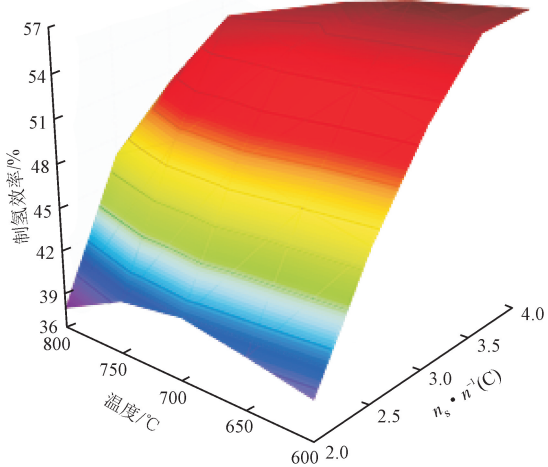


图 10 重整温度和 $n_s/n(C)$ 对制氢效率的影响 ($n(Ca)/n(C)=1, p=1\text{ MPa}$)

Fig. 10 The effect of temperature and $n_s/n(C)$ on hydrogen production efficiency ($n(Ca)/n(C)=1, p=1\text{ MPa}$)

当 $n_s/n(C)$ 一定时且大于 3.5 时,随着温度升高,制氢效率呈现逐渐降低的趋势。当 $n_s/n(C) \leq 3.5$ 时,制氢效率先增大后减小。这主要因为 $n_s/n(C)$ 较高时,随着重整温度升高,促进重整反应正向进行,氢气产率增加,而温度升高使得重整反应器需要更高的热量,导致更多燃料消耗,制氢效率呈现降低趋势。当 $n_s/n(C)$ 较小时,提高温度导致的氢气产率增加带来的正向效益更高,所以制氢效率先增大,随着温度进一步提高,燃料消耗进一步提高导致制氢效率降低。当 $n_s/n(C)$ 为 3.5、重整温度 650℃时,制氢效率达到最高,为 57.9%。

图 11 显示了不同重整温度和 $n_s/n(C)$ 下重整炉中 CaO 的消耗情况。可以看出,在 $n_s/n(C)$ 一定的情况下,随着温度上升,参与反应的 CaO 不断减少,当重整温度高于 700 ℃ 时变化尤为明显,说明高温会抑制 CaO 与 CO₂ 的反应,重整温度不宜过高。在温度一定的情况下, $n_s/n(C)$ 增加,参与反应的 CaO 会明显增加。这主要是由于 $n_s/n(C)$ 增加,产生的 CO₂ 增加,促进了 CaO 的反应。而且,此时 CaO 基本足够参与反应, $n_s/n(C)$ 继续增加对氢气产率影响不大。

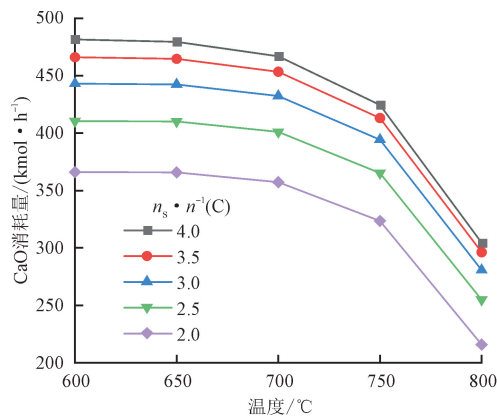


图 11 重整温度和 $n_s/n(C)$ 对 CaO 消耗量的影响
($n(Ca)/n(C)=1, p=1\text{ MPa}$)

Fig. 11 The effect of temperature and $n_s/n(C)$ on CaO consumption ($n(Ca)/n(C)=1, p=1\text{ MPa}$)

3.3 经济性分析

3.3.1 投资成本

用上述经济性评估方法对本文中废旧轮胎热解吸附强化重整制氢工艺进行经济性分析。结果表明,当重整温度为 650 ℃、重整压力为 1 MPa、 $n_s/n(C)$ 为 3.5、 $n(Ca)/n(C)$ 为 1 时,废旧轮胎重整制氢成本约为 10.87 元/kg。

对单位制氢成本进行分析,结果如图 12 所示。可以看出,原材料成本占比最高,约为 60.2%,运行维护成本,包括人员操作、维护、供应和管理,占 19.1%。

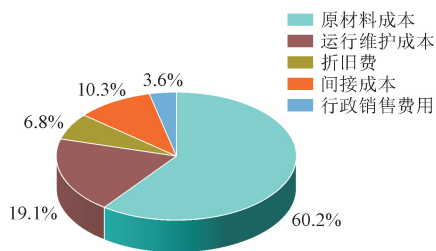


图 12 单位制氢成本占比

Fig. 12 Hydrogen production cost per unit

图 13 为本文工艺 20 a 内的净现值。可以看出,当氢气价格为 18 元/kg 时,工厂年净收入约为 16 050.84 万元,投资回收期约为 4 a,工厂生命周期末净利润约为 74 331.49 万元,经济效益较好。当氢气价格提高到 20 元/kg 时,该厂投资回收期缩短为 3 a,年净收入约为 20 070.48 万元,生命周期末净利润约 91 838.05 万元,具有较高的经济效益。

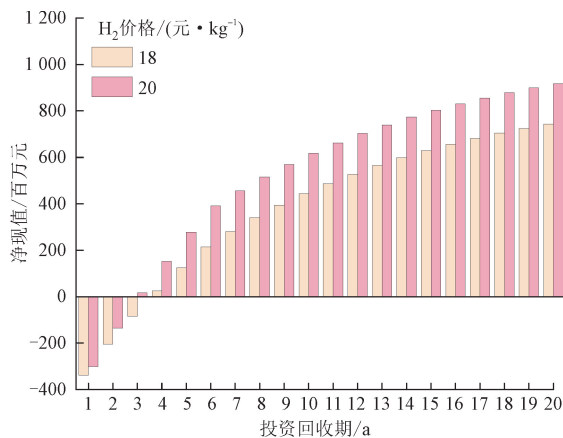


图 13 本文工艺在工厂生命周期(20 a)内的净现值
Fig. 13 Net present value over the plant service life (20 a) of the proposed process

3.3.2 敏感性分析

废旧轮胎作为主要原材料,其采购价格对氢气的成本和工厂的财务产生重要影响。废旧轮胎价格对制氢成本的影响如图 14 所示。可以看出,随着废旧轮胎价格的上涨,制氢成本急剧上升,废旧轮胎每增加 100 元/t,制氢成本增加约 0.613 元/kg。

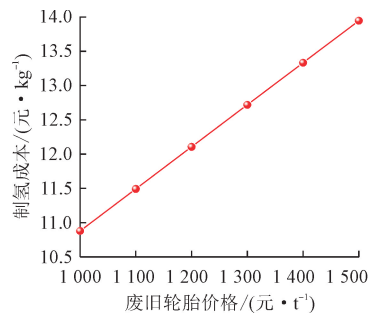


图 14 废旧轮胎价格对制氢成本的影响
Fig. 14 Effect of waste tire price on the cost of hydrogen production

天然气价格是影响工厂财务业绩和最低氢气售价的关键参数。废旧轮胎热解重整制氢过程中,部分天然气用于碳酸钙煅烧反应器,另一部分天然气用于补充热解重整反应器所需热量。图 15

为天然气价格对制氢成本的影响。可以看出,天然气价格对制氢成本影响较大。以天然气基准价格为 0.64 元/m³ 计算,天然气价格每上涨 0.2 元/m³,制氢成本增加 0.284 元/kg。

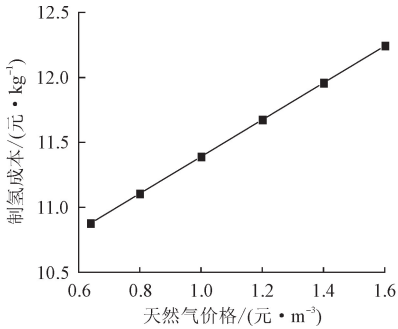


图 15 天然气价格对制氢成本的影响
Fig. 15 Effect of natural gas price on the cost of hydrogen production

4 结 论

本文构建了废旧轮胎热解重整制氢系统,对不同参数(重整温度、压力、 $n_s/n(C)$ 、 $n(Ca)/n(C)$)下的系统性能进行研究,结论如下。

(1)重整温度对氢气产率有显著影响,温度升高氢气产率增加大,但同时温度升高 CaO 吸附能力降低,使得制氢效率下降。随着 $n_s/n(C)$ 增加,氢气产率增加,但是 $n_s/n(C)$ 过大时制氢效率减小,提高重整压力不利于重整反应的进行;随着 $n(Ca)/n(C)$ 增加,氢气产率增加,但 $n(Ca)/n(C)>1$ 时氢气产率、制氢效率的提升不大。

(2)综合考虑热解重整工艺参数,以重整温度为 650 ℃、重整压力为 1 MPa、 $n_s/n(C)=3.5$ 、 $n(Ca)/n(C)=1$ 较为适宜,此时氢气产率为 0.203,制氢效率为 57.9%。

(3)经济性分析可得:制氢成本约为 10.87 元/kg、H₂ 售价为 18 元/kg 时,投资回收期为 4 a,以当前氢气的交易价格估算,该工艺不仅能够有效缓解废旧轮胎对环境造成的影响,而且具有较高的经济性。

(4)通过敏感性分析可得:废旧轮胎收购价格和天然气价格均会对制氢成本产生影响,废旧轮胎每增加 100 元/t,制氢成本增加约 0.613 元/kg;天然气价格上涨每 0.2 元/m³,制氢成本就会增加 0.284 元/kg。

参考文献:

[1] MOUNEIR S M, EL-SHAMY A M. A review on har-

nessing the energy potential of pyrolysis gas from scrap tires: challenges and opportunities for sustainable energy recovery [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2024, 177: 106302.

[2] MMEREKI D, MACHOLA B, MOKOKWE K. Status of waste tires and management practice in Botswana [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2019, 69(10): 1230-1246.

[3] ROGACHUK B E, OKOLIE J A. Waste tires based biorefinery for biofuels and value-added materials production [J]. Chemical Engineering Journal Advances, 2023, 14: 100476.

[4] OBOIRIEN B O, NORTH B C. A review of waste tyre gasification [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(5): 5169-5178.

[5] 王晓初,江必有,聂晓梅. 中国废旧轮胎循环利用前景与建议 [J]. 橡塑技术与装备, 2022, 48(8): 5-8.

WANG Xiaochu, JIANG Biyou, NIE Xiaomei. Prospects and suggestions for recycling of waste tires in China [J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2022, 48(8): 5-8.

[6] SATHISKUMAR C, KARTHIKEYAN S. Recycling of waste tires and its energy storage application of by-products: a review [J]. Sustainable Materials and Technologies, 2019, 22: e00125.

[7] ROWHANI A, RAINEY T J. Scrap tyre management pathways and their use as a fuel: a review [J]. Energies, 2016, 9(11): 888.

[8] RAMARAD S, KHALID M, RATNAM C T, et al. Waste tire rubber in polymer blends: a review on the evolution, properties and future [J]. Progress in Materials Science, 2015, 72: 100-140.

[9] CZARNA-JUSZKIEWICZ D, KUNECKI P, CADER J, et al. Review in waste tire management: potential applications in mitigating environmental pollution [J]. Materials, 2023, 16(17): 5771.

[10] DOWNARD J, SINGH A, BULLARD R, et al. Uncontrolled combustion of shredded tires in a landfill: part 1 characterization of gaseous and particulate emissions [J]. Atmospheric Environment, 2015, 104: 195-204.

[11] SIENKIEWICZ M, KUCINSKA-LIPKA J, JANIK H, et al. Progress in used tyres management in the European Union: a review [J]. Waste Management, 2012, 32(10): 1742-1751.

[12] ZEAITER J, AZIZI F, LAMEH M, et al. Waste tire pyrolysis using thermal solar energy: an integrated approach [J]. Renewable Energy, 2018, 123: 44-51.

- [13] MARTÍNEZ J D, PUY N, MURILLO R, et al. Waste tyre pyrolysis: a review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 23: 179-213.
- [14] DOU Binlin, WANG Chao, SONG Yongchen, et al. Solid sorbents for in-situ CO₂ removal during sorption-enhanced steam reforming process: a review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53: 536-546.
- [15] WANG Yinxiang, MEMON M Z, SEELRO M A, et al. A review of CO₂ sorbents for promoting hydrogen production in the sorption-enhanced steam reforming process [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(45): 23358-23379.
- [16] ABBAS S Z, DUPONT V, MAHMUD T. Modelling of high purity H₂ production via sorption enhanced chemical looping steam reforming of methane in a packed bed reactor [J]. *Fuel*, 2017, 202: 271-286.
- [17] 刘璐, 许凯, 荆洁颖, 等. CO₂ 吸附强化 CH₄/H₂O 重整制氢催化剂研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(1): 73-82.
- LIU Lu, XU Kai, JING Jieying, et al. Research progress on catalysts for hydrogen production by CO₂ sorption enhancement of CH₄/H₂O reforming [J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(1): 73-82.
- [18] 陈玲, 祁华清. 废弃轮胎气化制氢过程技术经济分析 [J]. *广东化工*, 2022, 49(17): 117-119.
- CHEN Ling, QI Huaqing. Process simulation and techno-economic analysis of hydrogen production from end-of-life tires by gasification [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2022, 49(17): 117-119.
- [19] FAJIMI L I, OBOIRIEN B O, ADAMS T A II. Simulation studies on the co-production of syngas and activated carbon from waste tyre gasification using different reactor configurations [J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 11: 100105.
- [20] ZANG Guiyan, JIA Guiyan, SHI Yunye, et al. Modeling and economic analysis of waste tire gasification in fluidized and fixed bed gasifiers [J]. *Waste Management*, 2019, 89: 201-211.
- [21] LI Bin, FABRICE MAGOUA MBEUGANG C, LIU Dongjing, et al. Simulation of sorption enhanced staged gasification of biomass for hydrogen production in the presence of calcium oxide [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(51): 26855-26864.
- [22] DETCHUSANANARD T, IM-ORB K, MARÉCHAL F, et al. Analysis of the sorption-enhanced chemical looping biomass gasification process: performance assessment and optimization through design of experiment approach [J]. *Energy*, 2020, 207: 118190.
- [23] SANTOS M P S, HANAK D P. Techno-economic feasibility assessment of sorption enhanced gasification of municipal solid waste for hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(10): 6586-6604.
- [24] 杨金航. 木质素热解机理及纤维素乙醇多联产工艺技术经济性研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2022.
- [25] FENG Fuyuan, LI Tongyu, AN Jizhen, et al. Performance assessment of a novel polygeneration system based on the integration of waste plasma gasification, tire pyrolysis, gas turbine, supercritical CO₂ cycle and organic Rankine cycle [J]. *Journal of Thermal Science*, 2023, 32(6): 2196-2214.
- [26] KHOJASTEH SALKUYEH Y, SAVILLE B A, MACLEAN H L. Techno-economic analysis and life cycle assessment of hydrogen production from natural gas using current and emerging technologies [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(30): 18894-18909.
- [27] HAMELINCK C N, FAAIJ A P C. Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 111(1): 1-22.
- [28] HAAF M, ANANTHARAMAN R, ROUSSANALY S, et al. CO₂ capture from waste-to-energy plants: techno-economic assessment of novel integration concepts of calcium looping technology [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2020, 162: 104973.
- [29] BI Rongshan, ZHANG Yan, JIANG Xiao, et al. Simulation and techno-economical analysis on the pyrolysis process of waste tire [J]. *Energy*, 2022, 260: 125039.

(编辑 陶晴)