

应用理论

多种动力学模型应用于废旧轮胎的热解机理研究

单体仑¹,高晓东²,田晓龙^{1*},边慧光¹,王孔烁¹,李朝阳¹,汪传生¹

(1. 青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061; 2. 中国核电工程有限公司, 北京 100840)

摘要:通过热重(TG)分析法研究4种升温速率(10, 20, 30, 40 °C·min⁻¹)下废旧轮胎的热解机理,并通过无模型法(FWO法、KAS法、Starink法、Friedman法和Kissinger法)和模型拟合法(C-R法)计算废旧轮胎的动力学参数。结果表明:Kissinger法仅获得单一的动力学参数,而FWO法、KAS法、Starink法和Friedman法获得的动力学参数是范围值,Kissinger法的计算精确度最小;采用等转化率法计算动力学参数时,FWO法计算的指前因子明显大于KAS法和Starink法;采用C-R法确定最概然机理函数时,随着升温速率的增大,活化能增大,相关因数无明显变化规律,废旧轮胎热解过程中遵循的机理函数模型为扩散模型D₃。TG分析和动力学模型建立的整合可为废旧轮胎的热解处理提供理论支持。

关键词:废旧轮胎;热解机理;动力学模型;动力学参数

中图分类号:TQ330.9

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2024)03-0197-07

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2024.03.0197



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

汽车现已成为家庭必备的交通工具,为出行带来便利的同时,随之产生了大量的废旧轮胎^[1]。据估计,全球每年约产生10亿条废旧轮胎,并且伴随汽车的不断发展,废旧轮胎的数量仍在不断增加^[2-3]。目前世界轮胎存在产量大、回收率低、在自然界降解周期长等问题,若废旧轮胎无法妥善处理而随意丢弃,轮胎中的化学添加剂会逐渐渗入到土壤或水源中,极易对人体和环境造成严重危害^[4-6]。热解是一种清洁且具有广阔前景的化学回收技术,将其应用于废旧轮胎回收可生产能源和具有高附加值的化学产品^[7-8]。

近年,国内外学者对废旧轮胎的热解进行了大量研究,包括对热解技术、热解产物及热解机理的研究。W. LUO等^[9]研究低成本粘土(包括不同粒径的高岭土和用ZnCl₂和HCl改性的蒙脱土)作为催化剂对废旧轮胎热解产物的影响,结果表明粘土可以提高热解产物的质量和回收率,粘土

的粒径和改性条件对热解产物的分布和组分存在显著影响。D. CZAJCZYŃSKA等^[10]在不同温度(400, 500和600 °C)下对废旧轮胎进行热解,并对获得的热解产物进行研究,其中热解气的高热值随温度的升高而减小,温度为400 °C时热解油的产率最高。S. FRIGO等^[11]在中等温度(300~500 °C)下热解废旧轮胎以制备液体燃料,通过标准方法分析得出热解油的燃料性质(密度、粘度、热值和闪点)与商业柴油燃料相当。N. M. MKHIZE等^[12]使用克级热解反应器(固定床)和微克级热解反应器[热重(TG)分析仪]研究热解温度和升温速率对废旧轮胎热解过程中柠檬烯产量的影响,结果表明热解温度对轮胎衍生油的影响显著,而升温速率和热解温度的共同作用对柠檬烯的产率存在影响。J. HAYDARY等^[13]研究轮胎胶粉粒径和热分解动力学对热解时间的影响,结果表明胶粉粒径与完全热解时间呈正比,并且轮胎热解分为2

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(52103117);国家自然科学基金面上项目(52173101);山东省自然科学基金重点项目(ZR2020KE037);青岛市科技惠民示范引导专项(22-3-7-cspz-18-nsh)

作者简介:单体仑(1994—),男,山东潍坊人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料的加工技术研究。

*通信联系人(tianxiaolong@qust.edu.cn)

引用本文:单体仑,高晓东,田晓龙,等.多种动力学模型应用于废旧轮胎的热解机理研究[J].橡胶工业,2024,71(3):197-203.

Citation: SHAN Tilun, GAO Xiaodong, TIAN Xiaolong, et al. Study on pyrolysis mechanism of waste tire by applying various kinetic models[J]. China Rubber Industry, 2024, 71(3): 197-203.

个阶段,第1阶段的活化能(E)和指前因子(A)分别为 $79.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $3.87 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$,第2阶段 E 和 A 分别为 $128.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $1.57 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 。

研究^[14]表明,无模型法是一种快速获取动力学信息的计算方式,但此类模型一般只能获得基本的 E ,而无法确定最概然机理函数。与无模型法不同,模型拟合法能够同时获得不同反应机理模型下的动力学参数(E 和 A)。通过无模型法和模型拟合法相结合的方式可快速计算废旧轮胎的动力学参数,并确定最概然热解机理函数模型。

目前,针对热化学法处理废旧轮胎的研究较多,但同时采用多种动力学模型评估动力学参数的研究较少。

本工作通过TG分析法研究不同升温速率下废旧轮胎的热解机理,并通过无模型法[Flynn-Wall-Ozawa (FWO)法、Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)法、Starink法、Friedman法和Kissinger法]和模型拟合法[Coats-Redfern (C-R)法]计算动力学参数,判断动力学模型之间计算结果的差异以及研究废旧轮胎的热解机理,为废旧轮胎热解反应器设计和工业化提供理论基础。

1 实验

1.1 主要原材料

采用的废旧轮胎来自青岛一家废品回收站。测试前先将废旧轮胎粉碎,然后经过磁选去除所含的钢丝和铁屑,剩下材料在 $80 \text{ }^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$ 条件下烘干即完成样品制备。试验和计算流程如图1所示。

1.2 TG分析

TG分析是一种基本的热分析方法,它可精确地检测可控气氛流量、加热速率、温度和样品质量的变化^[15]。本试验TG分析采用德国耐驰仪器制造有限公司的NETZSCH TG 209 F3 Tarsus型TG仪,

设置 $10, 20, 30, 40 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 四种升温速率。每次试验将约 10 mg 样品放入氧化铝坩埚中,在氮气气氛(吹扫气和保护气的流量速率分别为 50 和 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)下从 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3 动力学模型表达式

固体热解的广泛表达式为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (2)$$

式中, $k(T)$ 为反应速率常数, $f(\alpha)$ 为反应机理函数, T, t 和 α 分别为绝对温度(K)、反应时间(min)和反应转化率(%), m_0, m_t 和 m_∞ 分别为样品在初始、瞬时和最终的质量(mg)。

式(1)中 $k(T)$ 的表达式为:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

式中, R 为理想气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

升温速率(β)表达式为:

$$\beta = dT/dt \quad (4)$$

通过式(1)~(4)得废旧轮胎热解过程中的非等温、非均相热解的表达式为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

本研究采用无模型法和模型拟合法进行动力学参数计算,判断动力学模型对计算结果的影响,并确定最概然机理函数。

1.3.1 无模型法

在不假设反应机理的前提下,无模型法可获得较为精确的 E 计算结果,在动力学研究中被广泛应用。本研究中采用的无模型法包括FWO法、KAS法、Starink法、Friedman法和Kissinger法。

FWO法的动力学模型表达形式为:

$$\ln \beta = -\frac{1.052E}{RT} + \ln \left[\frac{AE}{RG(\alpha)} \right] \quad (6)$$

KAS法的动力学模型表达形式为:

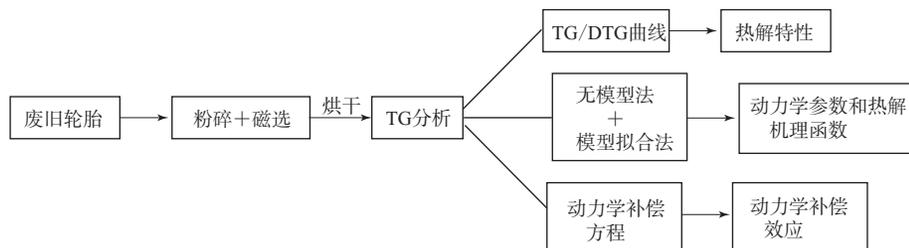


图1 试验和计算流程

Fig. 1 Experiment and calculation processes

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E}{RT} + \ln\left[\frac{AR}{EG(\alpha)}\right] \quad (7)$$

Starink法的动力学模型表达形式为:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.8}}\right) = -\frac{1.003E}{RT} + \ln\left[\frac{AR}{EG(\alpha)}\right] \quad (8)$$

Friedman法的动力学模型表达形式为:

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dt}\right) = -\frac{E}{RT} + \ln[Af(\alpha)] \quad (9)$$

Kissinger法的动力学模型表达形式为:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right) \quad (10)$$

式中, $G(\alpha)$ 为反应机理函数的积分形式, T_p 为最大质量损失温度。

式(6)~(9)计算过程中以 $1/T$ 为横坐标和分别以 $\ln\beta$, $\ln(\beta/T^2)$, $\ln(\beta/T^{1.8})$, $\ln(\beta d\alpha/dt)$ 为纵坐标进行拟合; 式(10)以 $1/T_p$ 为横坐标和以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 为纵坐标进行拟合, 通过拟合曲线的斜率和截距计算得到 E 和 A 。

1.3.2 模型拟合法

模型拟合法可快速确定样品热解过程中最概然机理函数, 并将确定的机理函数代入无模型法计算出对应模型的 A 。本试验中采用的模型拟合法为 C-R 法。

C-R 法的动力学模型表达式为:

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right] = -\frac{E}{RT} + \ln\left[\frac{AR}{\beta E\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)}\right] \quad (11)$$

式(11)计算过程中以 $1/T$ 为横坐标和以 $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 为纵坐标进行曲线拟合, 通过拟合曲线的斜率和截距计算得到 E 和 A , 根据 E 和相关因数 (r^2) 判断最概然机理函数。常见 C-R 法的热解机理函数表达式如表 1 所示。

1.3.3 动力学补偿效应

动力学补偿效应可用于检验所选反应模型的正确性^[16]。一般来说, 如果选定的反应机理函数 $G(\alpha)$ 适合于表征固体热解, 那么 $\ln A$ 与 E 之间存在线性关系^[17], 如式(12)所示。

$$\ln A = aE + b \quad (12)$$

式中, a 和 b 为补偿参数。

式(12)计算过程中, 以不同转化率的 E 为横坐标和 $\ln A$ 为纵坐标进行曲线拟合, 拟合曲线的斜率和截距分别为 a 和 b 。

表 1 常见 C-R 法的热解机理函数表达式
Tab. 1 Expressions of common pyrolysis mechanism functions of C-R method

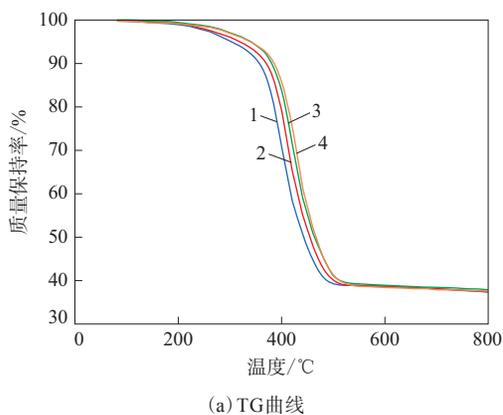
排序	机理函数模型	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$
幂函数法则			
1	$P_{3/2}$	$\alpha^{3/2}$	$2/3\alpha^{-1/2}$
2	P_2	$\alpha^{1/2}$	$2\alpha^{1/2}$
3	P_3	$\alpha^{1/3}$	$3\alpha^{2/3}$
4	P_4	$\alpha^{1/4}$	$4\alpha^{3/4}$
随机成核和生长			
5	A_2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
6	A_3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
7	A_4	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$
反级数			
8	F_2	$1 - (1-\alpha)^2$	$1/2(1-\alpha)^{-1}$
9	F_3	$1 - (1-\alpha)^3$	$1/3(1-\alpha)^{-2}$
10	F_4	$1 - (1-\alpha)^4$	$1/4(1-\alpha)^{-3}$
扩散模型			
11	D_1	α^2	$1/2\alpha^{-1}$
12	D_2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$
13	D_3	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$	$3/2[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$
14	D_4	$1 - 2/3\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$
几何收缩模型			
15	R_1	α	1
16	R_2	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$
17	R_3	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$

2 结果与讨论

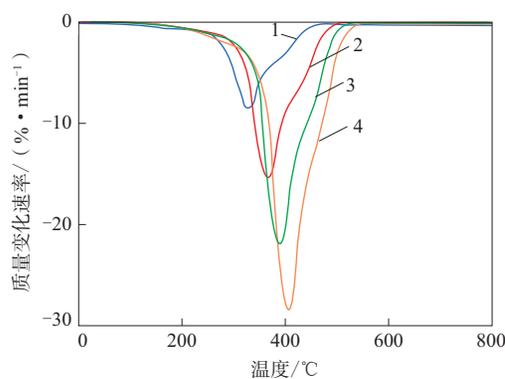
2.1 热解特性分析

在惰性氮气气氛下, 废旧轮胎的 TG/热重微分 (DTG) 曲线如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 废旧轮胎的热解温度主要集中于 $230 \sim 500$ °C 之间, 热解过程中只存在 1 个明显的质量损失峰, 表明热解过程一步完成。G. Y. CHEN 等^[18]认为分子侧基断链和主链断裂是橡胶解聚的主要原因, 其中主链断裂主要发生在天然橡胶 (NR)、丁苯橡胶 (SBR) 和聚丁二烯橡胶 (BR) 中。T. MENARES 等^[19]研究认为废旧轮胎的热解过程分为 8 个步骤: 前 2 个分解步骤发生在 $100 \sim 200$ °C, 与增塑剂的降解有关, 对应的质量损失可以忽略不计; 第 3 和第 4 个分解步骤发生于 $230 \sim 300$ °C, 这归因于 NR 和 BR 形成自由基; 在 $330 \sim 420$ °C, 第 5—7 分解步骤发生的主要反应是 NR 和 SBR 的解聚, 形成单/二聚体以及脱挥发分/



(a) TG曲线



(b) DTG曲线

升温速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$): 1—10; 2—20; 3—30; 4—40。

图2 废旧轮胎的TG/DTG曲线

Fig. 2 TG/DTG curves of waste tire

缩合反应,此时质量损失最大;最后,DTG曲线在430 $^{\circ}\text{C}$ 左右处有1个宽峰值,这主要与分子主链的碳-碳单键断裂和发生缩合反应形成碳-碳双键有关,整个热解过程约在510 $^{\circ}\text{C}$ 完成。随着升温速率的增大,废旧轮胎的热解温度发生滞后现象,与之对应的降解速率逐渐增大,但达到相同转化率所需的温度更高。

不同升温速率下废旧轮胎的热解特性参数如表2所示。

表2 不同升温速率下废旧轮胎的热解特性参数
Tab. 2 Pyrolysis characteristic parameters of waste tire under different heating rates

升温速率/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	热解温度 范围/ $^{\circ}\text{C}$	最大质 量损失 温度/ $^{\circ}\text{C}$	最大质量 变化速率/ ($\% \cdot \text{min}^{-1}$)	残余 质量/ mg
10	344.6~426.1	376.1	7.0	37.6
20	355.4~439.5	390.4	13.9	37.6
30	362.3~446.9	399.2	20.4	37.6
40	368.9~453.7	404.9	27.3	37.6

从表2可以看出,随着升温速率的增大,热解温度区间逐渐增大,最终残余质量保持一致,说明升温速率影响废旧轮胎的热解温度区间,但对残余质量不产生影响。

2.2 动力学参数分析

基于一级反应模型对废旧轮胎进行动力学分析,通过FWO法、KAS法、Starink法、Friedman法和Kissinger法得出的动力学参数如表3所示。

从表3可以看出,Kissinger法只能获得单一的动力学参数,而FWO法、KAS法、Starink法和Friedman法的动力学参数是范围值,故Kissinger法的计算精确度最小。 E 和 A 的计算结果由大到小的动力学模型依次为Friedman法、FWO法、Starink法、KAS法、Kissinger法。不同动力学模型下废旧轮胎的动力学参数的相关因子(r^2)均大于0.97,表明拟合结果可靠^[20-21]。

废旧轮胎热解过程中 E 和 A 会随 α 的改变而改变,所以采用等转化率法研究废旧轮胎的热解过程更为准确。不同 α 对应的 E 和 A 如图3所示。

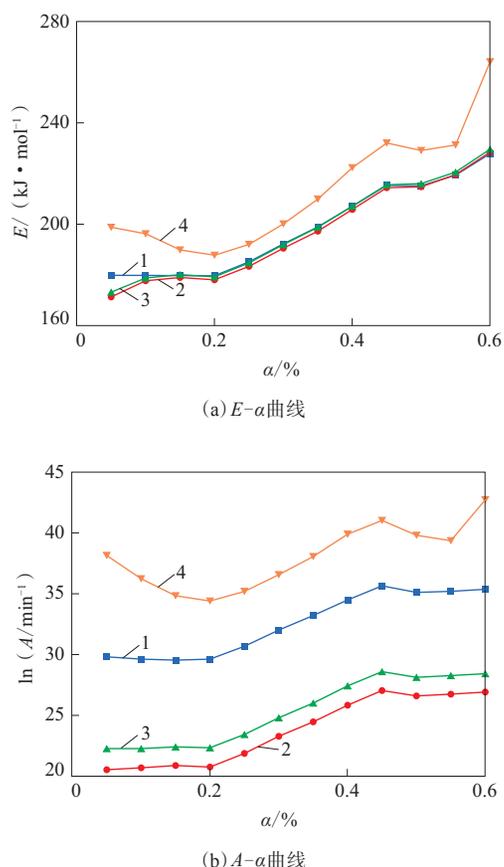
从图3可以看出:FWO法、KAS法和Starink法计算的 E 变化趋势相同,且均小于Friedman法;FWO法计算的 A 明显大于KAS法和Starink法,这可能与动力学模型的选择有关。

不同文献的废旧轮胎的 E 计算结果如表4所示,试验均在氮气气氛下进行。

表3 不同无模型法下废旧轮胎的动力学参数

Tab. 3 Dynamic parameters of waste tire under different model-free methods

无模型法	动力学参数		r^2
	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}	
FWO法	179.7~228.3	$6.852 \times 10^{12} \sim 3.031 \times 10^{15}$	0.998~0.999
KAS法	171.3~228.7	$8.346 \times 10^8 \sim 4.885 \times 10^{11}$	0.998~0.999
Starink法	172.7~229.1	$4.286 \times 10^9 \sim 2.526 \times 10^{12}$	0.998~0.999
Friedman法	199.0~264.2	$9.939 \times 10^{14} \sim 3.886 \times 10^{18}$	0.998~0.999
Kissinger法	177.3	8.982×10^{10}	0.999



1—FWO法; 2—KAS法; 3—Starink法; 4—Friedman法。

图3 不同 α 对应的 E 和 A

Fig. 3 E and A corresponding to different α

表4 不同文献的废旧轮胎的 E 计算结果
Tab. 4 Calculation results of E of waste tire from different literatures

数据来源	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$
文献[22]	
FWO法	189.68
KAS法	273.64
文献[23]	
FWO法	149.08~244.12
KAS法	146.84~245.40
文献[24]	
KAS法	66.34~429.43
FWO法	72.59~426.11
文献[19]	
Starink法	101.5~176.7

从表4可以看出,不同文献的 E 存在差异,这可能与材料来源和试验条件等有关。

2.3 最概然机理函数拟合分析

基于C-R法拟合废旧轮胎热解过程中不同机理函数模型对应的 E 如表5所示。

从表5可以看出:升温速率对 E 的拟合结果存在影响,即随着升温速率的增大, E 增大, r^2 无明显变化规律; D_3 模型的 r^2 最大, E 最接近无模型法计算结果,故将废旧轮胎热解过程中遵循的机理函数模型确定为 D_3 。

2.4 动力学补偿效应分析

将不同 α 下 E 和 A 代入式(12)可得不同动力学

表5 基于C-R法的不同升温速率下 E 的计算结果

Tab. 5 Calculation results of E at different heating rates based on C-R method

机理函数模型	升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$		升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$		升温速率 $30\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$		升温速率 $40\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$		$E_{\text{平均值}}/(kJ \cdot mol^{-1})$
	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	r^2							
$P_{3/2}$	111.9	0.918	120.7	0.917	126.9	0.918	132.1	0.916	122.9
P_2	25.6	0.834	28.3	0.837	30.1	0.841	31.8	0.842	29.0
P_3	11.3	0.672	12.9	0.695	14.0	0.707	15.1	0.717	13.3
P_4	4.1	0.282	5.2	0.361	5.9	0.403	6.7	0.447	5.5
A_2	32.7	0.882	36.0	0.890	38.3	0.899	40.2	0.895	36.8
A_3	16.0	0.796	18.0	0.815	19.4	0.831	20.7	0.831	18.5
A_4	7.6	0.599	9.0	0.652	10.0	0.688	10.9	0.697	9.4
F_2	56.9	0.871	61.6	0.865	64.8	0.862	67.8	0.862	62.8
F_3	46.9	0.826	50.8	0.816	53.4	0.807	56.0	0.810	51.8
F_4	38.7	0.769	41.9	0.754	44.0	0.742	46.3	0.749	42.7
D_1	155.0	0.924	166.9	0.923	175.3	0.924	182.3	0.921	169.9
D_2	163.7	0.929	176.4	0.929	185.3	0.932	192.6	0.929	179.5
D_3	173.4	0.934	186.8	0.936	196.4	0.939	204.0	0.936	190.1
D_4	166.9	0.931	179.8	0.932	189.0	0.935	196.4	0.931	183.0
R_1	68.8	0.904	74.5	0.903	78.5	0.905	82.0	0.902	76.0
R_2	75.6	0.916	81.9	0.918	86.3	0.921	90.0	0.918	83.4
R_3	77.9	0.919	84.5	0.922	89.1	0.926	92.8	0.922	86.1

模型下的动力学补偿效应公式,计算结果如表6所示。

表6 不同动力学模型对应的补偿方程

Tab.6 Compensation equations corresponding to different kinetic models

无模型法	补偿方程	r^2
FWO法	$\ln A = 0.132E + 6.058$	0.992
KAS法	$\ln A = 0.116E + 0.845$	0.997
Starink法	$\ln A = 0.120E + 1.586$	0.993
Friedman法	$\ln A = 0.108E + 14.454$	0.995

从表6可以看出,4种动力学模型的 r^2 大于0.99,说明 $\ln A$ 和 E 之间存在良好的线性关系,机理函数模型选择合适。动力学补偿效应的可靠度大小依次为KAS法、Friedman法、Starink法、FWO法。

3 结论

(1) Kissinger法仅获得单一的动力学参数,而FWO法、KAS法、Starink法和Friedman法的动力学参数是范围值,Kissinger法的计算精确度最小。

(2) 采用等转化率法计算动力学参数时,FWO法、KAS法和Starink法计算的 E 变化趋势相同,且均小于Friedman法;FWO法计算的 A 明显大于KAS法和Starink法。

(3) 采用C-R法确定最概然机理函数时,随着升温速率的增大, E 增大, r^2 无明显变化规律;废旧轮胎热解过程中遵循的机理函数模型为 D_3 。

废旧轮胎TG分析和动力学模型建立的整合有利于对其热解机理深入了解,可为废旧轮胎的热解处理提供理论支持。

参考文献:

[1] GALICH A, STARK K. How will the introduction of automated vehicles impact private car ownership?[J]. Case Studies on Transport Policy, 2021, 9(3): 578-589.

[2] WANG C, LI D, ZHAI T Y, et al. Direct conversion of waste tires into three-dimensional graphene[J]. Energy Storage Materials, 2019, 23: 499-507.

[3] MASHIRI M S, VINOD J S, TSANG H H, et al. Shear and compressibility behavior of sand-tire crumb mixtures[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2013, 25(10): 1366-1374.

[4] GONG H X, WANG D, JIANG Y, et al. Phosphorus-doped mesoporous carbon derived from waste tires as anode for K-ion batteries[J]. Materials Letters, 2021, 285: 128983.

[5] MOHAN A, DUTTA S, BALUSAMY S, et al. Liquid fuel from waste tires: Novel refining, advanced characterization and utilization in engines with ethyl levulinate as an additive[J]. RSC Advances, 2021, 11(17): 9807-9826.

[6] LI Y C, ADAMS R A, ARORA A, et al. Sustainable potassium-ion battery anodes derived from waste-tire rubber[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(6): A1234-A1238.

[7] SPEIGHT J G. Types and properties of fuels from nonfossil fuel sources[J]. The Refinery of the Future, 2020: 469-513.

[8] NKOSI N, MUZENDA E, GORIMBO J, et al. Developments in waste tyre thermochemical conversion processes: Gasification, pyrolysis and liquefaction[J]. RSC Advances, 2021, 11(20): 11844-11871.

[9] LUO W, WAN J, FAN Z Y, et al. In-situ catalytic pyrolysis of waste tires over clays for high quality pyrolysis products[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(9): 6937-6944.

[10] CZAJCZYŃSKA D, CZAJKA K, KRZYŻYŃSKA R, et al. Waste tyre pyrolysis—Impact of the process and its products on the environment[J]. Thermal Science and Engineering Progress, 2020, 20: 100690.

[11] FRIGO S, SEGGIANI M, PUCCINI M, et al. Liquid fuel production from waste tyre pyrolysis and its utilisation in a diesel engine[J]. Fuel, 2014, 116: 399-408.

[12] MKHIZE N M, DANON B, VAN DER GRYP P, et al. Kinetic study of the effect of the heating rate on the waste tyre pyrolysis to maximise limonene production[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2019, 152: 363-371.

[13] HAYDARY J, JELEMENSKÝ L, GAŠPAROVIC L, et al. Influence of particle size and kinetic parameters on tire pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 97: 73-79.

[14] ALI G M, NISAR J, IQBAL M, et al. Thermo-catalytic decomposition of polystyrene waste: Comparative analysis using different kinetic models[J]. Waste Management & Research, 2020, 38(2): 202-212.

[15] LI D, LEI S J, RAJPUT G, et al. Study on the co-pyrolysis of waste tires and plastics[J]. Energy, 2021, 226: 120381.

[16] 单体仑, 高晓东, 边慧光, 等. FCC卸出剂用于典型废塑料的热解特性与动力学研究[J]. 塑料科技, 2023, 51(5): 1-8.

SHAN T L, GAO X D, BIAN H G, et al. Study on pyrolysis characteristics and kinetics of spent FCC catalysts for typical waste plastics[J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51(5): 1-8.

[17] CHEN R Y, LI Q W, ZHANG Y, et al. Pyrolysis kinetics and

- mechanism of typical industrial non-tyre rubber wastes by peak-differentiating analysis and multi kinetics methods[J]. Fuel, 2019, 235: 1224–1237.
- [18] CHEN G Y, FAROOQ M Z, SUN B Y, et al. Pollutants formation, distribution, and reaction mechanism during WT pyrolysis: A review[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 157: 105218.
- [19] MENARES T, HERRERA J, ROMERO R, et al. Waste tires pyrolysis kinetics and reaction mechanisms explained by TGA and Py-GC/MS under kinetically-controlled regime[J]. Waste Management, 2020, 102: 21–29.
- [20] 孙诗洋, 王勇. 一种改进粒子群算法及其在聚乙烯热分解动力学分析中的应用[J]. 塑料科技, 2023, 51 (3) : 67–72.
- SUN S Y, WANG Y. An improved particle swarm algorithm and its application in kinetic analysis of thermal decomposition of polyethylene[J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51 (3) : 67–72.
- [21] HU Q, TANG Z Y, YAO D D, et al. Thermal behavior, kinetics and gas evolution characteristics for the co-pyrolysis of real-world plastic and tyre wastes[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 260: 121102.
- [22] AZIZI K, HAGHIGHI A M, MORAVEJI M K, et al. Co-pyrolysis of binary and ternary mixtures of microalgae, wood and waste tires through TGA[J]. Renewable Energy, 2019, 142: 264–271.
- [23] CHEN J W, MA X Q, YU Z S, et al. A study on catalytic co-pyrolysis of kitchen waste with tire waste over ZSM-5 using TG-FTIR and Py-GC/MS[J]. Bioresource Technology, 2019, 289: 121585.
- [24] SHI S W, ZHOU X Q, CHEN W M, et al. Thermal and kinetic behaviors of fallen leaves and waste tires using thermogravimetric analysis[J]. BioResources, 2017, 12 (3) : 4707–4721.
- 收稿日期: 2023–11–16

Study on Pyrolysis Mechanism of Waste Tire by Applying Various Kinetic Models

SHAN Tilun¹, GAO Xiaodong², TIAN Xiaolong¹, BIAN Huiguang¹, WANG Kongshuo¹,
LI Chaoyang¹, WANG Chuansheng¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China; 2. China Nuclear Power Engineering Co., Ltd, Beijing 100840, China)

Abstract: The pyrolysis mechanism of waste tire at four heating rates (10, 20, 30, 40 °C · min⁻¹) was studied by thermogravimetric (TG) analysis, and the kinetic parameters of waste tire were calculated by model-free method (FWO method, KAS method, Starink method, Friedman method and Kissinger method) and model fitting method (C-R method). The results showed that, Kissinger method only obtained a single dynamic parameter, while the dynamic parameters obtained by FWO method, KAS method, Starink method and Friedman method were range values, so Kissinger method had the lowest computational accuracy. When the kinetic parameters were calculated by the equal conversion method, the pre-exponential factor calculated by the FWO method was significantly larger than that calculated by the KAS method and Starink method. When using the C-R method to determine the most probable mechanism function, the activation energy increased with the increase of heating rate, and there was no obvious pattern of change in the correlation coefficient. The mechanism function model followed in the pyrolysis process of waste tires was diffusion model D_3 . The integration of TG analysis and kinetic model establishment could provide theoretical support for the pyrolysis treatment of waste tires.

Key words: waste tire; pyrolysis mechanism; dynamics mold; dynamic parameter