

生物质与废轮胎共热解对热解液体性质的影响

靳利娥¹, 高永强², 鲍卫仁¹, 曹青²

(1. 太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学化学工程与技术学院, 山西 太原 030024)

摘要: 研究了影响生物质与废轮胎共热解得到的液体性质及组成的因素。结果表明生物质和废轮胎最大热分解温度均发生在 330~360℃, 共热解能够产生协同效应。随着加热速率的增大, 最大热分解温度逐渐向高温处移动; 生物质比例越低热解得到的液体越多; 温度越高, 得到的液体越少, 在 350℃ 下进行共热解得到的液体最多。混合后热解液体的氧含量比生物质单独热解得到液体的氧含量有所降低, 芳香族化合物有所增加, 并分析了热解液体的族组成。

关键词: 共热解; 生物质; 废轮胎

中图分类号: S216

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)02-0034-05

Influence of co-pyrolysis for the mixture of biomass and waste tires on pyrolytic liquid property

JIN Li-e¹, GAO Yong-qiang², BAO Wei-ren¹, CAO Qing²

(1. Key Laboratory of Coal Science and Technology of the Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University

of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Institute of Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology,

Taiyuan 030024, China)

Abstract: The factors that influence the liquid product obtained from co-pyrolysis of biomass and waste tires and its composition are studied. Results show that the maximum thermal decomposition of biomass and waste tires is both at 330-360℃, which can predict a synergistic effect. With the increment of heating rate the maximum temperature of thermal decomposition moves to the higher region; a lower proportion of biomass can bring a higher yield of liquid product; and a higher temperature can bring a smaller yield of liquid product (maximum yield of liquid can be gotten at a pyrolytic temperature of 350℃). The amount of oxygen is reduced and the aromatic compounds increase comparing to the liquid obtained when single biomass is pyrolyzed. At last the fraction analysis is also made.

Key words: co-pyrolysis; biomass; waste tires

生物质作为能源利用受到国内外高度重视^[1-4], 生物质热解产生的液体主要是含氧较高的有机物, 如苯酚、甲酚及醚类等^[5], 但这种液体直接用作燃料尚存在一些问题有待解决, 如氧含量较高、热值较低及点火时间延迟、对发动机有严重腐蚀等。高压条件下加氢、催化脱氧热解虽可改善液体燃料的性能用于机动车燃料, 但因对设备、技术操作条件要求较高, 以及此条件下催化剂容易发生积炭、堵塞等现象, 得到的燃料其成本难以同其他液体燃料相竞争, 从而制约该技术的发展。废轮胎是另一类可再生的资源, 目前在西方发达国家的废轮胎利用率不足 25%, 而在国内不足 30%, 探索废旧轮胎作为

燃料以节约煤、石油等化石类物质的研究一直在进行^[6-8]。虽然废轮胎热解得到的燃料热值较高, 但因其所含多环芳烃化合物较高燃烧性能并不理想, 而且热解过程会对周围作物及生态环境产生严重污染而难以推广。鉴于这 2 类物质单独热解都存在各自的缺点, 笔者通过研究生物质与废轮胎的共热解探索其新的利用途径, 此方面工作鲜见文献报道。

1 实验部分

1.1 主要原料

原料木屑来自于太原近郊木料加工厂的下角料, 玉米芯、米糠来自于太原近郊农业加工厂。废轮

收稿日期: 2006-10-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50576062); 山西省自然科学基金资助项目(2006011020)

作者简介: 靳利娥(1964-), 女, 博士生, 副教授, 主要从事化学工程与技术的研究, lejln2003@163.com。

胎购于青岛绿叶公司。所有原料均需烘干、粉碎、过筛(60目),其工业分析与元素分析见表1。

表1 原料的工业分析和元素分析

原料	工业分析(质量分数)/%				元素分析(质量分数)/%				
	固定碳	挥发分	灰分	水分	C	H	O	S	N
废轮胎	26.50	66.90	4.80	1.80	82.10	7.50	7.40	0.67	1.66
玉米芯	17.16	77.67	1.53	3.64	47.63	4.91	37.72	0.14	0.84
木屑	14.57	81.03	0.59	3.81	50.40	5.49	44.08	0.01	0.02
米糠	18.95	70.55	7.20	3.30	49.69	4.92	44.70	0.05	0.42

1.2 实验装置及过程

实验装置下部为热解反应区,上部为脱硫区。加热功率分别为2.2、0.8 kW,由程序温控仪控制温度。热解过程产生的气体经冷凝管冷凝收集在烧瓶内,未冷凝下来的气体通过气囊收集后分析。实验时先将约300 g原料放入下部反应器,上部加入氧化锌后,连接好各接口,检验密封性。然后通入氮气(流速为90 mL/min),开始加热升温。升温速率为30 K/min,其终点温度分别为350、400、450、500、550、600℃,加热至无气体产生为止,一般需3~4 h。

1.3 样品分析与表征

气体用气相色谱仪GC/900-DC分析,固定相为

GDX-502的双柱,氮气为载气。其中用热重法(TCD检测)分析H₂、CH₄、CO、CO₂;红外吸收光谱(FID检测)分析C₂H₆、C₂H₂、C₃H₈、C₃H₆、CH₄;通过外标准曲线进行定量;液体用红外光谱仪(Bio-IR)及色质联用仪GC-MS(HP-6890/5973)分析;热重分析采用德国NETZSCH-STA409C热重分析仪。

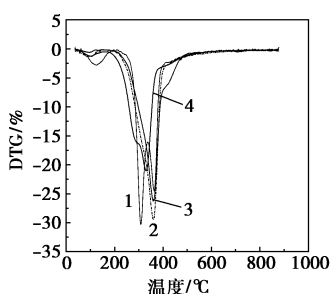
2 结果与讨论

2.1 热重分析

对不同种类的生物质、废轮胎及其混合物进行了热重分析,考察生物质与废轮胎2种物料之间能否产生协同效应。在载气流速为90 mL/min、加热速率30 K/min的条件下,生物质、废轮胎及混合物的失重过程分别见图1和图2。从图1可以看出,尽管生物质种类不同,但和废轮胎失重的起始温度和终点温度相近,均在178~521℃,其最大热分解的温度相差不大。尤其是木屑、玉米芯的第2个最大热分解温度(360℃)几乎和废轮胎的最大热分解温度(361℃)重合,而米糠的最大热分解温度为330.4℃。为考察共热解相互产生的影响,对生物质和废轮胎不同比例(质量比1:1、1:2、3:1)的混合物热重行为进行了研究(见图2)。从图2的生物质与废轮胎以

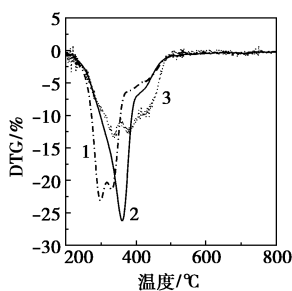
(上接第33页)

- [2] Zhang S C, Li X G. Preparation of ZnO particles by precipitation transformation method and its inherent formation mechanisms[J]. Colloid Surface A, 2003, 226: 35-44.
- [3] Gao X P, Zheng Z F, Zhu H Y, et al. Rotor-like ZnO by epitaxial growth under hydrothermal conditions[J]. Chem Commun, 2004: 1428-1429.
- [4] Gao X D, Li X M, Yu W D. Flower-like ZnO nanostructures via hexamethylenetetramine-assisted thermolysis of zinc-ethylenediamine complex[J]. J Phys Chem B, 2005, 109(3): 1155-1161.
- [5] Yu H D, Zhang Z P, Han M Y, et al. A general low-temperature route for large-scale fabrication of highly oriented ZnO nanorod/nanotube arrays[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127: 2378-2379.
- [6] Wang J M, Gao L. Wet chemical synthesis of ultralong and straight single-crystalline ZnO nanowires and their excellent UV emission properties[J]. J Mater Chem, 2003, 13: 2551-2554.
- [7] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. Nanobelts of semiconducting oxides[J]. Science, 2001, 291: 1947-1949.
- [8] Lao J Y, Huang J Y, Wang D Z, et al. ZnO nanobridges and nanonails[J]. Nano Lett, 2003, 3(2): 235-238.
- [9] Wang J, Cao M, Fang B Q, et al. Synthesis and characterization of multipod, flower-like, and shuttle-like ZnO frameworks in ionic liquids[J]. Mater Lett, 2005, 59: 1405-1408.
- [10] McBride R A, Kelly J M, McCormack D E. Growth of well-defined ZnO microparticles by hydroxide ion hydrolysis of zinc salts[J]. J Mater Chem, 2003, 13: 1196-1201.
- [11] Zhang Y, Jia H B, Luo X H, et al. Synthesis, microstructure, and growth mechanism of dendrite ZnO nanowires[J]. J Phys Chem B, 2003, 107: 8289-8293.
- [12] Xie Q, Dai Z, Liang J B, et al. Synthesis of ZnO three-dimensional architectures and their optical properties[J]. Solid State Commun, 2005, 136: 304-307.
- [13] Wang Y G, Yuen C, Lau S P, et al. Ultraviolet lasing of ZnO whiskers prepared by catalyst-free thermal evaporation[J]. Chem Phys Lett, 2003, 377: 329-332.
- [14] Guo L, Ji Y L, Xu H B, et al. Regularly shaped, single-crystalline ZnO nanorods with wurtzite structure[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124: 14864-14865.
- [15] Zhang H, Yang D R, Li D S, et al. Controllable growth of ZnO microcrystals by a capping-molecule-assisted hydrothermal process[J]. Cryst Growth Des, 2005, 5(2): 547-550.
- [16] Blesa M A, Matijević E. Phase transformations of iron oxides, oxohydroxides, and hydrous oxides in aqueous media[J]. Adv Colloid Interf Sci, 1989, 29: 173-221.
- [17] Sugimoto T, Yamaguchi G. Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels[J]. J Cryst Growth, 1976, 34(2): 253-262. ■



1—玉米芯;2—木屑;3—废轮胎;4—米糠

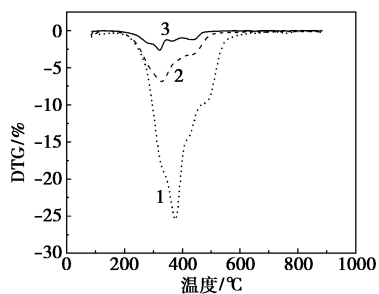
图 1 生物质与废轮胎微分热重分析比较



1— $m(\text{玉米芯}):m(\text{废轮胎})=3:1$;2— $m(\text{木屑}):m(\text{废轮胎})=3:1$;
3— $m(\text{米糠}):m(\text{废轮胎})=3:1$

图 2 生物质与废轮胎组成的混合物的微分热重分析比较

质量比 3:1 的混合物热重曲线看出,最大热分解峰同单种物料相比基本相同。温度对木屑与废轮胎为 358℃,对玉米芯的第 2 个分解段与废轮胎为 333℃,对米糠和废轮胎为 337℃和 383℃,即最大热分解温度均为 333~383℃,温差较小。由此可见生物质与废轮胎进行共热解能够产生协同效应。由不同加热速率下质量比 2:1 的米糠与废轮胎混合物共热解的热重行为显示(图 3),加热速率对热解过程有着明显的影响,最大分解温度随着加热速率的增加在逐渐向高温处移动,在加热速率为 5、15、45 K/min、载气流速为 90 mL/min 的条件下最大分解温度分别为 322、329℃和 373℃。这种现象同生物质玉米芯单独热解受加热速率影响的规律非常相似^[5],也即加热



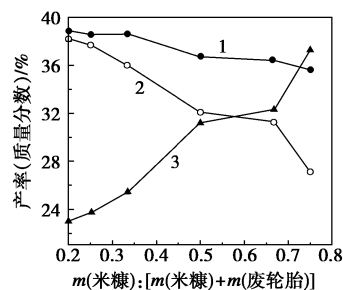
加热速率/ $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$:1—45;2—15;3—5

图 3 不同加热速率对微分热重分析的影响

越快,产生的液体越多。但实际的操作过程往往受设备、技术条件限制其加热速率难以达到很高。

2.2 混合物组成对共热解产物的影响

热解过程产生液体的多少受许多因素如温度、加热速率、原料组成及气相产物在反应区停留时间的长短等影响。实验在加热速率一定的条件下对米糠与废轮胎不同比例的混合物在终点温度均为 500℃下得到的液体、固体分别称重,进一步求出气体的质量后做图,结果见图 4。生物质在混合物中比例的高低严重影响热解产生的液体的量。生物质比例越高,得到的液体比例越少,反之,生物质比例越低,得到的液体比例越高。其中米糠与废轮胎的质量比为 1:3 时液体产品的质量分数为 38.8%。

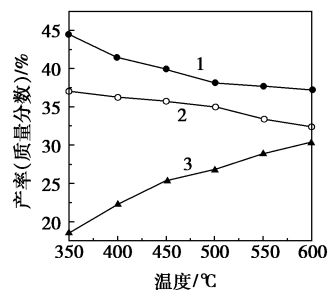


1—液体;2—固体;3—气体

图 4 不同比例的米糠与废轮胎混合物对热解三相产物的影响

2.3 温度对共热解液体的影响

对不同热解温度下米糠和废轮胎混合物的三相产物进行了考察,结果见图 5,温度越高,得到的液体越少,其中在 350℃温度下进行热解得到的液体为 44.5%(质量分数)。可能的原因为较高温度的情况下裂解产生的物质发生二次裂解的机会要高于低温情况下的热解。即低温条件下得到的长链物质的数量可能要高于高温条件下得到的长链物质。



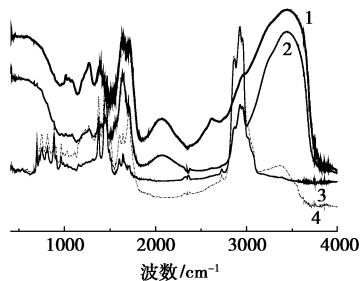
1—液体;2—固体;3—气体

图 5 温度对生物质与废轮胎共热解三相产物的影响

2.4 热解液体的分析

为考察原料组成对液体的影响,实验对相同条

件下不同比例的玉米芯与废轮胎混合物热解得到的液体采用红外光谱和 GC-MS 手段进行了分析。液体油样的红外光谱见图 6。从图 6 看出,和玉米芯热解液体得到的红外光谱图相比较,混合物热解得到液体的特征吸收峰 $3\ 438\ \text{cm}^{-1}$ (羟基的吸收峰) 强度明显低于玉米芯单独热解得到液体的羟基吸收峰强度,尤其是 $m(\text{废轮胎}):m(\text{玉米芯})=1:2$ 时;在 $1\ 722$ 、 $1\ 636\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别为羰基和苯环的特征吸收峰。生物质玉米芯在这两处都有很强的吸收,而废轮胎热解液体的羰基吸收峰难以观察到,但混合物热解液体几乎看不到羰基的特征吸收峰。从这些吸收情况来看,混合后热解液体的氧含量得到降低,芳香族化合物有所增加。



1—玉米芯;2— $m(\text{废轮胎}):m(\text{玉米芯})=1:1$;
3—废轮胎;4— $m(\text{废轮胎}):m(\text{玉米芯})=2:1$

图 6 不同类型的热解液体红外吸收光谱的比较

鉴于热解液体成分相当复杂,为减少组分间相互干扰,首先将 $m(\text{废轮胎}):m(\text{玉米芯})=1:2$ 混合物热解液体划分成不同的族组分,然后再进行 GC-MS 分析。热解液体首先用二氯甲烷溶解以除去其中的水分,然后用氮气吹扫至恒重后记录质量数据。得到的物质再加入少量的无水硫酸钠(脱除样品中残留的水分),过滤得到无水焦油样品。然后按文献[9]所述方法分离得到各族组分,计量各族组分所占质量分数列于表 2。

表 2 共热解液体中不同族组分的质量分数 %

族组分	$m(\text{米糠}):m(\text{废轮胎})$		废轮胎	米糠
	$=2:1$	$=1:2$		
脂肪烃	9.21	10.87	12.91	5.53
芳香烃	41.14	44.75	49.32	32.11
酯类	15.77	12.41	3.93	17.75
极性类	9.14	6.34	2.23	13.18
沥青质	24.74	25.63	31.61	31.43

将得到的各族组分用 GC-MS 分析,结果列于表 3。

表 3 组成为 $m(\text{废轮胎}):m(\text{玉米芯})=1:2$ 混合物共热解液体的 GC-MS 分析结果

组分名称	时间/min	峰面积/%	化合物	
含氧化合物	6.08	7.36	1-羟基-2-戊酮	
	6.53	5.76	2,3-二甲基-1-环戊烯	
	3.47	3.36	环戊酮	
	4.03	7.84	呋喃	
	4.87	4.32	2-甲基-环戊-2-烯-1-酮	
	5.54	0.96	2-甲基-3-戊酮	
	5.57	3.84	1-乙酰基-2-戊酮	
	6.08	9.60	1-羟基-2-戊酮	
	6.25	1.44	1-甲氧基-4-甲基-苯	
	6.85	2.08	乙酰苯	
	7.09	23.84	2-甲氧基酚	
	7.23	2.88	5-乙基-2-糠醛	
	9.05	14.88	4-乙基-2-甲氧基酚	
	9.42	6.24	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	
	12.03	1.92	2-甲硫基-苯并噻唑	
	烷烃化合物	5.47	7.15	柠檬精油
		5.53	12.91	2,3-二甲基-1,4-己二烯
		5.78	17.57	1,4-戊二烯
6.25		8.16	1,4-二甲基-环己烯	
7.08		6.92	十一烷	
8.14		4.00	十二烷	
9.13		14.9	十三烷	
9.72		3.47	1-乙基-4-甲基环己烷	
10.90		7.15	正十四碳烷	
极性化合物		7.91	0.66	4-乙基酚
		7.98	2.02	2-乙基酚
		8.99	8.07	4-乙基-2-甲氧基-苯酚
	9.38	3.12	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	
	9.75	3.27	2,6-甲氧基-苯酚	
	10.39	1.79	3-羟基-4-甲氧基苯甲醛	
	10.60	2.06	1,2,3-三甲氧基苯	
	11.11	2.53	2-二丙基-2-丁炔酸	
	13.80	7.64	邻苯二甲酸二壬酯	
	14.10	6.04	十六酸甲酯	
14.37	2.88	<i>n</i> -十六(烷)酸		
14.43	3.74	二丁基邻苯二甲酸酯		
15.22	2.34	9,12-十八碳二烯酸甲酯		
15.38	9.28	十八烷基硬脂酸甲酯		
15.82	3.08	十六烷基酰胺		
17.19	3.12	(<i>Z</i>)-9-油酰胺		

续表

组分名称	时间/min	峰面积/%	化合物
	17.39	0.86	十六烷基油酰胺
	19.00	1.17	邻苯二甲酸二辛酯
芳烃化合物	4.28	1.98	乙苯
	4.38	5.83	1,3-甲基苯
	4.66	2.40	苯乙烯
	5.07	0.47	甲基乙基苯
	5.48	1.19	1,4-甲基环己烯
	5.54	2.30	1,2,3-三甲基苯
	5.79	2.33	反-2,6-二甲基-2,6-辛二烯
	5.85	1.06	2,6-二甲基-1,6-辛二烯
	6.04	0.95	1,4-二甲甲基环己烷
	6.39	26.50	D-柠檬精油
	6.67	1.54	丁苯
	6.94	1.03	1-甲基-3-甲基乙基苯
	7.05	2.39	1-甲基-4-甲基乙基苯
	7.27	0.90	1-甲基-4-甲基丙基苯
	7.44	1.58	2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯
	7.64	0.78	1-苯基丁烯
	7.77	2.35	1-甲基-H-苯并环戊二烯
	7.84	0.92	2-甲基苯并环丙烯
	8.02	0.49	3-甲基-2-丁基苯
	8.17	1.39	萘
	8.47	1.13	2-乙基-1,3,5-三甲基苯
	8.84	1.44	1,3-甲基-1H-并环丙烯
	8.92	2.48	1,2-二氢-3-甲基萘
	9.39	0.58	1,3,5-三甲基-2-甲氧基苯
	10.00	1.22	1,2,3-三甲基苯并环戊二烯
	10.48	1.49	2,7-二甲基萘
	10.97	1.33	4-甲基-1,1'-联苯
	11.38	0.96	1,4,6-三甲基萘
	11.87	0.32	芴
	12.10	0.79	茈萸
	12.77	0.77	2-甲基-9H-芴
	14.06	1.84	4-次甲基-1-甲基环庚烷

由表 3 看出,含氧化合物主要是戊酮、呋喃类物质;烃类化合物主要是 $C_{10} \sim 14$ 烷烃及萘二烯、戊二烯、乙烯基苯酚;甲醇提取物主要为苯酚类、苯甲醛、 $C_{10} \sim 16$ 的酸、甲氧基苯等;芳香烃类物质主要为苯类、萘、芴、茈萸、联苯等。需要注意的是这种族的划分方法比较粗糙,有些组分如 D-柠檬精油既在烷烃中有,也在后期的极性类物质中发现。同废轮胎单独热解相比较,液体中氧含量无疑得到了增加,但大环芳香烃类化合物明显减少^[7];同生物质单独热解

比较,氧含量得到一定的降低。

3 结语

在载气流速为 90 mL/min、加热速率 30 K/min 的条件下,生物质与废轮胎的最大热分解温度均为 330 ~ 360 °C,温差较小,二者共热解可以产生协同效应。随着加热速率的增大,共热解发生的最大分解温度向高温处移动;混合物中生物质比例越高,产生的液体所占比例越少,在 500 °C 的条件下,当生物质米糠与废轮胎以质量比为 1:3 混合进行共热解得到的液体所占比例为 38.8%;温度越高得到的液体越少,在 350 °C 温度下进行共热解得到的液体最多,占 44.5%。

混合后热解液体的氧含量得到降低,芳香族化合物有所增加。对生物质与废轮胎以质量比为 2:1 的混合物热解液体的 GC-MS 族组成分析表明,含氧化合物主要是戊酮、呋喃类物质;烃类化合物主要是 $C_{10} \sim 14$ 的烷烃及萘二烯、戊二烯、乙烯基苯酚;甲醇提取物主要为苯酚类、苯甲醛、 $C_{10} \sim 16$ 的酸、甲氧基苯等;芳香烃类物质主要为苯类、萘、芴、茈萸、联苯等。

参考文献

- [1] Chiamontia D, Boninia M, Fratinia E, *et al.* Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines: Part 2. Tests in diesel engines [J]. *Biomass and Bio-energy*, 2003, 25: 101 - 111.
- [2] Britt P F, Buchanan A C, Kidder M K III, *et al.* Influence of steroid structure on the pyrolytic formation of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2003, 66: 71 - 95.
- [3] Morf P, Hasler P, Nussbaumer T. Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips [J]. *Fuel*, 2002, 81: 843 - 853.
- [4] Yaman S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks [J]. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45: 651 - 671.
- [5] 曹青, 鲍卫仁, 吕永康, 等. 玉米芯热解及过程分析 [J]. *燃料化学学报*, 2004, 32(5): 557 - 562.
- [6] Williams P T, Brindle A J. Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003, 67: 143 - 164.
- [7] Cao Qing, Xie Kechang, Bao Weiren, *et al.* Pyrolysis of waste tires with copper nitrate [J]. *Energy Sources*, 2004, 26(4): 397 - 407.
- [8] Mastral A M, Murillo R, Garcia T, *et al.* Study of the viability of the process for hydrogen recovery from old tyre oils [J]. *Fuel Processing Technology*, 2002, 75(3): 185 - 199.
- [9] Adrian M C, Williams P T. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres [J]. *J of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1998, 44(2): 131 - 152. ■