

废轮胎的热解及其产物分析

刘阳生, 白庆中, 李迎霞, 聂永丰 (清华大学环境科学与工程系, 北京 100084, Email: liuysh@mail.cic.tsinghua.edu.cn)

摘要: 研究了废轮胎热解产生的三相(气、液、固)产率与裂解温度的关系, 气相组成与温度的关系, 以及氢氧化钠作为催化剂加入热解体系对三相产率和气体组成的影响。实验表明, 轮胎橡胶的热稳定性分为: $\sim 200^{\circ}\text{C}$, $200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 及 300°C 以上 3 个区域。在 200°C 以上时, 随着温度升高, 固体产率减少, 气体产率增加, 液体产物的产率在 500°C 左右出现一个峰值。加入 4% NaOH 作催化剂以后, 在相同的温度下固态碳黑和液态油的产率均有所提高, 而相应混合气的产率降低。实验确定了所用混合胶粉主要为合成橡胶。不同温度下热解所产生的液体产物的红外谱图及裂解色谱图表明, 300°C 时主要是助剂分解, 400°C 左右主要是聚异戊二烯(天然胶)开始裂解, 600°C 以上残留物开始裂解。

关键词: 废轮胎; 热解; 红外谱图; 橡胶

中图分类号: X783.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2000)06-04-0085

The Waste Tire Pyrolysis and Its Yields Analysis

Liu Yangsheng, Bai Qingzhou, Li Yingxia, Nie Yongfeng (Dept. of Environ. Science and Eng., Tsinghua Univ. Beijing 100084, China Email: liuysh@mail.cic.tsinghua.edu.cn)

Abstract: The effects of temperature on the yields of solid, liquid and gas produced in the pyrolysis process, the effects of temperature on the concentration of gas constitutes, and the effects of NaOH (as catalyst) on the yields of solid, liquid and gas and on the concentration of gas constitutes, were studied in detail. The experiments showed that there were three stable temperature regions for the tire rubber, i.e., below 200°C , $200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ and over 300°C . When temperature increases over 200°C , the solid yield decreased; the gas yield increased; but the liquid yield presented a peak at 500°C . A 4% NaOH solution was added as catalyst into the waste tire. At the same temperature, the yields of solid (charcoal) and liquid (oil) increased but the yield of gas decreased. The sample for experiments was demonstrated to be mainly the synthetic rubber. The chromatograms and infrared spectrum of the liquid produced in the pyrolysis process at different temperature showed that assistant agents in the waste tire cracked in 300°C , the nature rubber cracked in 400°C and the residue began to crackle above 600°C .

Keywords: waste tire; pyrolysis; infrared spectrum; rubber

目前旧轮胎的处理方法^[1-5]大致可分为 3 类: 整体利用(如翻修)、加工(如剥片、再生利用、打粉等)和用作能源。近年来以再生能源的方法回收旧轮胎已日益普遍, 此类用途的主要场合是水泥厂、造纸厂和金属冶炼厂也正在接受高温分解焚烧旧轮胎的方法。高温热解处理旧轮胎以得到炭黑、燃料油及可燃气体的方法研究较少^[6]。废轮胎高温热解靠外部加热使化学链打开, 有机物得以分解或液化、汽化。热解温度在 $250^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 范围内。当温度高于 250°C 时, 破碎的轮胎分解出的液态油和气体随温度升高而增加。 400°C 以上时依采用的方法不同, 液态油和固态炭黑的产量随气体产量的增加而减少。

1 实验部分

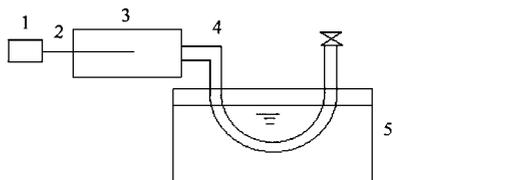
1.1 实验装置和实验方法

废轮胎热解实验在无氧和常压下进行, 实验装置如图 1。

实验原料为 40 目的破碎胶粒(由许多种废轮胎破碎后混合加工而成), 取自北京橡胶一厂。实验采用全密闭式加热、冷凝系统, 整个装置内部与外界空气隔

作者简介: 刘阳生(1968-), 男, 博士后, 主要从事于传质分离、精细化工和固体废弃物的处理处置理论及方法研究。

收稿日期: 1999-12-24



1. XMT-121K 型温控仪 2. K 型热电偶 3. 不锈钢加热管

4. U 型玻璃冷凝管 5. 玻璃钢冷却池

图 1 废轮胎裂解实验装置示意图

绝。反应开始前抽真空, 除掉大部分空气, 反应开始后反应器内仅存少量氧气。随着热解过程产生的气体增多, 不断向外排气, 反应器内基本无氧存在(最终的气体样品分析证实)。整个实验过程中, 在冷凝管接热解炉的相对的一端(即阀门处)不断用注射器向外抽气, 以使该端保持较低的气压, 促使加热管中产生的气体和液体蒸汽流向冷凝管, 液体蒸汽在通过冷凝管时变为液体, 气体则被排除, 整个反应系统基本保持常压操作。

4% NaOH 溶液是最常用的废轮胎热解催化剂^[2,4], 它能加速高分子链的断裂, 在相同的温度下可以增加液态油的产量, 同时提高产品的质量。实验中做了 2 组对比实验, 一组不加催化剂, 另一组在待实验样品中加入 4% NaOH 溶液, 添加量为实验样品质量的一半。2 组实验的测量指标相同。

在 250°C ~ 800°C 范围内, 每隔大约 100°C 测定 2 组对比实验的实验数据。达到预定温度 10 min 以后, 用 1L 的取样袋固定在抽气一侧取气体样品。在该温度下停留 1h 后停止加热, 待系统冷却后分别测定液固两相产物的重量, 取液体样品。用气相色谱(国产, 2308 型)对气体样品中的某些组分如 H₂、CO 等进行定量分析, 采用日本岛津公司生产的傅立叶红外光谱仪 (FTIR8200) 对液体样品进行定性分析, 得出温度变化及催化剂对产物性质的影响。

1.2 实验用加热管的典型升温曲线

为了确定热解实验所需要的加热时间, 必须了解加热管的升温特性。实验开始前, 对加热管的升温特性进行了测定, 典型的升温曲线如图 2 所示。30min 后升温基本稳定。

2 实验结果及讨论

2.1 实验现象

在 200~ 800°C 之间, 每隔 50°C 或 100°C 作一个胶粉样品的热解实验(未加催化剂), 得到的升温速率曲线与图 2 相似, 即用大约 30min 左右升至所要求的温

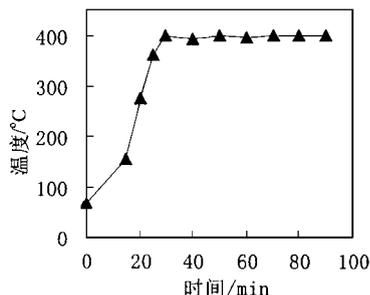


图 2 实验用加热管的典型升温曲线

度。实验发现, 200°C 以下胶粉基本上不分解; 在 200~ 300°C 之间, 多数油都凝结在加热管内盛料的玻璃管上, 黑而且粘, 剩余的固体分解不完全, 不是纯碳黑; 在 300°C 以上时, 没有黑粘的油凝结在玻璃管上, 收集到的油汽油味很大, 流动性很好, 上层呈淡黄色, 透明, 下层呈黑色; 固体碳黑生成很完全, 呈粉末状; 气体产物油味很大。随着温度升高, 油的产量有所提高, 但其流动性和色泽变化不大。

2.2 三相产率

实验中测得的固态、液态产品的重量与原料重量之比即为固态物和液态物的产率。混合气的产率为: (原料重量 - 固态物重量 - 液态物重量)/原料重量。三相产率与温度的关系见图 3。

根据实验现象及三相产率图, 可以将轮胎橡胶的热稳定性分为: ~ 200°C, 200°C ~ 300°C 及 300°C 以上 3 个区域。在 200°C 以下无氧存在时, 橡胶较稳定。橡胶作为一种高聚物, 其物理状态取决于分子的运动形式。在高聚物本体中分子运动的形式主要有 2 种^[6]: 整个分子链各线团相对位置的运动和分子中链段的运动。表 1 说明了无定形高聚物在升温过程中由于分子运动形式改变而产生的物理状态的变化。本研究的废橡胶多属于链结构不规整、不能结晶的无定形高聚物, 分子量很大, 橡胶态的区域很宽, 温度升高到橡胶分解还没达到粘弹态, 故橡胶态是最后的状态。

表 1 物理状态和分子运动形式

物理状态	玻璃态	→ (皮革态)	→ 橡胶态	→ 粘弹态	→ 粘流态
升温过程	低				高
分子运动 ¹⁾	停止	(过渡)	2	2+1	1 为主

1) 1 表示整个分子运动; 2 表示链段运动。

在 200°C ~ 300°C, 橡胶特性粘度迅速改变, 低分子量的物质被“热馏”出来, 残余物成为不溶性干性物。此时橡胶中的高分子链有些还未断裂, 有些断裂成为较大分子量的化学物质, 因此产生的油黑而且粘, 分子量

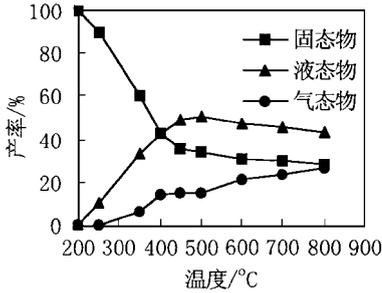
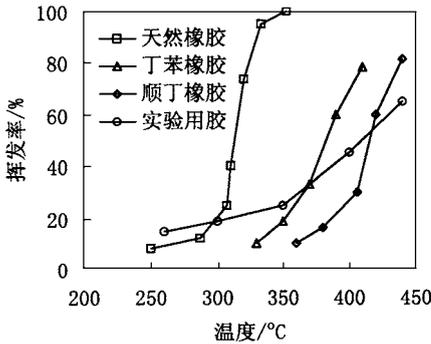


图3 三相产率与温度的关系

大, 碳黑生成很不完全. 当温度高于 300°C 时, 橡胶分解加快, 断裂出来的化学物质分子量较小, 产生的油流动性较好, 而且透明.

通过几种橡胶及实验所用橡胶的热稳定性实验比较 (见图 4) 可知, 实验所用混合胶粉主要是合成橡胶.

图4 几种橡胶及实验所用橡胶的热稳定性实验比较
(纵坐标为指定温度下 30 min 内的挥发率)

2.3 催化剂的影响

加入 4% NaOH 溶液作催化剂对三相产率的影响如图 5 所示. 比较图 5 和图 3 可以发现, 加入催化剂

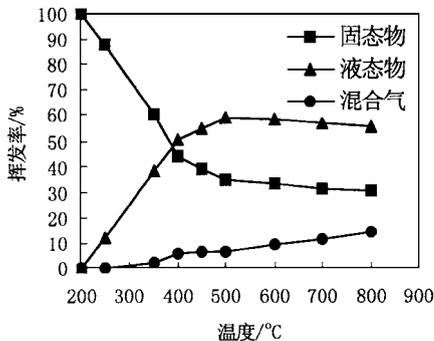


图5 NaOH 作催化剂时三相产率与温度的关系

后, 在相同的温度下固态碳黑和液态油的产率均有所提高, 而相应混合气的产率降低了. 因此, NaOH 的加

入使胶粉中化学键断裂, 生成更多分子量较小的油和得到更多的碳黑, 但对油类进一步裂解成气体小分子则无明显作用.

加入 NaOH 作催化剂对气相组成的影响见图 6. 气体各组分的浓度 c_i 可以用以下公式计算:

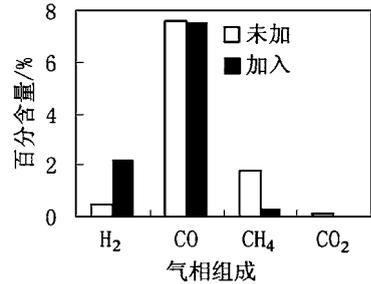
$$c_i\% = f_i A_i / (\sum_i f_i A_i) \times 100\% \quad (1)$$

式中 f_i 为气相中各组分的校正因子, A_i 为气相色谱图中各组分的谱图面积. 各组分的 f_i 、 A_i 、 c_i 列于表 2.

由表 2 和图 6 可知, 在相同温度下 NaOH 使 H_2 的产率提高, CO 、 CO_2 和 CH_4 的产率减少.

表2 气相中各组分的 f_i 、 A_i 、 c_i 值 (实验温度 400 °C)

组分	校正因子 (f_i)	未加 NaOH		加 NaOH	
		A_i	c_i	A_i	c_i
H_2	1	4.862	0.5	19.561	2.2
CO	10.7	89.512	97.6	79.78	97.5
CH_4	3.5	5.07	1.8	0.659	0.3
CO_2	11.9	0.556	0.1	0	0
总量		100.0	100.0	100.0	100.0

图6 NaOH 作催化剂对气相组成的影响
(为便于对比观察, 图中 CO 的含量示为 7.6% 和 7.5%, 实际含量为 97.6% 和 97.5%)

2.4 温度的影响

实验测定了 400°C、600°C 和 800°C 时气相样品的气相色谱图. 各组分的 f_i 、 A_i 、 c_i 列于表 3. 各组分随温度的变化见图 7.

由表 3 和图 7 可知, 随着温度的升高, H_2 和 CH_4 的产率增大, CO 和 CO_2 的产率减小.

2.5 热解液体产物红外分析

热解产生液体的红外谱见图 8. 谱图中 2952.53、2867.68、2925.53、2856.10 以及 1460、1380 cm^{-1} 处的强吸收峰说明在各种温度下均有大量的甲基和亚甲基存在, 且由峰的强弱可以看出亚甲基的数目多于甲基的数目. 这说明各温度下的样品中含有大量的长链烃. 1602.58 cm^{-1} 是芳烃的吸收峰, 各谱线中该处的吸收峰强度相同, 说明温度变化和 NaOH 的加入对芳烃的进

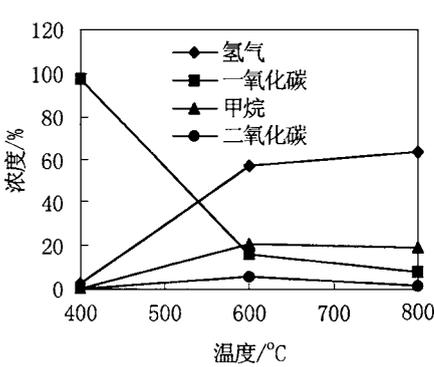


图 7 气相组分浓度与温度的关系

一步分解没有多大影响. 由谱线 4 和谱线 5 对比可知 (见表 4), NaOH 的加入使得脱氢作用增强, 使橡胶单元结构的断裂增多, 同时产生较多的 >C-C< 和氢气, 生成更多分子量较小的油和更多的碳黑.

表 3 气相中各组分的 f_i, A_i, c_i 值
(实验中加入 NaOH 作催化剂)

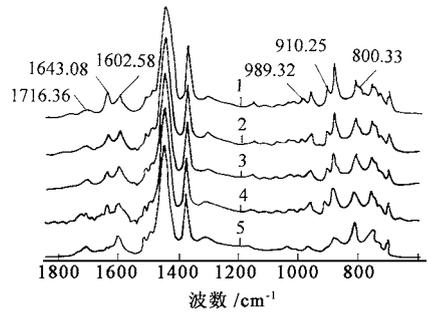
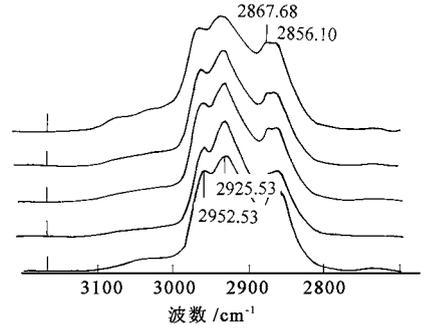
组分	项目	校正因子	400°C	600°C	800°C
H ₂	A _i	1	19.561	87.724	89.884
	c _i /%		2.200	57.000	63.800
CO	A _i	10.7	79.780	2.359	1.018
	c _i /%		97.500	16.400	7.700
CH ₄	A _i	3.5	0.659	9.182	7.719
	c _i /%		0.300	20.900	19.200
CO ₂	A _i	11.9		0.735	0.198
	c _i /%			5.700	1.700
N ₂	A _i	1.16			1.072
	c _i /%				7.600
总量/%	A _i		100.0	100.0	100.0
	c _i /%				

表 4 谱线 4 和 5 中特征峰的比较

特征吸收峰	各特征吸收峰的存在状况	
	谱线 4	谱线 5
1643.08 cm ⁻¹ >C-C<	有	无
800.33 cm ⁻¹ $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{R} \end{array}$	有	无
910.25 cm ⁻¹ $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	很强	很弱
989.32 cm ⁻¹ $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	很强	很弱

3 结语

在本研究条件下, 轮胎橡胶的热稳定性分为: ~200°C, 200°C ~ 300°C 及 300°C 以上 3 个区域. 200°C 以



1. 800°C 加 NaOH 2. 600°C 加 NaOH
3. 500°C 加 NaOH 4. 400°C 加 NaOH 5. 400°C 未加 NaOH
图 8 不同热解温度下产生的液体的红外谱图

下无氧存在时, 橡胶较稳定; 200°C ~ 300°C 橡胶特性粘度迅速改变, 低分子量的物质被“热馏”出来, 残余物成为不溶性干性物; 当温度高于 300°C 时, 橡胶分解加快, 断裂出来的化学物质分子量较小, 产生的油流动性较好, 而且透明. 在 200°C 以上时, 随着温度升高, 固体产率减少, 气体产率增加, 液体产物的产率在 500°C 左右出现一个峰值. 加入 4% NaOH 溶液作催化剂生成更多分子量较小的油和得到更多的碳黑, 在相同温度下 NaOH 使 H₂ 的产率提高, CO、CO₂ 和 CH₄ 的产率减少. 随着温度的升高, H₂ 和 CH₄ 的产率增大, CO 和 CO₂ 的产率减小. 通过对液体红外谱图的分析进一步证实了温度的变化和 NaOH 的加入对裂解过程的影响.

参考文献:

- 1 许翩翩. 废旧轮胎的回收利用. 化工环保, 1998, 18(2): 79~81.
- 2 王建鑫摘译. 日本旧轮胎的回收利用. 橡胶译丛, 1995, 2: 52~55.
- 3 彭福宽主编. 日本废轮胎资源再生利用技术. 再生资源研究, 1995, 3: 42.
- 4 张玉奇主编. 日本废轮胎再生出新招. 再生资源研究, 1996, 3: 37.
- 5 Petrick Paul. The Challenge of Pyrolysis. Scrap Tire News, 1991, 5(10): 1~5.
- 6 薛大明等. 废旧轮胎热解过程的温度效应. 环境科学, 1999, 20(6): 77~79.
- 7 李斌才. 高聚物的结构和物理性质. 北京: 科学出版社, 1989.