

热化学转化

固体废弃物制燃料技术

段培高 张丽娜 著



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

热化学转化

固体废弃物制燃料技术

段培高 张丽娜 著

常州大学图书馆
藏书章



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

内容提要

固体废弃物是指人类在生产、消费、生活和其他活动中产生的固态、半固态废弃物。固体废弃物只是一定条件下才成为固体废弃物,当条件改变后,固体废弃物有可能重新具有使用价值,成为生产的原材料、燃料或消费物品,因而具有一定的资源价值及经济价值。热化学转化是固体废弃物再资源化的重要技术途径,即在高温条件下使固体废物中可回收利用的物质转化为能源的过程,继而变废为宝,降低环境污染。

本书重点介绍浮萍与橡胶类固体废弃物的热化学转化技术,主要包括浮萍的水热液化、热解、产物油的改性提质以及橡胶的水热液化、热解、产物油的改性提质。

本书既可供能源、化工、材料、环境、生物等相关领域的工程技术人员、科研人员和管理人员参阅,也可供高等院校相关专业的师生、科研及管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

热化学转化固体废弃物制燃料技术/段培高,张丽娜著.
—西安:西安交通大学出版社,2016.12
ISBN 978-7-5605-9174-2

I. ①热… II. ①段… ②张… III. ①浮萍-固体
废物-热化学-转化-液体燃料 ②橡胶-固体废物-热化学-
转化-液体燃料 IV. ①TQ517.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 281097 号

书 名 热化学转化固体废弃物制燃料技术
著 者 段培高 张丽娜
责任编辑 郭鹏飞

出版发行 西安交通大学出版社
(西安市兴庆南路10号 邮政编码 710049)

网 址 <http://www.xjtupress.com>
电 话 (029)82668357 82667874(发行中心)
(029)82668315(总编办)

传 真 (029)82668280
印 刷 虎彩印艺股份有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 8.5 字数 210 千字
版次印次 2016 年 12 月第 1 版 2016 年 12 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5605-9174-2
定 价 58.00 元

读者购书、书店添货、如发现印装质量问题,请与本社发行中心联系、调换。

订购热线:(029)82665248 (029)82665249

投稿热线:(029)82665127

读者信箱:lg_book@163.com

版权所有 侵权必究

前 言

随着我国经济的高速发展,城市化进程速度不断加快,人民生活水平不断提高,固体废弃物的产量不断增加,对环境造成的污染日益严重。生物质废物作为固体废物的一种,是人们必须妥善处理的环境污染物,若处理处置不当,将会导致严重的环境污染。生物质废物在造成环境污染的同时,也是重要的可再生资源 and 能源。合理高效地将生物质废弃物资源化不仅可以充分利用生物质能这一可再生清洁能源,而且对于 CO_2 减排也具有重要意义。另外,随着人们生活水平的逐步提高和汽车工业的快速发展,全球私家车和货车的数量逐年递增。越来越多的废弃轮胎形成的“黑色污染”正在威胁着全人类的生存环境。2015 年我国的废弃轮胎数量已达 720 万吨,而我国每年废弃轮胎的有效处理量仅有几十万吨。数量如此巨大的废弃轮胎不仅会对环境造成污染,还会造成巨大的资源浪费。因此废弃轮胎的回收利用势在必行,这不仅可以减少其对环境造成的污染,还可以实现资源的再生,从而带来经济和环境的双重利益。

本书侧重阐述生物质和橡胶固体废弃物的热化学转化技术,同时也是著作团队近五年来在相关研究领域的最新研究成果,充分展现热化学转化技术的系统性和时效性,主要涵盖主要包括浮萍的水热液化、热解、产物油的改性提质以及橡胶的水热液化、热解、产物油的改性提质。

本书共 10 章,由段培高(河南理工大学)和张丽娜(河南理工大学)共同执笔撰写。其中:第 1 章重点阐述生物质和废弃橡胶的研究进展,第 2~9 章则主要讲述浮萍生物质和废弃橡胶的具体热化学转化技术的实验步骤、产物分析以及结果和讨论,第 10 章为总结和展望部分。在写作过程中,张彩彩、周博、常周凡等参与了实验操作、数据收集与分析、插图排版,以及文字校对工作,在此,一并表示衷心感谢。

本书的出版得到了教育部“新世纪优秀人才支持计划”(NCET-13-775)的资助,在此表示衷心感谢。

鉴于专业知识和技术方面的局限,写作工程中难免存在疏漏和不足,衷心希望广大读者能对书中的不足给予批评和指正。让我们大家齐心协力共同促进我们固体废弃物转化制燃料技术的发展。

作 者

2016 年 9 月

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 能源和废弃橡胶现状	(1)
1.2 生物质简介	(2)
1.2.1 浮萍简介	(3)
1.2.2 国内外浮萍生物质的研究现状	(3)
1.2.3 生物质能源开发利用技术	(3)
1.2.4 生物油的组成和理化性质	(4)
1.3 生物油的改质与品位提升	(5)
1.3.1 催化加氢	(5)
1.3.2 催化裂解	(6)
1.3.3 超临界处理	(6)
1.3.4 催化酯化	(7)
1.4 废弃轮胎的处理方法	(7)
1.4.1 直接利用	(7)
1.4.2 翻新	(8)
1.4.3 直接作为燃料燃烧	(8)
1.4.4 生产再生胶和胶粉	(9)
1.4.5 热化学降解	(10)
第 2 章 浮萍水热液化制备生物燃料	(13)
2.1 引言	(13)
2.2 实验部分	(13)
2.2.1 实验药品及仪器	(13)
2.2.2 实验步骤	(14)
2.2.3 产物分析	(15)
2.3 结果与讨论	(15)
2.3.1 反应条件对产物分布影响	(16)
2.3.2 产物油元素分析	(19)
2.3.3 产物油气质分析	(22)
2.3.4 产物油红外光谱分析	(25)
2.3.5 固体残渣扫描电镜分析	(26)
2.4 本章小结	(27)

第 3 章 不同介质中 Ru 基金属催化剂对浮萍原油改质的影响	(28)
3.1 引言	(28)
3.2 实验部分	(29)
3.2.1 实验药品及仪器	(29)
3.2.2 实验步骤	(29)
3.2.3 浮萍水热液化	(30)
3.2.4 浮萍原油的改质升级	(31)
3.2.5 产物分析	(31)
3.3 结果与讨论	(31)
3.3.1 催化剂和溶剂对于产物分布的影响	(31)
3.3.2 元素分析	(32)
3.3.3 热重分析	(33)
3.4 本章小结	(35)
第 4 章 亚临界水中浮萍水热液化油的改性提质	(37)
4.1 引言	(37)
4.2 实验部分	(37)
4.2.1 实验药品及仪器	(37)
4.2.2 实验步骤	(38)
4.3 结果与讨论	(39)
4.3.1 催化剂对产物分布的影响	(39)
4.3.2 催化剂对改质油性质的影响	(41)
4.3.3 改质油气质分析	(43)
4.3.4 沸点分布	(52)
4.3.5 红外光谱分析	(52)
4.3.6 水溶物分析	(53)
4.3.7 气体分析	(57)
4.4 本章小结	(58)
第 5 章 活性炭催化浮萍水热液化油改性提质	(59)
5.1 引言	(59)
5.2 实验部分	(59)
5.2.1 实验药品及仪器	(59)
5.2.2 活性炭的表征	(60)
5.2.3 浮萍水热液化	(60)
5.2.4 浮萍原油的预处理	(60)
5.2.5 催化改质	(61)
5.2.6 产物分析	(61)
5.3 结果与讨论	(62)
5.3.1 活性炭的表征	(62)

5.3.2	催化剂对产物分布的影响	(66)
5.3.3	元素分析	(67)
5.3.4	气质分析	(69)
5.3.5	沸点分布	(70)
5.3.6	红外光谱分析	(71)
5.4	本章小结	(71)
第 6 章	浮萍热解油和水热液化油馏分加氢改质	(73)
6.1	引言	(73)
6.2	实验部分	(73)
6.2.1	实验药品及仪器	(73)
6.2.2	实验步骤	(74)
6.2.3	产物分析	(75)
6.3	结果与讨论	(75)
6.3.1	生物油蒸馏过程产率分析	(75)
6.3.2	浮萍蒸馏油馏分改质产物分布	(75)
6.3.3	元素分析	(76)
6.4	本章小结	(78)
第 7 章	废弃轮胎水热液化制备液体燃料	(79)
7.1	引言	(79)
7.2	实验部分	(80)
7.2.1	实验药品及仪器	(80)
7.2.2	实验过程	(80)
7.2.3	分析方法	(81)
7.3	结果与讨论	(81)
7.3.1	热重分析	(81)
7.3.2	实验条件对产物产率的影响	(82)
7.3.3	液化油的表征	(84)
7.4	本章小结	(88)
第 8 章	以废机油为介质对废弃轮胎水热液化油催化改质升级	(90)
8.1	引言	(90)
8.2	实验材料和方法	(91)
8.2.1	实验材料	(91)
8.2.2	废弃轮胎水热液化油制备	(91)
8.2.3	废弃轮胎水热液化油改质	(91)
8.2.4	分析方法	(92)
8.3	结果与讨论	(92)
8.3.1	催化剂的筛选	(92)
8.3.2	反应条件改质产物分布的影响	(93)

8.3.3 反应条件改质油性质的影响 (96)

8.3.4 改质油的气质分析 (98)

8.4 本章小结 (99)

第 9 章 废弃轮胎催化热解制备高品质燃料 (100)

9.1 引言 (100)

9.2 实验部分 (101)

9.2.1 实验药品及仪器 (101)

9.2.2 实验过程 (101)

9.2.3 分析方法 (102)

9.3 结果与讨论 (102)

9.3.1 催化剂的筛选 (102)

9.3.2 催化剂对热解油元素构成的影响 (103)

9.3.3 实验条件对热解产物分布的影响 (103)

9.3.4 实验条件对热解油元素组成的影响 (105)

9.3.5 热解油的气质分析 (107)

9.3.6 热解油的热重分析 (109)

9.3.7 热解油的红外光谱分析 (110)

9.4 本章小结 (110)

第 10 章 总结与展望 (111)

10.1 总结 (111)

10.1.1 生物质热化学转化 (111)

10.1.2 橡胶热化学转化 (111)

10.2 展望 (112)

10.2.1 生物质转化 (112)

10.2.2 橡胶转化 (112)

参考文献..... (114)

第 1 章 绪论

1.1 能源与废弃橡胶现状

能源是现代经济发展的重要支撑,是人类社会生存和发展的基础,对经济、社会的发展具有至关重要的作用。当今世界,能源已成为政治和经济实力的硬通货。中国不仅是一个能源大国,而且是一个能源消费大国^[1]。随着工业化进程的加快,中国经济迅猛发展,人口数量越来越多,对能源的消耗量日益加大。

数据显示,2015 年全年能源消费总量 43.0 亿吨标准煤,比上年增长 0.9%。煤炭消费量下降 3.7%,原油消费量增长 5.6%,天然气消费量增长 3.3%,电力消费量增长 0.5%。煤炭消费量占能源消费总量的 64.0%,水电、风电、核电、天然气等清洁能源消费量占能源消费总量的 17.9%。此外,由传统化石能源的日益消耗而引发的环境问题也日益显现。中国面临着能源和环境问题具有发展中国家的显著特征,由此引发的一系列问题严重影响着人们的健康并制约着社会的可持续发展。因此,迫切需要寻找新能源满足日益增长的能源需求,减少二氧化碳排放,建设环境友好型国家。如果不重视和有效发展新能源,能源短缺等问题无法从根本上得到解决。正如成思危所言“世界前三次产业革命分别由蒸汽机、电力和电脑引领,第四次产业革命将是新能源引领的能源革命”。

20 世纪 70 年代以来,各国纷纷走上了寻找新能源的道路,并逐渐利用新能源来替代传统能源。太阳能、风能、潮汐能、生物质能、地热能和核能等都属于新能源。与传统能源相比,新能源具有安全、绿色、清洁等特点。中国的新能源资源丰富,大力开发利用新能源对于促进发展方式转变、提高能源利用率、缓解能源压力、减轻环境污染尤为重要。在已寻求的新能源种类中,生物质能源是唯一可再生的碳资源^[2]。

在能源领域中国有三条道路:一是模仿 19 世纪时期西方国家的发展,当然这是最糟糕的道路;二是类似于美国或德国的以石油为主的发展道路;三是发展属于自己的能源系统,即分散式的高效的开发,包括天然气、可再生能源和提高能源效率的发展,使中国的污染大大减少,并仅仅靠自己的资源来发展经济。中国政府对此也极为重视,自 20 世纪 70 年代以来,连续在 4 个“五年计划”中将生物质能利用技术的研究与应用列为重点科技攻关项目,开展和实施了系列生物质能利用研究项目和示范工程^[3]。我国《生物质能发展“十二五”规划》中提出,到 2015 年生物质能年利用量将超过 5000 万吨标准煤。其中,生物质发电装机容量 1300 万千瓦、年发电量约 780 亿千瓦时。到 2020 年,生物质发电总装机容量达到 3000 万千瓦,农林生

物质发电到 2020 年达到 2400 万千瓦,沼气和垃圾发电分别达到 300 万千瓦。

另外,随着人们生活水平的逐步提高和汽车工业的快速发展,全球私家车和货车的数量逐年递增。汽车工业的快速发展带动了经济的增长,与此同时汽车轮胎的消耗和磨损也产生了很多的垃圾-废弃轮胎。越来越多的废弃轮胎形成的“黑色污染”正在威胁着全人类的生存环境。国际橡胶研究组织(IRS G)秘书处在最新出版的《世界橡胶工业展望》中预测,2014 年和 2015 年世界橡胶总需求量分别将增长 4.4%和 4.4%,高于国际货币基金组织(IMF)所预估的 3.7%的长期增长率,即由 2014 年的 2800 万吨增长至 2015 年的 2920 万吨。IMF 的报告此前预计:世界天然橡胶需求量 2014 年将增长 4.5%。2015 年 1240 万吨,2023 年将增长至 1700 万吨;世界合成橡胶需求量,2014 年将增长到 1610 万吨,2015 年将增长到 1680 万吨。到 2023 年,全球合成橡胶需求量将达到 2300 万吨。据统计,全世界每年约有 15 亿条轮胎报废,仅美国每年就有近 3 亿条轮胎报废,经过几十年的累积美国的废弃轮胎多达 25 亿条,居世界之首^[4,5]。轿车胎的替换市场是美国很大的市场,年轿车替换胎需求约为 1.9 亿条,而轿车美国国内原配胎市场则仅为 4000 万条左右,市场潜力巨大^[6~10]。我国的形势更不乐观,据统计,2015 年,我国废旧轮胎产生量达到 3.3 亿条,重量达到约 1200 万吨。预计我国废旧轮胎产生量每年在以 5%的速度递增,2020 年废旧轮胎产生量有望超过 2000 万吨。但是,每年我国废弃轮胎的有效处理量仅有几十万吨,未被合理处置的废弃轮胎所造成的经济损失接近百亿元^[11]。

数量如此巨大的废弃轮胎不仅会对环境造成污染,还会造成巨大的资源浪费。因此废弃轮胎的回收利用势在必行,这不仅可以减少其对环境造成的污染,还可以实现资源的再生,从而带来经济和环境的双重利益。因此,世界各国都在致力于废弃轮胎的回收再利用。欧盟及成员国每年平均产生 300 万吨的废弃轮胎,其中 70%的废弃轮胎最终进入垃圾填埋场。目前世界上废旧轮胎回收率最高的国家是芬兰,美国回收率超过 90%,日本接近 90%,我国回收率约在 50%,与发达国家相比差距还很大。为提高废旧轮胎综合利用水平,工信部 2011 年 1 月公布《废旧轮胎综合利用指导意见》提出,严禁利用废轮胎“土法炼油”,稳定发展再生橡胶产品,提出到 2015 年热解达到 12 万吨,培育 10 家左右废旧轮胎综合利用知名企业。但是由于投资大、回收费用高,回收物质质量不佳,热解推广难度很大^[12]。由于近年来中国对再生资源逐渐重视,目前我国的废弃轮胎回收率已达 47%。众所周知,我国橡胶资源匮乏,是世界第一橡胶进口大国,近 70%的橡胶靠进口,因此对于废弃轮胎的回收利用势在必行^[13]。

1.2 生物质简介

生物质能源正是化石能源的重要替代品之一。占世界一次能源的 14%,位居全世界第四位^[14]。目前,人类大力开发的新型可再生能源包括太阳能、地热能、风能、潮汐能、生物质能等。所谓生物质能,就是太阳能以化学能的形式储存在生物质中的能量形式,间接或直接由绿色植物的光合作用转化而来,是目前制备燃料及化学品的唯一可再生的碳源。其中主要包括各种速生能源植物、农林废弃物、水生植物以及城市固体垃圾等。

我国生物质能源储量丰富,仅农作物秸秆每年大概有 7 亿吨,每年的总存储量已超过 30 亿吨。如果能把这些生物质资源充分利用起来,对满足日益增长的能源需求具有重要意义。国家林业局对于我国林业生物质资源总量以及开发利用潜力等情况进行了相关调研,调查显示,我国油料作物有 151 科 697 属 1554 种,其中种子含油量在 40% 以上的植物就有 154 种,约有 10 种油木本植物能够被规模化利用。

1.2.1 浮萍简介

浮萍是一种个体微小、结构简单、生长迅速的水生植物,体内以淀粉和糖类为主,通常生长于池塘、水沟、水田等地方。浮萍主要进行无性繁殖,生长周期大约 2~3 天。大约一周左右就能收获完全成熟的浮萍。

利用浮萍制备生物油有以下优势:

- 1) 浮萍生长速度快,2~3 天繁殖一代;
- 2) 浮萍光合作用效率高,生物量产量大;
- 3) 浮萍对环境适应能力强,可在多种条件下进行培养;
- 4) 浮萍淀粉含量高,木质素含量低;
- 5) 浮萍的种植加工成本低。

因此,浮萍作为生物质能源来源广泛,其对环境超强的适应性使之成为了生物质能源发展的新方向。基于浮萍生物质的众多优点,所以在生物质的相关利用和研究中备受青睐。

1.2.2 国内外浮萍生物质的研究现状

近年来,对于浮萍热化学转化为生物原油有一些文献报道。Cheng 等^[15]人对于利用浮萍制取乙醇进行了一系列研究,在生物质制备乙醇方面技术已经相对成熟,然而热化学液化制备生物油的发展却始终较为缓慢。Muradov 等^[16]人对于浮萍热解产物做了相关表征,结果显示发现热解温度对生物油产物组成影响不大,但对其产率有较大影响。

迄今为止,还鲜有关于浮萍油原油改质的报道,仅仅最近有本实验室作者发表的一些文章。Duan 等^[17,18]人进行了浮萍油水热液化制取生物油以及运用亚临界水对浮萍生物油改质升级的相关研究,对影响浮萍水热液化及原油改质的相关因素进行了探究。

1.2.3 生物质能源开发利用技术

生物质作为未来发展的主要能源之一,其利用技术主要包括三大类:生物质直接燃烧;生物转化,如生物发酵制乙醇;热化学转化,如气化、液化、热裂解等。

1. 直接燃烧技术

生物质直接燃烧技术大致可分为炉灶燃烧和锅炉燃烧。炉灶燃烧如旧式炕连灶是生物质最原始的利用方法,具有操作简便、投资较省等特点,但燃烧效率低,造成了生物质资源的严重浪费。锅炉燃烧按生物质种类不同可分木材炉、薪材炉、秸秆炉、垃圾焚烧炉等。目前在国际

上这项技术在电站锅炉、工业锅炉和废弃物利用等领域都得到了广泛的商业应用。国内在这方面的研究、开发和应用也逐渐兴起,已有上百万台循环流化床锅炉投入使用或正在建设中。

2. 生物转化技术

生物转化技术主要分为厌氧发酵和特种酶技术。厌氧发酵是指无氧或缺氧条件下在微生物的协同作用下生成沼气、消化液和消化淤泥。由此制得的沼气具有清洁无污染、环保效益显著等优点。但由于投资大、能源产出低,影响了它的大规模应用。

3. 热化学转化技术

热化学转化技术包括气化、热解及直接液化。热化学转化技术的初级产物可以是某种形式的能量携带者,包括生物油(液态)、生物质燃气(气态)等,或者是能量。这些产物可以被各种实用技术所直接利用,也可以通过某些转化过程使之成为二次能源加以利用。

其中,生物质液化技术是最具有发展潜力的生物质能利用技术之一。国外已有多家机构开展了生物质液化的研究,并取得了阶段性成果^[19~22]。生物质液化是大规模利用生物质的有效方法之一,是指在较低的温度(250~350℃)和溶剂等条件下,将生物质转化为具有较高反应活性液态小分子的热化学反应过程。液化过程中常用的反应性溶剂为苯酚、多元醇、乙醇和碳酸乙烯酯等^[23~24],根据液化产物活性基因的不同可以制备性能不同的高分子材料^[22,25]。由于液化反应温度较低,副反应少,液化产物具有流动性好等优点,生物质液化技术的研究受到各国学者的青睐。与快速热解液化技术相比水热液化不需对生物质进行烘干预处理,操作条件相对温和,对设备要求相对较低,易于实现工业化,且液化所生成的生物原油含氧量低、热值高。此外,用水热液化法直接处理浮萍不但能将其油分转化为生物油,而且其中的淀粉以及其它有机成分也可一并转化^[26]。

1.2.4 生物油的组成和理化性质

生物质主要由木质素、纤维素和半纤维素三种聚合体组成,同时也含有少量的灰分。由此转化而来的生物油是有色液体,其颜色与生物质种类和化学成分等因素相关,从暗红褐色到棕褐色,具有特殊气味。生物油中含有的物质有数百种之多,包括酸、醇、酮、酚、醚、酯、糖、呋喃、含氮化合物和多官能团有机物。

1. 含氧量

生物油中的含氧量通常在 30~45 wt. %,油中超过 300 种的物质中都含有氧元素。由于升温速率、反应温度、保留时间和生物质种类的不同造成了化合物分布的差异。在热解过程中,当生物油的气体及固体残渣生成量增加时,生物油的产率急剧下降,而生物油中的氧含量上升。高的含氧量会导致生物油能量密度(热值)降低、与烃类燃料不混溶性以及生物油的不稳定性。

2. 含水量

生物油中含水量包括生物油的原始含水量以及反应过程中脱水反应生成的水。生物油中

水分的存在既有有利的一面,也有不利的一面。一方面,水分的存在降低了生物油的热值和火焰温度,造成生物油的点火延迟;另一方面,水分的存在降低了油的粘度,有利于燃料燃烧时的泵抽和雾化,也降低了氮氧化物的排放。

3. 酸性及腐蚀性

生物油中含有大量的有机羧酸,致使生物油的 pH 为 2~4 之间^[27~28]。研究表明,生物油中的活性金属如 Al、Zn、Fe 等都会发生较严重的腐蚀。生物油的强酸性使之具有强烈的腐蚀性,对设备造成严重损毁。

4. 粘度和老化

不同生物油的粘度差异很大,主要取决于生物质种类和热解条件的选择,以及低沸点化合物的收集效率的不同。生物油粘度过大会造成在内燃机中积碳增多,导致应用上的困难,并增加储存和运输等方面的成本。降低生物质粘度比较常用的方法是加入极性溶剂,如甲醇等。然而,当生物油被储存或者加热时,粘度会随时间的推移而增加。

Diebold 等^[29]研究了可能导致生物油老化的原因:

- (1) 醛类引发的聚合反应;
- (2) 自由基催化引发不饱和烃聚合;
- (3) 醇和羧酸的酯化反应;
- (4) 有机物氧化反应。

以上反应会导致生物油中高聚物的增加以及油水两亲性物质的减少,造成生物油储存和应用的困难。

1.3 生物油的改质与品位提升

生物油是一种成分极其复杂的混合物质。通常,生物油的水分含量较高,水的比热容较大,具有很大的汽化潜热,严重影响内燃机的传热进程。除此之外,生物油中的有机酸、醛以及其他化合物会使之具有高的酸值和腐蚀性,造成生物油应用上的困难,故需经过精制才可以替代石油燃料在现有的热力设备尤其是内燃机中使用^[30]。

生物油精制方法可分为物理方法和化学方法。物理精制方法包括高级过滤分离、分级冷凝分离、添加醇类助剂和乳化。常减压蒸馏是石油炼制中较常用的手段,是石油加工中的重要步骤。但通常情况下馏分油不能直接使用,需要进一步炼制才能正常使用。因此,就需要使用化学精制方法。目前国内外研究者研究开发了多种生物油化学精制方法,如催化加氢、催化裂解、酯化、乳化等。

1.3.1 催化加氢

催化加氢是指在高压和存在供氢溶剂的条件下,生物油在催化剂的作用下发生加氢、脱氧和重整等多种反应。在传统石油化工中,加氢的主要目的是去除石油燃料中的氮和硫,降低

SO₂ 和 NO_x 的排放,发生催化加氢脱硫(HDS)和催化加氢脱氮(HDN)反应。由于生物油中氧含量远高于氮硫含量,所以生物油催化加氢的主要目的是催化加氢脱氧(HDO)。其中,O元素主要以 H₂O 和 CO₂ 的形式脱除。

生物油的加氢脱氧反应是在催化剂、H₂ 和高温条件下进行的。目前,许多研究者利用各种的催化剂,在不同的催化剂条件下,都成功实现了生物油温和的催化加氢或深度加氢。所利用的催化剂包括(Pt、Pd、Re、Rh、Ru Ni、Co-Mo 和 Ni-Mo 等)。在改质升级实验中通常可以得到以下实验结果:改质油的 pH 值、水含量、H 元素含量都得到了不同程度的提高,而粘度却降低了。这些实验也同时表明通过各种催化剂条件下的加氢实验,生物油的品质得到了改善。Koike 等^[31]利用 Ni₂P/SiO₂ 催化剂对热解油进行了催化加氢实验,结果表明,生物油的氧含量显著下降。加氢脱氧的程度取决于加氢过程的停留时间^[32]。

催化加氢所得生物油十六烷值更高,且与发动机的相容性更好。催化加氢技术对于生物油的品质改善具有显著效果,但该过程耗氢量大,操作条件严苛,限制了它的广泛应用。寻求更廉价高效的催化剂、减少耗氢量成为了生物油催化加氢产业化的探索途径。

1.3.2 催化裂解

催化裂解是在催化剂的作用下,生物油中的大分子断裂为小分子的过程。与催化加氢相比,这一方法可在常压下进行,且反应过程中无需加入还原性气体。关于这一方法的机理方面的报道不多,主要是因为生物油的组分极为复杂,很难通过实验来探寻生物油真正的反应机理。

早期人们大多数用石油化工中的催化剂来研究生物油的催化裂解过程,如 ZSM-5。沸石本身酸性强,反应活性较高,具有规则均一的孔道结构,能很好地促进生物油中的酸性物质和醇类物质发生酯化反应。在裂解过程中,生物油中直链烷烃断裂形成小分子物质,而酚类等不容易裂解的物质则留在生物油中。Torren 等^[33]分析对比了 ZSM-5、硅铝、Y-型以及全硅型沸石分子筛等五种催化剂对生物油裂解性能的影响。结果显示,ZSM-5 裂解产生的焦炭产率最低,芳香类有机物产率最高。

Vitolo 等^[34]利用各种孔径的催化剂对生物油进行催化裂解,裂解后生物油的热值得到了显著提高,但催化剂收率仅为 23.4%。目前该方法存在的主要问题是高温裂解过程中,生物油结焦严重,催化剂因积碳而失活。

1.3.3 超临界处理

当流体的温度和压力处于临界点之上时被称为超临界流体。超临界流体具有许多特殊的性质。尤其在溶解性上与普通流体相比具有不可比拟的优势,并且能够促进气化和液化反应。超临界流体已被运用于生物油的实验中,且有研究表明,超临界流体对提高油的产率和品质效果显著,由此方法制得的油拥有更高的热值和更低的粘度^[35]。最常用的超临界流体包括超临界二氧化碳、超临界水、超临界甲醇及超临界乙醇等。超临界 CO₂ 萃取具有萃取速度快、溶质易分离、萃取温度低等优点,适用于热敏性物质的提纯。Zheng 等^[36]在 35℃ 下利用二氧化碳

对原料进行预处理,与未处理时相比,后续处理中糖类的产率显著增加,主要归因于增加了酶与纤维素的接触面积。而有些超临界流体(如甲醇)既是反应物又是反应介质,能有效地提高原料的转化率和收率。

1.3.4 催化酯化

催化酯化是指在催化剂条件下通过加入醇类物质(如甲醇和乙醇)来和生物油中的羧酸发生酯化反应。醇类也同时充当溶剂,能达到降低 pH 和粘度的效果,同时也能提高生物油的热值。传统的催化酯化一般是在无机质子酸的催化下进行的,不仅对设备的腐蚀性较大,而且易污染环境。近年来,国内外学者对于用固体酸以及固体碱作催化剂催化酯化生物油方面开展了广泛研究。固体酸和固体碱催化剂具有易分离,对设备无腐蚀等特点。Xu 等^[37]人采用雷尼镍催化剂对生物油进行催化酯化,酯化后生物油中的乙醇和酯质含量达到了 87.27%。

由于催化酯化能显著提高生物油的品质,不需要操作相对简单,因此是生物质提质具有应用前景的技术之一。

1.4 废弃轮胎的处理方法

20 世纪 90 年代,废弃轮胎处理的主要方法是填埋和堆放。废弃轮胎随意堆放不仅会占用大量的土地,而且极易引起火灾和孳生蚊虫(传播疾病),给环境和人类健康带来巨大危害。废弃轮胎是一种高分子的弹性材料,很难依靠自然界中的微生物进行降解,它的大分子分解到不影响植物生长需要数百年的时间。因此早在 2002 年,欧盟就禁止在垃圾填埋场填埋废弃轮胎。废弃轮胎中含有大量可利用的物质,如果将其填埋或堆放势必会造成严重的资源浪费,因此各国正在逐步加强对废弃轮胎的资源化利用,使其变废为宝,减少其对环境的危害。目前,废弃轮胎的主要利用方法有:直接利用、翻新、直接作为燃料、生产再生胶和胶粉、热化学降解。

1.4.1 直接利用

废弃轮胎的直接利用通常是以捆绑、剪裁、冲切等方式,将其改造为有价值的物品。发达国家使用废弃轮胎作为人工鱼礁;废弃轮胎还可以用作船只、码头的护舷和车辆等的缓冲材料;废弃轮胎在美国被制作成高速公路隔音墙;很多国家均使用废弃轮胎对路基边坡进行加固,这不仅能够节约水泥的使用、增强边坡表面的坚固程度,还能够减少人工费用、消耗废弃轮胎,具有明显的经济和社会效益^[38]。我国利用废弃轮胎在岩石坡面上建立草灌复合植被工艺,在杭宁高速公路南京段进行了试验并获得了成功^[39]。此外,废弃轮胎还可以治理重金属污染,例如:英国将废弃轮胎投入到被原子能发电站排出水污染的河流中,可以很快消除重金属污染。

但是,废弃轮胎在这些方面的使用量较少,而且废弃轮胎的直接利用对环境的危害依然存在。

1.4.2 翻新

轮胎翻新是指将胎面花纹已经基本磨平不宜继续使用的旧胎,经过筛选、磨胎、涂胶、贴胎面、硫化等主要工序加工后,在胎体行使面上更换一个新的胎面,恢复其使用价值。废旧轮胎翻新是一种传统的循环利用方式,是一种废旧橡胶再生资源化利用的有效途径。

轮胎翻新有三种基本形式,即肩翻新、顶翻新和全翻新。目前我国肩翻新轮胎产量约占65%,但是顶翻新轮胎能够节约更多的橡胶,正受到广泛重视,产量也在逐步增高。全翻新轮胎因耗胶量最多,也最费时,外观虽然美观,但成本高,售价昂贵。轮胎翻新的基本工艺一般分为传统法和预硫化胎面法。前者是将废旧轮胎削磨后,在胎体上贴上新胎面,然后经压合或者送入冷喂压出机,把压出的热胶条直接绕贴在胎体上,制成一个新胎面,最后进行硫化。预硫化胎面翻新工艺基本与上述方法相同,所不同的是将压出的胎面在专用的设备上硫化(这种已硫化并带有花纹的胎面称为预硫化胎面)。将预硫化胎面粘到胎体上,然后加上包封套,放入硫化罐或硫化机内进行二次硫化。由于第二次硫化的温度较低(100℃左右),故称之为低温翻胎法。使用预硫化胎面法翻新的轮胎耐磨性能好、行驶里程高、胎面抗刺扎;又因在较低温度下硫化,能够增加轮胎的翻新次数。

翻新轮胎的寿命一般为新轮胎的60~90%,平均行驶里程可达新轮胎的75~100%,但是翻新轮胎所消耗的原材料仅为新轮胎的15~30%,价格仅为新轮胎的25~50%^[9]。有调查表明,我国2012年产生废轮胎在2.83亿条左右,重量达1018万吨。2013年,中国废旧轮胎产生量已经达到2.99亿条重,量达1076万吨,并以每年约8%至10%的速度在增长。2015年全国废旧轮胎产生量在3.3亿条左右,重量达1200万吨。预计2020年废旧轮胎产生量将超过2000万吨。我国轮胎翻新行业开始步入世界轮胎翻新生产大国的行列。

1.4.3 直接作为燃料燃烧

轮胎使用的橡胶主要是天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶和丁基橡胶等,因此轮胎具有良好的燃烧特性,此外其易燃组分高达93.7%以上。废弃轮胎的发热量高达39 000 kJ/kg,分别比木材高69%,比烟煤高10%,比焦炭高4%。与此同时,废弃轮胎具有较低的水分和灰份,这使其成为一种颇具发展潜力的燃料^[40]。

之前将废弃轮胎直接作为燃料,采用直接燃烧的方式会造成严重的大气污染,不宜提倡。有效利用废弃轮胎进行热能利用的方法为:先将废弃轮胎破碎,然后按一定比例与各种可燃废弃物混合,配制成固体垃圾燃料,供高炉喷吹代替煤、油和焦炭,供水泥回转窑和火力发电用。与此同时,该方法还有副产品炭黑的生成,经活化后可作为补强剂,再次应用于橡胶制品生产。1979年普林斯顿轮胎公司与日本水泥公司共同研究了废弃轮胎作水泥燃料的试验。轮胎含有的铁和硫是水泥所需要的组分;轮胎中的橡胶和炭黑是燃料,可提供燃烧所需的能量,而且该技术不会使废弃轮胎在水泥窑炉内燃烧时产生黑烟和臭气。如今在美国、日本以及欧洲许多国家,有不少水泥厂、发电厂、造纸厂、钢铁厂和冶炼厂使用废弃轮胎作为燃料。例如,2000年德国已有6%的水泥厂不同程度使用了各种可燃废料,总计二次燃料的利用比例迅速上升