

废旧轮胎热裂解行为的热红联用研究

胡林顺,尹荔松,范海陆,刘志平*

(五邑大学 分析测试中心,广东 江门 509020)

摘要:采用热红联用技术研究升温速率对废旧轮胎热裂解转化率及产物的影响。结果表明:升温速率为 50,20 和 5 °C · min⁻¹ 的峰值温度规律性地依次递减,主要是由样品的热弛豫造成的;热裂解第 1 阶段天然橡胶和合成橡胶同时裂解,第 2 阶段为合成橡胶裂解;废旧轮胎在不同升温速率下的热裂解产物不同,升温速率大有利于得到相对分子质量小的成分。

关键词:废旧轮胎;热裂解;热红联用技术;升温速率

中图分类号: TQ336.1;O657.33

文献标志码: B

文章编号: 1000-890X(2014)12-0758-03

近年来,我国汽车保有量快速增长,废旧轮胎的产生量也随之大幅度增加。大量废旧轮胎被丢弃或露天堆放,对环境造成严重污染,同时也是一种资源的极大浪费。废旧轮胎处理是近年来的一个重要研究课题,对资源利用和环境保护具有重大意义^[1-2]。国内对热裂解法回收处理废旧轮胎进行了大量研究,也已取得了一定的成果,但在技术及经济成本方面仍有待改进^[3-5]。

不同轮胎的橡胶化学组成不同,其热裂解的产物也会有差别。一般轮胎热裂解的主要产物由气体、液体和固体残渣三部分组成,气体主要是水蒸气、二氧化碳以及甲烷等烷烃小分子可燃性气体,可以直接燃烧;液体产物主要为长链的烷烃、烯烃和苯系物等,大部分可以进一步分离提纯成化学试剂和燃油^[6];固体残渣主要是炭黑,可以作为活性炭和固体燃料使用^[7]。

本工作利用热红联用技术的实时特性对废旧轮胎的热裂解行为进行分析,研究升温速率对废旧轮胎热裂解行为的影响。

1 实验

1.1 原材料及预处理

将废旧轮胎剪成 5~10 mg 的小颗粒,称量

20 g 的轮胎颗粒,用约 150 mL 浓度为 1 mol · L⁻¹ 的硫酸浸泡 48 h,然后用水清洗,放入 80 °C 烘箱中烘至质量恒定。

1.2 试验仪器及条件

STA409PC 型热红联用仪,德国耐驰公司产品;VERTEX 70 型傅里叶转换红外光谱(FTIR)仪,德国布鲁克公司产品。

将样品置于氧化铝坩锅中,氮气气氛(流速为 60 mL · min⁻¹),升温速率分别为 5,20 和 50 °C · min⁻¹,样品质量分别为 12.860,13.910 和 15.856 mg,从室温(30 °C)至 800 °C 线性升温。热分析与红外气体池之间连接导管恒温于 230 °C。热红联用时 FTIR 仪测试范围为 600~4 000 cm⁻¹,分辨率为 8 cm⁻¹,单一谱图的实时性扫描次数设置为 16。

2 结果与讨论

2.1 废旧轮胎的红外光谱分析

废旧轮胎酸浸泡后的衰减全反射(ATR)红外光谱如图 1 所示,扫描范围为 650~4 000 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描 32 次。对比标准谱库,图 1 中 1 431,963,909,754 和 697 cm⁻¹ 处的峰归属于丁苯橡胶(SBR),其中 697 cm⁻¹ 处为苯环取代的特征峰,是苯乙烯的弯曲振动峰;1 373 cm⁻¹ 处的峰初步判断归属于天然橡胶(NR)的甲基振动峰;818 cm⁻¹ 处的峰初步判断为氯化丁基橡胶(CIIR)中 C—Cl 官能团的特征峰^[8]。由此

基金项目:广东省教育厅科研项目(2013LYM_0091);2014 江门市科技计划项目(0091195);五邑大学校青年基金资助项目(30622005)

作者简介:胡林顺(1983—),男,江西吉安人,五邑大学分析测试中心实验师,硕士,从事化学分析和高分子材料的分析研发工作。

* 通信联系人

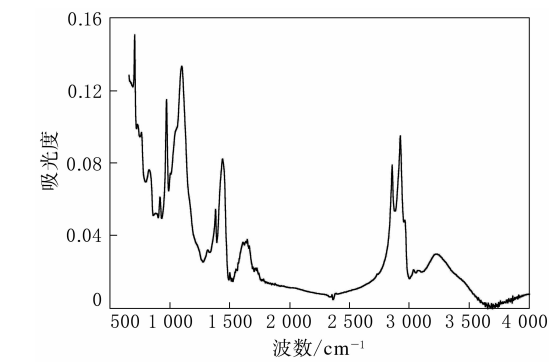


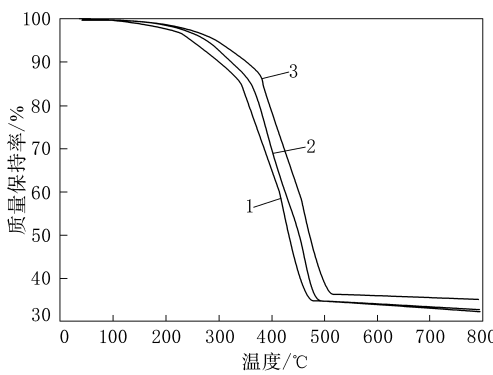
图 1 硫酸浸泡后的废旧轮胎 ATR 红外光谱

初步判断该废旧轮胎的成分主要为 SBR,NR 和 CIIR。

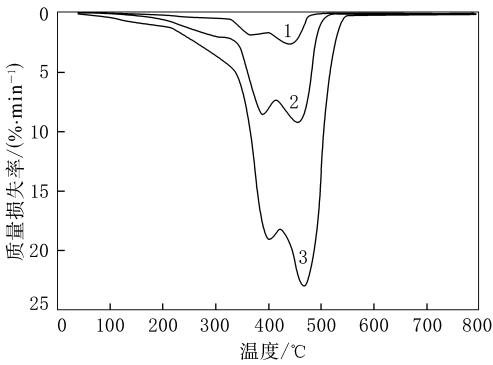
2.2 废旧轮胎的热裂解分析

3 种不同升温速率下的热重(TG)和热质量损失率(DTG)曲线如图 2 所示。由图 2(b)可见,热裂解为两个阶段,第 1 阶段主要为 NR 的裂解,第 2 阶段主要为合成橡胶(SR)的热裂解^[5],其阶段峰值温度($T_{\max}$)以及时间(t)相关数据见表 1。对比第 1 和 2 阶段的峰值温度可以看到,升温速率 50,20 和 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的峰值温度规律性地依次递减,这主要是由样品的热弛豫造成的。

样品的差示扫描量热(DSC)曲线如图 3 所



(a) TG



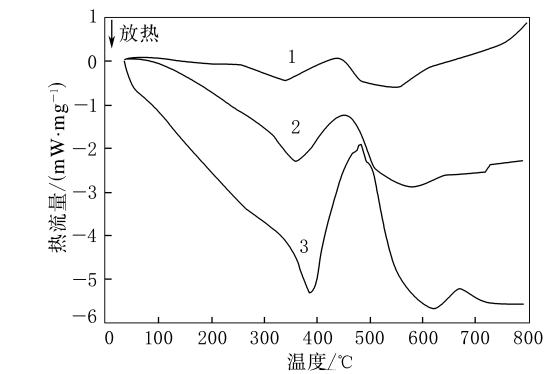
(b) DTG

升温速率/ $(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$: 1—5; 2—20; 3—50。

图 2 废旧轮胎热分析的 TG 和 DTG 曲线

表 1 废旧轮胎热裂解两个阶段的峰值温度相对应的时间点及其质量保持率

升温速率/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	质量保持率/%		DTG				DSC	
	$R_{1\max}$	$R_{2\max}$	$T_{1\max}/^{\circ}\text{C}$	t_1/min	$T_{2\max}/^{\circ}\text{C}$	t_2/min	$T_{1\max}/^{\circ}\text{C}$	$T_{2\max}/^{\circ}\text{C}$
5	76.80	49.37	367.0	67.5	437.0	81.6	342.5	541.2
20	75.32	48.84	391.0	18.5	457.0	21.8	362.0	581.0
50	78.34	52.48	400.0	7.7	468.0	9.0	387.3	619.0



注同图 2。

图 3 废旧轮胎热裂解的 DSC 曲线

示。由图 3 可见,随升温速率减小,峰值温度同样为依次递减(详细数据见表 1),DSC 曲线同样表

现为两个阶段,均表现为放热峰,400 $^{\circ}\text{C}$ 之前的放热峰主要为 NR 的解聚,对应 TG 曲线中的第 1 阶段;紧接着出现第 2 阶段的裂解放热,主要是 SR 的裂解,对应 TG 曲线中的第 2 阶段。

3 种升温速率的裂解产物质量保持率相差很小,但是反应时间却相差很大,从时效性方面考虑高速升温有利。对比表 1 中 DTG 和 DSC 的峰值温度,第 1 阶段 DTG 高于 DSC,第 2 阶段 DTG 却低于 DSC,进一步说明第 2 阶段主要为 SR 裂解,因为 SR 的活化能大于 NR。

2.3 裂解产物的 FTIR 分析

不同升温速率的裂解产物 FTIR 谱如图 4 所示。由图 4 可见,废旧轮胎在不同升温速率下的热

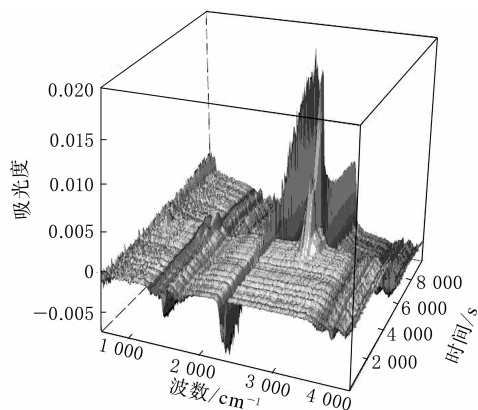
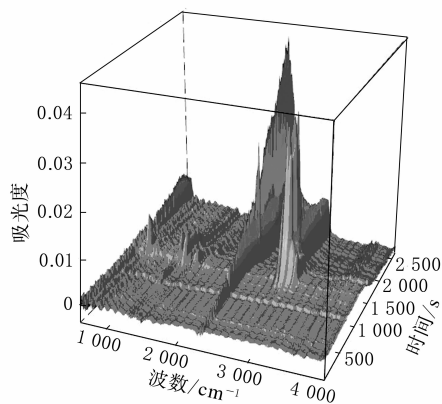
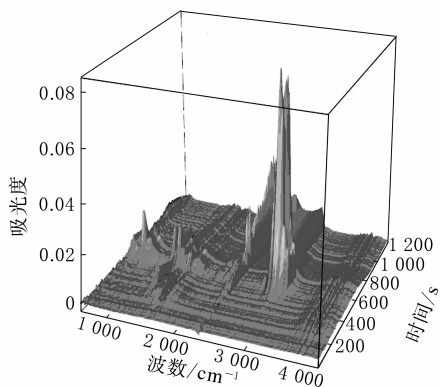
(a) 升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (b) 升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (c) 升温速率为 $50\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

图4 废旧轮胎不同升温速率下的热裂解产物 FTIR 谱裂解产物不同。

第1阶段红外光谱出现的主要振动峰为 $1\ 377$ 和 $1\ 461\text{ cm}^{-1}$ 处的峰以及 $2\ 281$, $2\ 927$ 和 $2\ 958\text{ cm}^{-1}$ 处的峰, 归属于甲基和亚甲基的振动峰, 可以推断该阶段主要是 NR 的裂解, 与热重分析的结论一致; 同时出现了 813 cm^{-1} 处 CIIR 的 C—Cl 振动峰, $1\ 647\text{ cm}^{-1}$ 处 SBR 的双键振动峰、

$1\ 454\text{ cm}^{-1}$ 处苯环的振动峰、 $3\ 020$ 和 $3\ 074\text{ cm}^{-1}$ 处苯环上的碳-氢键振动峰, 说明第1阶段 NR 和 SR 同时发生热裂解。第1阶段升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的裂解产物红外光谱中 $1\ 377$ 和 $1\ 461\text{ cm}^{-1}$ 处的两个峰的峰强度明显较弱, 甲基和亚甲基数目相对较少, 说明低升温速率时 NR 断链成分分子链更长的成分。由此可得出, 快速升温有利于橡胶中高分子裂解成相对分子质量小的成分, 即有利于得到气体和轻质油。第2阶段归属于 NR 的 $1\ 377$ 和 $1\ 461\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰强度相对值明显下降, SR 的特征峰强度相对增强, 主要为 SR 的裂解, 与热分析结论一致。

3 结论

运用热红联用技术研究废旧轮胎的热裂解。结果表明, 废旧轮胎的热裂解过程有两个明显阶段, 低温阶段主要为 NR 裂解, 同时部分 SR 也发生热裂解, 高温阶段主要为 SR 的裂解。热分析数据显示升温速率对废旧轮胎的转化率影响不大。FTIR 分析可见, 升温速率对废旧轮胎裂解产物的成分影响很大, 快速升温有利于得到相对分子质量小的成分。

参考文献:

- [1] 王寿文, 单国玲. 我国轮胎工业现状分析及发展策略[J]. 轮胎工业, 2008, 28(9): 526-530.
- [2] 孙玉海, 盖国胜, 张培新. 我国废橡胶资源化利用的现状和发展趋势[J]. 橡胶工业, 2003, 50(9): 760-763.
- [3] Williams P T, Brindle A J. Catalytic Pyrolysis of Tyres: Influence of Catalyst Temperature[J]. Fuel, 2002, 81(18): 2425-2434.
- [4] Boxiong S, Chunfei W, Binbin G, et al. Pyrolysis of Waste Tyres with Zeolite USY and ZSM-S Catalysts[J]. Applied Catalysis. B. Environmental, 2007, 73(12): 150-157.
- [5] 崔洪, 杨建丽, 刘振宇. 废旧轮胎热解行为的 TG/DTA 研究[J]. 化工学报, 1999, 50(6): 826-833.
- [6] 曹青, 刘岗, 鲍卫仁, 等. 生物质与废轮胎共热解及催化对热解油的影响[J]. 化工学报, 2007, 58(5): 1283-1289.
- [7] 李炳炎, 于宝林, 刘敏. 炭黑技术讲座 第2讲 炭黑的结构和性质(续二)[J]. 橡胶工业, 2007, 54(5): 318-319.
- [8] 王正熙. 聚合物红外光谱分析和鉴定[M]. 成都: 四川大学出版社, 1989: 90-98.