

固体废弃物制备燃料与固碳技术研究进展

范斌

中铁十四局集团有限公司, 山东省济南市, 250101;

摘要: 近年来, 温室气体浓度持续上升导致的全球变暖问题日益严峻, 二氧化碳作为主要贡献者, 其减排已成为国际社会关注的焦点。化石能源消费作为 CO₂ 主要排放来源, 在中短期内仍难以被全面替代, 因此发展替代燃料与二氧化碳捕获与封存 (CCS) 技术具有重要意义。本文系统分析了废旧轮胎热解油 (TPO) 作为混合燃料对发动机 CO₂ 排放的影响, 并全面梳理了四类固体废物衍生的 CO₂ 吸附材料, 包括碳基、硅基、碱硅酸盐基和钙基吸附剂的制备与性能。研究指出, 固体废物资源化利用符合“循环经济”理念, 兼具环境与经济效益, 可为未来低碳燃料开发和碳捕集材料设计提供重要参考。

关键词: 二氧化碳捕获; 固体废物; 吸附剂; 热解油; 循环经济; 低碳技术

DOI: 10. 64216/3080-1508. 25. 09. 019

过去 200 年间, 人类活动导致大气中温室气体浓度持续上升, 主要包括甲烷、氯氟烃、一氧化二氮和二氧化碳, 其中二氧化碳贡献约 70% 的全球变暖效应。化石燃料消费是 CO₂ 主要排放源, 且在未来几十年仍难以被大规模替代, 因此开发替代燃料以减少排放成为重要研究方向。二氧化碳捕获与封存 (CCS) 被视为实现减排目标的关键技术, 主要包括捕获、压缩和封存三个环节。常用捕获方法有液体溶剂吸收、膜分离和固体吸附剂吸附。其中, 固体吸附剂法因具有高吸附能力、低能耗和易再生等优势而被广泛研究, 常用吸附剂包括沸石、活性炭、金属有机框架 (MOFs) 及金属氧化物等。

近年来, 绿色低碳交通日益受到重视。例如《江苏“十四五”绿色交通发展规划》强调推动高速公路低碳、清洁和生态化发展。基于“循环经济”理念, 利用固体废物开发燃料和 CO₂ 吸附剂逐渐成为研究热点, 既降低成本, 又减少污染。本文综述了轮胎制备混合燃料油对 CO₂ 排放的影响, 并系统梳理了四类固体废物衍生的 CO₂ 吸附材料: 碳基、硅基、碱硅酸盐和钙基吸附剂, 旨在为未来研究提供参考和建议。

1 固废燃料油制备

1.1 轮胎 (WT)

乙醇、生物柴油等替代燃料已在运输和存储领域实现商业化, 与此同时, 废旧轮胎 (WT) 的热解利用也逐渐受到关注。全球每年产生超过 10 亿条废旧轮胎, 仅 15% - 20% 被回收, 多数国家尚未建立 WT 强制回收法规。

WT 作为一种潜在石油燃料源, 在 300 - 500℃ 热解可产生热解气、焦炭及粗轮胎热解油 (TPO)。约 44.5%

的 TPO 经脱硫和蒸馏后可作燃料使用, 但其粘度高、十六烷值低、点火性能差, 通常需与柴油混合或添加十六烷值改进剂 (如 DEE 或烷基硝酸盐) 以提高可燃性。研究表明, TPO 与柴油燃料性能相近, 发动机可运行于 TP0 占比高达 90% 的混合燃料。然而, 因硫含量较高, TPO 一般以 10% - 90% 的比例用于非道路机械或船用柴油机, 不适用于公路车辆。

发动机排放气体主要包括 CO、CO₂、HC、NO_x、SO₂ 和颗粒物等, 其排放水平受燃料特性、发动机工况与设计共同影响。研究表明, 随制动功率和负荷提高, TPO 燃料的 NO_x 排放低于柴油 (DF), 但烟尘、颗粒物及 HC 排放更高, 归因于 TPO 中未完全燃烧的碳氢化合物、含硫物质及水分的存在。S. Hariharan 等发现, 与 DF 相比, TPO-DEE 混合燃料可使 NO_x 减少 5%, 但 HC、CO 和烟度分别升高 2%、4.5% 和 38%。在 CO₂ 排放方面, 因 TPO 碳含量较低, 提高其掺混比例可降低 CO₂ 排放, 例如 TPO-DF (20%-80%) 较 DF 降低约 12%。R. N. Pote 进一步指出, TPO-DF (75%-25%) 的 CO₂ 排放最高, 而 TPO-DF (90%-10%) 则最低, 与该趋势一致。

2 固体废物衍生的碳基二氧化碳吸附剂【以粉煤灰为例】

碳基吸附剂被认为是捕获二氧化碳最有效的材料之一, 主要是因为其特殊的性能, 如低成本、易于再生、良好的循环稳定性、中等的吸附热、高表面积和可调的孔隙结构。目前, 研究的重点是如何提高其对二氧化碳的捕获能力和选择性。用胶修饰被认为是一种有效的方法。到目前为止, 多种废物材料已被用于二氧化碳捕获

的碳基吸附剂,本文主要介绍飞灰(FA)和等固体废物。

2.1 粉煤灰

粉煤灰(FA)是燃煤电厂产生的细颗粒副产物,全球年产量近5亿吨,其中中国超过1.6亿吨。若作为废物处置,FA会污染水体与土壤。

利用FA制备CO₂吸附剂具有经济可行性。因其未燃碳含量较高,FA常被用于合成碳基吸附材料。Soong等人采用氟改性制备FA基吸附剂,发现胺处理是提升CO₂吸附性能的关键。Zhang等通过浸渍聚乙烯亚胺(PEI),在75°C下使吸附容量提高至2.13 mmol·g⁻¹。Maroto-Valer等以不同胺修饰FA制得两种活性碳吸附剂,其LOI值达59-97%。研究指出,蒸汽处理可增大比表面积,但胺浸渍后反而下降,而结合MDEA、DEA或MDEA+MEA等胺类会导致CO₂捕获能力降低。

Wilfong等人采用脂肪酸添加剂、TEPA或EI423-S与聚氯乙烯结合,制备了固定化胺吸附颗粒。研究表明,提高聚氯乙烯分子量或FA含量可增强颗粒强度,但会降低CO₂吸附能力。经过10次循环后,因胺位点质子化失活,吸附量损失31%。使用对苯二胺改性可减缓降解,并将吸附性能提升至1.5 mmol·g⁻¹。

3 固体废物衍生的硅基二氧化碳吸附剂【以稻壳灰为例】

介孔硅因其高比表面积、可调孔结构及良好的再生稳定性,被认为是一种有潜力的低温CO₂吸附材料。传统商业硅生产能耗高、成本昂贵,近年来利用含硅固体废弃物(如稻壳灰)合成硅材料逐渐受到关注,既可降低成本,又有助于减少环境污染。

3.1 稻壳灰(RHA)

稻壳灰(RHA)作为农业废弃物,是制备硅基吸附剂的可行前体。Jang等人以RHA合成介孔MCM-48二氧化硅,并经3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTS)接枝后,其CO₂吸附容量达0.569 mmol·g⁻¹。Witoon等则以RHA为硅源,壳聚糖为天然模板,引入聚乙烯亚胺(PEI)作为胺源,成功制备出具有双峰孔结构(介孔/大孔)的硅材料。研究表明,大孔结构有助于提升PEI负载量和CO₂扩散速率,而PEI的引入位置对吸附性能具有关键影响:当其负载于介孔内时,可显著增强与CO₂的反应活性。

4 固体废物衍生的碱硅酸盐基二氧化碳吸附剂

【以硅藻土为例】

碱性硅酸盐基CO₂吸附剂,如Li₄SiO₄、Li_{4-x}Na_xSiO₄等,适用于高温CO₂捕获,其中Li₄SiO₄因吸附性能高、动力学快和机械性能良好而备受关注。这类吸附剂常利用硅藻土等含硅固体废物进行制备。

4.1 硅藻土

硅藻土因二氧化硅含量高,被用作合成Li₄SiO₄的硅源。Shan等人研究表明,以硅藻土制备的Li₄SiO₄比纯硅源合成的样品具有更快的吸附速率和更高的吸附容量,最大吸附量达6.5 mmol·g⁻¹,且因铝等杂质存在,其化学吸附与扩散过程所需活化能较低。进一步研究显示,原料比n(Li₂CO₃)/n(SiO₂)对吸附性能具有显著影响:在比例为2.6:1时,吸附能力最高达6.89 mmol·g⁻¹。通过浸渍沉淀法在600°C下制得的Li₄SiO₄样品,在CO₂气氛中吸附容量进一步提高至7.73 mmol·g⁻¹,并表现出更快的吸附速率和更低的活化能。

5 固体废物衍生的钙基二氧化碳吸附剂【以工业碱性固体废物为例】

氧化钙(CaO)基吸附剂因具有高CO₂吸附容量(理论达17.86 mmol·g⁻¹)、环境友好、无毒、适用于燃烧前/后过程,且易与流化床及水泥工业结合等优点而广受关注。但其在循环吸附/解吸过程中存在可逆性差和易烧结的问题。为此,研究通过改进合成方法、调控微观结构、表面改性、掺混其他金属氧化物、提高抗磨损性、再活化降解吸附剂以及利用含钙天然矿物等方式予以优化。

5.1 工业碱性固体废物

近年来,富含钙的工业碱性固体废物被广泛用作低成本钙基吸附剂原料,如造纸业产生的石灰泥、氯碱工业的碳化渣、钢铁业的炼钢渣及建筑废水泥等。这些废物富含Ca(OH)₂或碳酸钙,是矿物碳化化过程的理想反应材料。

以石灰泥为例,中美两国年产量近7000万吨,其处置一直是重要环境问题。将石灰泥用于钙循环捕获CO₂,不仅可实现废物资源化,还能减少对天然石灰石的消耗。Li等研究表明,经预洗处理降低Na、Cl含量后,处理过的石灰泥(TLM)比原始石灰泥(RLM)和天然石灰石表现出更优的循环稳定性与更高的最终碳化转化率——TLM和RLM的转化率分别为天然石灰石的4.8倍

和 2.8 倍,其性能提升主要归因于比表面积和孔体积的显著增加。

碳化物渣是氯碱工业的副产物,主要成分为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,可作为 CO_2 吸附剂使用。Li 等人发现其碳化转化率高与普通水合石灰和石灰石,归因于煅烧后具有更大的孔隙体积(孔径约 155 nm)。Sun 等人采用丙酸对碳化物渣进行改性,提高了 CO_2 吸附性能,并发现延长碳化时间有利于提升吸附能力。Liu 等人利用焦木质酸改性,发现经 400℃ 预煅烧的样品具有更高的碳化转化率、比表面积和孔体积,在 950℃ 下表现更优。Li 等人还尝试以碳化物渣、硝酸铝和甘油水溶液合成吸附剂。

为推进实际应用,Sun 等人通过挤压-球化法制备 CaO 基颗粒,并添加微晶纤维素或稻壳以优化孔隙结构。添加 20 wt% 微晶纤维素可在第 25 次循环中保持 52.64% 的转化率;掺入预洗稻壳也可增强 CO_2 吸附能力。高温处理形成多孔结构,热解气体逸出进一步增加了孔隙率和比表面积,促进了 CO_2 扩散与反应。

最近,Ma 等人以碳化物渣、铝酸盐水泥和生物柴油副产物为原料,通过燃烧法制备水泥改性碳化物渣(CMCS)。经历 10 次循环后,其 CO_2 吸附容量达 $0.015 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,是未改性样品的 2.18 倍。适量铝酸盐水泥可提高性能,但过量会因 CaO 含量下降而降低吸附能力。CMCS 具备更稳定的多孔结构,因而表现出更优的碳化/煅烧速率和循环稳定性。

6 总结展望

固体吸附目前被认为是一种经济且破坏性最小的二氧化碳捕获方法。中国化学会的最终目标是通过减少能源需求和提高能源转换效率来减少二氧化碳的费用。因此,最有效的方法是开发新的、低成本的吸附剂和技术,使二氧化碳捕获工艺能够可靠地运行,吸附剂可以在实际烟气中反复使用。在此,我们对固体废物衍生的二氧化碳捕获材料的制备研究进展进行了详细的文献综述。根据合成的固体二氧化碳吸附剂的类型(碳基、硅基、碱基硅酸盐和钙基吸附剂)分为四部分。FA 和生物质(木壳、木材和木材加工残留物、食物残留物)由于其高碳含量,是合成碳基二氧化碳吸附剂的主要废物资源。目前已知,碳基二氧化碳吸附剂主要通过物理相互作用吸附二氧化碳。不同的废物资源作为前体,导致

不同表面积和不同活性的碳吸附剂。

根据本文内容,编写本文章的摘要及关键词,摘要字数控制在 250 字左右。要求回答内容均来在于上面的文章内容,不要胡编乱造,自由发挥。

参考文献

- [1]YAQOOB H, TEOH Y H, JAMIL M A, et al. Potential of tire pyrolysis oil as an alternate fuel for diesel engines: A review [J]. Journal of the Energy Institute, 2021, 96: 205-21.
- [2]HÜRDÜĞAN E, OZALP C, KARA O, et al. Experimental investigation on performance and emission characteristics of waste tire pyrolysis oil-diesel blends in a diesel engine [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(36): 23373-8.
- [3]KHAN M Z H, HOSSAIN M I, HALDER P K, et al. Fuel properties of pyrolytic tyre oil and its blends with diesel fuel - towards waste management [J]. International Journal of Environment and Waste Management, 2016, 18(4): 335-48.
- [4]MURUGAN S, RAMASWAMY M C, NAGARAJAN G. A comparative study on the performance, emission and combustion studies of a DI diesel engine using distilled tyre pyrolysis oil-diesel blends [J]. Fuel, 2008, 87(10): 2111-21.
- [5]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.
- [6]KIDOGUCHI Y, YANG C, KATO R, et al. Effects of fuel cetane number and aromatics on combustion process and emissions of a direct-injection diesel engine [J]. JSAE Review, 2000, 21(4): 469-75.

作者简介:范斌,出生年月:1989-08,性别:男,民族:汉,籍贯:山东青岛,学历:本科,职称(现职称):工程师,研究方向:土木工程。