

废旧轮胎热解过程的温度效应

薛大明 赵雅芝 全 燮 刘宏岩 梁永坤

(大连理工大学环境工程研究所, 大连 116012 E-mail: destqc@pub.dl.lnpta.net.cn)

摘要 通过废旧轮胎热解产物的分布研究该过程的温度效应, 发现温度升高, 燃料油产率增加, 炭黑产率减少, 即热解温度从 450 ~ 550 上升到 650 ~ 750 , 燃料油产率从 33.1% ~ 35.4% 增加到 43.2% ~ 45.1%; 炭黑产率从 46.2% ~ 49.2% 下降为 35.1% ~ 37.1% . 采用 GC/MS 分析燃料油, 确定出其中有 140 多个组分, 整个油品中芳香烃化合物占了 75% 以上. 橡胶制品的重要补强剂硫或其化合物, 在热解过程中一部分进入炭黑, 另一部分转移到燃料油中. 使用燃烧中和法分别测定了轮胎胶料、炭黑和燃料油中含硫量. 结果表明, 温度升高, 炭黑中硫量减少, 从 2.25% 下降为 2.0%; 燃料油中硫量增加, 从 1.18% 增加为 1.80% . 当该种炭黑与商品炭黑等量混合使用时, 所含硫基本不影响橡胶制品的性能和使用, 然而, 燃料油中含硫需经脱硫处理才能用作燃料.

关键词 废旧轮胎, 热解, 温度效应, 炭黑, 燃料油, 硫.

Effect of Temperature on Pyrolysis of Waste Tyres

Xue Daming Zhao Yazhi Quan Xie Liu Hongyan Liang Yongkun

(Institute of Environmental Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China

E-mail: destqc@pub.dl.lnpta.net.cn)

Abstract The yield of the fuel oil increased from 33.1% ~ 35.4% to 43.2% ~ 45.1% as the pyrolysis temperature increased from 450 ~ 550 to 650 ~ 750 . On the contrary, the yield of carbon black decreased from 46.2% ~ 49.2% to 35.1% ~ 37.1% with the increasing of the temperature. The fuel oil was analyzed by GC/MS. There were more than 140 components in the fuel oil, and more than 75% of the whole oil products were aromatic compounds. When the tyres were pyrolyzed, the sulphur in the waste tyres was distributed in the oil and carbon black respectively. The sulphur was analyzed by combustion-neutralization method. The results showed that the sulphur in carbon black decreased from 2.25% to 2.0%, and that in oil increased from 1.18% to 1.80% with the pyrolysis temperature increasing. When the carbon black in equally mixed with commercial carbon black, the sulphur in the carbon black does not affect the property and use of the rubber products. However, the oil product used as fuel must be desulphured.

Keywords waste tyres, pyrolysis, effect of temperature, carbon black, fuel oil, sulphur.

废旧轮胎的处理日益成为一个世界性的环境问题. 废旧轮胎的热解能够实现能源的最大回收以及有价值化学品的充分再利用. 轮胎组成的主体是胶料, 用得较多的有丁苯橡胶、顺丁橡胶和天然橡胶, 其次是炭黑、钢丝和各种添加剂. 废旧轮胎经过热解, 其中主体网络结构、大分子量的橡胶裂解成小分子量的低碳烃化合物, 经冷凝转化为燃料油, 未凝部分是 C₅ 以下低碳烃化合物组成的燃料气, 残余的固体产物——炭黑和钢丝均可再利用^[1~3]. 近年来, 笔者

在废旧轮胎热解资源化方面做了一些工作, 发现温度对产物分布及组成影响较大, 深入研究这些影响, 了解废旧轮胎热解规律, 可为该项技术的推广提供有益的帮助.

1 废旧轮胎热解工艺流程

热解工艺流程见图 1.

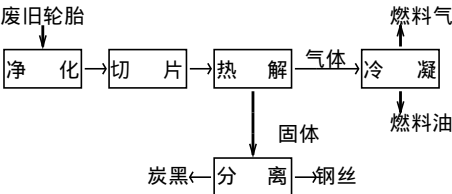


图1 轮胎热解工艺流程

试验中,使用容积约为 1L 的不锈钢反应釜,釜心和釜壁温度分别由温度控制器控制.加一定量废轮胎块入反应釜中,升温至一定温度时,产生大量气体.气体经冷凝一部分转变成液态油品,一部分为不凝气体.釜底固态物为炭黑和钢丝.控制不同的最终反应温度,分析各种产物的产率及主要成分,同时分析硫在热解过程中的变化.

2 分析方法

2.1 油、气产物分析

油、气产物色谱分析,使用仪器为美国 Varian 3700 气相色谱仪及日本岛津 C-R3A 微处理器;燃料油用 SE-54 30m 毛细管柱,程序升温,从 50 以 4 /min 速率升至于 170 ;燃料气用 OV-101 30m 毛细管柱,35 恒温操作.

油、气产物色质谱分析,采用美国 Finnign MAT312/SS200 色谱-质谱-计算机联用仪,极化电压 70eV,离子源温度为 200 ,离子源真

空度为 1.33×10^{-4} Pa,扫描范围 m/z 29 ~ 330,加速电压 3kV .

2.2 炭黑和钢丝的测试

炭黑进行了相应的物性测试,其测试方法与测试结果详见参考文献[4] . 钢丝进行目测.

2.3 硫的分析

准确称取一定量试样放入铺有石英砂的瓷舟,将瓷舟放入石英玻璃管中,升温至 1250 ,同时通入纯氧,试样在燃料过程中产生二氧化硫气体,用 3% 过氧化氢溶液吸收,吸收液用氢氧化钠标准溶液滴定,根据氢氧化钠标准溶液的消耗量,计算试样中的总含硫量.同时做空白试验.

3 热解过程的温度影响

3.1 热解产物产率的变化

将废旧轮胎最终热解温度分别控制在 450 ~ 550 、550 ~ 650 和 650 ~ 750 ,并按下式求出热解产物的产率,如果如表 1 所示.

$$P_{ij} = \frac{W_{ij}}{W_0} \times 100$$

式中, P_{ij} 为温度段产物的产率(%), W_{ij} 为温度段产物的重量(g), W_0 为室温下加入轮胎块的重量(g).

表 1 废旧轮胎热解产物比例与最终热解温度的关系

温度/	燃料油/ %	燃料气/ %	炭黑/ %	钢丝/ %
450 ~ 550	33. 1 ~ 35. 4	8. 5 ~ 8. 9	46. 2 ~ 49. 2	9. 4 ~ 9. 5
550 ~ 650	41. 3 ~ 42. 5	9. 9 ~ 10. 3	38. 0 ~ 39. 2	9. 3 ~ 9. 6
650 ~ 750	43. 2 ~ 45. 1	10. 2 ~ 10. 4	35. 1 ~ 37. 1	9. 4 ~ 9. 5

由表 1 看出,随着热解温度升高,燃料油产率升高,炭黑产率下降,而燃料气与钢丝的产率变化幅度较小,这表明当温度升高,包裹在炭黑中的碳氢化合物继续分解释放,且均为沸点较高的化合物,而小分子量的低碳烃分子均在升温过程的较低温度段释放出来,致使温度对各产物的产率产生不同影响.对燃料油产生正效应,而对炭黑产生负效应.

3.2 温度对燃料油成分的影响

燃料油经色质联机分析,发现油品中有 140 多个组分,其主要成分有低碳烃,如丙烷、乙烯、丁烯、丁二烯、戊烯、戊二烯、甲基丁烯、甲基戊烯等;苯及其衍生物,如甲苯、乙苯、二甲苯、三甲苯、四甲苯、甲基-丙烯基苯和苯甲酸等;多环芳香族化合物,如萘、一甲基萘、二甲基萘、三甲基萘等(图 2) .按碳原子数划分,可将燃料油组成划分为 3 部分,各部分的比例如表 2 所示.

表 2 燃料油组成与温度的关系

温度/	< C ₇ / %	C ₇ ~ C ₁₂ / %	> C ₁₂ / %
450 ~ 550	22. 90	31. 84	45. 26
550 ~ 650	16. 38	36. 99	46. 26
650 ~ 750	15. 36	37. 63	47. 01

由表 2 可知, 随着热解温度的升高, 碳原子数小于 C₇ 的碳氢化合物产率减少, C₇ ~ C₁₂ 及大于 C₁₂ 的碳氢化合物产率增加, 而且主要是芳烃化合物产率增加. 在同一温度下, 燃料油的主要成分是碳原子数大于 C₇ 的芳烃化合物, 占整个油品的 75% 以上. 回收油品与煤焦油成分相似^[6], 能够分馏成多种芳香族化合物, 在染料、医药、制革、农药、轻化工、石油化工等行业中起重要作用.

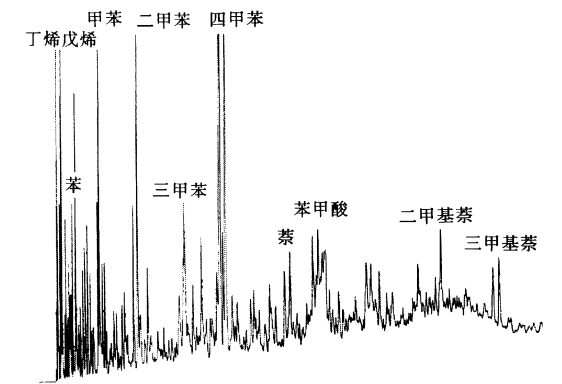


图 2 燃料油色谱图

3. 3 热解过程中硫的变化

橡胶是一种链状高分子化合物, 加入单质硫或硫化物与其发生交联反应形成立体网状结构, 才能够加工成各类成型产品. 因此, 废旧轮胎在热解过程中, 原有的立体网状结构被破坏, 使碳-硫键断裂, 一部分硫随橡胶熔融、气化、冷凝进入油中; 另一部分残留在釜底物炭黑中. 采用燃烧-中和法分别求出各产物中的含硫量, 结果如表 3 所示.

由表 3 可以看出, 硫在热解产物中的分布与温度有密切关系. 温度升高, 炭黑含硫量降

表 3 轮胎热解过程中硫的变化¹⁾

温度/	炭黑含硫/ %	燃料油/ %
450 ~ 550	2. 25	1. 18
550 ~ 650	2. 14	1. 75
650 ~ 750	2. 00	1. 80

1) 常温下废轮胎的含硫量为 1. 48%

低, 燃料油含硫量增加; 在同一温度段下, 炭黑含硫量高于燃料油. 燃料气中各组分的沸点均在 100 以下, 远低于硫的沸点, 在气化至冷凝过程中硫转入液相, 燃料气中基本上不存在硫. 钢丝的物化性质没有发生变化, 其中也不含硫.

4 结论

(1) 热解温度对废旧轮胎热解产物的产率及分布有较大影响. 对燃料油产生正效应, 对炭黑产生负效应. 而燃料气和钢丝的产率变化不大, 从降低能耗与获得较大价值的资源考虑, 最终热解温度控制在 550 ~ 650 较好.

(2) 无论是何种热解温度, 所得燃料油的主要成分是碳原子数大于 7 的芳香烃化合物, 占整个油品的 75% 以上. 热解温度对硫在热解产物中的分布有一定影响. 温度升高, 炭黑含硫量降低, 燃料油含硫量增加. 但是无论在何种温度段, 炭黑含硫量始终高于燃料油中的含硫量.

参 考 文 献

1 吴正新, 亚瑟[美]. 热转化反应器系统. Appl. 93103727. 1(CN 1077266A)

2 Musio Tires Konstantinorich et al. Method and Apparatus for Reprocessing Used Tire Casings. Appl., WO 9514562(CI. 1329B 17100)

3 Paul T Williams et al. The Phrolysis of Automotive Tires. Fuel, 1990, 69(12): 1474 ~ 1482

4 薛大明等. 废旧轮胎热解资源化研究. 环境工程, 1998, 16(1): 47 ~ 48

5 煤炭科学研究院北京煤化学研究所. 煤炭化验手册. 北京: 煤炭工业出版社, 1983. 334 ~ 339

6 上海化工学院. 煤化学和煤焦油化学. 上海: 上海人民出版社, 1976. 157 ~ 166