

废轮胎内构件固定床热解过程优化

冷传捷^{1,2}, 韩振南¹, 许光文^{1,3}

(1. 沈阳化工大学 能源与化工产业技术研究院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 沈阳化工大学 环境与安全工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 3. 中国科学院过程工程研究所 多项复杂系统国家重点实验室, 北京 100190)

摘要:通过分析废轮胎内构件固定床热解过程真空度和颗粒床层厚度对热解油收率和组成的影响, 探讨废轮胎热解过程优化。结果表明: 增大热解真空度和减小颗粒床层厚度均可促进热解油气更快地导出反应器, 尽可能避免挥发分二次反应, 从而显著提高热解油收率, 但热解油中汽油馏分占比降低, 馏分油占比升高; 热解过程优化后(真空度为-5 kPa, 颗粒床层厚度为10 mm), 热解温度对热解油收率和组成影响不明显, 热解温度为550~900 °C时, 热解油收率始终保持在50.1%~51.6%(格金分析油收率在95%以上), 热解油中各组分占比无明显变化。

关键词:废轮胎; 热解; 内构件固定床; 优化; 真空度; 颗粒床层厚度; 热解油; 收率

中图分类号:X783.3

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)12-0933-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.12.0933



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

目前, 我国汽车保有量已达到2.7亿辆, 面临严峻的废轮胎处理问题, 预计至2020年年底, 我国废轮胎年产量可达2 000万t^[1-2]。废轮胎利用方法主要有原型改制、生产再生橡胶和胶粉、直接焚烧和热解制油等^[3-4], 其中热解制油可实现废轮胎高值化利用且对环境的污染较小, 符合国家“资源化, 减量化, 无害化”的废物处理原则, 是目前大规模处理废轮胎的常用方法^[5]。

反应温度对轮胎热解特性起决定性作用, 高温热解有利于提高热解程度, 但反应器内的高温环境也会引起挥发分剧烈二次反应, 使热解油收率大幅降低^[6-18]。因此, 几乎所有的废轮胎热解技术均采用中低温热解, 即热解温度为550~650 °C, 以确保较高的热解油收率, 相应的工艺如国内典型的回转窑热解工艺和加拿大的真空移动床热解工艺。回转窑热解工艺可以处理各种规格废轮胎, 操作温度为650 °C时热解油收率达到42.9%, 最具代表性的设备为山东济南恒誉环保科技有限公司的产品, 其单台(套)处理废轮胎规模为每年3 000 t, 已经在德国、爱沙尼亚、巴西、匈牙利以及泰国等国推广应用^[19-21]。真空移动床热解工艺的

反应器内部为真空, 操作温度为520 °C时热解油收率可达50%以上, 该工艺已实现产业化应用, 单台(套)设备的废轮胎处理量为每年2 800 t^[22-24]。虽然中低温热解在废轮胎处理中被广泛采用, 但所得热解炭黑中仍残留5%~8%挥发分, 脂肪碳含量较高, 难以通过脱灰和改性等手段直接加工为商业炭黑, 限制了热解炭黑的利用和热解工艺的经济性。因此, 开发热解油收率高和热解炭黑品质好的高温热解技术是废轮胎回收利用领域的重要突破。

中国科学院过程工程研究所提出并开发了内构件移动床热解技术, 通过中心集气管调控热解油气由高温区向中心低温区流动, 并快速导出热解反应器, 从而避免挥发分二次反应, 实现了热解油收率随热解温度升高而升高的技术突破, 并在煤和油页岩热解方面成功得到验证^[25-28]。S. Xu等^[29]利用内构件热解反应器研究了废轮胎热解特性, 发现相对于煤和油页岩热解, 中心集气管对废轮胎热解的调控作用并不明显, 热解油收率随热解温度升高而迅速降低, 高温热解情况下挥发分二次反应严重。

针对目前废轮胎内构件固定床热解存在的问题, 本工作研究了热解真空度和颗粒床层厚度对热解油收率和组成的影响, 并优化了热解反应条件, 以最小化热解过程中挥发分二次反应, 实现高

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1903130)

作者简介:冷传捷(1994—), 男, 辽宁大连人, 沈阳化工大学硕士研究生, 主要从事能源化工和固体废物处理等研究工作。

E-mail:1499448182@qq.com

温热解条件下热解油的高收率,为废轮胎内构件固定床优化和放大提供支撑。

1 实验

1.1 主要原材料

本试验选用粒径为5 mm以下的废轮胎颗粒,在烘箱中于110 °C干燥2 h后密封备用。该废轮胎颗粒挥发分含量达到64.34%,固定碳含量为25.52%,格金分析油收率高达52.25%。

1.2 试验装置和方法

内构件热解反应器直径为100 mm,内部填充废轮胎颗粒,通过反应器外部电加热实现废轮胎颗粒升温热解;内构件为中心集气管,可将热解油气由反应器中心导出反应器,尽可能避免其接触高温外壁。反应器内废轮胎颗粒床层厚度变化范围为10~40 mm,通过改变中心集气管尺寸调节油气导出量。试验装置如图1所示。

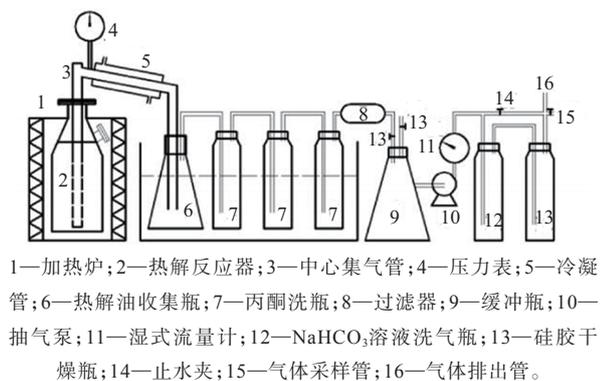


图1 试验装置示意

首先将电加热炉升温至目标温度,连接系统管路后将内构件热解反应器放置于电加热炉中,并通过调节抽气泵流量控制反应器内压力为微负压。废轮胎热解产生的油气产物通过中心集气管导出反应器,经过冷凝管冷却后实现油气分离,热解油和水储存至收集瓶中,热解气通过丙酮洗气瓶以吸收残余的热解油组分。试验结束后将系统冷却至室温,热解油由两部分组成:收集瓶中的热解油通过分离油水混合物获得,丙酮洗瓶中的热解油通过旋蒸分离丙酮溶剂后获得。废轮胎热解油收率可根据式(1)计算:

$$Y_{oil} = m_{oil} / m \times 100\% \quad (1)$$

式中: Y_{oil} 为热解油收率,%; m_{oil} 和 m 分别为热解油

和废轮胎质量,g。

1.3 热解产物分析

废轮胎热解油的馏程分析采用安捷伦GC 7890A型蒸馏分析仪,按照ASTM D 2887-01a标准和SH/T 0558—2016标准^[28]进行分析,并根据组分沸点不同,将废轮胎热解油划分为4个馏分段,即汽油馏分段(初沸点~180 °C)、柴油馏分段(180~350 °C)、馏分油段(350~500 °C)和重油馏分段(>500 °C),其中汽油和柴油为轻质组分,馏分油和重油为重质组分。热解油化学组成采用安捷伦6890-5375 GC-MS气质联用仪进行分析,气相色谱以氦气作为载气,试验初始温度为40 °C,保持5 min,以6 °C·min⁻¹升温速率升高到260 °C,保持10 min;质谱设定离子源温度为200 °C,质核比范围为35~500^[30-31]。

2 结果与讨论

2.1 热解温度和真空度的影响

不同真空度下废轮胎热解油收率见图2。

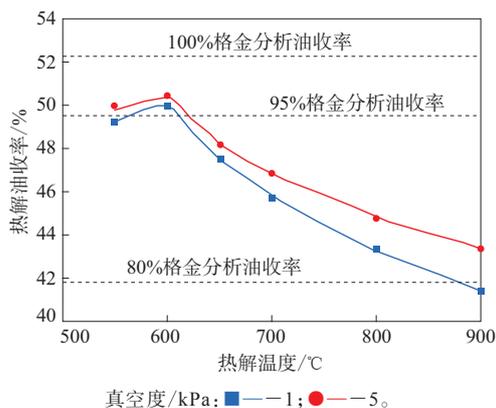


图2 不同真空度下废轮胎热解油收率

从图2可以看出,对于不同真空度下废轮胎热解过程,热解油收率随着热解温度升高均呈先升高后降低的趋势。600 °C时热解油收率最高,达到50%及以上(格金分析油收率95%以上);当热解温度升高至900 °C时,由于高温环境促进了挥发分二次反应,热解油收率大幅降低至44%以下,因此,热解温度是热解油收率高低的主要影响因素。在相同热解温度下,高真空度可以明显提高热解油收率,特别是在热解温度高于600 °C后,该提升作用更为明显。高真空度对热解过程的影响主

要为加快废轮胎颗粒中挥发分析出,并促进热解油气更快地导出反应器,缩短其在反应器内的停留时间。低温热解时(550~600 °C),反应器中挥发分二次反应并不明显,加快挥发分逸出和热解油气导出不能显著提高热解油收率;高温热解时(650~900 °C),热解油收率往往由挥发分二次反应的程度决定,高真空度可以缩短热解油气在反应器中停留时间,尽可能抑制二次反应,避免热解油裂解转化为小分子气体和积碳。

不同废轮胎热解条件下热解油馏分占比组成和各馏分收率组成分别如图3和4所示。

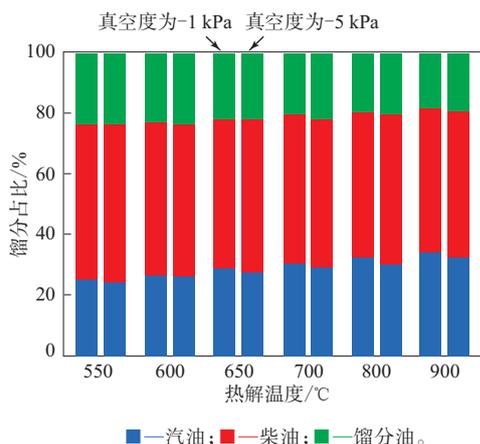


图3 不同废轮胎热解条件下热解油馏分占比组成

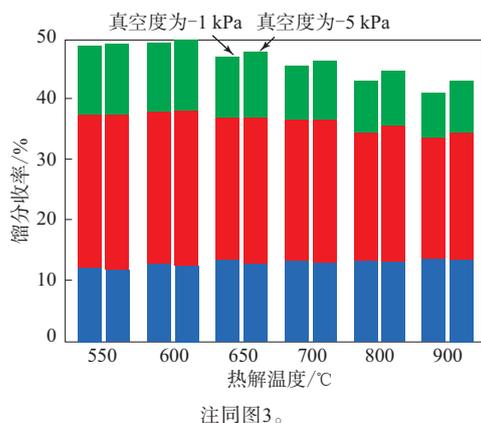


图4 不同废轮胎热解条件下各馏分收率组成

废轮胎热解油仅含有3种馏分:汽油、柴油和馏分油,无重油馏分。从图3可以看出,热解油中汽油馏分占比为24.6%~36.4%,柴油馏分占比为41.3%~51.8%,馏分油占比为17.6%~23.6%,轻质组分(汽油+柴油)占比可达到80%。随着热解温度升高,反应器内挥发分二次反应加剧,热解

油中高沸点组分裂解生成轻质组分和气体,汽油馏分含量明显增大,柴油和馏分油馏分含量显著减小。在相同热解温度下,高真空度热解油中含有较多馏分油组分,其轻质组分含量小于低真空度热解油,从而证明了提高热解真空度可以有效降低挥发分二次反应程度。

从图4可以看出,随着热解温度升高和真空度降低,热解油中柴油和馏分油馏分收率均显著降低,汽油馏分收率升高。

2.2 颗粒床层厚度影响

废轮胎颗粒床层厚度对热解油收率的影响如图5所示,热解条件为:真空度 -5 kPa,反应温度 900 °C。

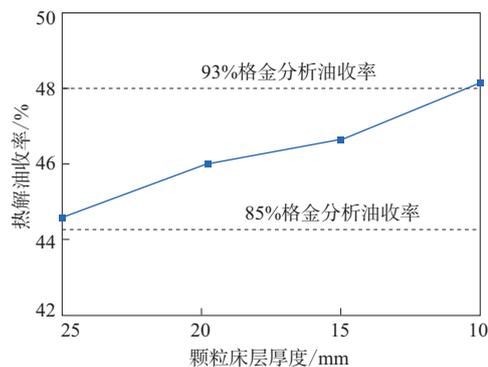


图5 废轮胎颗粒床层厚度对热解油收率的影响

从图5可以看出:废轮胎颗粒床层厚度对热解油收率有较大影响,当颗粒床层厚度为25 mm,热解油收率为44.8%(格金分析油收率在85%以上);当颗粒床层厚度减小至10 mm时,热解油收率升至48.2%(格金分析油收率在93%以上)。

废轮胎颗粒床层厚度对热解油馏分占比组成和馏分收率组成的影响如图6所示。

从图6可以看出:当颗粒床层厚度为25 mm时,热解油中汽油馏分和轻质组分占比分别达到27.4%和80.0%;当颗粒床层厚度减小为10 mm时,热解油中汽油馏分和轻质组分占比均降低,馏分油占比和收率均有所升高。

废轮胎颗粒床层厚度对热解影响主要体现在挥发分导出过程,由于采用外部加热,热解反应器内颗粒床层温度分布为外部高温,中心低温。中心集气管可将热解挥发分由外部高温区导向中心低温区,挥发分中高沸点组分会冷凝在中心低温

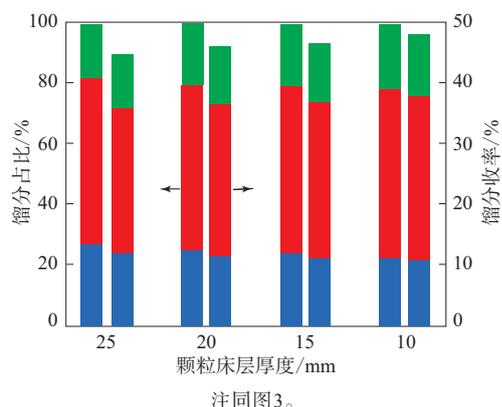
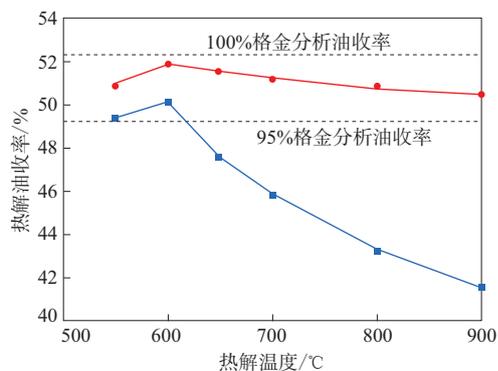


图6 废轮胎颗粒床层厚度对热解油馏分占比组成和馏分收率组成的影响

区;随着热解过程进行,中心区域温度逐渐升高,冷凝的热解油会再次挥发并导出反应器,同时部分热解油发生裂解反应^[32]。热解油冷凝再挥发过程对高沸点重质组分有很好的截留效果,并针对性地将重质组分裂解为轻质组分,颗粒床层越厚该作用越明显,液体产物油品越轻,但热解油收率会有所降低。因此,较薄的颗粒床层厚度可以实现挥发分的快速导出,确保热解油的高收率。

2.3 热解过程优化

上述研究表明:对于废轮胎内构件固定床热解,较大的真空度和较薄的颗粒床层厚度均有利于热解油气的快速导出,有效抑制挥发分二次反应程度,从而获得高热解油收率。基于此,本工作对废轮胎热解过程进行优化,优化前后热解油收率与热解温度的关系曲线如图7所示。



优化前: ■—真空度为-1 kPa,颗粒床层厚度为40 mm;
优化后: ●—真空度为-5 kPa,颗粒床层厚度为10 mm。

图7 废轮胎热解过程优化前后热解油收率与热解温度的关系曲线

从图7可以看出,在不同热解温度下,热解过程优化后热解油收率均高于热解过程优化前,且热解温度越高,热解油收率差距越明显。随着热解温度由550 °C升高至900 °C,热解过程优化后热解油收率仅有微小变化,始终保持在50.1%~51.6%(格金分析油收率在95%以上)。因此,优化后的热解过程突破了热解油收率随反应温度升高而大幅降低的制约,可在高温热解条件下获得高热解油收率。

废轮胎热解过程优化前后热解油馏分占比组成和各馏分收率组成分别如图8和9所示。

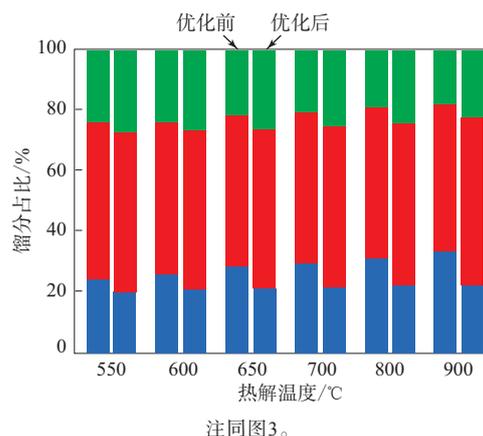


图8 废轮胎热解过程优化前后热解油馏分占比组成

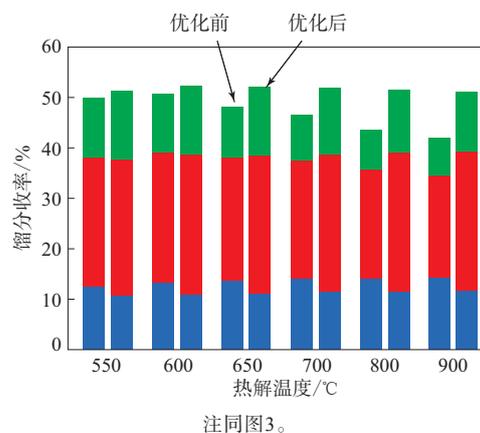


图9 废轮胎热解过程优化前后热解油各馏分收率组成

从图8可以看出,热解过程优化后热解油中汽油馏分和轻质组分占比明显降低,馏分油占比有所升高,特别是在热解温度高于600 °C后该现象更为明显,但各热解温度下热解油各组分含量变化不大。

从图9可以看出,热解过程优化后热解油中汽油馏分收率明显降低,而柴油馏分和馏分油收率明显升高。因此,同时提高真空度和减小颗粒床层厚度能够最小化挥发分二次反应,尽可能避免柴油馏分和馏分油裂解。

对废轮胎热解过程优化前后热解油进行GC-MS分析。结果表明,热解油中主要组成为苯、甲苯、二甲苯、柠檬烯等芳香族化合物以及长链烷烃和烯烃,其中柠檬烯占比甚至高达23.7%~28.4%。根据热解油中各组分的含碳数,将其划分为 $C_5\sim C_{10}$ 、 $C_{10}\sim C_{20}$ 和 $>C_{20}$ 三类组分, $C_5\sim C_{10}$ 组分主要为单环或多环芳香族化合物, C_{10} 以上组分主要为长链烷烃和烯烃。废轮胎热解过程优化前,随着热解温度从600℃升高到900℃,热解油中 C_{10} 以上长链烷烃和烯烃占比明显减小,挥发分二次反应严重,油品变轻。废轮胎热解过程优化后,热解温度对热解油中各组分含量几乎无影响, C_{10} 以上长链烷烃和烯烃占比变化不明显,即使在900℃高温热解条件下,挥发分二次反应程度依然较低。

3 结论

(1)在废轮胎内构件固定床热解过程中,提高热解真空度和减小颗粒床层厚度均可加快废轮胎颗粒中挥发分析出,并促进热解油气更快地导出反应器,尽可能减少挥发分二次反应,从而显著提高热解油收率,但热解油中汽油馏分占比降低、馏分油占比升高。

(2)废轮胎热解过程中,中心集气管可将热解挥发分由外部高温区导向中心低温区,热解油中高沸点组分会冷凝在中心低温区,随着热解过程进行,冷凝的热解油会再次挥发并发生裂解;冷凝再挥发过程对重质组分有很好的截留效果,并将其部分裂解为轻质组分,颗粒床层越厚该作用越明显,液体产物油品越轻,但热解油收率会明显降低。

(3)废轮胎热解过程优化后(真空度为-5 kPa,颗粒床层厚度为10 mm),热解温度对热解油收率影响不明显,在550~900℃热解时,热解油收率始终保持在50.1%~51.6%(格金分析油收率在95%以上),热解油中各组分含量无明显变化。

参考文献:

- [1] 苏瑞景,关杰,梁波.废轮胎资源化利用现状[J].上海第二工业大学学报,2016,88(1):24-30.
- [2] 张会亮,范晓旭,刘彦丰,等.块状废轮胎固定床热解特性实验研究[J].可再生能源,2015(1):153-157.
- [3] Lee J M, Lee J S, Kim J R, et al. Pyrolysis of Waste Tires with Partial Oxidation in a Fluidized-bed Reactor[J]. Energy, 1995, 20(10):969-976.
- [4] 汪群慧.固体废物处理及资源化[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [5] Martinez J D, Murillo R, Garcia T, et al. Thermodynamic Analysis for Syngas Production from Volatiles Released in Waste Tire Pyrolysis[J]. Energy Conversion & Management, 2014, 81(5):338-353.
- [6] Fainberg V, Garbar A, Hetsroni G. Secondary Pyrolysis of the Products of the Thermal Destruction of High-sulfur Oil Shale[J]. Energy & Fuels, 1997, 11(4):915-919.
- [7] Carter S D, Citiroglu M, Gallacher J, et al. Secondary Coking and Cracking of Shale Oil Vapours from Pyrolysis or Hydrolysis of a Kentucky Cleveland Oil Shale in a Two-stage Reactor[J]. Fuel, 1994, 73(9):1455-1458.
- [8] Carter S D, Taulbee D N. Method for Determining the Kinetics of Cracking and Coking of Shale Oil Vapours in Fluidized Beds[J]. Fuel, 1992, 71(12):1421-1426.
- [9] Salhi N, Bennouna C, Bioil H, et al. An Experimental Design to Optimize Pyrolysis Conditions of Timahdit (Morocco) Oil Shale[J]. Fuel, 1996, 75(5):633-640.
- [10] Nazzal J M. Influence of Heating Rate on the Pyrolysis of Jordan Oil Shale[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2002, 62(2):225-238.
- [11] Williams P T, Ahmad N. Influence of Process Conditions on the Pyrolysis of Pakistani Oil Shale[J]. Fuel, 1999, 78(6):653-662.
- [12] 李少华,柏静儒,孙佰仲,等.升温速率对油页岩热解特性的影响[J].化学工程,2007,35(1):64-67.
- [13] Brandt P, Larsen E, Henriksen U. High Tar Reduction in a Two-stage Gasifier[J]. Energy & Fuels, 2000, 14(4):816-819.
- [14] Hayashi J I, Iwatsuki M, Morishita K, et al. Roles of Inherent Metallic Species in Secondary Reactions of Tar and Charduring Rapid Pyrolysis of Brown Coals in a Drop-tube Reactor[J]. Fuel, 2002, 81(15):1977-1987.
- [15] El-Rub Z A, Bramer E A, Brem G. Experimental Comparison of Biomass Chars with Other Catalysts for Tar Reduction[J]. Fuel, 2008, 87(10-11):2243-2252.
- [16] 王兴栋,韩江则,陆江银,等.半焦基催化剂裂解煤热解产物提高油气品质[J].化工学报,2012,63(12):3897-3905.
- [17] 赵红涛,武建军,肖伟,等.伊宁长焰煤半焦催化气化的研究[J].化工技术与开发,2011,40(7):33-59.
- [18] 张华伟.煤半焦在焦炉煤气转化制备合成气中的作用[D].太原:太原理工大学,2006.
- [19] 邹齐.恒誉环保:裂解行业民企巨无霸的三步走[J].中国轮胎资

- 源综合利用,2016(11):25.
- [20] 于绍明,王忠诚. 橡胶(塑料)裂解油化工工艺分析[C]. 废旧塑料橡胶资源化利用技术与新装备开发交流研讨会论文集. 北京:中国资源综合利用协会,2009:7-13.
- [21] 侯雪静. 美丽中国新篇章 五年来生态文明建设成就综述[J]. 资源与人居环境,2017(10):15-16.
- [22] Roy C. Pilot Plant Demonstration of Used Tyres Vacuum Pyrolysis[J]. Elsevier Applied Science, 1989(7):180-189.
- [23] Wu Z, Wu C, Huang H, et al. Test Results and Operation Performance Analysis of a 1-MW Biomass Gasification Electric Power Generation System[J]. Energy & Fuels, 2003, 17(3):619-624.
- [24] 丛晓民,冯涛,盖国胜,等. 废轮胎热解技术的现状及发展趋势[J]. 轮胎工业,2008,28(1):12-16.
- [25] 张纯. 外热式内构件移动床低阶碎煤热解技术研究[D]. 北京:中国科学院大学,2015.
- [26] Zhang C, Wu R, Xu G. Coal Pyrolysis for High-quality Tar in a Fixed-bed Pyrolyzer Enhanced with Internals[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(1), 236-244.
- [27] 胡二峰,张纯,王婕,等. 内构件固定床反应器中煤水分对热解特性的影响[J]. 化工学报,2015,66(7):2656-2663.
- [28] 赖登国,战金辉,陈兆辉,等. 内构件移动床固体热载体油页岩热解技术[J]. 化工学报,2017,68(10):3647-3657.
- [29] Xu S, Lai D, Zeng X, et al. Pyrolysis Characteristics of Waste Tire Particles in Fixed-bed Reactor with Internals[J]. Carbon Resources Conversion, 2018, 1(3):81-92.
- [30] Zhang C, Wu R, Hu E, et al. Coal Pyrolysis for High-quality Oil and Gas in 100 kg Fixed Bed Enhanced with Internals[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(11-12):7294-7302.
- [31] 成帅. 减压及内构件对固定床煤热解二次反应抑制作用[D]. 北京:中国科学院大学,2016.
- [32] Zhang Y, Han Z N, Wu H, et al. Interactive Matching between the Temperature Profile and Secondary Reactions of Oil Shale Pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(4):2865-2873.

收稿日期:2020-06-15

Pyrolysis Process Optimization of Waste Tire in Fixed-bed Reactor with Internals

LENG Chuanjie¹, HAN Zhennan¹, XU Guangwen^{1,2}

(1. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. State Key Laboratory of Multi-phase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: By analyzing the effects of vacuum degree and particle bed thickness on the yield and composition of pyrolysis oil during the pyrolysis process of waste tire in a fixed-bed reactor with internals, the pyrolysis process optimization of waste tire were investigated. The results showed that, increasing the vacuum degree of pyrolysis and reducing the thickness of the particle bed could promote the pyrolysis oil and gas to be discharged from the reactor faster, and avoid the secondary reactions of volatiles as much as possible, thereby significantly increase the yield of pyrolysis oil. However, the proportion of gasoline fraction in the pyrolysis oil decreased, and the proportion of distillate fraction increased. After the pyrolysis process was optimized (vacuum degree was -5 kPa, particle bed thickness was 10 mm), the pyrolysis temperature had no obvious effect on the yield and composition of pyrolysis oil. When the pyrolysis temperature was $550 \sim 900$ °C, the yield of pyrolysis oil was always maintained at 50.1% ~ 51.6% (the oil yield of Gejin analysis was above 95%), and the proportion of each component in the pyrolysis oil had no significant change.

Key words: waste tire; pyrolysis; fixed-bed reactor with internals; optimization; vacuum degree; particle bed thickness; pyrolysis oil; yield

声明 《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》均不收取审稿费。任何机构、个人以任何名义向作者收取审稿费均为诈骗行为。请广大作者互相转告,勿信诈骗信息。官方投稿网站仅为www.rubbertire.com.cn和www.rubbertire.cn。三刊未与任何第三方机构进行收稿和审稿合作,如有任何疑问请及时与编辑部联系。