



## 废轮胎的减压高温热解

C. Roy, H. Darmstadt, B. Benallal, A. Chaala and A. E. Schwerdtfeger

**摘要:**主要研究废轮胎在减压条件下的高温热解。废轮胎经过减压高温热解可转化成多种馏分油。重馏分油可作为电极焦的原料;轻质石脑油可以掺混到加氢精制的石油石脑油中,不会影响其加工工艺过程;中间馏分油(初馏点240℃)可用作橡胶增塑剂。选择适当的高温热解条件或经过后处理,高温热解炭黑的性能接近于商品橡胶用炭黑,高温热解炭黑可以用作铺路沥青的填料。废轮胎减压高温热解不仅对环境友好,而且可获得颇具吸引力的经济收益。

**关键词:**废轮胎;减压高温热解;热解炭黑;馏分油

废轮胎等固体废物的处置是工业化国家普遍面临的一大难题。焚烧处理存在成本与综合效益平衡的问题,而废轮胎持续堆积又是不容忽视的环保问题,另外还可能引发火灾。废轮胎经过热分解,可以以环境友善的方式回收生产能源和化学品。人们对轮胎的高温热解进行了多种尝试,本工作主要研究废轮胎在减压条件下的高温热解。

### 1 减压条件下的高温热解过程

橡胶高温热解是在高温隔绝空气条件下将橡胶热分解,以防止氧化。橡胶的聚合物长链在高温下分解成较小的烃类分子。橡胶在减压条件下高温热解所得到的裂解产物的品种和质量与在其他条件下的高温热解产物截然不同。减压热解的优点是抑制了气态烃的二次分解反应。我们采用实验室用热解炉和斜交轮胎对减压高温热解过程进行初步研究。

图1为热解温度对废轮胎在0.3 kPa的压力条件下高温热解产物收率的影响。从图1可以看出,当热解温度达到420℃时,轮胎中的弹性体已经完全分解,进一步提高热解温度,油料、热解炭黑(CBp)以及烃类气体的收率均保持

不变。

在中试装置中也进行了高温热解实验。装置的废轮胎碎粉处理能力为每小时75 kg,轮胎碎粉后以半连续方式送入反应炉,产生的热解炭黑由一台 Archmede 螺旋输送机从反应炉中送出,该螺旋输送机同时起着真空密封作用。重质油和轻质油在2个连续的洗涤塔中冷凝下来。废轮胎各种热解产物的典型收率为:油料 55%,炭黑和无机物 35%,气体 10%;高温热解工艺流程见图2。

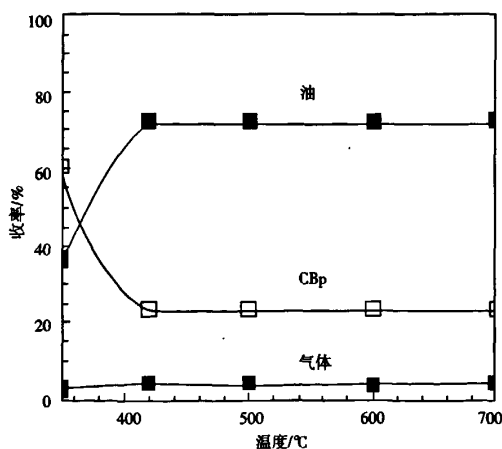


图1 废轮胎减压高温热解产物的收率与热解温度的关系

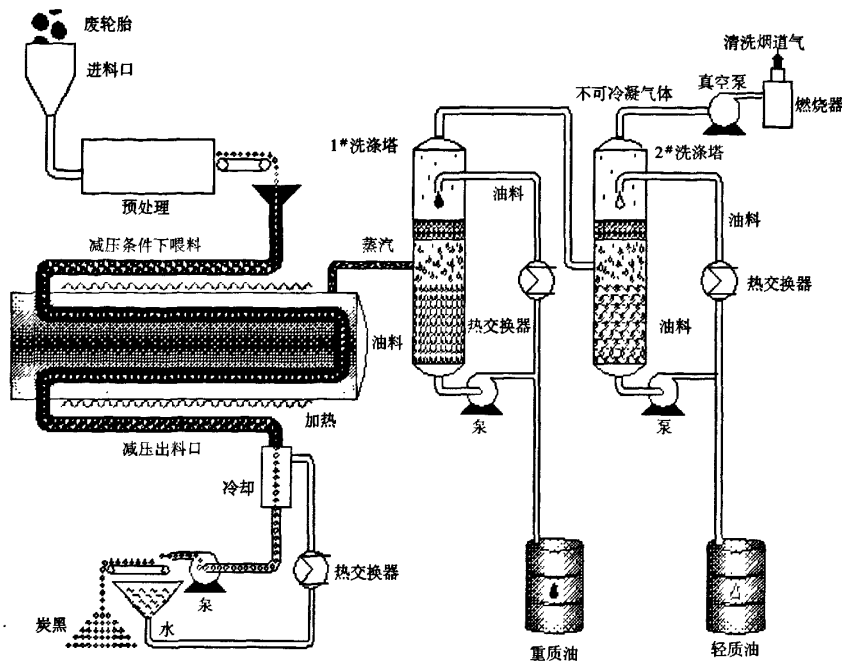


图 2 废轮胎高温热解工艺流程

2 热解产物的性能

2.1 高温热解油

2.1.1 轻质石脑油

高温热解油料经过蒸馏,得到大约 20%的轻质石脑油(初馏点 160 ℃)、6.8%的重质石脑油(馏点 160~204 ℃)、30.7%的中间馏分油(204~350 ℃)和 42.5%塔底渣油(高于 350 ℃)。在石脑油馏分中,鉴定出含有苯-甲苯-二甲苯混合物和其他苯类衍生物,另外还有一种有价值的化学品——左旋-右旋柠檬油精,其含量约为 15%。

表 1 为石脑油馏分的分析结果。高温热解轻质石脑油馏分中链烷烃(P)、异链烷烃(I)、芳烃(A)、环烷烃(N)和链烯烃(O)含量的分析结果表明,高芳烃、链烯烃和异链烷烃的体积分数分别为 45%,22%和 15%。这种高温热解轻质石脑油的硫、硫醇及含氮化合物含量相对较高,这是轮胎中硫化剂等热分解的产物。由于其含硫、含氮化合物以及链烯烃和二烯烃类化合物的含量相对较高,不适合混配于汽油之中。要想把这种馏分转化成具有高附加值的汽油组分,必须经过“加氢精制/重整”等常规的石油炼制过程。

表 1 石脑油馏分的体积分数 %

| 试 样                                 | P    | I    | A    | N    | O    | 其他   |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 高温热解轻质石脑油(初馏点 160 ℃)                | 0.7  | 14.9 | 45.0 | 6.6  | 21.5 | 11.1 |
| 石油石脑油(初馏点 152 ℃)                    | 23.1 | 32.6 | 11.8 | 24.6 | 6.9  | 1.0  |
| 加氢处理的石脑油                            | 32.7 | 33.1 | 7.5  | 20.4 | 5.9  | 0.4  |
| Mogas GF711 常规无铅汽油                  | 25.5 | 33.9 | 26.0 | 5.7  | 7.8  | 1.1  |
| 石油石脑油(初馏点 152 ℃)与 2%高温热解轻质石脑油的混合油   | 22.7 | 32.2 | 12.5 | 24.2 | 7.2  | 1.2  |
| Mogas GF711 常规无铅汽油与 2%高温热解轻质石脑油的混合油 | 24.2 | 34.3 | 27.0 | 5.7  | 7.9  | 0.9  |

根据表 1 中链烷烃(P)、异链烷烃(I)、芳烃(A)、环烷烃(N)和链烯烃(O)的分析结果可知,高温热解轻质石脑油(初馏点 160 ℃)的辛烷值要比石油石脑油高,这是由于高温热解轻质石脑油中含有较多的芳烃和低相对分子质量的链烯烃类化合物。向石油石脑油(初馏点 152 ℃)和常规无铅汽油 Mogas GF 711 中添加 2%(体积分数)的高温热解轻质石脑油,增大了混合油的芳香度,从而导致辛烷值提高。尽管混合石脑油中的硫和氮的含量增大了,但是仍然小于加氢精制石脑油所要求的限度。有关降低杂原子含量对石脑油加氢精制过程效率的影响有待进一步探讨。

通过气相色谱-质谱联用法分析和比较了高温热解轻质石脑油和商品石脑油的组成,发现高温热解轻质石脑油中的组成更为复杂。石化燃料

基本上是由一系列类似的化合物如正链烷烃、异链烷烃及反式异链烷烃组成的。而高温热解轻质石脑油是轮胎在热解时产生的异构化程度更高的各种化合物的混合物。

### 2.1.2 中间馏分油

中间馏分油(初馏点 204 ℃)是高芳烃化合物,苯胺点较低,与商品芳烃油 Sundex 790(初馏点 344 ℃)差不多。含有这种高温热解馏分油的硫化胶物理性能(如邵尔 A 型硬度、拉伸强度和 300%定伸应力)与含有芳烃油 Sundex 790 的硫化胶的性能相类似。我们对高温热解的重质油(初馏点 240 ℃)和芳烃操作油 Dutrex R729 进行了比较。考察不同油料和油料用量对硫化胶性能的影响,结果见表 2。

随着胶料中油量的增加,胶料的门尼粘度下

表 2 高温热解重质油和芳烃操作油 Dutrex 含量对硫化胶性能的影响

| 项 目          | 参 照 样 品 | 高温热解重质油<br>2.5 份 | 高温热解重质油<br>5 份 | 高温热解重质油<br>10 份 | 芳烃油 Dutrex<br>2.5 份 | 芳烃油 Dutrex<br>5 份 | 芳烃油 Dutrex<br>10 份 |
|--------------|---------|------------------|----------------|-----------------|---------------------|-------------------|--------------------|
| 拉伸强度/MPa     | 16.8    | 13.1             | 12.7           | 11.8            | 17.1                | 14.5              | 11.9               |
| 拉断伸长率/%      | 363     | 338              | 344            | 352             | 306                 | 354               | 446                |
| 100%定伸应力/MPa | 2.41    | 2.12             | 1.99           | 1.75            | 2.19                | 2.17              | 1.81               |
| 200%定伸应力/MPa | 6.87    | 5.86             | 5.55           | 4.90            | 6.12                | 6.05              | 5.03               |

降,弹性模量和粘性模量也呈线性下降趋势。

随着胶料中油用量的增大,胶料的硫化特性曲线变化正如预期的一样,即最大和最小转矩均出现下降,反映出一种软化效应,而 2 种油料之间没有明显差异;焦烧时间和硫化时间均有所延长,而 2 种油料之间也没有明显差异。这似乎说明变化仅仅是由于硫化剂被稀释所致,无论是芳烃油还是高温热解油,都不会干扰胶料的硫化体系。

从定伸应力来看,高温热解重质油与芳烃油相比似乎是一种更有效的软化剂;然而,随着配方中油用量的增大,胶料的性能最终表现出另一种结果。在油用量较小时,含高温热解重质油的胶料拉伸强度比含芳烃油胶料下降得更多。在油用量较大时,含芳烃油的胶料拉断伸长率明显增大,而含高温热解重质油的胶料则变化较小。这表明,高温热解重质油和芳烃油是以不同的方式干预硫化胶的网络结构,同时也反映出它们的来源和化学组成方面的差异。压缩永久变形的变化规

律与拉伸强度是一样的,含油量较大时,含高温热解重质油的胶料的压缩永久变形变化更大。

### 2.1.3 重馏分油

废轮胎高温热解油料的另一种用途是用作生产焦炭的原料。由于电极焦需求量增大,而低硫石油产品资源有限,人们不得不寻找其他的烃类原料,而煤焦油已被证实可以用于电极焦的生产。我们尝试研究用废轮胎高温热解得到的重质油料作为炼焦工业的原料,并在焦化实验厂开展了高温热解油的重馏分(初馏点高于 350 ℃)的实验研究工作。

高温热解油料的组成和特性是焦炭质量及其潜在用途的基础。油料中的硫含量和金属含量对焦炭的质量有重要的影响。在决定焦炭质量方面,焦炭中的金属成分特别是钒与硫一样重要。焦炭中的氮的来源是轮胎生产用配合剂如促进剂、抗降解剂和抗臭氧剂等的热解产物。重馏分油中沥青质的含量较高,但其粘度适合油料的输

送(见表 3);甲苯不溶物含量较低,因而不会影响焦炭的质量。高温热解油的碳含量和常用的石油类原料几乎相同。碳含量高,焦炭的收率会更高,质量也更好。表 3 列出高温热解重馏分油分析结果。

表 3 高温热解重馏分油分析结果

| 项 目                             | 数 值                  |
|---------------------------------|----------------------|
| 密度(20 ℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )  | 0.948 1              |
| 运动粘度(50 ℃)/(m·s <sup>-1</sup> ) | 6.8×10 <sup>-5</sup> |
| 折射指数                            | 1.523                |
| 沥青质质量分数/%                       | 12.42                |
| 甲苯不溶物质量分数/%                     | 0.27                 |
| 康氏残碳质量分数/%                      | 9.2                  |
| 元素质量分数/%                        |                      |
| 碳                               | 86.5                 |
| 氢                               | 10.1                 |
| 氮                               | 1.2                  |
| 氧                               | 1.4                  |
| 硫                               | 0.8                  |

色谱分析表明,废轮胎高温热解时排放出的热解气中富含甲烷和乙烷,经脱硫处理之后可以用作高热值燃料。高芳烃的石脑油馏分(芳烃含量 44.6%)可用作内燃机用商品汽油的一种组分,但是这种高芳烃馏分还需要进行加氢精制,以便使链烯烃成为饱和烃,同时降低硫和氮含量。中间馏分(205~350 ℃)必须要经过氢化处理,以改善其储存稳定性,并降低含硫量和含氮量。这种馏分既可用作燃料油,也可进一步加工成为汽油。氢化处理、重整、流态催化裂化和氢化裂解等炼制过程的技术进步,能够经济合理地使渣油焦化和提高焦化装置馏出油的质量。这种馏分和其他常规的石油原料一样可用作炭黑原料。重质粗柴油馏分重度较高,而沥青烯含量也高,可作为上述炼制过程的原料循环再利用,生产更多的焦炭、轻质循环油和汽油。

不同用途的焦炭的质量要求也不一样。对制备电极而言,人们关注焦炭的主要性能是含硫量、灰分含量和金属含量。当然焦炭的其他物理性能如热膨胀因数(CTE)、堆积密度、焦炭颗粒的机械强度、粒径分布和电阻率等也是重要的指标。表 4 为由高温热解的重馏分油制备的电极焦的特

表 4 由高温热解的重馏分油制备的电极焦的特性

| 项 目                       | 数 值     |
|---------------------------|---------|
| 挥发分质量分数/%                 | 8.7     |
| 灰分质量分数/%                  | 0.2     |
| 固定炭质量分数/%                 | 91.1    |
| 元素质量分数/%                  |         |
| 碳                         | 91.6    |
| 氢                         | 4.4     |
| 氧                         | 2.3     |
| 氮                         | 1.0     |
| 硫                         | 0.7     |
| 密度/(g·cm <sup>-3</sup> )  | 1.8     |
| 石墨层间距 d <sub>002</sub> /Å | 3.498 5 |

性。电极焦的硫含量和灰分含量与制备石墨用的最好的焦炭材料类似。可是这种材料需要高温处理,以增大碳/氢质量比,当煅烧温度提高时,挥发分含量也随之降低。一般高温处理温度约为 1800 ℃,以达到脱挥发分和脱氢的目的。从顶级石墨焦炭的产品规格指标来看,这类焦炭的特征是用原子吸收光谱测定出的铁、镍、钙、钾、钠、硅、铝和锌等金属含量极低。然而,这种焦炭中不能含有钒,也是很重要的。

3 高温热解炭黑(CBp)

回收的 CBp 与轮胎生产所用的商品炭黑不同,这种 CBp 除了含有无机组分外,表面上还沉积有吸附的烃类物质形成的热解炭。选择适当的高温热解条件或者对 CBp 进行后处理可以减小这些差别。这种 CBp 可以重新用作弹性体的补强填料,或用作铺路沥青的填料。

3.1 CBp 中的有机成分

选择一系列市售的橡胶用炭黑和废轮胎减压热解而得的 CBp,利用分析化学常用的电子能谱仪研究其表面化学性质。商品炭黑和 CBp 的 C<sub>1s</sub> 电子能谱分析显示,CBp 的电子能谱除了与石墨中碳原子的不对称峰相吻合之外,还有 1 个来自低芳烃化合物的碳峰,3 个来自碳-氧单键、双键和三键的峰,而最后是等离子团的峰。商品炭黑的 C<sub>1s</sub> 电子能谱中,除了石墨峰和等离子团的峰之外,其他炭类物质的峰很小。这表明,商品炭黑的表面大都是由石墨碳原子组成的,CBp 中低芳烃

化合物特征峰十分明显。 $C_1$  峰的面积完全取决于高温热解的条件。 $C_1$  电子能谱峰面积随着热解温度的提高和热解压力的降低而减小。 $C_1$  电子能谱峰取决于 CBp 表面上吸附的烃类高温热解形成的热解炭。沉积的热解炭随着热解压力的增大而增多,这是因为随着压力的增大,富集在气相中的由烃类物质形成的热解炭就会增多。提高热解温度,吸附在炭黑表面上的烃类的量则减少,这些烃类是形成热解炭的基础物质,所以随着热解温度的升高,热解炭会减少。对美国佛罗里达州 ECO2 工厂和日本神户工厂在 500 ℃ 和 1 大气压(100 kPa)下高温热解废轮胎而成的 CBp 的电子能谱峰面积进行分析。日本神户工厂的生产过程包括热解之后 CBp 经受 600 ℃ 热处理。与常压下热解的 CBp 相比,减压热解 CBp 上的热解炭含量明显偏低。对常压下高温热解而得的 CBp 进行热解后处理,会降低 CBp 上热解炭的含量,但是该热解炭含量仍比减压热解得到的 CBp 高许多。热解炭在炭黑表面上的沉积作用也影响着 CBp 的表面形态。商品炭黑表面较粗糙。减压热解 CBp 具有类似的表面形态,而大气压下热解的 CBp 由于热解炭沉积在其表面上,表面较为光滑。

### 3.2 高温 CBp 中的无机成分

商品橡胶用炭黑与 CBp 之间最重要的差别是后者无机物的含量很高。商品炭黑的灰分质量分数通常低于 0.2%,而 CBp 的灰分质量分数高达 15%。CBp 中无机物的最重要来源是氧化锌和含硫化物,它们在胶料中分别用作硫化活性剂和硫化剂,胶料有时还含有白炭黑(二氧化硅)和三氧化二铝等填料。CBp 中无机物的组成取决于高温热解条件。在 0.3 kPa 的减压条件下,不同热解温度下得到的 CBp 的衍射光谱示于图 3。

尽管 CBp 中也存在着二氧化硅和三氧化二铝,但只有氧化锌和硫化锌是结晶的无机化合物。氧化锌的浓度随着热解温度和热解压力的增大而减少;硫化锌的含量却随着热解温度和热解压力的增大而升高。硫化锌是硫与氧化锌反应而成。硫是由有机硫化物分解而得。硫化锌的生成是十分重要的,因为硫化锌单独形成结晶颗粒,而它的

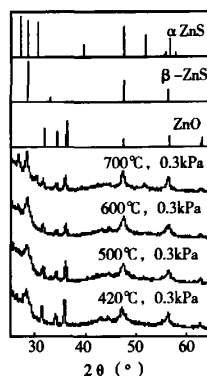


图3 热解炭黑的衍射光谱

含量高于 CBp 中的有机硫化物,所以用浮选法很容易把锌从 CBp 中分离出来。

### 4 废轮胎热解的经济性分析

根据实验数据进行了废轮胎减压高温热解技术的可行性研究,结果列于表 5。表中列出了各种热解产物的最低价值和最高价值。最低价值是目前研究水平下的价值。通过进一步的研究可提高热解产物的质量,获得更高的价值。每条废轮胎回收再利用价值加上政府补贴的垃圾处理费 1 美元,其可创造的价值为 5.83 美元。

表5 单条废轮胎(10 kg)高温热解加工的经济性分析

| 产 物   | 回收量/kg | 价值估算<br>下限/美元 | 价值上限/<br>美元 | 目标客户    |
|-------|--------|---------------|-------------|---------|
| 轻质石脑油 | 0.85   | 0.15          | 0.17        | 炼油厂     |
| 柠檬油精  | 0.40   | 0.42          | 0.90        | 化学工业    |
| 轻质油   | 0.85   | 0.24          | 0.25        | 炼油厂     |
| 重质油   | 1.15   | 0.12          | 1.27        | 炼油厂,橡胶业 |
| 残渣油   | 1.75   | 0.11          | 0.35        | 炼油厂     |
| 烃类气体  | 1.10   | —             | 0.08        | 热能能源    |
| 钢材    | 0.90   | 0.04          | 0.04        | 钢铁工业    |
| 炭黑    | 2.50   | 1.15          | 1.75        | 橡胶、塑料工业 |
| 纤维    | 0.50   | 0.02          | 0.02        | 塑料工业    |
| 总计    | 10.00  | 2.25          | 4.83        |         |

### 5 结语

废轮胎通常被认为是废弃物,其实经过高温热解,它可转化成多种有用的产品。高温热解油料可分离出不同馏分油。所有这些产品都具有商业价值,例如重馏分油可作为电极焦的原料。轻

质石脑油约占轮胎热解产物的2%,可以掺混到加氢精制的石脑油中,不会影响其加工工艺过程;中间馏分(初馏点240℃)可用作橡胶配方中的增塑剂。添加不同用量的高温热解重质油和芳烃油Dutrex R 729的胶料性能研究表明,2种油料的使用效果基本上是相似的,胶料的各种性能包括流动性和硫化加工性能等方面均无明显差异。选择适当的高温热解条件或经过后处理,可使CBp的性能接近于商品橡胶用炭黑。CBp的另

一个潜在市场是用作铺路沥青的填料。废轮胎减压热解得到的产物具有商业价值,不仅对环境友好,而且在经济上富有吸引力。一条废弃的乘用车轮胎,经过高温热解之后,回收产物的最低价值是2.25美元,通过进一步研究和市场开发,其价值可达到4.83美元。

(郭隽奎编译自 Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 51, P201~221)

### 玲珑集团推进低碳经济

玲珑集团为实现可持续发展进行了系统探索与实践,形成了产业结构、生产制造、技术创新三大体系。

一是立足产业结构,发展循环经济,打造轮胎上下游产业链,创建资源节约型、环境保护型企业。集团依托轮胎工业园,累计投入60多亿元,围绕轮胎主业,建设了热电联产、钢丝、水泥、炭黑、增强剂等十大主体项目,形成了以能源为保障、原材料为辅助、轮胎生产为核心的循环经济产业链。对企业的周边环境实践资源循环使用、优势传递互补的和谐发展理念。热电联产项目以当地低热值劣质煤为主要燃料,采用先进的循环硫化床锅炉和抽汽凝汽式汽轮发电机组,进行热电联产,有效地减少了当地煤矸石污染和硫化物排放。用电厂产生的炉渣和粉煤灰生产水泥,水泥与炉渣结合生产水泥砖,年可节约制砖用土20万m<sup>3</sup>,间接地保护了土地资源。

二是以环保节能大项目为推动,提升制造水平,实现循环利用、高效利用和反复利用。集团余热压热电联产项目利用炭黑厂生产尾气作为燃料进行蒸汽生产,年可节标煤83476 t,分别减小二氧化硫、二氧化碳、烟尘排放量912 t, 61200 t和672 t,消除了尾气对周围环境的污染。子午线轮胎综合节约改造项目开发的变温硫化新技术提高了单台硫化机效率8%~10%,每年可节约水9.66万t,节约蒸汽33600万t,节约电3943.3万度,节约天然橡胶和合成橡胶2100 t,节约资金5193.5万元。

三是依靠研发创新,挺进轮胎性能深层研究领域,打造高端产品,顺应环保节能市场潮流。集团研发的低滚动阻力系列轮胎滚动阻力降低30%,达到世界一流汽车厂配套要求。2010年已有2款产品获得节油轮胎奖;建设了国内第1家室内噪声实验室;接轨国际理念,积极采用新技术、新材料研发环保型轮胎,经国际权威机构检测,“玲珑”轮胎8种多环芳烃(PAHs)含量不高于 $5 \times 10^{-6}$ ,15种高关注物含量不超过0.1%,完全符合欧盟REACH法规要求。刘纯宝

### 加拿大废旧轮胎微波处理新技术

日前,加拿大Ellsin环境公司称与环境废弃物国际(Environmental Waste International,简称EWI)公司合作,采用EWI公司的专利技术兴建试验厂。

EWI公司表示,传统的热解反应技术主要把轮胎分解为油和炭黑等,需要消耗大量的能源并产生大量的废弃物。微波处理新工艺技术只需较低的分解温度(250~300℃)即可在氮气室中将轮胎分解,同时产生的气体能带动微涡轮发电,剩余的电量可纳入外部电网。

该厂目前每天可回收900条轮胎,Ellsin环境公司计划于2011年年底再建一个类似的新工厂,废旧轮胎日处理能力为6000~7000条。目前北美每年大约产生3.3亿条废旧轮胎,公司预计其中约有25%的废旧轮胎能够作为工厂的原料,为新技术的应用奠定了良好的基础。钱伯章