

废旧轮胎热解资源化技术进展

曾毅夫^{1,2}, 吴志恒², 何 曦², 刘 彰², 戴 欣^{2*}

(1. 航天凯天环保科技股份有限公司, 湖南 长沙 410100; 2. 长沙工研院环保有限公司, 湖南 长沙 410100)

摘要: 综述废旧轮胎热解技术的主要控制参数以及废旧轮胎资源化应用中面临的主要问题, 指出高效、低成本地实现废旧轮胎热解产物的提质是废旧轮胎热解领域的重要研究方向, 提出一种新的热解资源化工艺——热解与气化组合工艺, 其可以生产高品质热解油和热解炭, 为实现废旧轮胎高品质资源化利用提供了新思路。

关键词: 废旧轮胎; 资源化; 热解油; 热解炭; 热解与气化组合工艺

中图分类号: X783.3; TQ336.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)12-0949-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.12.0949



OSID 开放科学标识码
(扫码与作者交流)

废旧轮胎被称为黑色污染, 其回收和处理技术是世界性难题。据统计, 目前全世界每年有 15 亿条轮胎报废, 其中北美有约 4 亿条, 西欧有近 2 亿条, 日本有约 1 亿条。而我国现有废旧轮胎年产量约 3.3 亿条, 回收利用率约为 60%, 未来回收利用市场还有很大提升空间。

目前, 我国废旧轮胎利用方式主要有翻新、生产硫化胶粉和再生胶等^[1]。我国废旧轮胎加工企业 80% 以上为中小企业甚至家庭作坊, 这些企业难以规模化。再者我国废旧轮胎资源分散, 回收和运输费用高, 导致这些中小企业普遍经济效益差, 市场竞争力低。近年来, 质优价廉的合成橡胶使翻新轮胎和再生胶的市场进一步被压缩, 废旧轮胎回收利用市场增长率自 2012 年来持续下滑, 废旧轮胎传统的资源化利用方式难以为继。此外, 废旧轮胎翻新、制作胶粉和再生胶、作为燃料焚烧等处理方法, 或多或少都会带来二次污染, 不仅造成资源的浪费, 还危害居民健康。另外, 轮胎生产属于高资源消耗行业, 每生产 1 t 低端轮胎, 石油的消耗量约为 3~4 t, 而每生产 1 t 高端轮胎, 则需消耗约 8 t 石油^[2]。废旧轮胎的有机组成部分主要为橡胶和炭黑, 其热值与煤相近, 具有较大的资源化利用价值。如何实现废旧轮胎的高效资源

化利用, 已成为有机固废资源化领域重要议题。

近年来, 热解技术逐渐受到关注。热解是一种热处理技术, 是指在缺氧或者无氧的条件下, 反应物经过高温分解成气、液、固 3 相产物的过程。废旧轮胎热解后, 可以生成具有高附加值的炭黑以及热解油等; 生成的热解气具有很高的热值, 通过燃烧可以作为热解工艺热源。热解技术具有处理量大、无二次污染、可实现资源回收利用等特点, 适用于废旧轮胎的资源化。目前, 废旧轮胎热解面临的挑战主要为投资成本较高、热解炭及热解油品质较差。

本文综述废旧轮胎热解技术的主要控制参数以及废旧轮胎资源化应用中面临的主要问题, 并提出一种新的废旧轮胎热解资源化工艺。

1 废旧轮胎热解控制参数

废旧轮胎热解受温度、升温速率、压力、时间等工艺参数的影响。其中, 热解温度是最主要的影响因素。当热解温度不高于 500 °C 时, 轮胎发生第 1 阶段的热解反应, 主要生成热解油, 同时生成氢气、甲烷、乙烷和乙烯等低相对分子质量的烃类物质, 且这些小分子烃类物质浓度比较低。当热解温度继续升高, 轮胎中剩余的未反应物继续发生热解反应, 直至完全分解^[3-5], 此时大分子烃类物质继续分解生成热解油以及氢气和甲烷等小分子, 同时一部分小分子烯烃等物质发生聚合反应

作者简介: 曾毅夫(1964—), 男, 湖南益阳人, 航天凯天环保科技股份有限公司高级工程师, 学士, 主要从事固体废弃物资源化的研究。

*通信联系人(xindaichn@aliyun.com)

而生成芳香烃。因此经过第2阶段的反应后,反应产物中氢气、甲烷和芳烃的含量均增大^[6]。通常,较高的热解温度有利于气相产物的生成,较低的热解温度有利于热解油的生成。A. M. Cunliffe等^[7]的研究表明:当轮胎热解温度为475 °C时,热解油产率达到最大值,为0.582;当热解温度继续升高到600 °C时,热解油产率降至0.531。Y. Kar^[8]的研究表明:当轮胎热解温度为425 °C时,热解油产率达到最大值,为0.600;当热解温度继续升高到500 °C,热解油产率降至0.541。轮胎热解温度对于热解油产率起关键作用,实现热解油产率最大化的热解温度区间为400~500 °C。较高的热解温度可以促进环化、芳香化等二次反应的发生,从而使得热解油中芳香族组分增加,相应的脂肪族组分减少。

轮胎热解压力主要影响热解产物中挥发分从固体颗粒中挥发以及挥发分的气相停留时间,进而影响气-固以及气-气之间的二次反应。G. Lopez等^[9]在真空条件下对废旧轮胎进行热解,结果表明,真空条件下,炭质颗粒在固相表面的沉积得到抑制,减少了固相产物表面孔隙的堵塞。

2 废旧轮胎热解产物提质新技术

废旧轮胎的热解工艺及设备此前均有大量的研究和总结^[10-16],不再赘述,在此针对热解产物提质技术的研究进展进行阐述。实践表明,由于热解油及热解炭品质较低,造成废旧轮胎热解项目难以产生较好的经济效益,从而阻碍了该技术的工业化应用。如何高效、低成本地提高热解油及热解炭品质,成为促进废旧轮胎热解资源化技术发展的关键所在。

2.1 热解油提质

2.1.1 热解油分馏

与燃料油相比,热解油存在密度偏大($0.95 \sim 0.97 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)、热值偏小($41 \sim 45 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)、酸值超标、硫和氮含量高(硫质量分数为 $0.011 \sim 0.015$,氮质量分数为 $0.0042 \sim 0.0084$)以及闪点较低(通常低于32 °C)等问题^[17]。热解油属于宽沸点油,可以通过实沸点蒸馏,将其分为沸点分布较窄的不同馏分,包括石脑油馏分(沸

点低于200 °C的馏分,质量分数为 $0.26 \sim 0.33$)、中质馏分(沸点为200~350 °C的馏分,质量分数为 $0.31 \sim 0.37$)和重质馏分(沸点高于350 °C的馏分,质量分数为 $0.33 \sim 0.43$)^[18]。通过将不同馏分分别进行回收利用,从而实现利润最大化。热解石脑油中含有较多的烯烃、芳香烃以及氮、硫等杂质元素,不适合直接与汽油燃料混合掺用。但其中含有丰富且具有高附加值的轻质单环芳烃(如苯、甲苯和二甲苯混合物)及柠檬烯等,因此可以从中提取出纯度较高的苯系化工产品以及柠檬烯等。热解油中质馏分一般可以用作橡胶增塑剂。M. R. Islam等^[19]将240~450 °C的馏分与商业芳香油Dutrex R 729进行了对比研究,结果表明,二者虽然在化学组成上有所差别,但均具有较好的力学性能和润滑性能。热解油重质馏分一般可以代替松焦油用作沥青的改性剂和橡胶增塑剂,也可用作生产细焦的原料^[19-21]。

2.1.2 热解油加氢精制

热解油经实沸点蒸馏出的馏分组分仍较复杂,尤其是油品中氮和硫的含量较高。加氢精制是石化行业常用的精制手段之一,此方法适用于不同来源的热解油,脱硫脱氮效果好。加氢精制为催化反应,催化剂的选择是影响反应的关键因素之一。加氢精制催化剂通常是由载体负载活性金属组分制得,活性氧化铝为常用载体,负载的活性金属组分包括VIB族的钼和钨,VIII族的钴、镍和铁,以及贵金属钯和铂等。工业实践表明,单一的催化剂通常难以达到满意的催化效果,目前生产上通常采用由一种VIB族金属与一种VIII族金属组成的二元催化剂。常用的包括镍钼合金、钴钼合金和镍钨合金等催化剂。上述金属催化剂在氧化态并无催化活性,因此通常需要预先对催化剂进行硫化活化。在加氢精制过程中,不同催化剂的加氢脱硫和加氢脱氮效果也有差异。一般来说,对于加氢脱硫,催化剂活性由高到低的顺序为钴钼合金、镍钼合金、镍钨合金;而对于加氢脱氮,催化剂活性由高到低的顺序则为镍钨合金、镍钼合金、钴钼合金^[22]。除了催化剂,反应压力、反应温度、空速以及氢油体积比均会对脱硫脱氮产生较大影响。金余其等^[23]将三氧化钨、三

氧化钼和一氧化镍三种催化剂以质量分数依次为 0.200 ± 0.020 , 0.100 ± 0.010 和 0.225 ± 0.005 的比例混合,经硫化活化后,用于废旧轮胎热解油的加氢精制,通过试验得到了最佳反应条件。对于轻质馏分,最佳精制条件为:反应温度 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应压力 3 MPa ,体积空速 2 h^{-1} ,氢油体积比 $800:1$,脱硫脱氮率均在97%以上;对于中质馏分,最佳反应温度为 $390\text{ }^{\circ}\text{C}$,其余条件与轻质组分精制相同,脱硫脱氮率分别为94%和79%。加氢精制目前主要存在的问题包括催化剂容易积炭失活,以及改性剂氢气价格比较昂贵。

2.1.3 氢气气氛下热解

聚合物热解气氛对热解产物的品质存在一定影响。在烯烃聚合工业的生产实践中发现,使用氢气气氛,可以有效抑制聚合活性,从而起到调节聚合产物相对分子质量的作用^[24]。类似地,生物质在不同的气氛下热解,其热解产物性质也有差异。R. V. Pindoria等^[25]的研究表明,相较于惰性气氛下热解,生物质在氢气气氛以及一定压力下热解产生的热解油具有轻质油组分增加、油品中氧元素含量减小以及油品更稳定的优势。H. Zhang等^[26]对比了生物质分别在氮气、二氧化碳、一氧化碳、甲烷和氢气气氛下热解的热解油产率和组分,结果表明,在氢气气氛下,热解油氧元素含量减小,热值更高。S. Scaccia等^[27]对比了某种煤在氮气和氢气气氛下热解产物品质,结果表明,在氢气气氛下热解,原料中的氮元素以异氰酸(HCNO)的形式释放到气相中,从而实现热解油脱氮。综上所述,在氢气气氛下进行热解,是另一种热解油提质的手段。与上述有机物类似,废旧轮胎在热解过程中有大量不饱和和烃以挥发分的形式释放到气相中,进而发生复杂的气-气和气-固反应,造成热解油平均相对分子质量和粘度增大,以及在固相产物表面形成积碳。可以预见,轮胎在氢气气氛下进行热解,可以抑制上述不利反应,进而提升热解油油品。

2.2 热解炭活化

废旧轮胎经热解后,约有质量分数为 $0.35 \sim 0.50$ 的热解炭(固相产物)生成^[28]。热解炭的组成主要包括轮胎胶料中的炭黑、灰分组分(硫化锌和

氧化锌等)以及热解过程中沉积在热解炭表面的炭质沉积物^[19]。热解炭产生量大,其表面活性较差,灰分含量较高,商业化利用难度较高。热解炭的资源化利用此前已有相关研究^[29-30],一般来说,热解炭可以作为固体能源直接利用,或经活化改性后制备成炭基材料。其中制备炭基材料因产品附加值更高,更具经济效益,为目前重要的研究方向^[31-32]。热解炭的活化方法包括气体活化法、化学活化法和化学物理活化法,其中气体活化法为目前最主要的活化方式^[33]。常用的气体活化剂包括水蒸气和二氧化碳。S. G. Miguel等^[34]在 $925 \sim 1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,分别以水蒸气和二氧化碳作为活化剂对轮胎热解炭进行活化,对比研究了活化热解炭的孔隙特性以及吸附特性,结果表明,水蒸气活化可以大大增加活化热解炭的小孔,从而提高其对小分子(苯酚)及中等分子(亚甲基蓝)的吸附能力。在水蒸气活化过程中,水蒸气与热解炭发生气化反应,生成富含氢气的合成气。从这个角度来看,热解炭的水蒸气活化过程也是一种以水蒸气为气化剂的气化反应过程。区别在于,水蒸气活化的目标产物是炭基材料,而水蒸气气化的目标产物是富含氢气的合成气。X. H. Song等^[35]的研究表明,废旧轮胎热解炭经水蒸气气化后,热解炭颗粒的孔隙结构大大改善,比表面积可以达到与市售活性炭相当的程度,从而大大提高了固相产物的价值,同时联产富含氢气的合成气。废旧轮胎热解炭的水蒸气气化同时受到气化温度及物料比的影响。通常,当气化温度为 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、水蒸气与热解炭质量比为 $1.12:1$ 时,可实现氢气的最大产出^[36]。S. Portofino等^[37]以废旧轮胎热解炭为原料,在 $850 \sim 1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行水蒸气气化,结果表明,当气化温度为 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,合成气中氢气的体积分数超过 0.50 ;随着气化温度的升高,合成气中氢气的含量逐渐增大,当气化温度为 $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,合成气中氢气的体积分数可以达到 0.65 以上。S. Portofino等^[38]探究了催化剂对废旧轮胎热解炭水蒸气气化过程中氢气产量的影响,结果表明,在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的气化温度下,使用商用镍基催化剂可以将合成气中氢气的体积分数提高至 0.78 。废旧轮胎热解炭通过水蒸气气化实现

高品质固相产物的生产,同时联产高热值的富含氢气的合成气,成为废旧轮胎热解炭资源化利用的重要手段。但是,由于富含氢气的合成气中还含有一氧化碳、二氧化碳、甲烷和硫化氢等杂质组分,以及其储存和运输存在一定难度,使得富含氢气的合成气难以实现高价值回收利用。

3 废旧轮胎资源化新工艺

热解油及热解炭是废旧轮胎热解工艺的主要产品,但由于产品品质较低,严重阻碍了热解技术在废旧轮胎资源化中的应用。废旧轮胎在氢气气氛下热解,产生的热解油再经加氢精制,可以有效地提高热解油品质。然而,加氢精制工艺需要消耗大量氢气,使得运行成本过高。废旧轮胎热解炭经水蒸气活化后,成为高品质的炭基材料,但活化过程中产生的富含氢气的合成气,由于其成分复杂,通常只能直接焚烧产热,难以实现高价值利用。在此背景下,通过采用热解与气化组合工艺,将气化段产生的富含氢气的合成气回用于热解段,或利用富含氢气的合成气对热解油进行加氢精制,可以最大限度地降低热解油提质成本,从而产生较高的经济效益。此组合工艺的主要产品为高品质热解油及炭基材料。热解与气化组合工艺可以互相弥补单个工艺过程中的短板,真正实现废旧轮胎的高价值资源化利用,可能是未来废旧轮胎热解资源化技术发展的新方向。

4 结语

本文提出一种新的废旧轮胎热解资源化工艺,即将废旧轮胎热解炭的水蒸气气化产生的富含氢气的合成气用于热解油的加氢提质,同时热解炭经水蒸气活化后其品质也得到提高,可以作为高品质炭基材料。通过废旧轮胎热解段与气化段的有机组合,可形成一套以热解炉和气化炉为核心设备,用以联产高品质热解油和炭基材料的工艺路线,从而实现废旧轮胎的高品质资源化,该组合工艺极具发展前景。

参考文献:

[1] 姜敏,寇志敏,彭少贤. 废旧橡胶回收与利用的研究进展[J]. 合成

橡胶工业,2013,36(3):239-243.

- [2] 胡国华,张一帆,张立群. 废橡胶裂解研究进展[J]. 高分子通报,2017(12):1-13.
- [3] 刘有山,毕超,白欣禹. 工艺条件对废旧轮胎胶粉脱硫效果的影响[J]. 橡胶工业,2020,67(3):214-218.
- [4] Williams P T. Pyrolysis of Waste Tyres: A Review[J]. Waste Management,2013,33(8):1714-1728.
- [5] Tao K, Strezov V, Evans T. Fuel Production from Pyrolysis of Natural and Synthetic Rubbers[J]. Fuel,2017,191:403-410.
- [6] 付兴民,张玉秀,刘海兵,等. 初始温度对废轮胎热解的影响[J]. 环境工程学报,2013,7(5):1907-1912.
- [7] Cunliffe A M, Williams P T. Composition of Oils Derived from the Batch Pyrolysis of Tyres[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,1998,44(2):131-152.
- [8] Kar Y. Catalytic Pyrolysis of Car Tire Waste Using Expanded Perlite[J]. Waste Management,2011,31(8):1772-1782.
- [9] Lopez G, Olazar M, Aguado R, et al. Vacuum Pyrolysis of Waste Tires by Continuously Feeding into a Conical Spouted Bed Reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(19):8990-8997.
- [10] Kommineni R, Boddapu H, Thomas S. Scope of Pyrolysis Process as a Sustainable Method to Dispose Waste Tires: A Review[J]. Air Pollution and Control, 2017. DOI: 10.1007/978-981-10-7185-0_14.
- [11] 于绍明,王忠诚. 橡胶(塑料)裂解油化工艺分析[C]. 2009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.
- [12] 唐帆,路丽珠,黎广,等. 浅析废旧轮胎高值化综合利用新模式[J]. 轮胎工业,2020,40(2):71-76.
- [13] 李成,张斌,林红,等. 废轮胎低温热解制油研究[J]. 石油炼制与化工,2019,50(2):30-33.
- [14] 黄鹏. 废轮胎无害化资源综合处理装置研究[J]. 中国轮胎资源综合利用,2018(7):44-47.
- [15] Quek A, Balasubramanian R. Liquefaction of Waste Tires by Pyrolysis for Oil and Chemicals: A Review[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2013,101(5):1-16.
- [16] Martínez J D, Puy N, Murillo R, et al. Waste Tyre Pyrolysis: A Review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews,2013,23:179-213.
- [17] Mehmet S, Sermin O, Suat U, et al. Influence of Oily Wastes on the Pyrolysis of Scrap Tire[J]. Energy Conversion and Management, 2013,75:474-481.
- [18] 王慧. 废轮胎热解油的资源化利用研究[D]. 上海:华东理工大学,2013.
- [19] Islam M R, Haniu H, Beg M R A. Liquid Fuels and Chemicals from Pyrolysis of Motorcycle Tire Waste: Product Yields, Compositions and Related Properties[J]. Fuel,2008,87(13-14):3112-3122.
- [20] 杨嘉谟,周四平. 废旧橡胶轮胎的催化裂解[J]. 化工进展,2000,

- 19(1):71-72.
- [21] 王学锋,刘茜霞. 废轮胎热解资源化研究新进展[J]. 化工进展, 2001,20(10):36-39.
- [22] 侯祥麟. 中国炼油技术[M]. 第2版. 北京:中国石化出版社,2008.
- [23] 金余其,陆王琳,池涌,等. 废轮胎热解油加氢精制硫氮脱除特性研究[J]. 燃料化学学报,2007,35(6):772-776.
- [24] 李红明,张明革,义建军,等. 氢气在烯烃聚合中的作用及催化剂的感性研究进展[J]. 石油化工,2017,46(6):817-822.
- [25] Pindoria R V, Lim J Y, Hawkes J E, et al. Structural Characterization of Biomass Pyrolysis Tars/Oils From Eucalyptus Wood Waste: Effect of H₂ Pressure and Sample Configuration[J]. Fuel, 1997, 76(11):1013-1023.
- [26] Zhang H, Xiao R, Wang D, et al. Biomass Fast Pyrolysis in a Fluidized Bed Reactor under N₂, CO₂, CO, CH₄ and H₂ Atmospheres[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(5):4258-4264.
- [27] Scaccia S, Calabrò A, Mecozzi R. Investigation of the Evolved Gases from Sulcis Coal during Pyrolysis under N₂ and H₂ Atmospheres[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 98:45-50.
- [28] Hita I, Arabiourrutia M, Olazar M, et al. Opportunities and Barriers for Producing High Quality Fuels from the Pyrolysis of Scrap Tires[J]. Renewable Sustainable Energy Reviews, 2016, 56:745-759.
- [29] Saleh T A, Gupta V K. Processing Methods, Characteristics and Adsorption Behavior of Tire Derived Carbons: A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2014, 211:93-101.
- [30] 刘宗良,郭庆民. 废轮胎热解炭黑的深加工与综合利用[J]. 再生资源与循环经济, 2017, 10(8):28-32.
- [31] 王凤超,高宁博,全翠. 废轮胎热解技术及炭黑产物的品质提升与应用研究进展[J]. 化工学报, 2019, 70(8):2864-2875.
- [32] 吴挺培. 废轮胎热解生产炭黑综述[J]. 中国轮胎资源综合利用, 2017(9):43-50.
- [33] 徐文胜. 废轮胎中试回转窑热解气特性和热解炭的活化试验研究[D]. 杭州:浙江大学, 2005.
- [34] Miguel S G, Fowler G D, Sollars C J. A Study of the Characteristics of Activated Carbons Produced by Steam and Carbon Dioxide Activation of Waste Tyre Rubber[J]. Carbon, 2003, 41(5):1009-1016.
- [35] Song X H, Xu R, Lai A, et al. Preparation and Characterization of Mesoporous Activated Carbons from Waste Tyre [J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2011, 7(3):474-478.
- [36] 黄国涛. 废轮胎热解炭的水蒸气气化理论与实验研究[D]. 青岛:青岛理工大学, 2015.
- [37] Portofino S, Donatelli A, Iovane P. Steam Gasification of Waste Tyre: Influence of Process Temperature on Yield and Product Composition[J]. Waste Management, 2013, 33(3):672-678.
- [38] Portofino S, Casu S, Iovane P, et al. Optimizing H₂ Production from Waste Tires via Combined Steam Gasification and Catalytic Reforming[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(5):2232-2241.

收稿日期:2020-06-12

Technical Progress of Pyrolysis and Recycling of Waste Tires

ZENG Yifu^{1,2}, WU Zhiheng², HE Xi², LIU Zhang², DAI Xin²

(1. Aerospace Kaitian Environmental Technology Co., Ltd, Changsha 410100, China; 2. Institute of Industry Technology of Changsha Environmental Protection Co., Ltd, Changsha 410100, China)

Abstract: This paper summarized the main control parameters of waste tire pyrolysis technology and the main problems in the application of waste tire resources. It was pointed out that the high-efficiency and low-cost improvement of waste tire pyrolysis products was an important research direction in the field of waste tire pyrolysis. A new pyrolysis recycling process—a combined process of pyrolysis and gasification, was proposed, which could produce high-quality pyrolysis oil and pyrolysis carbon, and provided a new idea for the realization of high-quality resource utilization of waste tires.

Key words: waste tire; recycling; pyrolysis oil; pyrolysis carbon; combined process of pyrolysis and gasification

欢迎在《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志上刊登广告