

# 基于高炉渣余热回收的废旧轮胎裂解实验研究

胡春晓,袁熙超,王俊芝,罗思义\*

(青岛理工大学环境与市政工程学院,山东 青岛 266033)

**摘要:**提出了一种利用高炉渣余热裂解废旧轮胎油气联产的新思路,将液态高炉渣经干法粒化制成的高温炉渣颗粒作为热载体,通过轮胎胶粉直接接触换热,胶粉颗粒在炉渣热载体的作用下迅速升温裂解,实现油气联产。对以高炉渣为热载体的轮胎胶粉裂解过程中的影响因素,包括裂解温度、高炉渣与胶粉当量比、胶粉粒径进行了研究,发现炉渣占比越高,颗粒间的热传递效果越好,在相同的固相停留时间内裂解反应进行得越彻底,裂解油收率越高,裂解残留物炭黑的产率则越低。减小胶粉粒径可以提高裂解产物中气体产率,但会造成裂解油和炭黑产率下降。在裂解温度为550℃,高炉渣与胶粉质量比为2:1时,裂解油收率最大,达到49.1%。

**关键词:**废旧轮胎;高炉渣;余热回收;裂解

**中图分类号:**TF55

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2018)01-0162-03

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.01.038

## Experimental research on pyrolysis of scrapped tires by means of waste heat in blast furnace slag

HU Chun-xiao, YUAN Xi-chao, WANG Jun-zhi, LUO Si-yi\*

(School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China)

**Abstract:** This paper proposes a new combination routine to carry out pyrolysis of waste tires by means of waste heat brought by blast furnace slag. The liquid blast furnace slag is made into high-temperature furnace slag particles through dry granulation method. The scrapped tire powder exchanges heat with slag particles via direct contact, and is rapidly heating up and cracking. The influencing factors in the pyrolysis process of scrapped tire powder by means of heat bringing blast furnace slag are studied, which include pyrolysis temperature, the mass ratio of blast furnace slag to tire powder, and the particles size of tire powder. It is found if the mass ratio of blast furnace to tire is larger, the heat transfer efficiency between slag particles and tire powders will be better, and the pyrolysis reaction will perform more complete during the same residence time of solid phase, as a result, the yield of oil from tire powder will be higher and less amounts of carbon black will be produced. The decrease of tire powder particles size is benefit to increase the gas yield among cracking products, whilst lead to the decrease of the yields of pyrolysis oil and carbon black. As the mass ratio of furnace slag to tire powder is 2:1 and the pyrolysis temperature is 550℃, the maximum oil yield 49.1% will be achieved.

**Key words:** scrapped tire; blast furnace slag; waste heat recovery; pyrolysis

废轮胎作为数量巨大以及利用价值极高的“城市矿产”,愈发起社会的关注。废旧轮胎具有很强的抗降解特性,很难通过自然降解处理<sup>[1]</sup>,如果处理不当,还会形成一种新的“黑色污染”。因此,如何实现废旧轮胎绿色、高效回收利用已成为世界关注方向。

高炉渣是钢铁生产过程的主要副产品,根据生产工艺的不同和受原料辅料的影响,每产出1 t生铁会副产0.3~0.6 t高炉渣,高炉排渣温度高,余热资源极其丰富,每吨高炉渣含有显热约为50 kg标准煤<sup>[2-3]</sup>。目前对于高炉渣余热回收还没有较好的方法。国内外基本上都是采用水冲渣工艺回收炉渣。青岛理工大学冶金渣高效资源化国家工程中心在高炉渣干法离心粒化发面开展了大量的研究工作,研制的离心粒化装置可将液态高炉渣制备成粒径在10 mm以下的,温度600~1 000℃的高温炉渣颗粒<sup>[4]</sup>,是一种优良的热载体,高炉渣所具有的余

热恰好可以解决废旧轮胎裂解工艺的热源问题,为其提供清洁能源。本文中提供了一种利用高炉渣余热裂解废旧轮胎油气联产技术,技术方案为:采用粒化技术将液态高炉渣制成高温炉渣颗粒,通过与轮胎胶粉直接接触实现高效换热和高效传质,使胶粉发生催化裂解反应,以期提高高附加值产物—热解油的产率。在自制的实验室裂解实验装置上,开展以高炉渣为热载体的轮胎裂解实验研究,考察反应温度、高炉渣和胶粉的当量比,胶粉粒径对气、液、固裂解产物产率的影响规律,明确提高裂解效率和油、气产率的最佳参数。

## 1 实验原料与方法

### 1.1 实验原料

高炉渣来自青岛钢铁集团4#高炉,通过实验室化渣炉和自制的干法离心粒化器制备成不同温度和粒径的高炉渣,并通过成分分析得到高炉渣的组成

收稿日期:2017-06-22

基金项目:山东省重点研发计划项目(17-3-3-77-nsh)

作者简介:胡春晓(1979-),女,硕士生,研究方向为固废热处理;罗思义(1981-),男,博士,副教授,研究方向为固废资源化,通讯联系人,luosiyi666@126.com。

成分。粒径分布见表1。

表1 粒化高炉渣颗粒的粒径分布

粒径/mm	0~1	1~2	2~3	3~5	5~8	>8
质量分数/%	1.2	5.2	12.6	25.2	26.6	29.2

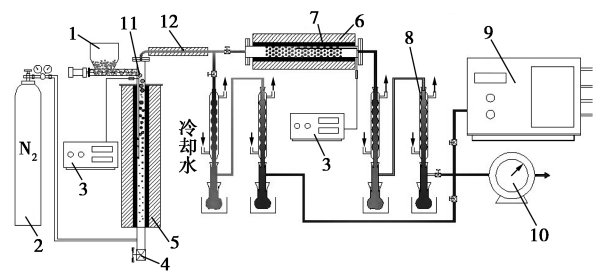
轮胎胶粉实验原料由山东金泰集团提供,工业分析和元素分析见表2。胶粉在裂解过程中的升温是依靠与高炉渣直接接触热传导来完成的,粒径越小,接触面积越大,内部升温速率越快。但考虑到破碎能耗问题,炉前进料胶粉粒径控制在2 mm左右。

表2 轮胎胶粉的工业分析和元素组成

工业分析		元素分析	
高位热值/(MJ·kg <sup>-1</sup> )	34.91	C/%	84.5
水分/%	1.42	H/%	6.84
挥发分/%	58.75	O/%	1.83
固定碳/%	35.65	N/%	0.33
灰分/%	4.18	S/%	1.34

## 1.2 实验装置及流程

以高炉渣为热载体的轮胎裂解实验采用管式气氮炉作为实验装置(见图1),管式炉沿轴向分为常温区 and 高温区。实验前,用电子秤称取6 g左右胶粉放入钢制料斗内,按比例加入高炉渣样品。待炉膛温度升到设定温度时,通入氮气,将管式炉内的空气排空,以保证炉内惰性气氛,再将装有胶粉的料斗推入管式炉膛内。



1—螺旋进料器;2—载气;3—温度控制柜;4—出灰口;5—裂解电炉;6—催化电炉;7—催化剂颗粒;8—气体冷凝器;9—气相色谱;10—气体流量计;11—胶粉与炉渣混合颗粒;12—过滤装置

图1 轮胎胶粉裂解实验装置

反应过程中,裂解产生的气态产物经冷凝后,用集气袋收集反应得到的气体。待反应基本结束,将装有物料的料斗拉至常温区,再次通入氮气,使得裂解固态残留物冷却至室温。用电子天平称重记录反应后固体质量,再用排水法测定反应得到的气体体积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对胶粉裂解产物分布的影响

胶粉裂解产物分布规律受多个因素的影响,如

反应温度、原料工业组成、升温速率、固相气相停留时间等<sup>[5]</sup>,其中反应温度是影响反应速率及其产物分布的主要因素。

从胶粉的热重分析结果中可知<sup>[6]</sup>,当反应温度大于460℃时,胶粉裂解反应已结束。诸多文献研究了在300~700℃废旧轮胎的热解行为<sup>[7-9]</sup>,发现在高于500℃的时候,温度的升高对废旧轮胎热解行为已经没有影响。因此,本次实验考察了450~650℃不同温度(450、500、550、600、650℃)对胶粉热解产物收率的影响,结果如表3所示。

表3 温度对胶粉裂解产物分布的影响规律 %

	450℃	500℃	550℃	600℃	650℃
裂解油	38.2	42.4	45.8	45.1	44.3
裂解气	9.6	10.2	11.6	13.2	14.6
炭黑	52.2	45.4	42.6	41.7	41.1

从表3可知,随着反应温度的升高,胶粉裂解油的产量先增大后降低,并在550℃时胶粉裂解油达到最大值45.8%,而胶粉裂解的气体产量由9.6%上升到14.6%,裂解固态残余物炭黑的量则由52.2%下降到41.1%。由于轮胎胶粉的裂解反应是吸热反应,温度越高,裂解反应进行得越彻底,在相同的停留时间内,生成的气态产物产率越高,相应的裂解产物中可冷凝物—裂解油和不可冷凝气的收率也会随温度的升高呈增加趋势;另一方面,在较低的裂解温度下,热量仅供胶粉发生一次裂解反应<sup>[10]</sup>,主要生成炭黑、一次裂解油和可燃气,而随着裂解温度的进一步增加,二次裂解反应发生的几率会逐步增加,裂解气体中部分低碳烯烃化合物与聚烯烃裂解产物中部分烯烃化合物产生聚合反应,结果将会使得裂解产物中裂解油的产率显著增加<sup>[11]</sup>。因此,在400~550℃,随着温度的升高裂解油产量逐渐增加。而当温度进一步升高(裂解温度高于550℃)时,裂解油产率则出现略微下降的趋势,而此时,裂解气的收率则显著增加,这可能是因为:温度过高,脱氢脱羧等二次反应进行得更加剧烈,相应地减少了裂解油的生成量所致,而脱氢脱羧反应的主要产物为低分子不可冷凝气,造成了气体产率的增加。

### 2.2 高炉渣与胶粉当量比对裂解产物分布的影响

采用高炉渣颗粒作为胶粉裂解的热载体,热载体高炉渣与胶粉的当量比会对裂解产物分布和组成产生显著的影响。本实验按照高炉渣与胶粉质量比2:1、1:1、1:2、1:3、1:5分别进行裂解实验,裂解温度设定为550℃。

由表 4 可以看出,随着高炉渣与胶粉质量比的减小,裂解油产率呈降低趋势,裂解残留物炭黑的产率逐渐增加,裂解气产率则变化不明显。这个变化规律主要通过传热方面的影响来探讨:在管式气氛炉内,由于在管式炉内高炉渣颗粒和胶粉颗粒的粒径相差较大,颗粒接触面间没有较大空隙,且混合物料在管式炉内处于静止堆积状态,因此颗粒间接触面导热是最主要的换热方式<sup>[12]</sup>。将炉渣与胶粉颗粒共混,炉渣占比越高,颗粒间的热传递效果越好,相应地可以提高胶粉在裂解过程中的升温速率,而升温速率越高,挥发分的释放速率越快,在相同的固相停留时间内裂解反应进行得越彻底,裂解油收率越高,裂解残留物炭黑的产率则越低。

表 4 高炉渣与胶粉当量比对胶粉裂解产物分布的

	影响规律					%
	2:1	1:1	1:2	1:3	1:5	
裂解油	49.1	47.1	45.8	44.9	44.2	
裂解气	10.2	11.1	11.6	11.4	10.7	
炭黑	40.7	41.8	42.6	43.7	45.1	

### 2.3 胶粉粒径对裂解产物分布的影响

胶粉颗粒越小,比表面积越大,裂解过程中的热质传递速率越高,本实验通过振动筛分,选取粒径分别为  $>0.45$ 、 $0.28 \sim 0.45$ 、 $0.20 \sim 0.28$ 、 $0.15 \sim 0.20$ 、 $<0.15$  mm 的胶粉样品进行裂解实验。裂解温度设定为  $550^{\circ}\text{C}$ ,高炉渣与胶粉质量比为 2:1。

由表 5 可以看出,胶粉的粒径对裂解产物的分布规律影响显著,粒径越小,裂解产物中气体产率越大,而裂解油和炭黑产率越小。当采用粒径  $0.28 \sim 0.45$  mm 的胶粉为原料时,裂解得到的气体为 9.2%,产生的炭黑为 43.8%,而使用  $<0.15$  mm 粒径的胶粉裂解产生的气体百分比可以达到 15.9%,炭黑产量却减少为 41.4%。这是因为胶粉内部传热效率本身就很低,所以当胶粉颗粒的粒径较大时,外部首先被加热,但内部温度远远低于外部,发生低温裂解,热解物料在低温区的停留时间延长,导致热解不完全,固体产物增多,该过程有助于炭黑的生成,所以炭黑在胶粉粒径较大时产生较多,也解释了上述图表炭黑产量的变化。同上,胶粉粒径越小,传热

表 5 胶粉粒径对裂解产物分布的影响规律

	%				
	$>0.45$ mm	$0.45 \sim 0.28$ mm	$0.28 \sim 0.20$ mm	$0.20 \sim 0.15$ mm	$<0.15$ mm
裂解油	48.4	47.0	45.8	45.0	44.4
裂解气	6.1	9.2	11.6	13.6	15.9
炭黑	45.5	43.8	42.6	41.1	41.4

效果便越好,升温速率快,越有利于胶粉的裂解,生成的大范围的低分子有机物被载气带走,挥发分在高温环境中的停留时间很短,不利于二次裂解的发生,所以裂解油的产量减少。

### 3 结论

(1) 将炉渣与胶粉颗粒共混,炉渣占比越高,颗粒间的热传递效果越好,在相同的固相停留时间内裂解反应进行得越彻底,裂解油收率越高,裂解残留物炭黑的产率则越低。

(2) 减小胶粉粒径,可以提高裂解产物中气体产率,但会造成裂解油和炭黑产率下降。在裂解温度为  $550^{\circ}\text{C}$ ,高炉渣与胶粉质量比为 2:1,胶粉粒径小于 0.45 mm 时,裂解油收率最大,达到 49.1%。

(3) 将低品质的炉渣余热回收利用和转化与废旧轮胎资源化无害化处理相结合是完全可行的,既能促进钢厂冶金渣余热资源的合理利用,又能有效缓解废旧轮胎对于环境的各种污染破坏,对于实现钢铁领域的节能减排与资源的循环利用具有一定的指导意义。

### 参考文献

- [1] 李水清,姚强,池涌,等.废轮胎小型和中试规模热解研究的实验方法[J].燃烧科学与技术,2004,10(1):42-50.
- [2] Maruoka N, Mizuochi T, Purwanto H, et al. Feasibility study for recover waste heat in the steelmaking industry using a chemical recuperator[J]. ISIJ Intl, 2004, 44: 257-262.
- [3] Purwanto H, Akiyama T. Hydrogen production from biogas using hot slag[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31: 491-495.
- [4] Liu H X. Coal gasification using blast furnace slag as heat carrier[J]. Energy Conservation, 2004, 6: 41-45.
- [5] 阴秀丽,赵增立,徐冰燕,等.废轮胎快速热解实验研究[J].燃料化学学报,2000,28(1):76-79.
- [6] 阴秀丽,赵增立,徐冰燕,等.废轮胎快速热解实验研究[J].燃料化学学报,2000,28(1):76-79.
- [7] 黄景涛.废轮胎回转窑热解工艺中试试验研究[D].杭州:浙江大学,2002.
- [8] 张志霄.废轮胎回转窑热解特性及应用研究[D].杭州:浙江大学,2004.
- [9] 董根全,杨建丽,刘振宇.废轮胎热解油品的组成与硫含量研究[J].燃料化学学报,2000,28(6):537-541.
- [10] Roy C, Chaala A. Vacuum pyrolysis of automobile shredder residues[J]. Resour, Conserv Recycl, 2001, 32(1):1-27.
- [11] Bouvier J M, Charbel F, Gelus M. Gas-solid pyrolysis of tyre wastes: Kinetics and material balances of batch pyrolysis of used tyres[J]. Resources Conserv, 1987, 15(3):205-214.
- [12] 童力,胡松涛,罗思义.高炉渣余热回收协同转化生物质制氢[J].化工学报,2014,(9):3634-3639. ■