

废塑料油化技术及工程应用

李 岚*, 张成波, 朱 喜

(北京京城环保股份有限公司, 北京 100027)

摘要:采用自主研发的废塑料化学回收油化技术,设计并建设了日处理 80 t 废塑料资源化利用项目。该技术通过热解将废塑料转化为附加值较高的产物,实现了废塑料连续热解,攻克了废塑料热解过程中结焦和传热等技术难题,减量化显著,在处理低值塑料方面优势显著,符合国家鼓励的废物资源化利用方向。以该项目为例,介绍废塑料油化技术及项目主要系统和设备,以期为实现塑料的循环闭环提供解决方案,推动国内废塑料化学回收项目建成投产。

关键词:废塑料;油化技术;化学回收;工程应用

中图分类号:X705

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)11-0240-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.11.045

Spent plastics to fuel oil technology and engineering application

Li Lan*, ZHANG Cheng-bo, ZHU Xi

(BMEI Co., Ltd., Beijing 100027, China)

Abstract: A 80 tons per day spent plastics recycling project has been designed and built by using the independently developed technology for chemical recovery of waste plastics and converting to fuel oil. The technology converts spent plastics into products with high added value through pyrolysis, realizing the continuous pyrolysis of spent plastics. It overcomes the technical issues such as coking and heat transfer in the pyrolysis process of spent plastics, also reduces wastes significantly and exhibits great advantages in the treatment of low-value spent plastics. This technology is in line with the direction of waste resource utilization encouraged by Chinese government. Taking this project as an example, this paper introduces the spent plastics to fuel oil technology, and the main systems and equipment of the project, in order to provide a solution for realizing the closed-loop circulation of plastics and promote the development of China's spent plastics chemical recovery industry.

Key words: spent plastics; fuel oil production technology; chemically recovering; engineering application

根据全球管理咨询公司麦肯锡 2019 年《麦肯锡新塑料报告》和《麦肯锡技术报告》,目前全球塑料流动每年产生约 2.6 亿 t 垃圾。其中只有 16% 被回收利用,大约 25% 被焚烧,40% 进入垃圾填埋场。2019 年我国约生产废塑料 6 300 万 t,30% 进行材料再生,31% 被焚烧,32% 进入垃圾填埋场,7% 进入环境。

塑料原料主要为不可再生的化石燃料,对塑料废弃物实现有效的回收和再生利用,可以节约大量资源。生活垃圾中废塑料^[1]、农业塑料膜、工业拆解产生的废塑料等低残值废塑料,分拣成本高,再生过程环境污染严重,目前主要处理方式 of 填埋和焚烧。然而传统的填埋废塑料难以降解^[2],焚烧对废塑料的利用率和资源化程度低^[3]。可再生废塑料则主要以物理再生和改性再生为主,但废塑料经过 1~2 次再生后,也会成为无法再利用的垃圾。

高品质回收废塑料的物理回收再生与低残值塑料垃圾的热解油化的化学回收再生,能将废塑料资源彻底吃光榨净,对环境保护和循环经济做出新贡

献。化学回收作为废塑料现有处理体系的补充,将成为塑料废物处置管理体系的重要一环。

为此,本项目采用自主研发的废塑料油化技术,设计并建设日处理 80 t 废塑料资源化利用项目。该技术通过催化热解将废塑料转化为附加值较高的产物,实现了废塑料连续热解,攻克了废塑料热解过程中结焦和传热等技术难题,减量化显著,在处理低值塑料方面优势显著,符合国家鼓励的废物资源化利用方向。

1 行业政策

《欧盟可再生能源指令》(2009 年)规定,到 2020 年,可再生能源在欧盟运输燃料中所占比例不得低于 10%,迫使欧洲的炼油厂考虑新的绿色生产方法,以符合法律要求。国外企业一直在探索从废塑料等废弃物中生产液体燃料的创新方法,以继续创造新的发展燃料形式,并在未来几年进一步减少碳排放。《麦肯锡技术报告(2019)》中提出的塑料循环经济愿景,包含低价值塑料高温分解成为塑料

收稿日期:2021-12-15;修回日期:2022-08-16

作者简介:李岚(1989-),女,硕士,工程师,研究方向为固废处理工程设计与设备研发,通讯联系人,lilan@bmei.com。

原材料重新进入塑料循环。

我国2017年《关于加快推进再生资源产业发展的指导意见》指出,要支持不同品质废塑料的多元化、高值化利用,积极推动废塑料的资源化利用。2020年国家发展改革委生态环境部《关于进一步加强塑料污染治理的意见》提出,分拣成本高、不宜资源化利用的塑料废弃物要推进资源化利用。2022年生态环境部官网发布《废塑料污染控制技术规范》提出,应以资源利用率最大化为原则,选择合理可行的废塑料再生利用或处置技术路线,其中就包括废塑料化学再生。

可见,废塑料循环再生是遵循全球塑料循环经济,合理开发和应用废塑料回收技术响应国家产业政策要求,符合国家环保战略和行业发展需要。

2 技术背景

目前整个废塑料价值链中回收技术可以归类为:物理机械回收、化学回收和能源回收3大类^[4-6]。其中能源回收是通过燃烧的方式获得废旧塑料的热能;物理回收是将废旧塑料经分选、清洗、破碎等工艺过程后,重新熔融造粒或加工成新制品,但一般废塑料经过1~2次再生后,也会成为无法再再利用的垃圾^[7];化学回收是通过热分解或化学分解等技术,在塑料废弃物的分子层面进行热解和重组,将废旧塑料中的成分转化成塑料油等原料,在处理混合塑料垃圾——尤其是低值废塑料方面具有很大的优势。化学回收将废塑料热解为塑料原料,进一步加工可制成新制品和塑料,质量与用原始材料生产的相同,真正实现废塑料的循环回收及可持续发展。

化学回收又可分为热解法和解聚法^[8-9],我国国内废塑料化学回收主要以热解回收为主^[10-16]。国内目前有中石化、中国石油大学等研究开发废塑料热解油化技术产生的塑料粗油深加工工艺,废塑料热解油化厂家将生产出的塑料粗油销售给中石化进行深加工,实现全产业链条。

目前,国内的废塑料热解油化技术在推广应用出现了以下难题。

- (1) 尚未实现连续生产,多为间歇式操作。
- (2) 热解工艺对原材料要求较高,需对废塑料做分类分拣预处理。
- (3) 生产过程中易结焦堵塞,传热效率低。

3 油化原理

城市生活垃圾中含多种废旧塑料,按照塑料成

分不同,主要有聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)和聚酯(PET)5大类^[17]。目前国内生活垃圾中废旧塑料的主要来源是包装塑料,不同种类塑料所占比例分别为PE 65%,PS 10%,PP 9%,PVC 6%,其他10%。

本项目所处理的设计原料是各生活垃圾处理厂经过筛分、磁选、风选、压实打包后的塑料,塑料都为薄膜塑料,设计原料水分含量32%,杂质含量10%,废旧塑料共占58%,其中聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)共占90%,聚氯乙烯5%,其余塑料占5%。

废旧塑料经过绝氧热解处理后,产物主要由4部分组成,即不可凝气体、混合油、固体残渣(类似焦炭)和废水,气固液三相的比例与原料种类、反应温度和催化剂种类等因素相关^[18-20]。一般情况下,废旧塑料热解产物各部分的组成比例如表1所示。

表1 废旧塑料热解产物各部分的组成比例

生成物	比例/%	说明
可燃气体	15~18	H ₂ 、CO、CO ₂ 、甲烷、C ₂ H ₂ 等
可燃液体	53~60	以烯烃为主可燃液体
固体渣	20~25	固定炭占50%,其他为泥沙无机盐、金属氧化物
水	5	夹带水 COD 达到20000以上

其中,不可凝气体将直接回用作为热解反应器加热所需燃料,补充燃料采用热解产生的热解油。

热解反应产生的热解油以饱和烷烃和不饱和烯烃为主,其中饱和烷烃为40%~50%、不饱和烯烃50%~60%,没有炔烃产生。此外,还含有一定硫分(质量分数0.022%)和机械杂质(0.013%)。碳氢范围为C₆~C₃₉,化学分子式为C₁₇H₃₆,平均分子质量240,以C₉~C₁₇为主,十六烷值为28.2,化学性质活泼、不稳定,易发生二次反应。容积密度在0.80~0.82 kg/L,低位热值在37.6~41.9 MJ/kg,常温下(T=20℃)动力黏度为8 mPa·s,40℃条件下,运动黏度为1.02 mm²/s。

热解产生的固体残留物以碳黑和残留无机物等为主,残留无机物一般是由原料携带的无机杂质和有机杂质经热解后残留下来的,可以用作橡胶生产的配料,也可用作道路和建材生产的原料。

废水主要来源于原料带入的水分。

4 工艺流程

废塑料综合利用项目设置成套设备2套,日处理废塑料80 t,年产油10 000 t。主要工艺采用“闭环干燥+绝氧中温PTF油化+油品分离”的路线。该

项目采用的工艺解决了行业间歇生产、原料分拣、结焦等痛点,利用造纸厂和生活垃圾筛分出来的废塑料,运用热解还原的方法,通过对反应温度、催化剂的比例和反应时间的探索,选取最佳的工艺条件并在最佳的工艺条件下完成连续进料、连续产油、连续除渣、连续产气,产生的不可凝气主要用于系统热源的供应。

独立研发的处理工艺,通过预处理利用余热降低塑料含水量,大部分水分在预处理阶段去除,减少

热解反应器热耗,提高反应器中废塑料热解速率,热解工艺核心设备独特的内部构造有效解决了结焦及传热效率低的难题。

采用中温绝氧热解工艺,不仅可以处理材质单一的废塑料,也可以处理成分复杂、不易分离的使用传统物理回收无法消纳或物理回收性能低的塑料制品。

按工艺段需要划分如图 1,包括如下系统:预处理、热解、油品分离、尾气处理、污水处理、油品储存。

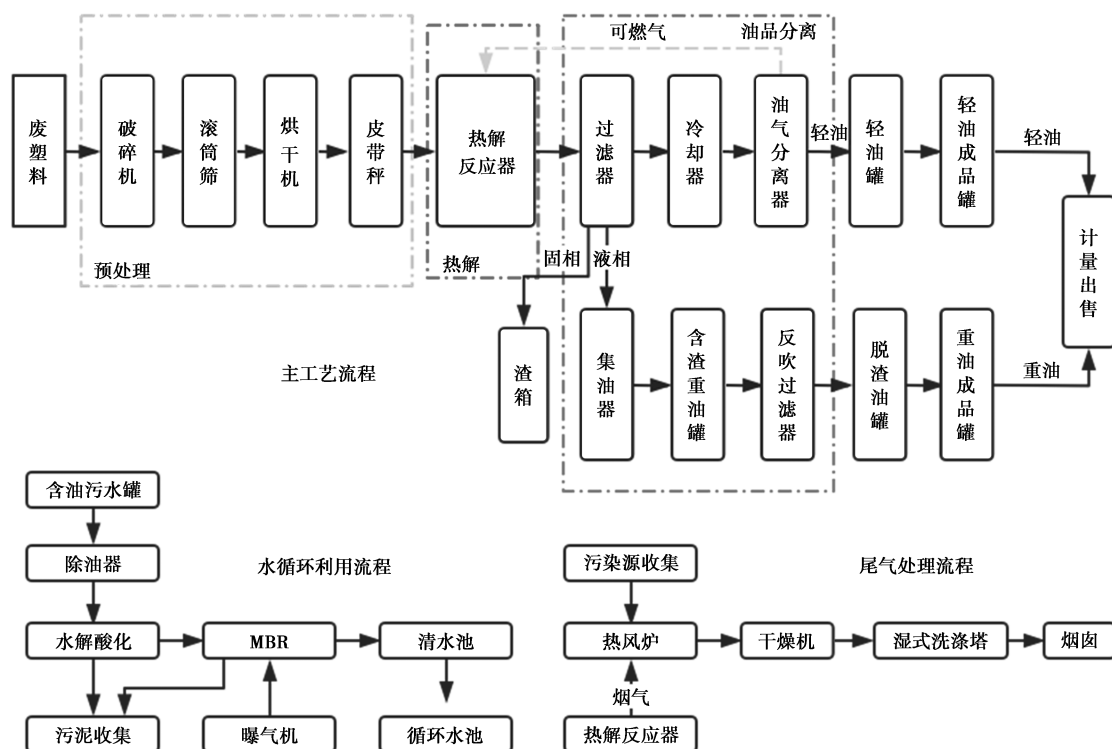


图 1 工艺流程

垃圾塑料(以下简称物料)为混合塑料,打包后运达车间,设计物料含水率平均为 32%,杂质平均约 10%(土、纤维、草叶),物料多为包装轻质膜材料。

物料进场后用夹纸机将物料放在输送带上,输送带自动为粉碎机喂料,被粉碎的物料利用无轴螺旋在密闭条件下送入烘干机烘干,通过烘干使物料含水率降低 20%,可大大缩短气化反应时间,以此降低间接加热时气化反应器的燃料消耗,同时使气化过程产生的污水最少。

烘干后的物料经皮带秤计量称重,均匀送入热解反应器。热解反应器在密闭绝氧条件下进行工作,气化所需的热量由燃油燃烧机和燃气燃烧机提供,加热方式为间接加热,气化温度为 350~450℃,融化的物料被气化,加入的催化剂使催化效率明显提高,同时使中间产物更有趋向性。形成的气体、残

留物、自动连续排出热解反应器,进入与之相连接的过滤器,使气、固、液分离。液相排入反吹式过滤器使残留固体再次分离。被分离出的气体进入列管式冷却器,冷凝后成为高热值的液体。在冷却过程中少部分的不凝气在密闭条件下送至气化反应器的间接加热室燃烧。

5 核心技术

图 2 为废塑料油化核心技术单线设备模型。其核心技术优势如下。

核心技术优势为:①采用中温外加热式热解反应技术。②专利多级密封技术,运行时微正压隔绝空气,使塑料热解无氧化或者贫氧化,减少排气量。③采用专利大型卧式锥体式反应器,实现热量快速分散传导,杜绝固体废渣凝聚结焦条件。④采用短

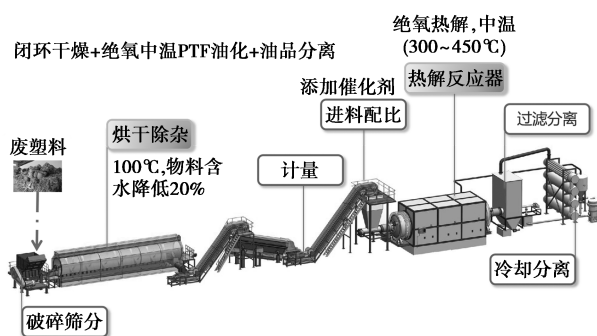


图2 核心技术单线设备

工艺路线,反应、排渣设备一体化;高效分相设备,热解生成物高效分离。⑤实现连续加料、连续反应、连续产油、连续排渣,全过程自动化控制。

6 主要系统及设备

6.1 预处理系统

预处理系统主要实现物料的破碎、筛分和干燥。破碎工艺主要是对来厂废塑料破碎到满足进热解反应器设备所需大小,免去频繁缠绕带来的系统安全问题。筛分工艺利用滚筒筛和除铁器对物料进一步除杂,去除里面多余的纸屑、铁块和大块不符合进热解反应器要求的杂质。

干燥工艺主要设备为烘干机,此设备为专利设备,内部有筛孔套,具有烘干和筛分功能。由于废塑料大部分来自造纸厂和垃圾填埋场,含有大量的纸屑和土质,为减少能耗、纯净碳渣,需要在进主反应器前将这一部分杂质去除。干燥介质为热空气,主要来自热解工段产生的高温烟气,在热风炉进行配风后进入烘干机进行烘干操作。市场上此类烘干设备去除 10%~15% 的水分,本产品烘干机去除 20% 水分左右,在大水分废塑料的烘干上有很好的效果。

6.2 热解系统

废塑料在经预处理后进入热解反应器进行热解反应。热解工艺主要设备包括进料系统设备、加热系统设备、传动系统设备、热解反应器、过滤器(沉降过滤器)等。

加热系统设备主要包括燃油燃烧器和燃气燃烧器。燃油燃烧器主要用于起炉和生产配热使用,燃料为系统生产的混合油。燃气燃烧器为热解生产提供热源,燃料为系统生产中不可凝气。热解反应器技术的应用保证热解反应在中温下进行,采用外加热的方式保证系统的安全。热解反应器在进料端密封系统的加入有效保证反应在安全、环保的情况下进行,避免热解油气的外溢。排灰装置将热解碳渣

连续排出,减少油相含固渣率,降低过滤系统负荷。

6.3 油品分离

项目中的油品分离设备主要包括沉降过滤器、列管式冷却器组和空冷塔、反吹过滤器等。

沉降式过滤器使气、固、液分离,气体进入后续冷却器冷却成轻油和不可凝气体,固体进入下方重油箱,然后通过输送泵送入立式重油罐以备后续过滤用。为了保证冷却器的冷却效果,项目设置了 2 个空冷塔,配套循环水泵,保证空冷塔的效果从而保证冷却器的冷却效果。反吹过滤器是布袋式结构,将立式重油罐中的含渣重油用螺杆泵送入滤饼层过滤器后碳渣会被再次分离,碳渣停留在滤袋的外表面,利用脉冲原理用蒸汽从滤袋内部将碳渣从滤袋表面吹落下来后送到储渣罐。

6.4 环保设施

除以上工艺设备外,还配套环保设施,主要为臭气收集、尾气净化和污水处理系统,包括全场臭气收集管路、热风炉、洗涤塔、污水处理一体机等。

热风炉的作用是将热解烟气、车间收集的空气进行混合,混合热气满足烘干机需要温度。

尾气主要是热解反应器工段燃烧产生,随高温烟气进入热风炉进行配风除臭后被风机引入烘干机,最后随烘干机尾气一起进入喷淋洗涤塔。粉尘遇水沉降到喷淋洗涤塔的循环水池中形成污泥,烟气经过碱洗后再由 25 m 高排气烟囱排出。

项目中的污水主要来自进厂废塑料中的水和尾气净化系统循环废水。综合废水经隔栅除去水中较大的杂质后进入气浮式除油器进行二次除油,然后进入水解酸化池,将废水中的非溶解性有机物转变为溶解性有机物,将其中难生物降解的有机物转变为易降解的有机物,提高废水的可生化性。水解酸化操作完成后进行 MBR 膜生物反应。

6.5 自动化控制系统

自动化控制系统由热解系统、油处理系统,燃烧系统、水处理系统、空压机系统等组成,并配有相应的参数设置界面、控制界面、状态反馈界面,系统设备主要部位都配置有闭路电视监控系统进行实时监控。

通过 DCS 控制系统控制和操作整个过程,可监控运行过程、改变参数、分析和修正错误。对热解主要工况参数偏离正常运行范围进行报警,修改运行参数,实现在线参数修改、控制调节等。

7 技术性能验证

本项目工艺设备实现平稳试运行,处理 324 t 废

旧塑料(进生产线物料,平均含水含渣 45%左右)。实际运行原料:现场进场物料来源造纸厂塑料,该物料含纸片类纤维较多,渗水性较好,造成渗透水较大。经检测,自然物料含水分 60%左右,经压缩物料含水分 50%左右,杂质含量 10%,塑料含量 40%。按工艺设计要求原料水分含量应在 30%左右,进热解反应器含水率应在 10%左右,现有物料(压缩、晾晒,烘干后)仍有 20%左右的水分在预处理工艺中去除。

试运行原料成分复杂,主要成分有 PP、PE、PS 以及少量的 PVC,实际运行温度维持 380~420℃,热解产气率明显高于单品种纯塑料实验室热解数据。试运行期间,实际产生轻质燃料油 55 t、重质燃料油 10.5 t。不可凝气均用于生产过程维持热解反应器温度。

预处理系统运行正常,设计参数满足运行要求。破碎、筛分设备结构合理,将塑料中铁块、大块等影响后端设备运行安全的物料破碎及剔除,布料、分料设备达到预期要求,适合连续生产需要。核心设备烘干机从原理和结构上合理,送气温度控制由热风炉保证,充分利用反应器加热烟气的余热,烘干物料含水率达到反应器进料要求,大大缩短热解反应时间,降低反应器间接加热能耗,减少热解产物中含水,降低污水系统负荷。

热解反应器整体运行平稳,做到了连续加料、连续热解、连续产油、连续排渣。生产能力达到 20 kg/min 以上,基本达到设计指标。进料连续顺畅,加热温度及反应器内部温度稳定,运行中进料重锤密封和灰渣系统密封良好,没有热尾气泄露。首次启炉用柴油提供热源,之后启炉用塑料热解油,生产平稳只用热解反应产生的不可凝气燃烧即可满足热解所需热量。排渣连续,排出碳渣为干粉状。

8 结论

本项目工艺成熟,流程设计合理,试运行生产顺畅,关键设备符合工艺要求,实现工业连续化生产。总结项目的主要优点有采用工艺路线短,大幅减少设备数量,反应、排渣实现设备一体化;采用专利大型卧式锥体式反应器,独特的内部构造实现热量快速分散传导,杜绝固体废渣凝聚结焦条件;采用多级密封+蒸汽正压密封,有效防止反应器产物泄露;采用高效分相设备,热解生成物高效分离;采用 PLC 可编程控系统,实现连续加料、连续产油、连续排渣、连续产气,实现全过程自动化控制。在预处理单元

运用传送皮带设备,大大减少人工操作。运用国内先进烘干设备、破碎设备,有效保证系统的平稳运行和清洁生产水平。

项目除人工和水电成本外,材料成本低,废塑料来料无成本,经济性高。项目总体工艺及设备处于国内先进水平,项目运行较为安全。拥有完善的配套环保设备,污染物总量控制较为稳定,对周边环境影响较小,满足区域环境容量要求。该类项目若投产运行,将进一步提升塑料污染治理技术水平和治理能力,实现废塑料处理减量化、资源化和无害化,对于发展循环经济、节能减排,实现“碳达峰、碳中和”战略目标,促进可持续发展,践行生态文明建设具有重要意义。

参考文献

- [1] 史小慧,况前,陈严华,等.生活垃圾中废塑料的裂解制取燃料技术[J].节能与环保,2019,(2):54-55.
- [2] 郭波,许思思,李评,等.废塑料的处理与利用技术研究[J].中国人口资源与环境,2013,23(11):408-411.
- [3] 汤桂兰,胡彪,康在龙,等.废旧塑料回收利用现状及问题[J].再生资源与循环经济,2013,6(1):31-35.
- [4] 王晴,李思,张金辉.废旧塑料回收利用技术研究进展[J].当代化工,2014,43(4):600-602.
- [5] 张雪,张承龙.我国废旧塑料的资源再利用现状与发展趋势[J].上海第二工业大学学报,2014,31(3):193-197.
- [6] 周炳炎.废塑料的处理处置技术.环境保护,2000,(3):20-22.
- [7] 范勇,邹素华.废旧塑料回收利用技术[J].橡塑资源利用,2008,(2):27-33.
- [8] 俞东辉.废旧塑料热裂解技术的研究[D].上海:华东理工大学,2012.
- [9] 时宇.废塑料热裂解技术[J].当代化工,2020,49(12):2840-2843.
- [10] 俞东辉.废旧塑料热裂解技术的研究[D].上海:华东理工大学,2012.
- [11] 刘贤响,尹笃林.废塑料裂解制燃料的研究进展[J].化工进展,2008,27(3):348-351,357.
- [12] 刘光宇,栾健,马晓波,等.垃圾废塑料裂解工艺和反应器[J].环境工程,2009,27(S1):383-388,572.
- [13] 任冬梅,齐美荣.废塑料裂解制取燃料油的新型工业装置[J].齐鲁石油化工,2005,33(3):173-177.
- [14] 刘光朋.塑料垃圾裂解机理及实验装置的设计研究[D].青岛:青岛科技大学,2017.
- [15] 张超,尹凤福.一种废塑料裂解设备:CN209602459U[P].2019-11-08.
- [16] 尹凤福,张超,刘振宇,等.废塑料裂解方式及其设备设计[J].合成材料老化与应用,2019,48(4):146-148.
- [17] 袁兴中,曾光明,李彩亭,等.废塑料裂解制取液体燃料新技术[M].北京:科学出版社,2004.
- [18] 杨基和,姚致远,严明亮,等.废塑料制备燃料油热裂解与催化裂解工艺研究比较[J].江苏石油化工学院学报,2002,14(3):12-14.
- [19] 李晓祥,石炎福,余华瑞.废塑料催化裂解制燃料油[J].化工环保,2002,22(2):90-94.
- [20] 伍艳辉,吴高胜,刘春燕,等.废塑料裂解催化剂研究进展[J].工业催化,2014,22(8):569-575. ■