

## 环保与安全

## 废弃轮胎的热解回收技术

刘银秀<sup>1</sup> 潘志彦<sup>1</sup> 钱小飞<sup>2</sup>

(1. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310032;

2. 温州市环境监测中心站, 浙江 温州 325000)

**摘要:**从反应温度、反应时间、催化剂等热解条件对废弃轮胎热解产品产量的影响、热解的产物分析及其应用、废弃轮胎中硫的迁移等方面进行了详细论述。指出反应温度是轮胎热解的主影响因素。热解后,一般得到质量分数为 10%~30% 的气体、38%~55% 的油相产物及 33%~38% 的固相产物,这些产物均具有较高的热值,可以作为燃料。此外,还可以分离回收液相中的具有较高附加值的化学物质;固相产物以炭黑为主,经处理后可以作为炭黑回用或吸附剂使用。同时还对废弃轮胎热解产物中硫的转化分布进行了讨论。最后对废弃轮胎的其他处理回收技术进行了展望。

**关键词:**废弃轮胎;热解;热解气;油;炭黑

中图分类号:X705

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)06-0056-04

## Recovery of scrap tires by pyrolysis technology

LIU Yin-xiu<sup>1</sup>, PAN Zhi-yan<sup>1</sup>, QIAN Xiao-fei<sup>2</sup>

(1. School of Biologic and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China;

2. Wenzhou Center Station of Environmental Monitoring, Wenzhou 32500, China)

**Abstract:** This paper discusses the yield of the pyrolytic products under different process parameters, the characteristics and application of the pyrolytic products and the sulphur transformation during pyrolysis of scrap tires. The temperature is the main influencing factor. The produce from the tire pyrolysis was approximately 10% - 30% of gas, 38% - 55% of oily liquid, 33% - 38% of solid. The produce has higher heating value, which can be used for fuel. Some valuable chemical substances also can be separated from the oily liquid. The solid has a high fixed-carbon content and can be used to manufacture sorbent or carbon. This paper also deals with the sulphur transformation during the pyrolysis of scrap tires. The other treatment technologies were put forward at the end.

**Key words:** scrap tires; pyrolysis; pyrolysis gas; oil; carbon

目前世界上对废弃轮胎的处理尤其是在发展中国家,仍以填埋/堆放方式为主,约为 65%~70%,但此法不仅占用大量的土地,而且大量废弃轮胎的堆放极易引起火灾而释放大量的有毒有害气体,容易成为蚊虫的滋生场所而带来流行疾病,给环境及人类的健康带来巨大危害。除了填埋/堆放外,废弃轮胎还有以下 3 种较常用的处理方法:①轮胎翻新;②再生利用,包括生产再生胶和胶粉,应用于生产其他橡胶制品、道路铺设等方面<sup>[1-2]</sup>;③热能利用,如作为二次燃料应用于水泥厂、造纸厂、发电厂等,此法由于设备投资费用较高、灰分较难处理等一些缺点,目前只在一些发达国家(地区)如日本、西欧、美国、波兰<sup>[3-4]</sup>等中应用,而在发展中国家应用并不多。

热解技术是热能利用的一种,通过热解所获得的气体、液体(油)、固体(焦或灰)等产物,经过处理后,都能重新应用到生产领域中,比起单纯的燃烧法,它除具有回收能源的作用外,还能够回收废弃轮胎中具有较高附加值的资源,因此热解技术为最大化的回收利用废弃轮胎中的能源及资源提供了一个很好的解决办法。

## 1 热解影响因素

## 1.1 温度

废弃轮胎热解所需温度,因目标产物、反应器条件的不同而不同,但大部分研究表明,温度是影响废弃轮胎热解产物产量的主要因素。一般废弃轮胎的热分解分 2 个阶段:①随着温度升高,气体和油相

收稿日期:2004-02-17;修回日期:2004-04-07

作者简介:刘银秀(1977-),女,硕士生;潘志彦(1962-),男,硕士,教授,研究方向为固体废弃物处理及资源化,通讯联系人,0571-88320054,panzhiyan@zjut.edu.cn。

产物的产量增加,而固体的量减少,油相产物的产量将达到一个峰值;②随着温度升高,气体的产量增加,而固体和油相产物的产量下降,这主要是由于废弃轮胎中的一些物质及所产生的油相产物中的一部分进一步分解所致<sup>[5-8]</sup>。

### 1.2 反应时间

Mastral 等<sup>[9]</sup>认为气体产物随反应时间增加而增加,而油相产物刚好相反,这是由于随着时间的增长,油相产物中部分物质进一步裂解的缘故。

唐光阳<sup>[10]</sup>研究了反应时间对其出油率的影响,得出反应温度维持在 330 ~ 400℃时,油相产物的产量随反应时间增加而增加,约 1 h 后产量趋于稳定。

### 1.3 催化剂

加入催化剂的目的主要是:降低反应温度,从而减少能耗;提高目的产品的产量和质量。

唐光阳<sup>[10]</sup>研究了加入 T-1、T-2 型催化剂对反应产物的影响。结果表明,催化热解比单一热解的出油率提高了 15% 左右,在达到最高出油率情况下,催化热解的温度比单一热解温度约低 100℃,这是由于催化剂的加入降低了活化能,使热解反应速率加快。

杨嘉谟和周四平<sup>[11]</sup>用催化剂在真空条件下热解,可使热解温度降低到 400℃ 左右。

王文选等<sup>[12]</sup>用 FeCl<sub>3</sub>、NiCl<sub>2</sub>、CuCl<sub>2</sub>、CoCl<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 作为催化剂热解废弃轮胎,研究表明 NiCl<sub>2</sub> 的催化效果最好,可使热解温度降低 45℃,其他可降低 15 ~ 25℃,但加入催化剂对最终热解程度没有影响。

刘阳生等<sup>[13]</sup>在无氧和常压下进行热解实验,在相同的热解条件下,比较了有、无催化剂(此处催化剂为 4% 的 NaOH)的热解情况。结果表明,加入催化剂后,固态炭黑和液态油的产率均有所提高,而相应混合气的产率降低,这是因为,NaOH 的加入使胶粉中化学键断裂,生成更多分子质量较小的油和得到更多的炭黑,但对油类进一步分解成气体小分子则无明显作用。

总的看来,许多操作参数可能对反应的最终热解程度影响不大,但对热解产物的性质和组成有较大的影响。

## 2 热解产物分析及应用

经热解后,一般得到质量分数为 10% ~ 30% 的气体、38% ~ 55% 的液体和 33% ~ 38% 的固体<sup>[5,7,14]</sup>。同时随着热解条件的变化,各相产物尤其是油相产物的组成及性质将会产生较大变化,目

前人们正把注意力更多地集中在对轮胎的热解产物的组成、性质的研究及应用上来,从而能够更好地利用热解产物,最大程度地回收利用废弃轮胎。

### 2.1 气相产物

气相产物中主要物质为 H<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 等,其热值约为 30 ~ 40 MJ/m<sup>3</sup><sup>[7,15-16]</sup>,目前热解气的主要作用是直接利用其热值,如为热解过程提供能源或附近工厂的供能<sup>[7]</sup>。

刘阳生等<sup>[13]</sup>的研究表明,在加入 4% 的 NaOH 作为催化剂后,可使 H<sub>2</sub> 的产率提高,CO、CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的产率减少,同时随温度升高,H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的产率增大,CO 和 CO<sub>2</sub> 的产率减少。

Leung 等<sup>[17]</sup>研究了操作条件的变化对热解气的组成及产量的影响,得出热解气具有较高的热值,可以作为能源回收,但同时他们又认为如果仅是单纯回收热解气,将会引起大量能量损失。

### 2.2 油相产物

经热解后,油相产物的量在所得产物中的比例较高,而且由于油相产物易于处理、存贮和运输,所以目前人们对油相产物的研究越来越感兴趣。所得的油相产物的利用主要有 2 个方面:①直接作为燃料,其热值可达到 43 MJ/kg<sup>[7,18]</sup>;②回收油相产物里含有的具有较高附加值的化合物,如苯、甲苯、二甲苯、萘二烯等。许多研究者正把注意力更多地放在通过改变反应条件,提高油相产物的产率,尤其是提高其中具有较高附加值的化学物质的含量等方向上来,从而实现资源高价值回收。

Mastral 等<sup>[9]</sup>对废弃轮胎进行氢化热解,研究各个参数的变化对油相产物的组成及性质的影响。结果表明,轮胎转化为油的过程是一个快速热解过程,反应过程参数的变化对其产率的影响较小,但对所得油相产物的性质有较大的影响。如随着反应时间的增长,饱和烃和芳香族化合物的产量上升,而极性化合物的量却相反;而有无 N<sub>2</sub> 的加入及 H<sub>2</sub> 起始压力的变化对反应产物的影响不大。

刘阳生等<sup>[13]</sup>用红外光谱对各样品所得到的油相产物进行分析,结果表明其中长链烃的含量较大;4% NaOH 催化剂的加入,对芳烃的进一步分解没有多大影响。

董根全等<sup>[19]</sup>认为载气种类对油相产物的组成影响较大,在 N<sub>2</sub> 气氛条件下,油相产物中含有较多的轻质油品,轻质油品中富含高附加值的化学品萘二烯,H<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 气氛下的油相产物中轻质油品含量远低于 N<sub>2</sub> 气氛下的轻质油品含量,温度的提高能增

加轻质油品的含量,载气流速对油相产物的组成影响不大。萘二烯的最大收率在 500℃左右。

Islam 等<sup>[20]</sup>对从废弃轮胎中热解所得的油相产物的性质与一些汽油燃料进行了比较,结果表明,其油相产物中含有较多的碳氢化合物,其油品性能与汽油燃料相当,而且 N 和 S 的含量几乎为零。

Williams 等<sup>[21]</sup>在固定床中对废弃轮胎进行热解,所得气体通过催化反应器中,测定了 3 种不同的硅酸盐催化剂与轮胎的比例对所得油相产物中单环芳烃的产量和组成的影响。结果表明,催化剂的加入使油相产物的产量减少,气相和固相产物的量增加,油中单环芳烃的质量分数明显提高,甲苯达到 24%,苯为 5%,二甲苯为 27%;油中芳香族化合物的含量与催化剂性质有关,如孔径、Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活性组分的含量有关。同时 Williams 等<sup>[18]</sup>还研究了冷凝管的填充物、温度对单环芳烃产量的影响。结果表明,有无填充物及填充物的种类对油相产物的产率影响不大,但填充物有利于提高具有较高附加值的化学物质的回收,温度的升高不利于萘二烯、甲苯、二甲苯等化学物质的回收。

### 2.3 固相产物

固相产物具有一定臭味,并夹带一定量油,其主要成分是原轮胎成分中的炭黑<sup>[22]</sup>,其余的有无机灰分(如 ZnO、ZnS 等)及热解过程产生的碳质沉积物,其质量分数约占 12%<sup>[15,23-24]</sup>。固相产物经处理之后,主要可应用于:①作为吸附剂,应用于污水处理等领域;②回收炭黑,重新作为橡胶的添加剂或其他对炭黑质量要求不高的生产中,而回收炭黑的结构、表面性能等方面决定了它的再利用;③作为燃料。对所得固相产物进行分析,对其进行进一步的处理,使其性能更优、应用范围更广也是目前研究的一个方向。

Darmstadt 等<sup>[25]</sup>通过核磁共振(<sup>13</sup>C-NMR)和 X 射线衍射(XRD)分析了固相产物中炭黑的主要结构,发现商业炭黑和轮胎热解所得炭黑(热解条件为 500~700℃和 0.3~20 kPa 时)具有基本相同的主体结构,即含有相同比例的石墨化碳和一定比例的无定型碳。

阳永荣等<sup>[26]</sup>用 X 射线光电子能谱分析了色素炭黑、常压无载气热解炭黑、酸洗后回收炭黑的表面化学性质,发现回收炭黑具有不同于工业炭黑的表面性能,表面存在较多非极性的链烃基团,因而更为亲油,提高了炭黑在橡胶等材料中的分散性能。通过酸洗可以降低热解炭黑中的灰分含量,改善回收

炭黑的表面结构和性能。

Helleur 等<sup>[14]</sup>对热解所得到的固相产物进行了碳化和活化,结果表明热解所得炭黑的形态结构与天然炭黑相似。在 600℃下得到的炭黑具有较好的吸附容积,对重金属的吸附较好,尤其在对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附能力上优于一般的商业炭黑;用蒸汽和 CO<sub>2</sub> 能较易将回收炭黑活化为活性炭,所得到的活性炭对溶液中的有机物具有较好的吸附能力,可应用于污水处理等领域。

Miguel 等<sup>[27]</sup>从废弃轮胎回收得到的炭黑,用不同的温度(925℃和 1 100℃)和气体(蒸汽或 CO<sub>2</sub>)进行活化,对所得到的 3 种活性炭的孔隙率和吸附性能进行了测定,得出活性炭的性质主要与活化程度及活化气体的性质有关,而与温度关系不大。同时得出,在蒸汽条件下获得的活性炭的微孔率小于从 CO<sub>2</sub> 中获得的活性炭,而其比表面积(BET 法)大于从 CO<sub>2</sub> 中获得的活性炭。因此蒸汽活化活性炭易于吸收小分子物质(如苯酚、甲基蓝),而 CO<sub>2</sub> 活化活性炭则能较好地吸附大分子物质。

Allen 等<sup>[28]</sup>对从 600~800℃热解获得的活性炭进行了合成,并且研究了其对丁烷的吸附能力,用 BWC(butane working capacity,指 100 mL 碳里含丁烷多少克)表示。结果表明,要获得较高的 BWC,必须要有较高的结焦烧除率;较高的热解温度有利于提高活性炭的吸附能力,这可能是由于热解温度的升高,使得未分解的残留固体进一步被分解,使得残留固体中炭黑(指原轮胎中加入的炭黑)的比例增加。

### 3 热解后硫的分布

在热解过程中,会出现恶臭气味及设备腐蚀等现象,这主要与热解过程中硫的形态变化有较为密切的关系。一般废弃轮胎中硫的质量分数约为 2%,热解后,硫以不同的化学形式存在于气、液、固 3 种产物中,如果热解过程中及产物使用中对硫的控制及处理不好,极易引起二次污染;而且随着热解条件的不同,其在各相中的分布也会不同,一般在固体中的质量分数约为 1.5%~2.0%<sup>[15,23-24]</sup>。

董根全等<sup>[19]</sup>对油品中硫含量进行了分析,在 3 种载气情况下, H<sub>2</sub>O 条件下的油品硫的质量分数最低,约为 0.10%~0.12%,而 N<sub>2</sub> 最高,硫含量随着温度的升高而降低。

Helleur 等<sup>[14]</sup>所回收炭黑中硫的质量分数较高,约为 2%左右,主要以硫化物的形式出现。

Murena<sup>[29]</sup>研究了在废弃轮胎热解过程中含硫

化合物的反应动力学。实验结果表明,大量硫以H<sub>2</sub>S形式释放出来,而少量硫存在于液相中。

李鑫等<sup>[16]</sup>对废轮胎在鼓泡流化床热解反应器中热解时硫的迁移行为进行了试验研究,结果表明,随着温度的升高回收固体中的硫含量下降,有更多的硫迁移到热解气及油中;500℃热解时,硫转化为H<sub>2</sub>S的转化率出现极小值;600~700℃时硫的析出速度最大,因此,在低温下热解,固相中硫含量较高,有利于热解气、热解油中的硫的排放控制。

#### 4 结语

热解温度对产物的产率、组成和性质都有较大的影响,是热解过程中的主要影响因素;热解产生的气体和液体都具有较高的热值,可作为燃料,尤其是所得油品中硫含量比汽油、重油中的低,所以废弃轮胎可作为潜在的化石燃料和液体烃类燃料的替代品,同时油相产物中又含有具有较高附加值的化合物,如苯、甲苯、二甲苯、萘二烯等,可进行资源回收;固相产物中炭黑含量较高,但由于含有较高的硫以及灰分,且灰分中含有一定的重金属化合物,从而限制了它的应用范围,必须经过处理,才能重新应用。

利用热解技术从废弃轮胎中获得气、液、固三相产物,处理后重新应用到生产领域中,此法既消除了污染,又回收了资源和能源,是一项既利于环境又利于社会,符合可持续发展战略的技术。

与此同时,各国工作者们也在其他领域寻找着解决废弃轮胎的方法,如用超临界技术降解废弃轮胎、电磁冲击法分离废弃轮胎、在岩石坡面国土绿化中的应用<sup>[30-32]</sup>等方面也取得了一定的进展,相信在不久的将来,废弃轮胎将成为我们身边的能源,而不是人人讨厌的“黑色污染”。

#### 参考文献

- [1] 傅大放,惠先宝,符冠华,等.[J].公路交通科技,2001,18(5):4-7.
- [2] 穆子琦,庞泽,高丽波,等.[J].辽宁省交通高等专科学校学报,2001,(3):4-6.
- [3] 吴一岳.[J].中国建材,2002,(11):31-34.
- [4] Mokrzycki Eugeniusz, Uiasz-Bochenczyk Aliasz, Sarna Mieczyslaw, et al.[J]. Applied Energy,2003,74(1-2):101-111.
- [5] Chang Yumin.[J]. Resources, Conservation and Recycling,1996,17(2):125-139.
- [6] Lee Jong min, Lee Jung soo, Kim Jung Rae, et al.[J]. Energy,1995,20(10):969-976.
- [7] González J F, Encinar J M, Canito J L, et al.[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2001,58/59:667-683.
- [8] Zabaniotou A A, Stavropoulos G.[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2003,70(2):711-722.
- [9] Mastral A M, Murillo R, Callen M S, et al.[J]. Resources, Conservation and Recycling,2000,29(4):263-272.
- [10] 唐光阳.[J].云南民族大学学报,2003,12(3):186-188.
- [11] 杨嘉谟,周四平.[J].化工进展,2000,19(1):71-72.
- [12] 王文选,仲兆平,陈晓平,等.[J].燃料科学与技术,1999,5(3):331-336.
- [13] 刘阳生,白庆中,李英霞,等.[J].环境科学,2000,21(11):85-88.
- [14] Helleur R, Popovic N, Ikura M, et al.[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2001,58/59:813-824.
- [15] Marco-Rodriguez Isabel, Iaresgoiti M F, Cabrero M A, et al.[J]. Fuel Processing Technology,2001,72(1):9-22.
- [16] 李鑫.[J].电站系统控制,2002,18(2):5-7.
- [17] Leung D Y C, Lin X L, Zhao Z L.[J]. Fuel Processing Technology,2002,79(2):141-155.
- [18] Williams P T, Brindle Alexander J.[J]. Fuel,2003,82(9):1023-1031.
- [19] 董根全,杨建丽,刘振宇.[J].燃料化学学报,2000,28(6):537-541.
- [20] Islam M N, Beg M R A.[J]. Bioresource Technology,2004,92(2):181-186.
- [21] Williams P T, Brindle A J.[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2003,67(1):143-164.
- [22] Williams Paul T, Besler Serpil.[J]. Fuel,1995,74(9):1177-1183.
- [23] Napoli A, Soudais Y, Lecomte D, et al.[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,1997,40/41:373-382.
- [24] Kaminsky W, Mennerich D.[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2001,58/59:803-811.
- [25] Darmstant H, Roy C, Kaliaguine S, et al.[J]. Carbon,2000,38(9):1179-1187.
- [26] 阳永荣,吕杰,陈伯川.[J].环境科学学报,2002,22(5):637-640.
- [27] Miguel G S, Fowler G D, Sollars C J, et al.[J]. Carbon,2003,41(5):1009-1016.
- [28] Allen J L, Gatz J L, Eklund P C.[J]. Carbon,1999,37(9):1485-1489.
- [29] Murena F.[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2000,56(2):195-205.
- [30] Park Sangdo, Gloyna Earnest F.[J]. Journal of Fuel,1997,76(11):999-1003.
- [31] Chen Daniel T, Perman Craig A, Riechert Manfred E, et al.[J]. Journal of Hazardous Materials,1995,44(1):53-60.
- [32] Seung Nam Joung, Sung Wook Park, Sun Young Kim.[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan,2001,34(2):132-137. ■