

利用焦化工艺处理废塑料技术研究

廖洪强 钱 凯 余广炜 赵 鹏 何亚斌

(首钢技术研究院)

摘 要 利用钢铁企业高温设备处理城市固体废弃物已经引起了全世界的关注。介绍了由首钢自行研究开发的利用焦化工艺处理废塑料技术,该技术充分利用现有成熟的焦化设备和系统,大规模高温炭化处理废塑料,将其分解成焦炭、焦油和煤气,实现废塑料的资源化利用和无害化处理。20 kg 与 200 kg 焦炉试验研究表明:废塑料、添加剂与首钢炼焦配煤按一定比例共焦化能够显著提高焦油和焦炭的质量,增加焦炉煤气产率与热值。利用焦化工艺处理废塑料技术将为解决我国“白色污染”和资源回收利用提供了一条新的途径。

关键词 废塑料 煤 焦化工艺

1 前言

据统计,我国城市生活垃圾中的废塑料约占垃圾总量的 4%~10%,年产量达到 500~600 万吨,而且每年正以近 8%~9% 的速度增长。北京市目前生活垃圾日产量高达 1.2 万 t,其中废塑料的重量占垃圾总量的 3%~5%,日产废塑料约 360 t,但废塑料的资源综合利用率还不到 10%。因此,如何治理“白色污染”,实现废塑料资源化利用和无害化处理,已经成为国人关注的焦点。

关于废塑料与煤共焦化技术的研究,90 年代以来国内外研究者作了大量的基础工作,而且日本于 2000 年将该技术成功应用于工业实践^[1~6]。利用焦化工艺处理废塑料技术是传统煤炼焦技术与现代废塑料加工处理和热解油化回收技术的有机结合。其基本思路是将废塑料,通过收集、粉碎等加工处理后,与炼焦配煤混合加入炼焦炉中进行共焦化,共焦化产生的焦炭、焦油和煤气可直接利用传统焦化工艺进行处理和回收。该技术具有以下优点:(1)废塑料处理规模较大,工艺简单,建设周期短,无需对传统焦化工艺进行改造即可投入生产应用,大大降低了初投资和运行费用;(2)利用废旧塑料代替部分炼焦用煤,增加炼焦工艺的焦油产率和高热值煤气,既

有效解决“白色污染”问题,又节约了炼焦煤资源,具有明显的社会效益、环保效益和经济效益。但利用焦化工艺处理废塑料技术目前仍存在一些技术难题亟待解决:一是废塑料的预处理技术路线复杂,投资成本高;二是添加废塑料将对焦炭质量产生影响。

2 实验部分

本文利用首钢 200 kg 与 20 kg 焦炉,分别考察了废塑料、添加剂(OA)与煤共焦化过程中产生的焦炭、焦油和煤气的变化规律。试验采用首钢焦化厂的炼焦配煤(BC)和北京市石景山区生活垃圾中的废塑料 WP(Waste Plastics)为试验原料。试验前将 WP 经过简单破碎处理,使其粒度达到约 10 mm。煤样不需要再进行制样处理,直接作为配合原料。破碎后的废塑料按一定比例分别与炼焦煤进行人工或机械混合,并调节水分到 10%(与生产用煤水分一致)后加入焦炉,试验加热制度、装炉、推焦、熄焦、凉焦等工序均与生产焦炉近似。按国标进行转鼓试验和 CO₂ 反应性试验测试焦炭冷热强度;利用色谱—质谱分析仪(GC/MS)分析焦油成分组成;对分离出焦油和水后的洁净煤气取样分析,动态分析其组成成分与热值。原料的工业分析和元素分析如表 1 所示。

表 1 原料的工业分析与元素分析 %

样品	工业分析			元素分析				
	挥发分	灰分	固定碳	S	C	H	N	O(diff.)
BC	23.40	9.52	67.08	0.87	83.92	5.07	1.29	8.85
WP	96.11	3.84	0.05	0.05	84.62	14.12	0.12	1.09

3 结果与讨论

3.1 焦炭特性

对共焦化所得焦炭进行转鼓试验和二氧化碳反应性测试,考察焦炭质量,结果如表 2 所示。

表 2 共焦化焦炭性能指标 %				
方案	M40	M10	CRI	CSR
100 %BC	70.3	9.7	28.9	57.1
1 %WP+2 %OA+97 %BC	75.3	8.3	24.1	65.7
2 %WP+1 %OA+97 %BC	72.8	9.3	25.1	58.1
2 %WP+2 %OA+96 %BC	69.6	9.6	28.1	60.1
2 %WP+0.5 %OA+97.5 %BC	69.4	10.4	28.7	55.3
2 %OA+98 %BC	72.4	8.8	26.7	60.1
4 %WP+2 %OA+94 %BC	69.2	8.8	32.8	51.9

从表 2 可以看出,与煤单独焦化相比,配入 2 % 添加剂(OA)后,焦炭的抗碎强度(M40)和反应后强度(CSR)整体出现上升趋势,耐磨强度(M10)和反应性(CRI)整体出现下降趋势,而且这一变化趋势随着废塑料配比增加而减小。在配入 2 % 添加剂(OA)条件下,随着废塑料(WP)添加比例增加,焦炭抗碎强度(M40)出现降低后增加的趋势,焦炭耐磨强度(M10)整体显示增加趋势;无论是否配入添加剂(OA),随着废塑料(WP)添加比例增加,焦炭反应性(CRI)均出现总体增加的趋势,反应后强度(CSR)均呈现总体降低的趋势。与单独炼焦煤焦化相比,1 %废塑料(WP)+2 %添加剂(OA)和 97 %煤共焦化时,焦炭的 M40 增加 5 %,M10 降低 1.4 %,CRI 降低 4.76 %,CSR 增加 8.63 %,出现最高抗碎强度和最好耐磨强度以及最低的反应性和最高的反应后强度,该方案是一个优化方案。

3.2 焦油和煤气分析

利用 20 kg 焦炉分别考察优化方案(1 %WP+2 %OA+97 %BC)与 100 %BC 焦化所产生的焦油和煤气的组成特性,结果如表 3、4 所示。

表 3 焦油收率与主要组分分析			
方案	焦油产量/g	焦油中主要成分含量/%	
		苯+甲苯+二甲苯	萘
100 % BC	338.41	10.54	17.1
1 % WP+2 % OA +97 % BC	493.73	12.98	19.83

从表 3 可以看出,在相同的操作条件下,优化方案(1 %WP+2 %OA+97 %BC)的焦油收率比炼焦配煤单独焦化时增加了 45.9 %。这主要由于废塑料和添加剂均属于有机高分子化合物,容易受热分解产生低分子化合物,形成大量的液体产物焦

油。焦油中三苯(苯+甲苯+二甲苯)和萘组分的相对含量比炼焦配煤单独焦化时分别增加了 2.44 % 和 2.73 %,出现焦油轻质化和多环化。这可能是由于废塑料和添加剂在热解逸出焦炉的过程中,在炉顶出口发生高温二次裂解反应,使得焦油组分轻质化;同时,在高温焦体内发生二次重整环化反应,使得部分链烃分子发生环化,生产芳烃类化合物,导致焦油中三苯和萘的含量增加。上述试验结果说明废塑料和添加剂与煤共焦化不仅可以显著增加焦油收率,而且还使焦油优质化,从而增加焦油的附加值,增加经济效益。

表 4 废塑料与煤共焦化煤气组成及热值		
煤气组成/%	1 % WP+2 % OA+97 % BC	100 % BC
CO	8.20	7.18
CO ₂	4.40	5.85
O ₂	4.67	5.15
CH ₄	21.26	16.54
C _n H _{2n}	2.53	1.65
H ₂	30.99	23.83
N ₂	27.95	39.93
煤气热值/kJ·m ³	13 811.00	10 498.63

从表 4 可以看出,与在相同的操作条件下的炼焦配煤单独焦化所得煤气相比,优化方案(1 %WP+2 %OA+97 %BC)所得煤气中的可燃组分(CO、H₂、CH₄、C_nH_{2n})的含量均有不同程度的增加,其中一氧化碳增加 1.02 %,甲烷增加 4.72 %,重氢增加 0.88 %,氢气增加 7.16 %,热值增加 3 312.37 kJ/m³,热值增加比例为 31.55 %。这主要是由于废塑料和添加剂均属于有机高分子化合物,容易受热分解产生低分子化合物,形成大量的气体产物,同时废塑料和添加剂热解产生的挥发分容易在炉顶高温区发生二次裂解,产生可燃气体。上述结果表明废塑料和添加剂(OA)与煤共焦化可以优化煤气组成,增加煤气热值,从而增加经济效益。

4 结论

首钢自行研究开发的利用焦化工艺处理废塑料技术可以显著改善焦炭冷强度(M 40和 M 10)和热强度(CRI 和 CSR),为高炉冶炼提供优质冶金焦炭;并且在一定程度上提高优质焦油产率,增加焦炉煤气的热值,进而产生可观的经济效益。利用焦化工艺处理废塑料技术将为解决我国“白色污染”和资源回收利用提供了一条新的途径。

致谢 在此,作者对为焦化工艺处理废塑料技术研究项目提供资金支持的北京市科学技术委员会表示衷心的感谢!

参 考 文 献

- 1 NIPPON STEEL CORP(YAWA). Treating Waste Plastics to Give High-added-value Tar, Light Oil and Gas by Charging Coal for Coking Opt. Blended With Waste Plastics Into Coke Oven and Cracking Plastics Thermally During Carbonization, Japan; 08157834, 1996.
- 2 KANSAI NETSUKAGAKU KK(KANU). Coke Making Utilizing Waste Plastic-comprises Charging Preliminarily Heat Decomposed Waste Plastic With Raw Coal Into Coke Oven, Japan ;07216361,1995.
- 3 Miura K. Coal Science and Technology 24, 8th Iccs. Oviedo, Spain, 1995, 2:1527.
- 4 Hodek W, Fuertjes T, van Heek K H. Erdoel Erdgas Ohle, 1995,111(9): 376
- 5 Collion G, Bujnowska B, Placzek J. CO-coking of Coal With Pitches and Waste Plastics. Fuel Process Techn, 1997, 50(1): 179~184.
- 6 Li Dongtao, Li Wen, Li Baoqing. Co-carbonization of Coking Coal With Different Waste Plastics. Journal of Fuel Chemistry, 2001, 29(1): 20~23.