

首钢废塑料处理新工艺的研究进展

余广炜^{1,2}, 廖洪强², 钱 凯³, 蔡九菊⁴, 雷 勇⁴

(1. 首钢技术研究院, 北京 100041; 2. 首钢环保产业事业部, 北京 100041; 3. 北京首钢股份有限公司, 北京 100041; 4. 东北大学国家环保生态工业重点实验室, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 首钢集团针对目前焦化工艺处理废塑料的技术现状, 提出了废塑料处理新工艺, 并进行了系统的理论研究与工业应用研究。研究结果表明, 首钢废塑料处理新工艺打破了国际上“炼焦配煤添加废塑料与提高焦炭质量不可兼得”的观念, 开发出对焦化和环境都有利的“利用焦化工艺处理废塑料新技术”。这项技术, 不仅在满足焦炭质量要求的前提下扩大了炼焦配煤中添加废塑料的比例($\leq 4\%$, 质量分数, 下同), 而且在限定废塑料添加比例($\leq 2\%$)的条件下提高了焦炭质量, 为科学、合理、经济地治理“白色污染”提供了理论依据和工程经验。

关键词: 废塑料; 煤; 型煤; 焦化

中图分类号: X756 文献标识码: A 文章编号: 0449-749X(2007)09-0081-04

New Method of Disposal of Waste Plastics at Shougang Group

YU Guang-wei¹, LIAO Hong-qiang², QIAN Kai³, CAI Jiu-ju⁴, LEI Yong⁴

(1. Shougang Technical Research Institute, Beijing 100041, China; 2. Shougang Environmental Protection Industry Department, Beijing 100041, China; 3. Beijing Shougang Company Limited, Beijing 100041, China;
4. State Key Laboratory of Bio-Industry, Northeastern University, Shenyang 110004, Liaoning, China)

Abstract: Nowadays, the cycle of manufacturing and consuming plastic materials has resulted in a serious environmental and economic problem, as called ‘white pollution’ in the world. For this reason, disposal of waste plastics has become increasingly a concern and much efforts for recycling waste plastics have been made. Based on the traditional method of disposing waste plastics by coking process, a new method of co-coking waste plastics and blend coal was proposed by Shougang Group and investigated theoretically and experimentally. The results showed, that the new method not only can increase the content of waste plastics to $\leq 4\%$ in the charge of coke oven, but also improves the quality of coke if the content of waste plastics $\leq 2\%$. The new technology has been proved economical and environmentally friendly to deal with ‘white pollution’.

Key words: waste plastic; coal; formed coal; coking

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、粉碎等简单加工处理后, 与炼焦配煤混合加入焦炉中进行共焦化, 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, 大大降低了初期投资和运行费用; 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。关于废塑料与煤共焦化技术的研究, 20世纪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^[1,2]。

虽然煤与废塑料共焦化技术在国外已经趋于成熟, 而且已经有成功的应用实例, 但是由于不同国家、不同地区所产生的废塑料品质不同, 废塑料收集模式也不同, 钢铁企业对炼铁焦炭的质量要求也不同, 因此, 适合我国国情的废塑料与煤共焦化技术尚有待于进一步研究与开发。

1 首钢废塑料处理新工艺的提出

利用焦化工艺处理废塑料技术需要考虑添加废塑料的量对炼焦产物的影响, 尤其是对焦炭质量的影响。研究工作表明^[3], 如果简单地把废塑料添加进焦炉与煤混合共焦化, 将使焦炭质量下降。所以, 寻求新的废塑料处理工艺已迫在眉睫。国内外的研究结果表明, 有两种方式有望改善焦炭质量, 扩大废塑料的添加比例: 一是添加有机添加剂, 二是将废塑

基金项目: 国家科技部“十一五”科技支撑计划课题资助项目; 北京市科委资助项目(H020620330310)

作者简介: 余广炜(1979-), 男, 博士; E-mail: ygweu@sina.com; 修订日期: 2006-11-21

料事先进行预处理。对于第一种方法,日本专利 P2000-53970A^[4,5]提出利用重质油和煤焦油沥青作为炼焦用煤的粘结剂,以提高焦炭质量,该工艺不但操作复杂,而且能耗较高,对焦炭质量的改善效果也不明显;首钢前期也针对添加剂 OA 进行了相关实验研究^[6],结果表明添加剂 OA 虽然对改善焦炭质量有所帮助,但由于废塑料和添加剂 OA 的密度均与煤相差较大,仍然存在混合偏析以及物料输送、装料、入炉、推焦等过程中的消烟除尘问题,而且添加剂的加入和偏析现象的存在,导致推焦电流偏大,不但导致废塑料添加量不大,而且无形中又造成炼焦成本的提高和资源浪费。对于第二种方法,新日铁等^[1,2]将废塑料分选并进行挤塑造粒,然后与炼焦配煤一起炼焦,年处理废塑料达 12 万 t 的规模。但是,这种处理工艺不仅成本较高,而且废塑料的添加量仍然受到限制(添加量不能大于 1.5%),没有提高焦炭质量的功能。因此,首钢集团在吸收国外成功经验并结合国内相关研究的基础上,开发了一种新型的利用废塑料与煤共热熔融处理制塑料型煤的废塑料处理新工艺。该工艺巧妙地改进了传统废塑料加工技术,开创了新的废塑料与煤热熔融加工方法,并形成了具有自主知识产权的专利技术,其工艺流程如图 1 所示。

首钢废塑料处理新工艺流程可描述为:先将废

塑料破碎至一定粒度,再将其与煤均匀混合、粘结、镀膜并压制成型煤,最终与炼焦配煤混合进入焦炉炼焦。废塑料制型煤处理过程中废塑料的形貌如图 2 所示。

2 首钢废塑料处理新工艺的研究进展

针对废塑料处理新工艺,首钢技术研究院以北京城市生活垃圾中的废塑料和首钢的炼焦配煤为原料,分别利用热天平、2 kg 和 200 kg 焦炉等实验室设备以及首钢焦化厂 4 号焦炉,围绕废塑料与煤共焦化的关键技术,从配料组成、混合方式、热解制度直到工业应用进行了系统的试验研究,为该技术的工业化应用奠定了基础。

2.1 热天平试验

热天平试验研究了废塑料、炼焦配煤单独热解和两者按不同方式、不同比例混合共热解的实时的热失重特性。结果表明:炼焦配煤的热解失重缓慢,废塑料的热解失重则相对迅速激烈;炼焦配煤的热解失重温度区间较宽,而废塑料的则相对较窄;废塑料与炼焦配煤热解存在相互重叠的失重温度区间,并在此温度区间内产生热解自由基相互作用,即“协同效应”;废塑料与煤混合共热解的热失重特性与废塑料的添加比例及其与煤的混合方式密切相关,并将直接影响共焦化时的热行为;废塑料预先与煤混

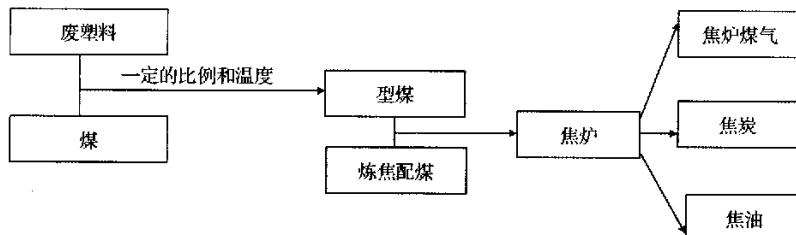
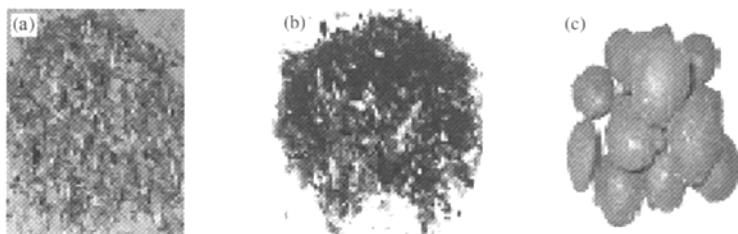


图 1 废塑料制型煤炼焦新技术处理废塑料工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of new method of disposing waste plastics by coking process with formed coal technology



(a) 被简单破碎的废塑料; (b) 废塑料与煤混合; (c) 废塑料制型煤

图 2 处理过程中废塑料的形貌

Fig. 2 Appearance of waste plastics in different steps of disposal

合熔融处理后,再按一定比例与煤混合共焦化有望获得较好的焦炭质量。

2.2 中试试验

利用首钢 2 kg 与 200 kg 的实验焦炉进行了废塑料与煤共焦化中试试验,研究了废塑料与煤混合熔融制塑料型煤(简称为 WP₂)后按不同比例与炼焦配煤共焦化所得产物的分布及其组成特性。结果表明:与炼焦配煤单独焦化相比,WP₂ 与炼焦配煤共焦化,使焦炭与水的产率减小,焦油与煤气的产率增加,但与理论值相比,并未出现添加简单破碎废塑料时的“焦油产率增加,水产率减小”的现象,反而使焦油与水的产率均明显减小;WP₂ 与炼焦配煤混合共焦化时,废塑料添加比例可达到 4% 而对焦炭质量无明显负面影响,当添加比例小于 2% 时可显著提高焦炭质量,改变了国际上“添加废塑料降低焦炭质量”的观念;此外,WP₂ 与煤混合共焦化所得焦油中芳香烃以及烯烃比例明显增加,烷烃以及不规则结构略有减少,甲基化现象明显,焦油中芳香烃与烷烃表现出明显的“轻质化”,有利于提高焦油品位;WP₂ 与煤混合共焦化所得焦炉煤气的组分得到优化,轻质可燃组分增加,煤气热值增加,从而增加了经济效益。

2.3 工业试验

为了研究首钢废塑料处理新工艺对焦化厂正常生产操作条件的影响,验证中试试验的研究结论,探讨我国焦化工艺处理废塑料的技术经济可行性,首钢技术研究院建成了年生产废塑料型煤 5000 t 规模的生产线,并利用首钢 4 号焦炉进行了 10 孔炭化室规模的废塑料与煤共焦化工业试验。结果表明:在试验周期内,利用焦化工艺处理废塑料技术的工业化应用不影响焦化厂正常生产操作条件;与炼焦配煤单独焦化相比,1% 的 WP₂ 与煤共焦化所得焦炭的抗碎强度(M_{40})变化不明显,耐磨性能指标(M_{10})降低了 1.6、反应性(CRI)降低了 10.0、反应后强度(CSR)增加了 18.0,明显提高了焦炭质量;另外,单孔炭化室的装煤量增加 3%,炭化时间缩短 17 min,因此,该技术还可提高焦炉产能并缩短炼焦时间。

3 首钢废塑料处理新工艺的优点

(1) 新工艺将废塑料与炼焦配煤热熔融混合,使废塑料均匀分散并粘附在炼焦配煤的表面,不但解决了废塑料与煤混合产生偏析的技术难题,而且解决了传统预热煤技术中的扬尘问题,实现预热煤

技术与废塑料热加工技术的完美结合。

(2) 新工艺实现煤与废塑料的无添加剂热压成形,所得的炼焦型煤机械强度高,耐磨损和防水功能强,取得了型煤炼焦技术的重大突破,该技术可以不用添加剂就可大幅度增加焦炭的强度和产量,获得优质冶金焦炭,同时可明显提高焦油与焦炉煤气的产量与质量。

(3) 新工艺的废塑料添加量可以达到 4%,从而实现利用焦化工艺处理废塑料技术在处理量上的突破,该技术的工业化应用不影响焦化厂日常生产条件,对焦化和环境都有利。

4 首钢废塑料处理新工艺的前景预测

首钢废塑料处理新工艺(即采用废塑料与煤熔融混合制型煤再与煤共焦化工艺)能够很好满足处理废塑料的要求,能够将废塑料进行大规模资源化利用和无害化处理。因此,该技术的实施符合国家环境保护的需求。

在技术开发方面,通过首钢技术研究院系统的研究与开发,已经将利用焦炉处理废塑料新技术在基础理论研究、中试试验与工业试验上走通,形成了具有自主知识产权的废塑料处理专利技术,利用该专利技术在国内和国外进行推广应用,最终将促进我国废塑料处理产业的发展。

在经济效益方面,一方面,只需增加废塑料分选、破碎混成型等加工处理设备和系统,无需对炼焦、化产回收以及煤气净化与回收系统进行改造,即可实现生产。因此,初期投资较小,运行成本较低。另一方面,通过废塑料与炼焦配煤共焦化处理,可以将废塑料炭化固体残渣(焦炭)作为高炉燃料,节约炼焦用煤资源,减少购煤费用;利用焦油精炼系统将废塑料产生的液体产物用于提炼液体燃料和高附加值的化工原料,增加经济收入;利用焦炉煤气净化、运输和储存系统将产生的气体用作高热值煤气;同时,可以争取政府的税收优惠政策和废塑料处理补贴等收入。经估算,首钢废塑料处理新工艺使每吨废塑料至少新增产值 1150 元。因此,该技术投资少、见效快,经济效益十分明显。

综上所述,首钢废塑料处理新工艺将有利于拓展钢铁产业,成为钢铁企业进入新兴环保产业的切入点;有利于大规模无害化处理和资源化利用废塑料,解决我国的“白色污染”问题;有利于都市型钢铁企业发展处理城市固体废弃物的“城市化功能”,实现都市型钢铁企业与城市协调发展。

5 结论

首钢集团自主研发的废塑料处理新工艺打破了国际上“炼焦配煤添加废塑料与提高焦炭质量不可兼得”的观念,它对焦化和环境都有利。该工艺不仅在满足焦炭质量要求的前提下扩大了炼焦配煤中添加废塑料的比例,而且在限定废塑料添加比例的条件下提高了焦炭质量,为科学、合理、经济地治理“白色污染”提供了理论依据和工程经验,为钢铁厂与环境友好城市化功能的实现开辟了新途径,具有显著的社会效益、经济效益与环境效益,从而具有十分广阔的应用前景。

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 [P]. 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 [P]. Japan: 07216361, 1995.
- [3] 余广伟,廖洪强,钱 凯,等.利用焦化工艺处理废塑料技术研究-II 200 kg 焦炉中试试验研究[J].燃料化学学报,2004, 32(1):27-30. (YU Guang-wei, LIAO Hong-qiang, QIAN Kai, et al. Disposal of Waste Plastics by Coking Process-II 200 kg Coking-Oven Experiment [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(1),27-30.)
- [4] Nippon Steel Corp. Production of Highly Strong Coke[P]. Japan: 2000053970, 2002.
- [5] Nippon Steel Corp. Treatment of Waste Plastics[P]. Japan: 9241654, 1992.
- [6] 余广伟,蔡九菊,廖洪强,等.利用焦化工艺处理废塑料技术研究-添加剂 OA 的作用[J].东北大学学报,2004,25(10):984-987. (YU Guang-wei, CAI Jiu-ju, LIAO Hong-qiang, et al. Disposal of Waste Plastics by Coking Process-The Effect of Organic Additive (OA)[J]. Journal of Northeastern University, 2004,25(10):984-987.)

(上接第 71 页)

- [3] Yi Y, Lee B, Kim S. Corrosion and Corrosion Fatigue Behaviors of 9Cr Steel in a Supercritical Water Condition[J]. Materials Science and Engineering, 2006, 429(1): 161-168.
- [4] Oñoro J. Weld Metal Microstructure Analysis of 9-12% Cr Steels[J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2006, 83(7): 540-545.
- [5] Gupta G, Was G S. The Role of Grain Boundary Engineering on the High Temperature of Ferritic Martensitic Alloy T91 [J]. Journal of ASTM International, 2005, 2(3):1-11.
- [6] 徐祖耀.马氏体相变与马氏体[M].北京:科学出版社,1999. (XU Zu-yao. Martensitic Phase Transformation & Martensite [M]. Beijing: Science Press,1999.)
- [7] LIU Y C, Sommer F, Mittemeijer E J. Abnormal Austenite Ferrite Transformation Behaviour in Substitute Fe-Base Alloys[J]. Acta Mater,2003,58(2):507-511.
- [8] 徐祖耀.应力作用下的相变[J].热处理,2004, 19(2),1-16. (XU Zu-yao. Phase Transformations Under Stress[J]. Heat Treatment,2004, 19(2),1-16.)
- [9] 胡光立,谢希文.钢的热处理[M].西安:西北工业大学出版社,1993.
- [10] 朱优先,刘 川,王 平,等.9Cr-1Mo-V-Nb 钢高温变形规律的研究[J].钢管,1999, 28(2): 8-13. (ZHU Fu-xian, LIU Chuan, WANG Ping, et al. Research on Law of Deformation of 9Cr-1Mo-V-Nb Steel Under High-Temperature[J]. Steel Pipe,1999,28(2),8-13.)
- [11] 曲锦波,王昭东,刘相华,等.控轧含 Nb 钢板未再结晶温度的模拟计算[J].材料学与工艺,1997,5(4):92-94. (QU Jin-bo, WANG Zhao-dong, LIU Xiang-hua, et al. Calculation of Non-Recrystallization Temperature During Controlled Rolling of Niobium[J]. Material Science & Technology,1997,5(4): 92-94.)