

文章编号 : 0253-2409(2004)01-0023-04

利用焦化工艺处理废塑料技术研究

I. 热天平与 10 g 固定床实验

余广炜¹, 廖洪强², 钱 凯², 李保庆³, 蔡九菊¹, 李东涛²

(1. 东北大学 国家环保生态工业重点实验室, 辽宁 沈阳 110004; 2. 首钢技术研究院, 北京 100041; 3. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001)

摘 要 : 利用热天平和 10 g 固定床反应器分别考察了北京市生活垃圾中的废塑料与首钢炼焦配煤的热失重特性及热解产物分布规律。实验研究表明 , 首钢炼焦配煤主要热分解温度区域为 300 ℃ ~ 750 ℃ , 北京市废塑料主要热分解温度区域为 300 ℃ ~ 550 ℃ , 二者在相互重叠的失重温度区间产生“ 协同效应 ”, 且在一定配比范围内 , 共热解产物出现“ 增油减水 ”现象。首次提出了协同效应强度的概念及其计算式 : $\beta_i = (W_m - \sum_{j=1}^n W_j) / \sum_{j=1}^n W_j \times 100$ 和 $\beta_T = \sum | \alpha_i \beta_i |$, 并得出废塑料的添加量为 1% 时 , 协同效应强度最大。

关键词 : 废塑料 ; 煤 ; 焦化

中图分类号 : X784 文献标识码 : A

利用焦化工艺处理废塑料是一种新兴的废塑料处理技术 , 该技术可以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 , 并将废塑料分解成焦炭、焦油和煤气 , 实现废塑料的资源化利用和无害化处理 , 具有显著的工业应用前景^[1~3]。有关煤与废塑料共处理的实验室研究 , 国内外学者做了大量工作。Collin^[4]等将废塑料先与煤焦油沥青共热解制得活性沥青 , 再将其与煤共焦化 , 所得焦炭质量得到改善 ; Ishiguro^[5]等将废塑料放入焦炉底部 , 上面再盖上焦煤进行炼焦 ; 中国科学院山西煤炭化学研究所李保庆等^[6~9]将废塑料与煤均匀混合后炼焦 , 研究结果表明废塑料与焦煤共焦化的过程中 , 添加塑料能提高焦油收率 , 改变了半焦的光学各向异性组织等结论。

在前人研究基础上 , 利用北京市生活垃圾中的废塑料和首钢炼焦配煤进行热天平失重实验和 10 g 固定床反应器热解实验 , 针对性地考察废塑料与煤共焦化过程中的热解失重特性及其产物分布规律 , 提出衡量废塑料与煤焦化过程中“ 协同效应 ”强度大小的方法 , 以期能为焦化工艺处理废塑料技术的工业应用提供基础数据。

1 实验概述

1.1 制样 实验采用的废塑料 WMP(Waste Mixed Plastics)来源于北京市石景山区生活垃圾填埋场现场取回的废塑料 , 原料煤采用首钢炼焦配煤。废塑

料经过初步破碎后 , 置于烘箱内烘烤 , 熔融缩体后取出并冷却至室温 , 然后利用万能粉碎机将熔融缩体后的废塑料粉碎成粉末 , 经过筛分获得粒径小于 100 目的废塑料粉末实验样品。废塑料和炼焦配煤的工业分析及元素分析数据见表 1。

表 1 原料的工业分析与元素分析
Table 1 Proximate and ultimate analysis of samples

Sample	Proximate analysis			Ultimate analysis $w_{\text{daf}} / \%$				
	$w_d / \%$							
	V	A	FC	S	C	H	N	O _{diff.}
Coal	23.40	9.52	67.08	0.87	83.92	5.07	1.29	8.85
WMP	96.11	3.84	0.05	0.05	84.62	14.12	0.12	1.09

WMP—waste mixed plastics

1.2 热天平实验 实验所用仪器为美国 ATI-CAHN 公司生产的 TG-DTG(WCT-2)型微机差热热天平分析仪 , 天平感量为 10^{-6} g。每次实验称取样品质量为 200 mg , 实验气氛为氮气 , 氮气流速 180 mL/min , 升温速率 80 ℃/min , 升温至 800 ℃ , 终态温度 800 ℃ 时恒定 7 min。

1.3 固定床实验 实验采用 10 g 固定床反应器 , 设备的工艺流程如图 1 所示。该系统的基本原理可简述为 : 来自高压钢瓶的氮气 , 经过减压阀进入热解反应器 , 同时将反应器内物料受热分解产生的挥发分物质带出反应器 , 进入冷凝器实现挥发分中的气液

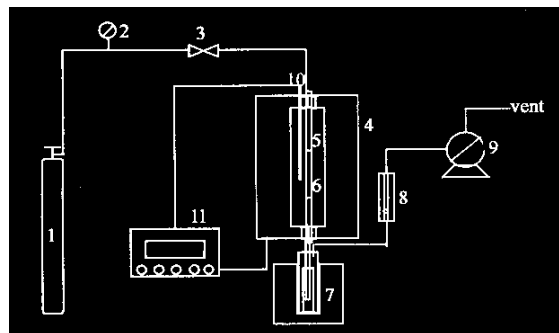
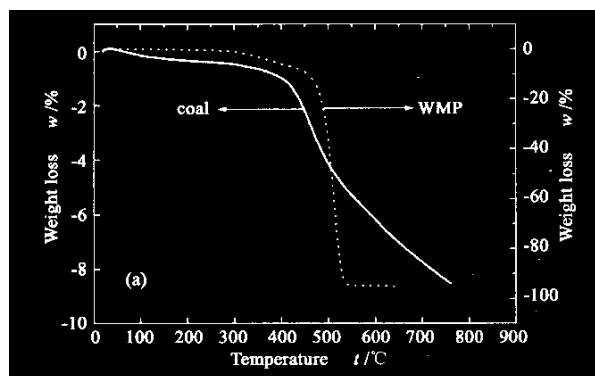


图 1 固定床热解反应装置流程图

Figure 1 Schematic diagram of fixed-bed reactor

1—gas cylinders ; 2—pressure gauge ; 3—flow regulating valve ;
4—reactor ; 5—sample bed ; 6—wire wool plug ; 7—cold trap ;
8—flow indicator ; 9—gas meter ; 10—thermocouple ; 11—tem-
perature controller

分离,分离后的液体留在冷凝器中。而气体与热解气氛由导管通过流量计排空。物料热解后滞留在热



解反应器中的固体产物以及冷凝器中的液体产物由电子天平定量,气体产物通过差减法定量,即 $W_{\text{气}} = W_{\text{总}} - (W_{\text{固}} + W_{\text{液}})$ 。实验条件为取 5 g 样品,在压力为 0.1 MPa,流量为 10 mL/min 的氮气气氛中,从室温以 15 °C/min 的速度升温至 900 °C 并恒温 30 min。

2 结果与讨论

2.1 热重分析 热天平实验得到废塑料与煤热失重 TG/DTG 曲线如图 2 所示。由图可知废塑料在 300 °C ~ 450 °C 之间出现缓慢失重,从 450 °C 开始出现剧烈失重,到 515 °C 左右失重速率最大,温度升至 544 °C 后失重速率显著降低,当温度升高至 548 °C 时失重停止。热分解近乎完全。炼焦配煤在 300 °C ~ 400 °C 之间出现缓慢失重,从 400 °C 开始出现剧烈失重,到 458 °C 左右失重速率最大,温度升至 550 °C 后失重速率相对降低,800 °C 时失重速率仍然缓慢下降,热分解仍在继续进行。

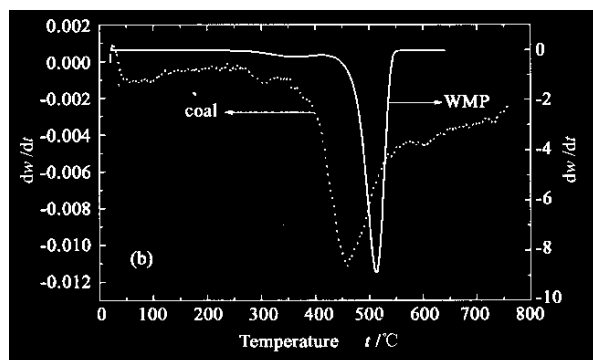


图 2 废塑料与煤热失重 TG/DTG 对比曲线

Figure 2 TG/DTG comparison curves of WMP and coal

上述实验现象表明,炼焦配煤的热解失重缓慢,废塑料则相对迅速激烈;炼焦煤热解失重温度区间较宽,而废塑料相对较窄。该热失重特性与废塑料和炼焦配煤的组成密切相关。废塑料主要是由烃类有机化合物组成,成分相对简单,挥发分含量高,因此受热分解迅速,分解温度区间较窄;煤主要由骨架大分子及其嵌合物组成,成分相对复杂,挥发分含量相对较低,因此受热分解缓慢,分解温度区间较宽。废塑料的主要热分解失重温度区域被包含在炼焦煤的主要热分解失重温度区域范围内,当炼焦配煤与废塑料共焦化时,在相互重叠的失重温度区间内将发生裂解自由基相互作用(即协同效应),对热解产物可能产生一定的影响。为此,可进一步用固定床反应器实验来探讨共焦化过程中产物组成的变化规

律和协同效应大小。

2.2 热解产物分析 采用 10 g 固定床反应器考察废塑料(WMP)与煤按不同配比混合的共焦化所得产物焦炭、焦油、水分及煤气的收率,具体结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出废塑料热解产物以焦油和煤气为主,焦炭和水分产量极少,几乎为零,这与废塑料的自身组成特性密切相关。而煤中含有较多的固定炭和氧元素,导致焦炭和水分产率显著高于废塑料。不同配比的废塑料与煤共焦化所得产物中,焦油收率随废塑料配比增加而增加,添加废塑料后,水分收率有所降低,焦炭和煤气收率基本上呈现无规则变化。上述结果表明,添加废塑料后,共热解产物出现焦油收率增加,水分产率降低的“增油减水”现象,这

表 2 10 g 固定床热解试验数据

Table 2 Product distributions of co-pyrolysis of coal and WMP in a 10 g fixed-bed reactor

Sample	Weight w / g	Product yields w / %			
		water	coke	tar	gas (diff.)
100% coal	5.00	8.6	66.2	4.0	21.2
100% WMP	1.00	0.0	6.0	64.0	30.0
99% coal + 1% WMP	5.00	7.2	65.4	6.4	21.0
98% coal + 2% WMP	5.00	7.1	65.1	6.5	21.3
96% coal + 4% WMP	5.00	7.0	64.6	6.8	21.6
95% coal + 5% WMP	5.00	8.2	63.0	7.2	21.6

说明废塑料与炼焦配煤之间发生了协同效应^[6,7]。

2.3 废塑料与煤共焦化协同效应强度分析 为了讨论煤与废塑料共焦化之间的协同效应程度,本文提出混合物料热反应协同效应强度的概念,用来反映混合物料在发生热反应时所产生协同效应程度的大小。即用混合物料热反应时某一产物的实际产量相对各组成原料分别单独热反应时该产物产量加和的百分数来定义这一产物的协同效应强度,如式(1)所示:

$$\beta_i = (W_{m,i} - \sum_{j=1}^n W_{j,i}) / \sum_{j=1}^n W_{j,i} \times 100 \quad (1)$$

式中:β_i—第 i 种产物的协同效应强度,%; W_{m,i}—混合物料热反应的第 i 种产物产量,g; ∑_{j=1}ⁿ W_{j,i}—1, 2, …, n 原料单独热反应的第 i 种产物产量总和,g。

混合物料热反应总协同效应强度 β_T 用所有产物协同效应强度绝对值的加权和表示,如式(2)所示:

$$\beta_T = \sum |\alpha_i \beta_i| \quad (2)$$

式中:α_i—加权系数,即混合物料热反应第 i 种产物产率。

针对本实验中废塑料与煤共焦化而言,废塑料与煤共焦化单一产物的协同效应强度和总协同效应强度可表示为:

$$\beta_i = (W_{m,i} - W_{c,i} - W_{wp,i}) / (W_{c,i} + W_{wp,i}) \times 100$$

$$\beta_T = |\alpha_1 \beta_1| + |\alpha_2 \beta_2| + |\alpha_3 \beta_3| + |\alpha_4 \beta_4|$$

式中 i=1 2 3 4—分别代表废塑料与煤共焦化产物中水、焦炭、焦油和煤气,%。

根据上述计算式得出不同配比废塑料(WMP)

与首钢炼焦配煤共焦化的协同效应强度的大小如表 3 所示。

表 3 废塑料与煤共焦化协同效应强度

Table 3 Synergism strength between waste plastics and coking coal during co-coking

Sample	Water	Coke	Tar	Gas	Total
	/ %	/ %	/ %	/ %	synergism
	α ₁ β ₁	α ₂ β ₂	α ₃ β ₃	α ₄ β ₄	β _T
99% coal + 1% WMP	-1.111	-0.196	2.504	-0.245	4.057
98% coal + 2% WMP	-1.186	0.104	1.625	-0.076	2.991
96% coal + 4% WMP	-1.065	0.820	0.425	0.210	2.520
95% coal + 5% WMP	-0.030	-0.189	0.206	-0.161	0.586

表 3 中的 α₁β₁ 和 α₃β₃ 值表明,不同配比的废塑料与煤共焦化时表现出水分降低和焦油收率增加现象,说明废塑料与煤在共焦化过程中存在相互作用,使得水分中的氧转移到焦油中,导致“增油减水”效应。这可能由于废塑料与煤受热分解产生的自由基相互作用(即协同效应),发生氢转移和氧转移,最终表现为明显的“增油减水”效应。由 β_T 的值可知,在首钢炼焦配煤中配入 1% 的废塑料时,协同效应强度最大;当废塑料配入比例达到 5% 时,协同效应强度不明显。

3 结 论

(1) 首钢炼焦煤主要热分解温度区域在 300℃~750℃之间,北京市废塑料主要热分解温度区域在 300℃~550℃之间,二者存在相互重叠的失重温度区间。

(2) 废塑料与首钢炼焦配煤共焦化时产生协同效应,在一定配比范围内,表现出明显的“增油减水”效应。

(3) 协同效应的大小可以用协同效应强度来描述,协同效应强度可以用以下两式来表示,即:

$$\beta_i = (W_{m,i} - \sum_{j=1}^n W_{j,i}) / \sum_{j=1}^n W_{j,i} \times 100 \text{ 和 } \beta_T = \sum |\alpha_i \beta_i|。$$

(4) 当废塑料的添加量为 1% 时,协同效应强度最大;当废塑料配入比例达到 5% 时,协同效应强度不明显。

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 Patent: JP08157834, 1996. 万方数据

- [2] Kansai Netsukagaku KK(Kanu). Coke making utilizing waste plastic-comprises charging preliminarily heat decomposed waste plastic with raw coal into coke over[P]. Japan Patent : JP07216361 ,1995.
- [3] Nippon Kokan KK(Nikn). Coke making utilizing waste plastic -comprises charging preliminarily heat decomposed waste plastic with raw coal into coke over[P]. Japan Patent : JP03009989 ,1991.
- [4] Collion G ,Bujnowska B ,Placzek J. CO-coking of coal with pitches and waste plastics[J]. *Fuel Process Techn* , 1997 , **50**(1) :179-184.
- [5] Ishiguro , Hiroki , Matsumura , *et al* . Method for charging coal and wast plastic into coke oven and apparatus for loading coal and wast plastic in coal charging vehicle[P]. Japan Patent : JP09132782. 1997-05-20.
- [6] 李保庆 ,张碧江 ,田福军 ,等 . 废塑料在煤-焦炉气共热解中的增油减水效应[J]. 燃料化学学报 , 1999 , **27**(5) :385-388.
(LI Bao-qing , ZHANG Bi-jiang , TIAN Fu-jun , *et al* . Increasing oil and decreasing water in co-pyrolysis of coal with coke-oven gas by adding waste plastics[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* , 1999 , **27**(5) :385-388.)
- [7] 李保庆 ,廖洪强 . 一种煤热解与焦化过程中增油减水的方法[P]. 中国专利 : CN98104732 2001.
(LI Bao-qing , LIAO Hong-qiang. A method of increasing oil yield and decreasing water yield during pyrolysis of coal[P]. Chinese Patent : CN98104732 2001.)
- [8] 李东涛 ,李 文 ,李保庆 . 焦煤与不同种类废塑料共焦化的研究[J]. 燃料化学学报 , 2001 , **29**(1) :19-23.
(LI Dong-tao , LI Wen , LI Bao-qing. Co-carbonization of coking coal with different waste plastics[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* , 2001 , **29**(1) :19-23.)
- [9] 李 文 ,田福军 ,李保庆 . 塑料与煤低温共焦化产物分析[J]. 中国矿业大学学报 , 2000 , **29**(2) :155-159.
(LI Wen , TIAN Fu-jun , LI Bao-qing. Analysis of product distribution of low temperature co-carbonization of coal with plastic[J]. *Journal of China University of Mining and Technology* , 2001 , **29**(2) :155-159.)

DISPOSAL OF WASTE PLASTICS BY COKING PROCESS

I . EXPERIMENTS OF TG AND 10 g FIXED-BED REACTOR

YU Guang-wei¹ , LIAO Hong-qiang² , QIAN Kai² , LI Bao-qing³ , CAI Jiu-ju¹ , LI Dong-tao²

(1. State Key Laboratory of Bio-industry , Northeastern University , Shenyang 110004 , China ;

2. Shougang Technical Research Institute , Beijing 100041 , China ;

3. State Key Laboratory of Coal Conversation , Institute of Coal Chemistry , Chinese Academy of Sciences , Taiyuan 030001 , China)

Abstract : Thermogravimetric behavior and products distribution of the co-coking of coal from Shougang coking plant with waste plastics from municipal solid waste of Beijing were studied using thermal balance and 10 g fixed-bed reactor. The results showed that the temperature range of weight loss of Shougang blend coal was from 300 °C to 750 °C , but for waste plastics it was from 300 °C to 550 °C . Co-coking of blend coal and waste plastics made tar yield increase and water yield decrease in the overlapped decomposition temperature region for the synergism between them. Moreover , the new idea and formulas of synergism extent were proposed as $\beta_i = (W_m - \sum_{j=1}^n W_j) / \sum_{j=1}^n W_j \times 100$ and $\beta_T = \sum | \alpha_i \beta_i |$. Based on the formation , the conclusion was obtained that the maximum synergism occurred when the ratio of waste plastic added was 1 % .

Key words : waste plastics ; coal ; coking

Foundation item : Key Program of National Natural Science Key Foundation of China(50334020) ; Foundation of Science & Technology Committee of Beijing(H020620330310) .

Author introduction : YU Guang-wei(1979-) , male , Ph. D. student , engaged in thermal engineering. E-mail : ygwneu@sina.com