



废轮胎与煤共焦化焦油分析

刘霞¹, 邓德敏¹, 廖洪强², 张振国²

(¹首钢工学院建筑与环保工程系, 北京 100041; ²首钢环保产业事业部, 北京 100041)

摘要: 用色谱-质谱联检技术 (GC-MS) 检测配煤与废轮胎及其共焦化焦油, 研究废轮胎对煤焦油收率和质量影响。研究表明: 废轮胎单独焦化焦油主要由 C₆~C₁₁ 的脂肪烃、脂环烃和苯类物质所组成, 比首钢炼焦配煤单独炼焦焦油质轻; 在配煤中添加 3% 废轮胎共焦化时, 两者间有协同效应, 使焦油收率提高, 对焦油组分中酚类、酯类物质影响最为显著, 使焦油轻质化; 同条件下废轮胎粒度影响焦油收率及焦油中的各组分, 但影响力度不一。

关键词: 焦油; 色谱-质谱联检技术; 共焦化; 废轮胎; 配煤

中图分类号: TQ 53; X 705 文献标识码: A 文章编号: 1000-6613(2010)08-1571-05

Analysis of tar from *co*-coking of coal with waste tyre

LIU Xia¹, DENG Demin¹, LIAO Hongqiang², ZHANG Zhenguo²

(¹Department of Architecture & Environment, Shougang Institute of Technology, Beijing 100041, China; ²Shougang Environmental Protect Industry Department, Beijing 100041, China)

Abstract: The components of tar derived from *co*-coking of coal with waste tyre were analyzed by using GC-MS technique, and the effect waste tyre and its quality on tar yield from *co*-coking were investigated. Results showed that the tar components from tyre individual coking are acyclic, alicyclic and aromatic hydrocarbons with carbon numbers from 6 to 11. A “synergistic action” was observed during *co*-coking of coal with waste tyre, both tar yield and contents of phenols and esters in the tar were obviously affected when adding 3% waste tyre in blended coal. At same conditions, the particle size of waste tyre showed effect on the yield and quantity of tar, while the proportion of main components in the tar was slightly affected.

Key words: tar; GC-MS; *co*-coking; waste tyre; blended coal

我国每年产生的废旧轮胎以两位数的速度增长, 废轮胎的处置和资源化利用问题已引起广泛关注, 废轮胎热解制油技术是一种有效的热处置方式之一^[1]。目前废轮胎热解主要目的在于废轮胎的减量化, 而在实现其热解产物的最大资源化利用方面深入研究较少^[2]。

煤高温炭化(即焦化)得到焦炭、富含芳烃的煤焦油和高热值煤气, 废轮胎热解产物与煤高温炭化有相似之处。故本文作者^[3]曾提出利用现有焦化厂的设备和系统, 将废轮胎与煤共焦化, 从而实现废轮胎的减量化和资源化利用。

煤焦油、废轮胎热解油的研究较多^[2, 4-6], 而对两者共焦化焦油的研究在国内近乎空白。研究表

明^[7], 配比为 1%~3% 废轮胎与煤共焦化时, 焦炭的收率约有下降, 焦炭质量略有提高。因此, 本研究是在利用废橡胶提高冶金焦化产物质量^[7]的基础上, 对废轮胎橡胶较大添加量而进行的研究, 所以实验只对废轮胎、配煤、3% 废轮胎与 97% 配煤共焦化后的焦油进行研究。目的在于不影响冶金焦炭质量前提下, 获得高附加值的焦油产品, 并规模化处理废轮胎。

本实验利用色谱-质谱联检技术 (gas

收稿日期: 2009-12-16; 修改稿日期: 2010-01-19。

第一作者简介: 刘霞 (1962—), 女, 硕士, 副教授, 主要从事环境教学和固体废物综合利用课题的研究工作。E-mail x.liuxia@gmail.com。

chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、自制 2 kg 焦化系统和模拟工业高温焦化工艺,将焦化过程中挥发分经-18℃冷凝后所得液体进行分离后得到焦油,并对焦油进行 GC-MS 测定,分析焦油质量和收率,以期为我国废轮胎资源化的工业应用提供基础依据。

1 实验部分

1.1 样品制备

实验样品采用首钢炼焦配煤与北京某汽修厂废轮胎橡胶经 2kg 焦炉试验获得焦油,其原料的工业分析以及元素分析见表 1。废轮胎的添加量及粒径见表 2。废轮胎与配煤经人工混合得到 1#和 2#共焦化样品。

表 1 原料的工业分析和元素分析

样品	工业分析/%				元素分析/%				
	水分	挥发分	灰分	固定碳	碳	氢	氧	氮	总硫
配煤	7.64	20.45	9.63	62.28	74.28	4.55	8.68	1.19	0.87
废轮胎	0.55	62.65	7.07	29.73	81.66	7.23	9.54	0.65	0.92

表 2 实验样品的配比和粒径

编号	样品	样品粒径 /mm
1#	3%废轮胎 + 97%配煤	$d_{WT} > 0.85$
2#	3%废轮胎 + 97%配煤	$d_{WT} < 0.20$
3#	100%配煤	$d_{BC} < 3$ (占 80%)
4#	100%废轮胎	$0.20 < d_{WT} < 0.85$

1.2 2 kg 焦化实验

2 kg 级模拟焦炉实验装置系统由控温系统、高温热解系统、冷凝系统、气体收集与外排系统组成,见图 1。实验测定了废轮胎、配煤及 3%废轮胎与 97%配煤共焦化后焦油的收率。

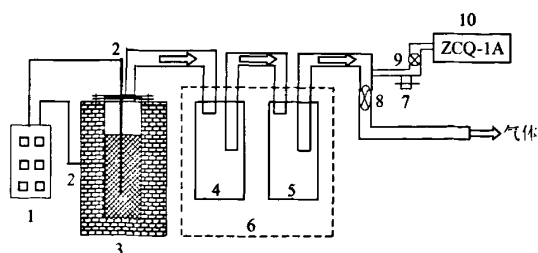


图 1 2 kg 焦炉系统流程图

1—控制柜；2—热电偶；3—模拟焦炉炉体；4—一级冷凝器；5—二级冷凝器；6—冷却柜；7—煤气取样点；8—主管路常开阀门；9—常闭阀门；10—气体采集器

实验条件:本实验模拟工业焦炉加热制度,采用自动控温仪对炉墙三段式升温程序控制,即以 2~4℃/min 的升温速度由室温升到 300℃、恒温 40 min,再升温到 500℃、恒温 30 min,最后升温到 850℃、恒温 30 min。当炉墙温度达到 850℃时,炉中心温度(炭化温度)可达 1000℃。

1.3 焦油 GC-MS 实验条件

利用美国 Perkin Elmer 公司生产的 GC/MS 色质联用分析仪器测定 2 kg 焦化实验收集焦油的组分和相对含量。气相色谱采用 SE-30 型石英毛细管柱,长 50 m,内径 0.2 mm。色谱操作条件为:程序升温,柱温 70℃,恒温 3 min,再以 3℃/min 升至 300℃,恒温 50 min;氦气为载气,流速 1 mL/min;进样口温度 300℃;质谱采集范围 33~600 amu;样品经充分震荡后直接进样,进样量 0.4 μL;分流比为 16:1.2。

1.4 数据处理方法

焦油中某一组分相对含量的定量采用归一化面积校正法,即用 GC-MS 检测出的焦油中某一确定的组分在质谱图中的峰面积占质谱图中所有焦油组分峰面积和的百分数。用公式表示为式(1)。

$$C_i = \frac{F_i}{\sum_1^n F_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中, i 为焦油中某组分, $i=1, 2, 3, \dots, n$; F 为峰面积。

运用式(1)定量分析焦油中烯烃、苯、甲苯、二甲苯、酚、甲酚、二甲酚、萘及其它稠环芳烃,共约 50 余种化合物。

2 结果与讨论

2.1 2 kg 焦化实验焦油收率分析

废轮胎、配煤单独焦化以及添加 3%废轮胎与配煤共焦化焦油收率如表 3 所示。

由表 3 可知,废轮胎与配煤相比,废轮胎单独焦化时焦油收率为配煤焦化焦油收率的 8.5 倍,当

表 3 各样品焦油收率

编号	样品	焦油收率/%
1#	3%废轮胎+97%配煤	8.01
2#	3%废轮胎+97%配煤	8.10
3#	100%配煤	6.60
4#	100%废轮胎	55.87

废轮胎以 3% 配入配煤中共焦化，焦油收率提高 22.7%，表明添加废轮胎可提高共焦化焦油收率。

2.2 废轮胎 (4[#]) 焦油组分

废轮胎橡胶 (0.2~0.85 mm) 单独经 2 kg 焦化工艺处理后分离得到的焦油，经 GC-MS 检测得到总组分的色谱图，如图 2 所示。

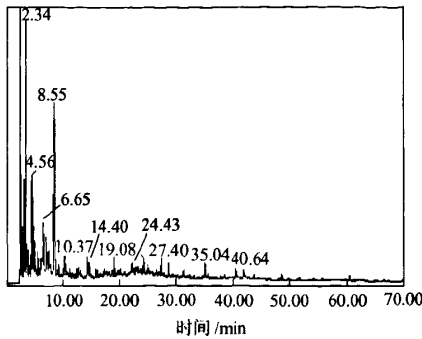


图 2 废轮胎橡胶单独焦化焦油样品色谱图

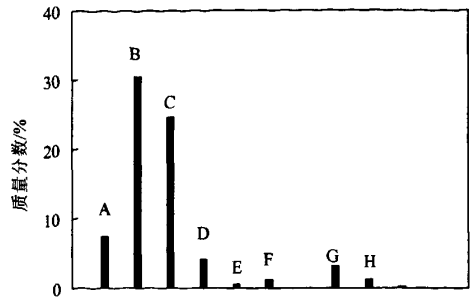
图 2 表明废轮胎橡胶单独焦化焦油的主要组分为脂肪烃、脂环烃和苯类化合物，三者含量之和占可测出组分总量的 67%，并含有微量叠氮类物质。芳香烃约占可测出组分总量的 45%。甲苯、乙苯、二甲苯、甲乙苯约占芳香类物质含量的 57%，而稠环芳烃及其衍生物占芳香类物质含量的 25%；在脂肪烃、脂环烃中，烯烃约占其二者总量的 89%，占可测组分总量的 34%，其中 C₁₀H₁₆ (1,8-萘二烯，图 2 中出峰时间为 8.55 min 者) 占可测出组分总量的 20%，占总量的 8%。

根据 GC-MS 检测得焦油组分依焦油组分或依分子式中所含碳数划分的相对含量变化规律曲线，如图 3 所示。废轮胎高温炭化焦油组分主要为 C₆~C₁₁ 的低碳物质，因此废轮胎橡胶经 1000 °C 的焦化处理后所得焦油属于轻质油，其中 C₁₀ 组分主要为 C₁₀H₁₆，即萘二烯，表明废轮胎橡胶焦油中富含萘二烯。

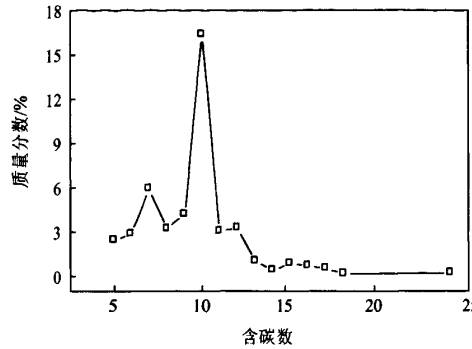
2.3 废轮胎与配煤共焦化焦油组分

与废轮胎橡胶相同的实验条件下，配煤焦油 (3[#])、废轮胎橡胶配比为 3% 的共焦化样品焦油组分的相对含量见图 4。

由图 4 可见，在可检测出的焦油组分中，配煤配比为 3% 废轮胎与配煤共焦化焦油均主要由脂肪烃、苯类、萘类、酚类、脂环烃、菲类化合物组成，其中脂肪烃、苯类、萘类三者约占已检出总组分含量的 69% 之上。因此，添加 3% 废轮胎橡胶的配煤与原配煤的焦油组分具有相似性。



(a) 依焦油组成划分



(b) 依含碳数划分

图 3 废轮胎橡胶单独焦化焦油组分相对含量

A—脂肪烃；B—脂环烃；C—苯类；D—萘类；E—蒽类；F—蒾类；G—茚类；H—醇类

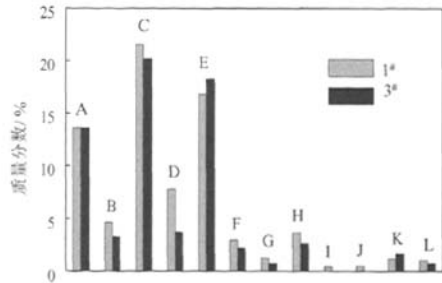


图 4 配煤焦油与共焦化焦油各组分相对含量分布

■ 1[#] 3% 废轮胎 + 97% 配煤；■ 3[#] 100% 配煤
A—脂肪烃；B—脂环烃；C—苯类；D—酚类；E—萘类；F—蒾类；G—茚类；H—菲类；I—蒾类；J—蒽类；K—蒾类；L—苯并类

由图 4 还可看出，配煤中加入 3% 废轮胎共焦化，对焦油中各组分相对含量具有不同的影响，除萘、酯类外各组分均有一定的增加，其影响强弱按组分含量增加的比例排序为：酚类 > 茚类 > 苯并类 > 菲类 > 脂环烃类 > 蒾类 > 酯类 > 萘类 > 苯类 > 脂肪烃。

排序结果为酚类受影响最大，该组分在废轮胎单独焦化所得油品中并未检出，在配煤单独焦化

焦油中占已测出总量的 3.7%，而在两者共焦化焦油中酚占已测出焦油总量的 7.8%，与配煤单独焦化相比，酚收率净增约一倍以上，说明废轮胎较高的含氧量在焦化过程主要转化为焦油中酚类组分，即共焦化具有使煤焦油轻质化效果。该效果原因主要是因为废轮胎的热解，为煤热解时提供充分而活泼的外在氢，使热解气氛中的氢优先与含氧官能团结合生成酚^[8]，特别是当在共焦化过程中的较低温度下（约 400 ℃下），充足的活泼氢气抑制酚羟基的聚合，使需要较高温度方可分解的酚羟基得到进一步稳定，从而抑制了水的生成，导致酚类的收率远高于原煤单独炼焦。脂肪烃类受废轮胎的添加影响较小，在原配煤和废轮胎与配煤共焦化两种样品含量基本相同；废轮胎与配煤共焦化焦油中萘类占总组分的 16.8%，比配煤单独焦化所得焦油中萘含量下降 8%。由于除萘、酯类相对含量略下降外，其余组分均有不等的升幅，焦油的相对含量净增约 7%，即废轮胎与配煤共焦化焦油收率增加，而实验时的焦油收集结果也的确如此。

由以上分析表明，共焦化使焦油总收率提高，焦油收率提高的实质是提高煤向焦油的转化，同时废轮胎对煤焦油中各组分相对含量具有不同的影响力，对酚的影响显著。

2.4 废轮胎粒度对共焦化样品焦油收率和品质的影响

从废轮胎加工的经济性考虑，添加同一配比（3%）不同粒径的废轮胎橡胶与配煤进行共焦化，考察废轮胎橡胶粒径对废轮胎与煤共焦化样品焦油收率和品质的影响，结果见图 5 和图 6。

由图 5 可见，不同粒径的废轮胎与配煤共焦化焦油的收率均比配煤单独焦化焦油收率都高，但废

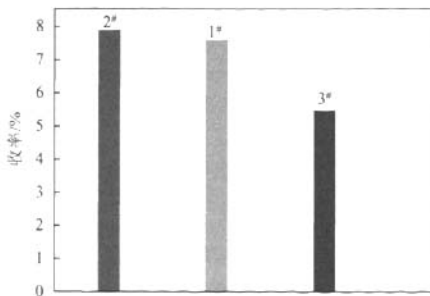


图 5 废轮胎橡胶粒径对共焦化样品焦油收率（所有可检测出组分收率的总和）的影响

■ 1# 废轮胎粒径>0.85mm; ■ 2# 废轮胎粒径<0.20 mm; ■ 3# 100%配煤

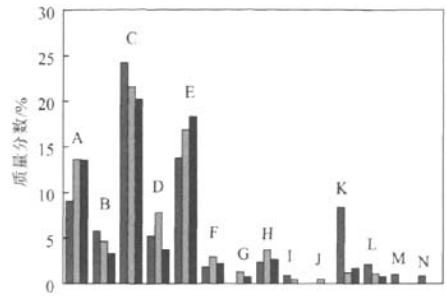


图 6 废轮胎橡胶粒径对共焦化样品焦油品质的影响

■ 1# 废轮胎粒径>0.85 mm; ■ 2# 废轮胎粒径<0.20 mm; ■ 3# 100%配煤
A—脂肪烃; B—脂环烃; C—苯类; D—酚类; E—萘类; F—蒽类;
G—芴类; H—菲类; I—芘类; J—萘类; K—酯类; L—苯并类;
M—茚类; N—茱类

轮胎橡胶粒径不同，焦油收率增加比例不同。废轮胎橡胶粒径小于 0.20 mm 的共焦化样品焦油收率与原配煤相比，增加约 45%，而废轮胎粒径大于 0.85 mm 的共焦化样品焦油收率增加约 39%，说明小粒径的废轮胎橡胶与配煤共焦化更有利于焦油的产生。

由图 6 可见，废轮胎橡胶粒径对共焦化样品焦油中各组分含量的影响不同。随废轮胎橡胶颗粒的减小，焦油中脂环烃、苯类、酯类、苯并类、茚类和茱类增加，其中后两种在原配煤及大粒径废轮胎与配煤的共焦化焦油中均未检测出，而脂肪烃、酚类、萘类、蒽类等含量减少。焦油中轻质组分苯类、酚类的总量，1# 和 2# 共焦化样品均比原配煤焦油同类组分含量高，分别是原煤焦油总组分的 8.5% 和 8.7%；重质组分如萘类、酯类、稠环芳烃的总量，在 1# 和 2# 样品中分别增加为原配煤焦油总组分的 2.93%、8.14%；在 1# 焦油样品中轻质组分比重质组分增量 5.6%，在 2# 样品中轻质组分比重质组分增量 0.6%。由此看出，共焦化焦油虽然比原煤焦油轻质，但当添加小于 0.20 mm 粒度废轮胎时，共焦化焦油轻质化程度降低。

导致焦油品质和收率受废轮胎颗粒度变化的主要因素可能是：由于废轮胎橡胶在焦化温度较低下发生熔融^[9]现象。当添加小颗粒度废轮胎时，其较大的比表面积使在相同焦化时间、温度和速度条件下完全熔融也越快，熔融物与煤接触也就越充分、均匀，熔融物对煤焦化所具有的供氢作用也就越明显，因而添加小颗粒废轮胎使煤焦油收率增加；而对相对较大颗粒物热解焦油较早析出的焦油分子而言，在相同热解过程中熔融在煤或半焦中的焦油分

子中小分子量物质相对较多, 其在反应器中有相对长的停留时间, 因而使焦油分子发生聚合环化^[10]反应机会增大, 导致芳香族化合物增多, 如 2[#]焦油样品中苯类比 1[#]焦油样品同组分高; 同时由于热解过程中相对更多活泼氧的存在, 将不饱和脂肪烃氧化生成羧酸, 而羧酸与热解产生的酚进一步反应生成酚酯, 由此导致脂肪烃 (主要是不饱和脂肪烃)、酚类的收率大幅减少, 而酯类的收率大幅增加。因此, 煤中添加小于 0.20 mm 颗粒废轮胎共焦化使焦油轻质化程度降低。

2.5 废轮胎与煤共焦化的相互作用影响

为进一步研究共焦化时废轮胎与煤的相互作用, 现引入共焦化各组分实际收率理论值概念, 即

假设废轮胎与煤共焦化时两者间无相互作用, 生成的焦油只是两者的简单加和, 则共焦化焦油组分理论值见式 (2)。

$$Y_{ij} = 3\% \times Y_{ji} + 97\% \times Y_{ci} \quad (2)$$

式中, Y_{ij} 为共焦化时焦油中各组分实际收率理论值, %; Y_{ji} 为废轮胎单独焦化焦油各组分实际收率, %; Y_{ci} 为原煤单独焦化焦油各组分实际收率, %。

若添加废轮胎对炼焦配煤的焦化没有影响, 则废轮胎共焦化焦油的理论收率应当和实际收率非常接近或相同。现以 1[#]样品的共焦化焦油收率为例, 依式 (2) 计算的理论与实验值见表 4。

表 4 添加 3% 废轮胎与配煤共焦化理论值与实测值比较

单位: %

样品	脂肪烃	脂环烃	苯类	酚类	萘类	酯类	稠环芳烃	收率
实测值	1.3704	0.4628	2.1693	0.7847	1.6944	0.1212	0.9950	7.6237
理论值	1.1926	0.8131	2.0216	0.2902	1.5023	0.1536	0.5612	6.5346
实测值-理论值	0.1778	-0.3603	0.1477	0.4945	0.1921	-0.0324	0.4338	1.0891

由表 4 可见, 当在煤中添加 3% 废轮胎时, 共焦化焦油实际收率比理论值增加约 1.1%, 增量占理论值的 15%, 该差异表明煤与废轮胎共热解时两者间存在相互作用, 即协同效应。该效应对共焦化焦油收率具有明显影响, 同时协同效应对共焦化焦油各组分影响力度不同, 其中焦油中酚类、稠环芳烃受该影响最为显著。

3 结 论

(1) 废轮胎经 2 kg 焦化工艺所得焦油品质较轻。废轮胎焦油中主要成分由脂肪烃、脂环烃、苯类物质所组成, 含碳数主要集中在 $C_6 \sim C_{11}$, 比炼焦配煤单独焦化所得焦油质轻。

(2) 煤-废轮胎共焦化焦油组分以苯类、萘类和脂肪烃为主, 即导致煤焦油轻质化。共焦化过程中存在协同效应, 该效应提高共焦化焦油收率 (实质是提高煤的焦油转化率)。协同效应显著影响酚类、酯类组分, 使两者含量增加明显。

(3) 废轮胎颗粒粒径影响废轮胎与煤共焦化焦油收率, 并影响焦油中各组分含量。煤中添加小于 0.20 mm 颗粒废轮胎共焦化, 使焦油轻质化程度降低。

参 考 文 献

- [1] 陈云信. 国内外废旧轮胎的回收利用现状[J]. 轮胎工业, 2006, 26 (12): 715-717.
- [2] 陆玉琳, 金余其, 池涌, 等. 废轮胎热解制油技术及油品应用前景[J]. 化工进展, 2007, 26 (1): 13-17.
- [3] 刘霞, 廖洪强, 马锦涛. 废轮胎与煤共焦化技术及前景分析[J]. 煤炭转化, 2005, 28 (增刊): 73-75.
- [4] 严建华, 高雅丽, 张志霄. 废轮胎回转窑中试热解油的理化性质[J]. 燃料化学学报, 2003, 31 (6): 89-94.
- [5] Benallal B, Roy C, Pakdel H. Characterization of pyrolytic light naphtha from vacuum pyrolysis of used tyres comparison with petroleum naphtha[J]. Fuel, 1995, 74 (1): 1589-1594.
- [6] 董根全, 杨建丽, 刘振宇. 废轮胎热解油品的组成与硫含量研究[J]. 燃料化学学报, 2000, 28 (6): 537-541.
- [7] 刘霞, 廖洪强, 张振国, 等. 利用废橡胶提高冶金焦化产物质量的研究[J]. 钢铁, 2006, 41 (6): 17-21.
- [8] 廖洪强, 李保庆, 刘力. 不同气氛下煤-废塑料共热解特性的对比研究[J]. 煤炭转化, 1998 (4): 62-66.
- [9] 李鑫, 严建华, 池涌. 废轮胎流化床热解形变过程研究[J]. 燃料化学学报, 2001, 29 (6): 557-560.
- [10] Cypers R, Bettens B. Production of benzoles and active carbon from waste rubber and plastic materials by means of pyrolysis with simultaneous post-cracking[M]//Ferenzo G L, Maniatis K, Buckens A, Bridgwater (Eds.) A V. Prolysis and Gasification, Elsevier Applied Science, London, 1989.