

橡胶耦合油页岩干馏试验研究

姚 拓 (辽宁省亚太固体废弃物产业技术研究院, 辽宁 抚顺 113006)

摘 要: 当今社会, 橡胶制品广泛应用于工业和生活中。同时诸如轮胎、鞋类、工业橡胶制品边角料等大量橡胶废弃物也随之产出。作为一种不易分解的热固性高分子材料, 废旧橡胶的环保再利用成为备受瞩目的课题。此文介绍了一种橡胶耦合油页岩进行干馏得到类原油产品的工艺, 阐述了该工艺相较其他橡胶处理方式的优缺点, 为废旧橡胶处理提供一种高效、环保的新方案。

关键词: 橡胶; 油页岩; 气体热载体干馏; 固废处理

橡胶是一种热固性高分子材料。随着人类社会的发展, 橡胶制品广泛应用与工业或生活各方面。与此同时, 日益增多的橡胶废弃物也成为亟待解决的环境问题。当前, 废旧橡胶主要来源于轮胎、鞋类、用于工业的橡胶制品和各种边角料。其中, 废旧汽车轮胎是最常见也是比重最大的一部分。

1 研究背景

2020 年, 我国年收购废旧轮胎总量约 740 万 t, 较五年前增长了 35%。未来还将持续增长。如此大量的废旧橡胶归为固体废弃物就是“黑色污染”, 将其焚烧处理会产生大量有毒有害气体, 严重污染大气环境。将其填埋, 橡胶属于大分子有机物长年无法分解, 污染土地。若将其加以回收利用将会形成一项可观的环保产业, 具有固废再利用和环境保护双重意义。值得对废旧橡胶处理技术进行持续探索。

2 常见废旧橡胶处理技术

2.1 轮胎翻新再利用

轮胎翻新是指将磨损较小、整体完整、不影响使用功能的旧轮胎进行打磨、修复、贴面等加工, 使其得以延长使用寿命的处理方法。这种方法一方面可以极大减少固体废弃物的产生, 另一方面翻新轮胎的性能可达到普通轮胎的 50%~70%, 而市场价格为普通轮胎的 20%~50%。其生产成本低, 产品经济效益可观。

轮胎翻新也有明显缺点, 首先, 不能处理报废轮胎, 其次, 处理旧轮胎的过程中也无法对不同磨损程度的轮胎进行精细区分, 导致产品品质控制无法得到保证。所以轮胎翻新并没有成为主流的废旧轮胎处理技术方案。

2.2 废旧橡胶制胶粉

硫化橡胶粉是将橡胶制品研磨至粉末, 筛除金属等无机杂质, 得到常温干燥的橡胶粉末。橡胶粉末具有极强的延展性和可塑性, 可以重塑成多种新型橡胶产品。我国橡胶粉用途广泛, 如: 制再生胶、制复合涂料、制防水建材、铺跑道、铺公路等。橡胶再利用率达 100%。

橡胶粉呈小颗粒状, 表面积大且为惰性。在利用过程中与其他材料相融不易均匀反应。所以需要针对不同的融合材料对橡胶粉的物理化学性质进行改性。常见的改性方法有: 物理法、化学法、物化法。目的是提高橡

胶粉的表面活性, 使其在与其他材料融合时具有更好的分散性和力学性质。可见, 废旧橡胶制胶粉的后续加工具有精细化和多样化的特点。

2.3 再生胶

再生胶是指将废旧橡胶利用物理再生、化学再生、微生物再生、机械再生等方法将橡胶的硫化联键切断, 使其成为成分不变, 弹性降低, 塑性增高, 黏性增高的橡胶产品。再生胶在与其他材料的掺混中分散性和熔炼性较好, 有别于胶粉, 具有更容易加工的优势。但是生产再生胶的工艺复杂, 原料利用率低, 产品利润低, 并没有被广泛应用。

2.4 热解橡胶

橡胶的热解一般是指在绝氧或缺氧条件下, 对橡胶加热至 500℃ 以上, 维持一定时间, 可以得到可燃气体、热解油、炭黑等产物的过程。加热的方式主要有气体热载体和固体热载体两种。气体热载体加热就是用一定量携带高温的惰性气体与橡胶接触, 在保证没有燃烧反应的同时, 将橡胶加热至热解反应需要的温度。热解产生可燃气体、油气、少量微尘。固体热载体加热就是指将表面积大的惰性固体物料加热至高于热解温度, 并与橡胶充分掺混, 形成高温绝氧的反应环境。同样可以得到可燃气体、油气和热解炭黑。热解所产生的可燃气体接近天然气, 热值可达 8000kcal/kg, 是极好的燃气。得到的油气转变成液相后可以当作燃料, 也可进行催化裂化生产更高质量的商品油。热解后的炭黑可以作为活性炭使用, 可以用于建筑或道路施工。

橡胶的热解工艺相对简单, 可以 100% 的处理废旧橡胶, 可谓物尽其用。但是, 橡胶热解过程中产生大量的含硫气体和固体分子, 回收处理不当会造成环境污染。

以上几种常见的废旧轮胎处理方法各有优缺点, 相对于将废旧橡胶焚烧、填埋等方式有资源再利用和保护环境等优势。

3 工艺说明

橡胶耦合油页岩干馏研究基于橡胶热解的特点, 结合油页岩干馏工艺的条件, 将两种物料耦合处理, 得到产物的同时, 解决环境污染难题。

油页岩的低温干馏是通过气体热载体或固体热载体

将页岩绝氧加热至 450℃ 以上，页岩在 450~600℃ 温度段停留一定时间，得到瓦斯、油气、水蒸气等产物的过程。与橡胶热解的过程相近，产物性状也基本相同。以此为基础，用抚顺式油页岩干馏及回收装置为载体，模拟废橡胶耦合油页岩低温干馏。耦合物料进入立式干馏炉，在 120℃ 前完成表面水干燥。180~350℃ 时页岩中的有机质分解，部分气态产物析出。350~450℃ 时页岩中的沥青质裂解放出大量油气，同时橡胶热解反应开始，450~550℃ 时油页岩和橡胶完成干馏热解反应，得到大量瓦斯、油气及少量水蒸气和微尘。以上产物进入回收系统，经过直冷、间冷、脱硫等环节完成环保回收。油页岩半焦和橡胶炭黑继续向下进入气化段，与饱和空气接触并燃烧，产生携带高温的 CO、CO₂ 和水蒸气为干馏段提供热量，灰渣经水冷排出。

4 研究与分析

4.1 橡胶与油页岩的理化性质

气体热载体干馏工艺对物料粒度有一定要求。首先，需要物料粒度均匀能够形成气体均匀分布的缝隙。其次，物料粒度不宜过大，避免影响干馏反应时间。所以耦合后物料粒度控制在 12~75mm。表 1 对两种原料进行含油率分析和工业分析表。表 1 可知，橡胶的含油率与气体损失都大于油页岩，在耦合过程中应减少橡胶比例，保证反应平稳，减小回收系统负担。

表 1 橡胶与油页岩理化性质分析数据表

检验项目			橡胶	油页岩
含油率	水分	%	2.1	7.07
	含油率	%	48.9	6.56
	半焦	%	43.9	82.52
	气体损失	%	5.1	3.85
工业分析	水分	Mad%	0.80	0.90
	灰分	Ad%	14.30	77.76
	挥发分	Vd%	63.02	19.30
	固定碳	FCd%	21.88	2.04
全硫		St, ad%	1.24	0.46
弹筒发热		Q _{net.ar} (J/g)	32345	4341

4.2 灰渣的理化性质

一定比例耦合后的物料经过干馏反应后油、水、瓦斯进入回收系统，灰渣由反应器排出。对灰渣进行含油率分析和工业分析对比表 2。对比表 1 和表 2 可知，耦合后的物料基本反应完全。

表 2 灰渣理化性质分析数据表

检验项目			灰渣
含油率	水分	%	15.6
	含油率	%	0.4
	半焦	%	82.9
	气体损失	%	1.1
工业分析	水分	Mad%	0.5
	灰分	Ad%	86.6
	挥发分	Vd%	9.8
	固定碳	FCd%	3.1
全硫		St, ad%	0.52

弹筒发热		Q _{net.ar} (J/g)	1481
------	--	---------------------------	------

4.3 瓦斯分析

通过对回收系统内气体的采样分析，比较不同工况下气体组成和热值，能够判断出干馏反应情况。通过分析瓦斯数据可以指导耦合比例及工艺调整。表 3 可知，耦合物料瓦斯热值明显高于普通页岩。

表 3 干馏瓦斯理化指标分析数据表

项目	油页岩	耦合物料
CO ₂	18.90	19.12
CnHm	1.0	0.91
O ₂	0.99	1.67
CO	2.4	2.5
C _n H _{2n-2}	3.59	3.05
H ₂	8.01	12.53
N ₂	65.11	60.22
热值 kJ/Nm ³	3028.52	4003.67

4.4 油品分析

橡胶本身含油率高，与页岩耦合后是否能够干馏完全，干馏出来的油是否能被回收系统完全吸收。这都是本次实验研究的重点。表 4 可知，耦合物料油品的凝点、密度、机械杂质、灰分指标都低于油页岩油品。说明耦合物料油品更轻质，杂质更少。

表 4 油品分析数据表

项目	油页岩	耦合物料
水分 %	0	0
凝点 ℃	30	24
密度 g/cm ³	0.8965	0.8956
运动黏度 50℃ mm ² /s	7.6814	7.7534
机械杂质 %	0.48	0.0249
灰分 %	0.0063	0.0047
闪电 ℃	123	124
燃点 ℃	132	136
硫 %	0.60	0.59
弹筒发热量 Q _{b, ad} (J/g)	45456	43678

4.5 污染物分析

橡胶耦合油页岩后，经过干馏处理，会产生含硫瓦斯、含氨氮的污水以及废渣。含硫瓦斯通过脱硫塔脱硫后作为加热炉燃烧的燃气。氨水在直冷系统内循环，过盈部分经污水处理后向冷却水盆补水。废渣可作为固废利用的原材料。

5 结论

研究结果表明橡胶耦合油页岩干馏确实可行。通过对橡胶和油页岩的理化性质分析，可以计算出橡胶与页岩耦合的比例。耦合后的物料在气体热载体干馏工艺中基本实现了完全反应，产出的气液两相产物经过回收系统净化并回收，产油率较纯油页岩有明显提升。各种废弃物排放符合标准。橡胶耦合油页岩干馏，既简单地利用率废旧橡胶的价值，还解决了橡胶固废排放的难题。是一种行之有效的废弃橡胶处理解决方案。

作者简介：

姚拓（1984-），男，汉族，辽宁清原人，本科，职称：工程师，研究方向：化工。