

废轮胎热解油脱色工艺研究

王伟男

(辽宁省固体废物管理中心, 辽宁 沈阳 110161)

摘要:为解决废旧轮胎热解油颜色过深和存在异味而无法直接利用问题,文章采用活性炭对热解油吸附脱色工艺,将液相中含有的杂质、色素、异味等舍弃物吸附于活性炭表面上,以达到精致的目的。试验表明:热解油活性炭吸附脱色技术的最佳工艺条件为炭粒度550~1 700 μm 、脱色温度为室温、吸附时间为300 min、振荡频率为150 r/min。并证明了平均孔径、中孔孔容积和中孔比表面积为26.4 \AA 、0.307 mL/g和280 m^2/g 的烟煤基活性炭对热解油具有很好的脱色能力。

关键词:废轮胎热解油; 活性炭; 吸附脱色

中图分类号: X734.2

文献标志码: A

Study of Adsorption and Decolorization Process of Pyrolysis Oil from Waste Tyres Treatment

Wu Weinan

(Environmental Management Center of Solid Waste in Liaoning Province, Shenyang 110161, China)

Abstract: To solve the problems that pyrolysis oil from waste tires treatment is too dark with peculiar smell and cannot be used directly, in this paper, activated carbon is adopted for adsorption of pyrolysis oil. Impurities, pigment, peculiar smell and other discarded matter contained in the liquid phase are adsorbed on the activated carbon surface so as to achieve the refining purpose. The experiment results show that the optimal conditions of adsorption and decolorization of pyrolysis oil with activated carbon are as follows: carbon size is 1 700 μm ~550 μm , decolorization temperature is at room temperature, adsorption time is 300 min, and oscillation frequency is 150 r/min. From the experiments, it is also proved that bituminous coal based activated carbon, with average pore diameter of 26.4 \AA , mesoporous pore volume of 0.307 mL/g and mesoporous specific surface area of 280 m^2/g , has good capacity for decolorization of the pyrolysis oil.

Keywords: Pyrolysis Oil from Waste Tires Treatment; Activated Carbon; Adsorption

CLC number: X734.2

随着经济的迅猛发展,人们生活水平的提高,各类机动车辆及其它运输工具的轮胎需求量逐年增加,废旧轮胎排放量呈现逐年上升的趋势。橡胶原材料的70%以上来源于石油,制造1 kg 橡胶约消耗石油3 L,如果能对橡胶废弃物实现再生循环,就意味着每年节约大量石油,对缓解日趋紧张的能源危机具有重要的意义^[1-2]。目前,废旧轮胎主要应用热解法处理,产物主要是热解油、炭黑和燃气等可贮存性能源,而热解油更是其中附加值最高的产物^[3]。

废旧轮胎热解油作为燃料油使用具有黏度低、轻质馏分油含量高优秀品质,因此所得油

品既可作为燃料,也可以作为一种提炼精制化学品的重要原料^[4-5]。但在实际应用中往往会由于其硫氮有机化合物含量过高,而导致热解油颜色太深且散发出一股难闻的气味而无法直接利用。

活性炭对热解油吸附脱色操作是将液相中含有的杂质、色素、臭味等舍弃物吸附于活性炭表面上^[6],以达到精致的目的。文章通过大量实验选择在热解油活性炭吸附脱色技术的最佳工艺条件,充分发挥吸附效能,降低成本,摸索出一条适合产业化生产使用的研究手段,从而对大规模工业应用提供必要的技术条件具有不可忽视的重大意义。

收稿日期: 2014-11-04

作者简介: 王伟男(1982-),男,工程师、硕士。研究方向:固体废物管理。

1 试验部分

1.1 原料

实验所用废旧轮胎热解油取自河北某废轮胎热解工厂。此厂采取流化床热解工艺,温度控制在450~600℃,其热解油族组分包括烷烃、环烷烃、烯烃、芳香烃等,属于目前较为典型的废

旧轮胎热解工艺,故所取热解油有一定的代表性。实验中所用油样已经过酸洗碱洗过程脱去部分胶质,以方便后续的实验操作。

实验采用的活性炭见表1,文章以后出现炭种时,一律用其炭种编号代替。

表1 实验使用的活性炭

炭种编号	粒度/ μm	生产原料	提供厂家
A	2360~4750	烟煤	大同丰华活性炭有限责任公司
B	550~1700	太西无烟煤	宁夏太西活性炭厂
C	1700~8000	东南亚椰壳	唐山建新活性炭有限公司

1.2 试验设备

实验所用的仪器装置及主要设备为:DHG-9035A型电热恒温鼓风干燥箱、XSB-88型顶击式振筛机、可见分光光度计、TGL-16C型高速台式离心机、HH-SY21-N型热电恒温水浴锅、TG328A型分析天平、ZKXF3-40型真空干燥箱、FY-1C型旋片式真空泵、HY-4型调速多用振荡器、NOVA-2000型自动比表面和孔隙度分析仪、烧杯、抽虑瓶、锥形瓶、酸式滴定管、碱式滴定管、移液管、容量瓶、称量皿等。

1.3 热解油色度的测定

目前国际上有两种通用的方法评定油脂色泽或测试脱色的效果。对于浅色粗油“脱酸油”多以罗维朋色度计标准油槽测得的黄色和红色色度来表示“对于深色油脂”由于罗维朋色度计不能满足比色的要求,则多以分光光度计测得的透光率或者以阿贝折射仪测得的折射率来表示。试验所用废旧轮胎热解油外观呈黑褐色,属于深色油品,故选择了分光光度计^[5]。

为了有效表征活性炭对热解油的脱色效果,需要确定合理的发射光波长。本实验采用的方法是在不同发射光波长下,测得原油油样的吸光度,并以波长为横坐标,吸光度为纵坐标绘制曲线,得出最大吸光度所对应的吸收光波长即为实验所需波长。

分光光度计测量的油脂吸光值越大,表明该油脂的色度越重。活性炭脱色率的计算方法如下:

$$\text{脱色率} = (a_1 - a_2) / a_1 \times 100\%$$

式中: a_1 代表油脂原来的吸光值; a_2 代表脱色后的吸光值。

1.4 试验流程

本实验所采用的具体工艺可简单概括为:①将热解油和活性炭按一定的比例混匀,并于一定温度下搅拌数小时;②将吸附完成的试样经双层滤纸(使用双层滤纸的目的是为达到更好的分离效果)过滤分离,然后将所得油样稀释;③用分光光度计测得稀释后样品的吸光度,计算出活性炭对热解油的吸附脱色效率。

具体实验流程见图1。

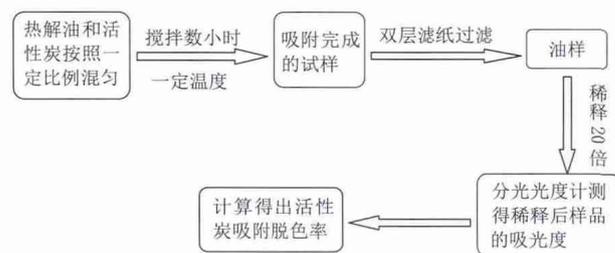


图1 吸附脱色流程图

2 结果与讨论

2.1 吸附时间对脱色效果的影响

本实验选取较为典型的烟煤基活性炭进行吸附平衡时间的确定。选取脱色时间为30、90、150、210、300 min。活性炭对油脂进行脱色时用量一般为3%~10% (g/g(油), 后同)之间,综合考虑工业应用的成本以及脱色效果,本组实验选取活性炭用量为7%。因此本组实验在室温下

进行, 结果见图2。

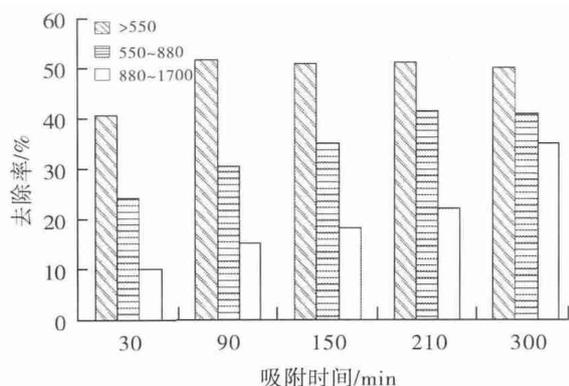


图2 时间对脱色效果的影响

由图2可知, ①选取相同粒度的活性炭进行试验时, 随着脱色时间的延长, 活性炭对热解油的脱色率有明显的上升趋势。这说明, 在测试时间内, 吸附脱色时间越长, 脱色效果越明显。但是当脱色时间达到300 min时, 3种粒度级的活性炭对热解油的脱色均基本达到平衡。②通过对3种不同粒度级的活性炭进行试验得出, 活性炭颗粒度越小, 达到平衡所需的时间就越短, 也就是说越容易达到吸附平衡。由图2得出, 大于550 μm 的颗粒活性炭在脱色时间为90 min时就已达到吸附平衡。因此, 为使活性炭吸附达到充分平衡, 后续实验均采用300 min的脱色时间。③较大颗粒的活性炭还没有到达饱和吸附平衡或是离饱和吸附平衡较远, 而较小颗粒活性炭已经达到饱和或是离饱和和吸附平衡较近。

2.2 活性炭粒度对脱色效果的影响

由实验结果可知, 颗粒度越小, 脱色效率越高, 脱色速度越快。但考虑粉末活性炭失效后, 难以再生, 不宜循环利用, 且使用粉末活性炭, 存在着污染环境、工人劳动强度大、成本高等弊端, 故在实际工业应用中宜采用粒径550~1700 μm 范围的颗粒状活性炭。因此, 本实验采用的活性炭的颗粒度为1700~4000、880~1700、550~880、>550 μm 4个粒度级。

活性炭粒度对脱色效果的影响见图3。

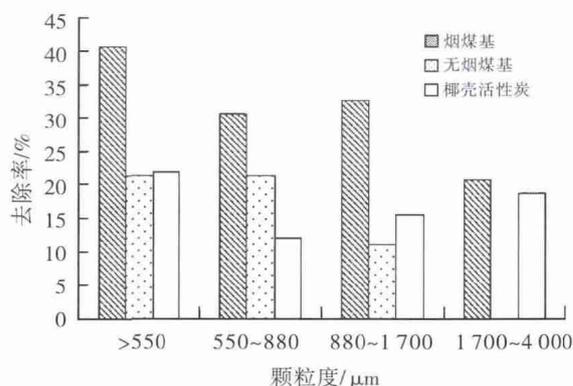


图3 活性炭粒度对脱色效果的影响

由图3可知, ①对于烟煤基活性炭, 当活性炭颗粒度>550 μm 时, 其脱色率达到了40.8%。550~880 μm 之间的活性炭与880~1700 μm 之间的活性炭的脱色率分别为30.7%和32.7%, 差别仅仅是由于误差引起的。1700~4000 μm 之间的活性炭的脱色率为20.9%, 脱色效果较其余3种明显下降。②由图3可看出, 无烟煤基活性炭的颗粒度在550~880 μm 之间与>550 μm 的脱色效果差别不大, 分别为21.3%和21.4%, 差别主要由实验误差引起。而880~1700 μm 的无烟煤基活性炭脱色效果极差, 为11.2%。③>550 μm 的椰壳基活性炭的脱色率为21.9%, 明显优于其它3种粒度级。而550~880 μm 、880~1700 μm 、1700~4000 μm 的椰壳基活性炭脱色率分别为12.1%、15.6%、18.8%。④由以上结果分析可知, 活性炭颗粒度的大小对脱色效果的影响非常明显。这是因为将大颗粒炭粉碎至较小颗粒时, 把原来大颗粒的炭的内部不能利用孔隙(墨水瓶状、锥形状等)暴露到外面, 增加活性炭的吸附位数量, 充分发挥活性炭内部过渡孔的作用。

由于随着活性炭粒径减小, 吸附速率相应增大, 在穿透柱中活性炭的瞬间吸附量与颗粒半径成反比, 所以实验条件允许的话, 活性炭的颗粒等级要尽量的小。

2.3 活性炭种类对脱色效果的影响

本实验采用烟煤基、无烟煤基和椰壳基3种典型活性炭在所列条件下进行研究分析。实验结果见图4。

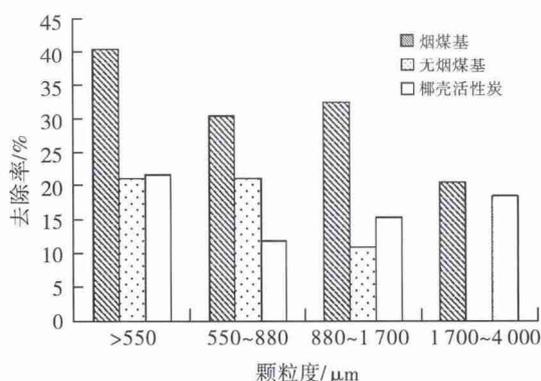


图4 活性炭种类对脱色效果的影响

由图4可知，在不同颗粒度范围内：当活性炭颗粒度 $>550\ \mu\text{m}$ 时，烟煤基活性炭的去除效果最好，达到了40.8%而无烟煤基活性炭和椰壳基活性炭的处理效果基本相同，分别为21.4%和21.9%。颗粒度在550~880 μm 之间时，烟煤基炭的脱色率达到了30.7%，效果最好，无烟煤基次之，椰壳基最差。880~1700 μm 颗粒度大小的活性炭中，烟煤基脱色效果最好，椰壳基次之，无烟煤基最差。由于无烟煤基成品活性炭颗粒度均大于1700 μm ，故1700~4000 μm 之间，无烟煤基炭的去除率出现空白。由以上分析可知，烟煤基活性炭的脱色效果最佳，故在其它组实验中均采用烟煤基活性炭做分析。

3种炭的平均孔径按大小排序：烟煤基(A) $>$ 无烟煤基(B) $>$ 椰壳基(C)；中孔比表面积按大小排序：A $>$ C $>$ B；中孔孔容积按大小排序：A $>$ C $>$ B^[7]。可见活性炭的吸附性能与活性炭得平均孔径、中孔比表面积和中孔孔容积大体成正比。活性炭对废轮胎热解油脱色能力与活性炭的平均孔径、中孔比表面积和中孔孔容积相关性好，在选择适用于热解油脱色的活性炭时，可以把这些指标作为选择依据。

中孔炭可用于液相吸附中微孔炭无法吸附的较大分子，如水中的腐殖酸、生物大分子（如病毒蛋白质、肌酸酐）有机电解质等。只有孔径大于被吸附分子尺寸且约为分子临界直径的2倍以上时才能发生有效吸附。对于分子量为300~400的组分，2~5 nm的孔才能对其进行有效吸附^[8]。而热解油色素分子属有机大分子范围，故更容易被中孔较发达的烟煤基活性炭吸附，微孔较发达的椰

壳基炭和无烟煤基炭对其吸附的效果不好。

2.4 加炭量对脱色效果的影响

加炭量对活性炭脱色效果也有很大影响，见图5。活性炭用于液相吸附时的加炭量一般在1%~10% (g/g(油))之间，本组实验分别测试加炭量为4%、7%、10%、13%时，对脱色率的影响。由图5可知，加炭量越大吸附效果越好，但考虑到实际工业应用的脱色要求和经济性，其它组实验均选取加炭量为7%来进行分析。

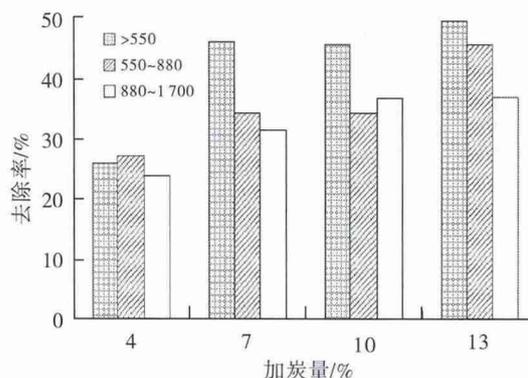


图5 加炭量对脱色效果的影响

2.5 温度对脱色效果的影响

温度对脱色效果的影响见表2。

表2 温度对脱色效率的影响

t/min	T/ $^{\circ}\text{C}$			
	25	50	75	90
	脱色率/%			
15	16.1	18.5	18.4	19
30	24.3	28.6	28.3	30.1
90	30.6	31.2	30.9	32.3
150	35.1	34.7	36.5	37.3

由表3可知，由于热解油黏度较低，所以在常温下进行脱色处理即可以达到脱色要求，而温度对脱色效果的影响并不明显。

2.6 活性炭添加次数对脱色效果的影响

一定量的吸附剂分批添入油中较一次全量投入油中的脱色效果好。这可以认为是“浓度效应”引起了吸附剂和色素之间的新平衡。一次全量投入的吸附剂只能建立一次吸附平衡，而分批添加吸附剂时，会发挥新添吸附剂的活力，与前次平衡时的剩余色素建立新的吸附平衡。采用 $>550\ \mu\text{m}$ 的烟煤基活性炭进行试验，总脱色时间为5h，加炭量为7%。将活性炭分3次加入时的脱

色率达到了40.8%，而一次性加入活性炭时脱色率仅为35.7%。实验结果表明，活性炭用量一定的情况下，采用3次添加活性炭的方法可以提高脱色率。故其它组实验均采用分3次投入活性炭的方法。

2.7 搅拌频率对吸附脱色的影响

振荡过程对活性炭脱色有很大作用。郭华等^[9]在茶籽油吸附脱色工艺研究中得出，当搅拌速度低于100 r/min时，脱色效果不好，其原因是吸附剂与油脂不能充分接触，而且部分吸附剂沉底，造成浪费。但是当搅拌速度高于260 r/min时，由于剪切力的作用，使已吸附的部分色素又重新回到油中，使油脂颜色变深。因此，搅拌速度宜控制在适当范围。当搅拌速度控制在100~200 r/min时，其变化对脱色率影响不大。本实验振荡频率取150 r/min。

3 结论

(1) 利用常用于液相吸附的典型活性炭(烟煤基炭)研究了活性炭脱除废旧轮胎热解油中色素杂质的实验室可行工艺，综合实验室试验，最终确定了活性炭用于热解油脱色的实验室最佳工艺及其参数：炭粒度550~1 700 μm 、脱色温度为室温、吸附时间为300 min、振荡频率为150 r/min。

(2) 活性炭热解油的脱色能力与活性炭总孔容积、总比表面积、微孔孔容积、微孔比表面

积、碘值和亚甲蓝值相关性不好，在选择适用于热解油脱色的活性炭时，不能参考这些指标。活性炭的吸附性能与活性炭的平均孔径、中孔比表面积和中孔孔容积大体成正比。活性炭热解油脱色能力与活性炭的平均孔径、中孔比表面积和中孔孔容积相关性好，在选择适用于热解油脱色的活性炭时，可以把这些指标作为选择依据。另外，平均孔径、中孔孔容积和中孔比表面积为26.4 \AA 、0.307 ml/g和280 m^2/g 的烟煤基活性炭对热解油具有很好的脱色能力。

参考文献

- [1]李国学. 固体废物处理与资源化[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2005: 94-95、249-250.
- [2]张志霄. 废轮胎回转窑热解特性及应用研究[D]. 浙江大学博士学位论文. 杭州, 2004.1
- [3]陈绍洲, 常可怡. 石油加工工艺学[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 1998.
- [4]Brown D B, Black J W. Rapid pyrolysis of shredded rubber tires[R]. Ottawa, Canada: Natural Resources Canada, Canada Centre for Mineral and Energy Technology, 1994.
- [5]Williams P T, Besler S, Taylor D T. The pyrolysis of scrap automotive tyres: the influence of temperature and heating rate on Product combustion[J]. Fuel, 1990, 69(12):1474-1482.
- [6]Roy C, Chaala A. Vacuum pyrolysis of automobile shredder residues[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2001, 32(1):1-27.
- [7]高尚愚, 左宋林, 周建斌. 几种活性炭的常规性质及孔隙性质的研究[J]. 林产化学与工业, 1999, 3(1): 18-22.
- [8]立本英(日), 安部郁夫(日). 活性炭的应用技术[M]. 南京: 东南大学出版社, 2002.
- [9]郭华, 周建平. 茶籽油吸附脱色工艺研究[J]. 长沙理工大学学报:自然科学版, 2004, 2(1): 93-96.