

废旧橡胶裂解方式及其工艺设备

李志华, 马涛, 周云杰

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要:简介废旧橡胶的裂解方法和相应的裂解设备。目前废旧橡胶的裂解方法是热裂解和微波裂解。与热裂解相比,微波裂解可以降低裂解温度,有效控制裂解产物的成分,提高裂解产物的质量。微波裂解设备既可节能,又可环保,具有广阔的应用前景。

关键词:废旧橡胶;热裂解;微波裂解;设备

中图分类号:TQ330.56 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2014)05-0316-04

我国是世界废旧橡胶产生量最大的国家之一^[1]。据统计,2012年我国产生废旧轮胎2.8亿条,总质量1 018万t,产生的废旧橡胶制品也有数百万吨。大量的废旧橡胶如何处理,已成为全球性的难题。由于废旧橡胶的处理难度大,处理过程中对环境污染严重,被称为“黑色污染”。

目前,废旧橡胶回收利用的主要方法和途径包括橡胶再生、制造胶粒、废旧橡胶裂解和作为燃料提供能源等^[2]。其中废旧橡胶的裂解是将废旧轮胎或者橡胶制品经粉碎、磁选分离出钢丝的胶粒送入裂解炉,在无氧或充氮的环境中进行热分解反应,回收裂解气、裂解油和炭黑等再生资源^[3-5]。裂解产物中的裂解气经处理可以用作液化气,裂解油经蒸馏分馏后根据不同的凝点可以得到不同品种的燃料油,炭黑可作轮胎或橡胶制品的填充剂,钢丝可以重新回炉炼钢。裂解是对废旧橡胶的终极处理,实现资源的循环利用。

废旧橡胶的裂解方法不同,相应的裂解工艺和设备有诸多差异。本文简要介绍废旧橡胶裂解方法及相应的裂解设备。

1 废旧橡胶热裂解

1.1 工艺

废旧橡胶热裂解技术是采用热烟气、电或电磁等加热方式,在缺氧或氮气保护下将废旧橡胶

加热到一定温度使其分解,回收气、油和炭黑。

废旧橡胶的热裂解首先将已经粉碎成一定尺寸并去除钢丝的胶粒,通过螺旋输料机等输送设备送入裂解炉,裂解炉内的胶粒依靠外部热源升温将化学键打断,使有机物分解、液化、汽化,最后得到的裂解产物是可燃气体、液体油和固体颗粒炭黑。废旧橡胶热裂解工艺流程如图1所示。

废旧橡胶热裂解的原料一般以胶粒为主,主要目的是增大接触面积,缩短传热时间,加快裂解反应。废旧橡胶在热裂解过程中的升温是靠热传导来实现的,其粒径越小,内部升温所经历的时间越短。

1.2 设备

废旧橡胶热裂解设备应满足下列要求。

(1)良好的密封性。由于废旧橡胶在裂解过程中有可燃气体产生,需要严格控制裂解炉内氧气含量,使裂解反应在厌氧或缺氧的环境下进行。良好的密封性既可以防止空气进入裂解炉,也可防止反应生成的裂解气溢出裂解炉,避免环境污染,保证人员及设备安全。

(2)良好的保温效果。热裂解温度为250~500℃^[6],在这种高温环境下,良好的保温效果可以减少能量的损失,以维持反应腔内合适的温度范围。

(3)设备运行的稳定性和可靠性。长期运行的稳定性和可靠性是裂解设备能否实现工业化的前提。

热裂解设备包括真空移动床、两段移动床、流

作者简介:李志华(1964—),男,山东潍坊人,青岛科技大学教授,硕士,长期从事高分子材料加工装备和技术的教学及科研工作。

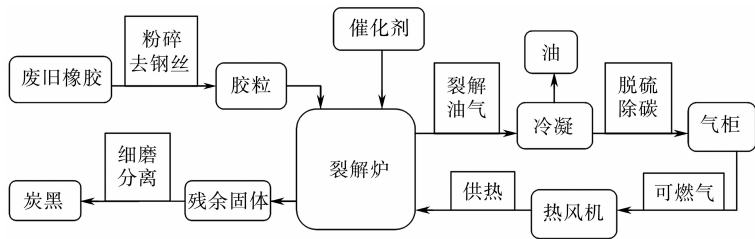
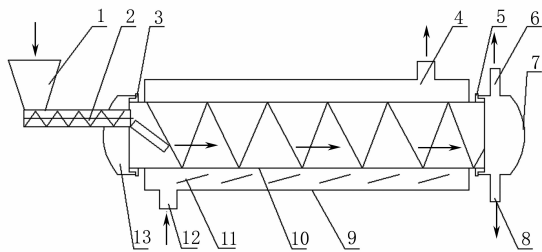


图 1 废旧橡胶热裂解工艺流程

化床、连续烧蚀床和回转窑等。其中回转窑是结构较为合理、应用较为广泛的裂解设备，连续化废旧橡胶裂解回转窑结构如图 2 所示。



1—进料口；2—螺旋供料机；3—左密封结构；4—热风出口；5—右密封结构；6—油气出口；7—右封头；8—出灰口；9—外筒体；10—内筒体；11—导热板；12—热风入口；13—左封头。

图 2 连续化废旧橡胶裂解回转窑结构

胶粒由进料口通过螺旋供料机进入内筒体，并滑至内筒体下部。静止的左封头和右封头与旋转的内筒体通过左密封结构和右密封结构实现密封。随着内筒体的旋转，胶粒在内筒体内壁螺旋带的作用下由左向右运动。在此过程中，通过热风管送入的热风，经过外筒体下底的热风入口后对内筒体进行加热，进而对内筒体内部的胶粒进行加热，导热板保持内筒体的温度一致，胶粒在此过程中加热裂解。裂解产生的油气从右封头的油气出口排出，炭黑从出灰口排出。胶粒从进料口连续进入到内筒体中，油气和炭黑连续从油气出口和出灰口排出。

连续化废旧橡胶裂解回转窑实现了胶粒的连续裂解，但也存在如下问题：由于热量的传递形式是热传导，热量由外向内筒体金属壁面传递，易造成传热速度慢、热量散失、温度分布不均和温度滞后不易控制等现象；为保证裂解完全，设定的热裂解温度普遍较高，不利于提高裂解产品的质量。同时，高温也会造成裂解能耗较高；由于裂解温度较高，缩短了内外筒体相对旋转处密封材料的寿命，需定期停机更换密封材料。上述问题也是热

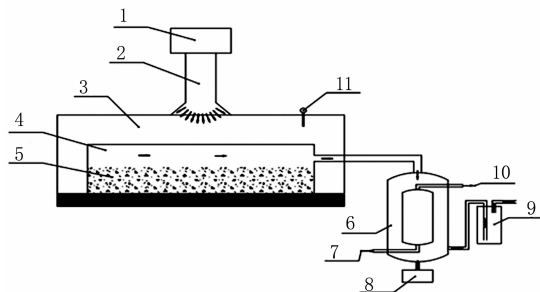
裂解设备存在的共性问题，影响了裂解设备的长期稳定运行，对周围环境易造成污染。

2 废旧橡胶微波裂解

2.1 微波及其特点

微波是一种频率在 0.3~300 GHz 之间的电磁波，除了具有普通无线电波的共同特点外，还有其自身的一些特点，例如微波可以深入到某些物质的内部，并与分子或原子产生相互作用，某些物质吸收微波后会产生热效应等。工业微波设备应用最多的是 915 和 2 450 MHz 的电磁波^[7]。微波具有电磁波穿透、吸收和反射的特性，对于玻璃和陶瓷等无机非金属材料几乎是穿透而不被吸收；对于水、食物、塑料和橡胶等有机材料就会吸收而使自身发热；对于金属材料则会反射。废旧轮胎的微波裂解就是基于橡胶的吸波特性。微波发射器发射的微波通过波导射入金属谐振腔内，谐振腔内的橡胶吸收微波而使分子断键裂解，产生裂解油气和残固物。裂解油气经冷凝器冷凝成油和可燃气体，残余固体物质经处理形成炭黑或活性炭。胶粒微波裂解实验装置如图 3 所示。

微波在废旧橡胶裂解方面具有明显的优势。



1—微波发生器；2—波导；3—微波谐振腔；4—石英管；5—胶粒；6—冷凝器；7—冷却水入口；8—集油瓶；9—缓冲瓶；10—冷却水出口；11—测温计。

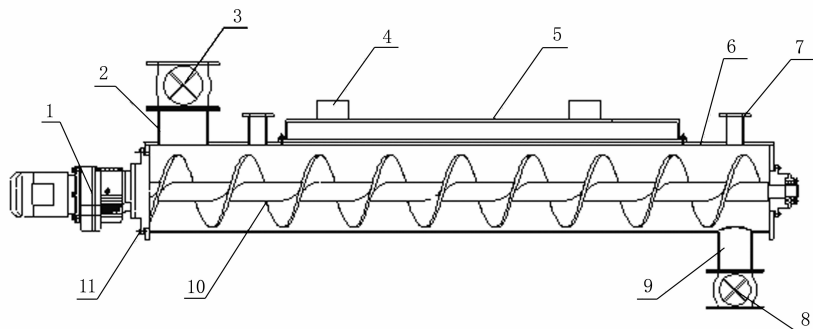
图 3 胶粒微波裂解实验装置

与热裂解相比,微波裂解具有以下优点:(1)加热速度快,加热均匀;(2)选择性加热,节能高效;(3)可低温裂解。微波裂解条件下胶粒在 350 ℃ 时的裂解程度等同于普通热裂解条件下 500 ℃ 时的裂解程度。

2.2 微波裂解设备

根据微波的特点和微波裂解的性能要求,结合试验结果,设计的新型螺旋式微波连续裂解废旧橡胶装置如图 4 所示。

在减速电机的驱动下,螺旋以设定的速度旋



1—减速电机;2—进料口;3—进料旋转阀;4—微波发生器;5—槽盖;6—透波密封板;7—出气口;
8—出料旋转阀;9—固体出口;10—螺旋;11—裂解槽体。

图4 螺旋式微波连续裂解废旧橡胶装置

转。胶粒通过进料旋转阀、进料口到达裂解槽体,连续地向出口运动。微波发生器设置于裂解槽体的垂向和侧向上方的槽盖上,微波可以自上而下、自侧上向侧下导入裂解槽体中。微波导入过程中必须穿过透波密封板,因此材料一般为透波良好的陶瓷,既能透波,又实现密封,避免裂解气体进入微波发生器内。在胶粒连续向出口运动过程中,不断地吸收微波,温度不断升高,胶粒的裂解持续进行。到出口时,胶粒全部完成裂解,产生的油气经出气口到达后续的油气处理设备进行分馏;产生的固体炭黑经固体出口和出料旋转阀到达冷却储存容器中。设置进料旋转阀和出料旋转阀的目的是保证既能连续进出料,又能实现密封,防止气体外泄或外部空气进入裂解槽体。

螺旋式微波连续裂解废旧橡胶装置有几个显著优点:输料螺旋在胶粒中起到一定的搅拌作用,可以使胶粒在裂解槽体内有一定的翻滚运动,使胶粒能够充分接受微波照射,加快裂解速度,节约能源;由于微波在胶粒中有一定的穿透深度,因此在裂解过程中底层胶粒也可能产生裂解气,在螺旋搅拌的过程中可以使底层的裂解气轻易地排出,防止油气堵塞在裂解槽体底部,使胶粒结块或者使裂解生成物发生二次裂解,从而提高裂解产物的质量;输料螺旋的搅拌加上微波对胶粒的内部加热的共

同作用,使得裂解槽体横截面物料的温度保持一致,裂解更均匀,可降低裂解温度,节省能耗。

实际测试结果表明,与常规热裂解设备相比,使用螺旋式微波连续裂解废旧橡胶装置,无论是裂解能力、裂解产物的质量、裂解温度,还是运行的可靠性、环境清洁程度和裂解能耗都有明显优势。

3 结语

随着废旧橡胶数量的与日俱增,对环境造成的污染、破坏也日趋严重。裂解处理是废旧橡胶资源化利用的最佳途径之一。而微波裂解相对于热裂解来说,在加热速度、加热均匀性、裂解产物质量、能耗和环境保护等方面具有明显优势,可使废旧橡胶的裂解处理在无环境污染的情况下进行,实现资源的循环再利用。

参考文献:

- [1] 刘雅文. 废橡胶利用迈向绿色化规范化[N]. 中国化工报, 2013-04-22(6).
- [2] 席国喜, 杨文洁, 路迈西. 废旧轮胎回收利用新进展[J]. 化工文摘, 2008(4): 48-52.
- [3] 张兆红, 杜爱华. 废橡胶热裂解的应用研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2011, 29(3): 36-38.
- [4] 王文选, 仲兆平, 陈晓平, 等. 废轮胎热裂解技术[J]. 燃烧科学与技术, 1999, 5(3): 332-336.
- [5] 薛大明, 全燮, 赵雅芝, 等. 废旧轮胎热解过程的能耗分析

[J]. 大连理工大学学报, 1999, 39(4): 519-522.

[6] 刘阳生, 白庆中, 李迎霞, 等. 废轮胎的热解及产物分析[J]. 环境科学, 2000, 21(6): 85-88.

[7] 闫润卿, 李英惠. 微波技术基础[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2011: 1-3.

收稿日期: 2013-11-23

2014 年中国炭黑展望会在昆明召开

中图分类号: TQ330.38⁺1 文献标志码: D

由中国化工学会橡胶专业委员会炭黑分会、全国橡胶工业信息中心炭黑分中心主办, 中国橡胶工业协会、中国化工科学研究院协办, 中橡集团炭黑工业研究设计院承办的“2014 年中国炭黑展望会”于 2014 年 4 月 14—17 日在云南昆明召开。来自 10 个国家和地区的炭黑/白炭黑生产商、原材料供应商、专用设备供应商以及大专院校、科研院所和相关机构的 179 名代表出席了会议。

“2014 年中国炭黑展望会”组织委员会主席、中橡集团炭黑工业研究设计院院长王家贵致开幕词。中国橡胶工业协会会长邓雅俐、中国化工科学研究院常务副院长付旭等领导出席会议并致词。

邓雅俐表示, 中国橡胶工业协会正在组织编制“橡胶工业强国发展战略研究”报告, 并大力推动绿色轮胎产业化发展。橡胶工业强国战略将提出建设包括炭黑工业在内的橡胶工业强国的方向、目标及路径, 引导促进中国橡胶工业由大向强发展。绿色轮胎产业化是橡胶工业强国战略的重要内容之一。橡胶行业将以绿色轮胎产业化为契机, 推进全行业转型升级及绿色发展。我国绿色轮胎产业化进程也是炭黑行业转型升级、可持续发展的机遇和挑战。立足当前, 炭黑行业要为橡胶工业的发展打好基础, 加快发展低滚动阻力炭黑、白炭黑和功能型炭黑新品种。展望未来, 炭黑要成为橡胶工业发展的先导, 努力做好多功能、专用化、高附加值炭黑新产品以及纳米无机补强材料的开发和应用工作, 为橡胶工业的绿色发展和升级发展补强减阻。

中国橡胶工业协会炭黑分会理事长、苏州宝化炭黑有限公司总经理戴鸣指出, 炭黑行业当前存的主要问题是产能过剩、产品同质化现象严重, 必须引起有关方面的高度重视。

北京橡胶工业研究设计院院长李高平代表中

国化工学会橡胶专业委员会致词。他简要介绍了 2014 年国际橡胶会议(北京)的筹备工作进展等情况, 并呼吁炭黑行业的精英多多支持、积极参与这一世界橡胶界盛会。

中橡集团炭黑工业研究设计院院长王家贵、中国化工科学研究院常务副院长付旭、中国橡胶工业协会会长邓雅俐、中国化工学会橡胶专业委员会秘书长黄丽萍、中橡集团炭黑工业研究设计院副院长王定友等分别向会议的赞助和支持单位颁发了奖杯。

会上共交流了 33 篇论文。其中主题演讲报告 4 篇, 分别为《绿色低碳智能化成就行业持续发展》(作者: 中国橡胶工业协会许春华研究员)、《全球炭黑展望》(作者: 美国 Notch 咨询集团总裁 Paul Ita)、《炭黑、聚合物及加工对导电炭黑-聚合物复合材料性能的影响》(作者: 瑞士 TIMCAL 公司研发高级副总裁 Michael Spahr)和《双相炭黑的应用研究》(作者: 双钱集团股份有限公司副总工程师蒋琦)。专题报告 29 篇, 内容涉及炭黑原料油、炭黑生产技术、炭黑产品质量与测试标准、炭黑应用及基础研究、节能环保与资源综合利用等。另有 7 篇论文进行了书面交流。

两年一度的“中国炭黑展望会”是中国炭黑行业规模最大、档次最高、最具权威性的学术会议。20 多年来, 中国炭黑展望会在凝聚中国炭黑行业共识、传播中国炭黑行业信息、促进中国炭黑行业健康、快速发展方面发挥了重要和积极的作用, 已经成为国内外炭黑界共商发展、探讨创新的大平台, 更成为国内炭黑相关企业立足中国、面向世界的大舞台。本届中国炭黑展望会秉承“持续改进、科技创新、合作共赢”的宗旨, 为海内外炭黑生产商、原材料供应商、配套材料和设备供应商提供了交流、沟通的机会, 增进了上下游企业之间的理解和信任。会议达到了预期的目的, 取得了圆满成功。

(本刊编辑部 许炳才)