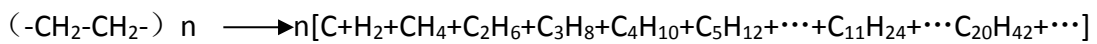


## 废轮胎裂解资料

### 1.1 工艺原理简述

轮胎主要由橡胶（包括天然橡胶、合成橡胶）、炭黑及多种有机、无机助剂（包括增塑剂、防老剂、硫磺和氧化锌等）组成。废轮胎的热裂解是指在无氧或缺氧工况及适当的温度下，橡胶中主链具有不饱和键的高分子断裂，产物主要是单体、二聚物和碎片，生成物再聚合为多种烯烃，从而脱出挥发性物质并形成固体炭的过程，其产物主要是燃料油、裂解气等可贮存性能源和炭黑、钢丝，各产物成分随热解方式、热解温度等变化而不同。

裂解方程式如下：



（说明： $\text{C}_5\text{H}_{12}\sim\text{C}_{11}\text{H}_{24}$  为汽油馏分， $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\sim\text{C}_{20}\text{H}_{42}$  为柴油馏分， $\text{C}_{20}$  以上为重油）

轮胎热解温度为  $200\sim 450^\circ\text{C}$ ，热解炉采用炉外加热、微负压、贫氧热裂解工艺操作，炉体密闭，在生产过程中确保气体不外泄，提高热裂解效率，同时从根本上消除了生产过程中由于气体外泄而引起的不安全隐患和二次污染。

### 1.2 生产工艺流程

本项目主要原料为外购的干净废旧轮胎（每条可已切成 4~5 块），无需清洗、破碎、抽钢丝等预处理工序，直接经人工进料进入裂解炉内，进料工段约 2 小时，每台设备每天进料 10t。裂解炉内是一个持续升温的环境，炉体内部在 4 小时内升温至  $200\sim 300^\circ\text{C}$ ，此时裂解气开始处于稳定生成状态，接下来的 5~8 小时内温度缓慢爬升，当温度到达  $450^\circ\text{C}$  时，可认为轮胎裂解已基本完成。裂解过程中产生大量烟气，其成分主要包含重油（液态）、轻油（气态）、裂解气和少量水蒸气等，烟气经管道流入分汽包。在分汽包内，重油（约占废轮胎质量的 2%）下沉至渣油罐，通过油泵储存在储油罐内；气态成分经管道进入循环水冷却系统。在管道内冷却后的烟气分为液体和气体，其中气体为裂解气，液体为轻油和水的混合物。液体流入油水分离器，分离出的轻质油分经油泵进入油罐储存，少量含油废水经雾化后喷入裂解炉燃烧室作为燃料使用；裂解气经管道输送至裂解炉燃烧室作为燃料使用。

经过 12 小时的裂解，除燃料油、裂解气外，裂解炉内还会生成炭黑和钢丝。炉体停止加热后，项目采用空气冷却的方式，通过风机抽风不断带走炉体外壁热量，冷却工段持续时间约 8 小时。待炉体冷却至  $45\sim 55^\circ\text{C}$ ，操作人员打开进料门上的出钢丝口（ $1.1\text{m}\times 1.7\text{m}$ ），将缠绕在一起的钢丝整体拖出。由于本项目轮胎

进料时为整条轮胎，无切割破碎工段，裂解过程中炉体不停转动，因此出料时钢丝绞结在一起，钢丝上沾结的少量炭黑经轻敲就能落下，钢丝出料后直接打包外运。然后关闭出钢丝口，打开炭黑出料口（直径约 0.4m），与封闭式螺旋出渣机对接，炭黑（粒径约 80~100 目）出料后直接进入包装袋，经磅秤称重后包装出厂。每台设备的炭黑钢丝出料时间分别为 2 小时。整个轮胎裂解流程的总时间为 24 小时。

本项目单台设备轮胎裂解的时间节点如图 1-1 所示。生产工艺流程图见图 1-2。

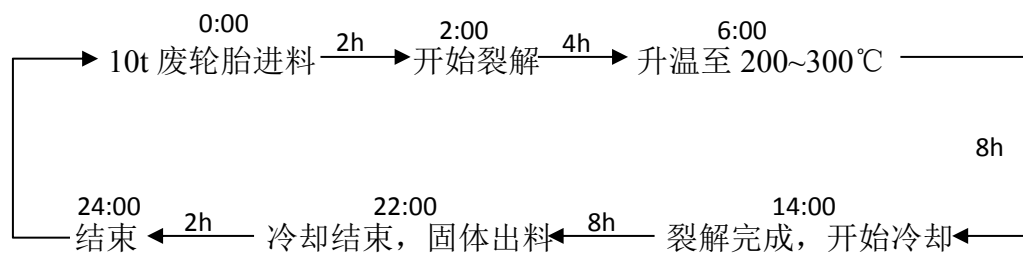


图 1-1 单台设备轮胎裂解时间节点图

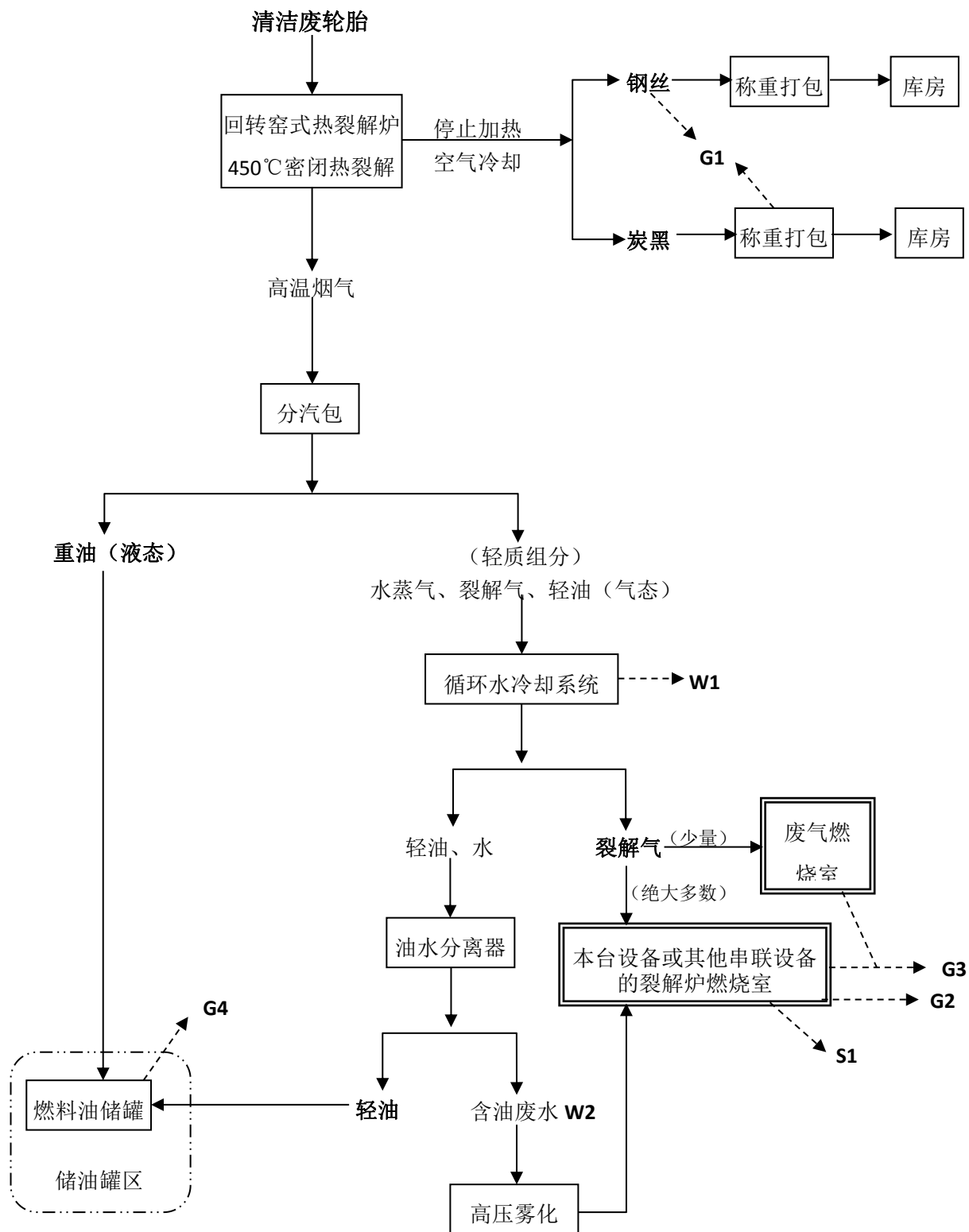


图 1-2 项目工艺流程图

**关于二噁英：**二噁英主要是物质中存在的氯源和不完全燃烧造成的，氧气、氯元素和金属元素是生成二噁英的必备条件。其中氯源（如 PVC、氯气、HCl 等）

是二噁英产生的前驱物，金属元素如(Cu、Fe)为二噁英产生的催化剂。当燃烧温度低于 800℃，烟气停留时间小于 2s 时，燃烧物中部分有机物就会与分子氯或氯游离基反应生成二噁英。本项目热裂解过程温度为 200~450℃，裂解过程为贫氧环境，不是燃烧；裂解气燃烧过程中，燃烧温度高于 1100℃，高于二噁英的生成温度；项目裂解的废轮胎中不含有机或无机氯（轮胎生产时用到的添加剂中不含氯，橡胶主要采用天然橡胶和合成橡胶，均为非氯丁橡胶）；不存在金属阳离子作为催化剂。因此本项目生成过程不具备生成二噁英的条件。可认为本项目裂解过程几乎不产生二噁英。

### 3 物料平衡

#### 1、总物料平衡

根据一般工程经验和相关文献资料可知，1 吨废轮胎在密闭热裂解过程中可生成 8%~10%钢丝、35%~37%炭黑、40%~50%燃料油和 8%~15%裂解气。本项目总物料平衡如图 1-3 所示。

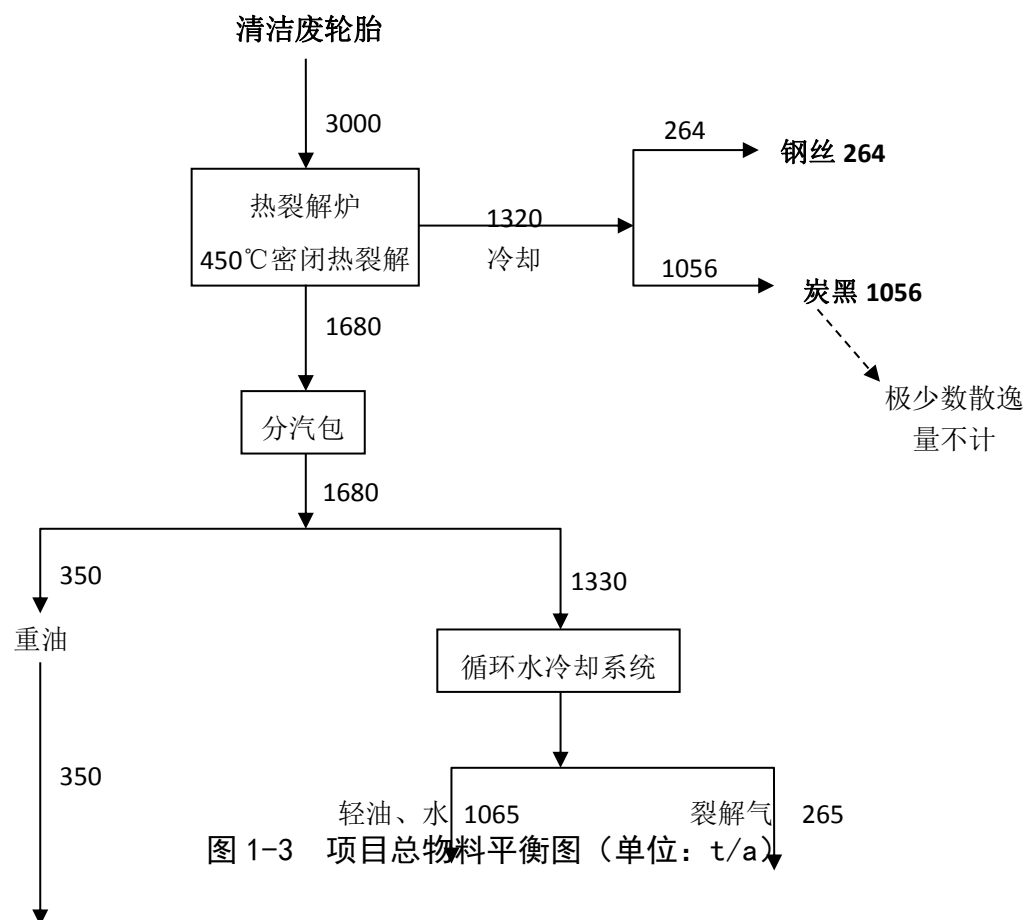


图 1-3 项目总物料平衡图 (单位: t/a)

#### 2、硫元素平衡

根据计算可知，本项目轮胎原料中 S 占去除钢丝后轮胎重量的 1.64%，即本项目轮胎总的 S 含量为 44.87t/a。为确定各产物中 S 元素的含量，评价单位查阅了大量文献资料，汇总主要数据如表 1-2 所示。

表 1-2 废轮胎 450°C热解产物 S 元素含量（单位：%）

编号	裂解气	燃料油	炭黑	钢丝
1	0	35~42	55~62	0
2	0.23	——	——	——
3	2.2	27.4	70.4	——
4	1.7	30.5	67.8	0

备注：

- ①《废轮胎中试热解产物应用及热解机理和动力学模型研究》（闫大海，浙江大学博士学位论文，2006 年 9 月）；
- ②《废轮胎固定床真空催化裂解与应用研究》（张兴华，中国科学院硕士学位论文，2006 年 6 月）；

考虑到含 S 气体会引起大气环境的污染，本次评价最终确定 S 元素在各产物中的分布如下：裂解气 2.2%，燃料油 35%，炭黑 62.8%，钢丝 0%。

根据诸多文献资料可知，因裂解在贫氧气氛中进行，热解气中的 S 主要以 H<sub>2</sub>S 的形式存在，仅有极少含量以 SO<sub>2</sub> 的形式存在，基本上不存在其他分子量较大的含硫有机化合物。裂解气中的 H<sub>2</sub>S 在燃烧室中充分与氧接触，发生如下反应：



另有少量 H<sub>2</sub>S 未发生反应，直接排放。（按 2%计）

本项目 S 平衡如图 1-4 所示。

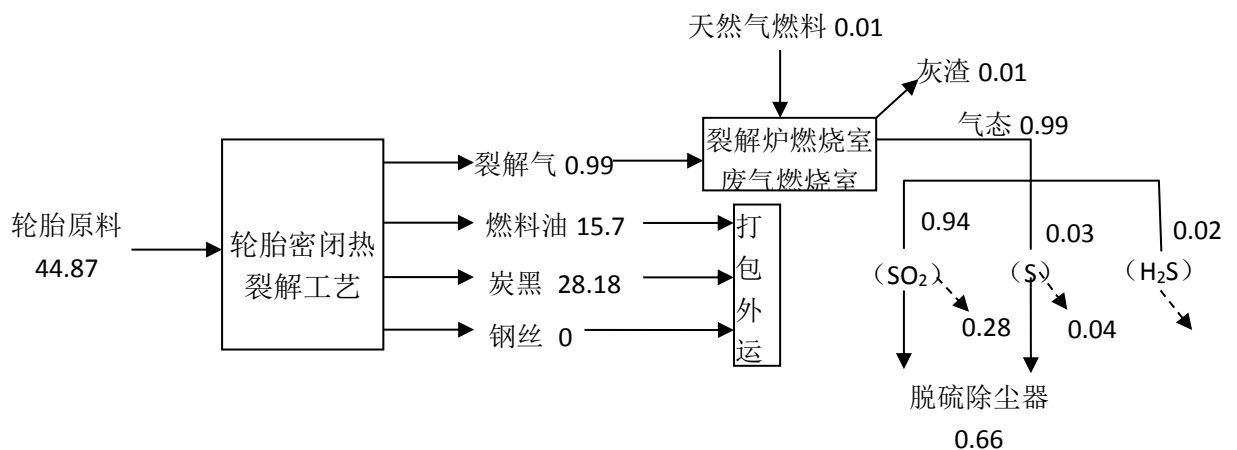


图 1-4 S 元素平衡图 (单位: t/a)

## 1.4 热量平衡

根据《废旧轮胎热解过程的能耗分析》(薛大明, 大连理工大学学报, 1999 年), 1kg 废旧热裂解所需的能量为 1994kJ, 热裂解装置的热量利用率按 80%计, 则经计算可知, 本项目 3000 吨废旧轮胎全部裂解所需的能量为  $2.393 \times 10^9$ kJ/a。

本项目采用天然气为热裂解炉辅助加热, 用量为 4.85t/a, 天然气的热值为 48MJ/kg, 则计算可知天然气燃料供热量  $2.33 \times 10^8$ kJ/a。

油水分离器产生的少量含油废水 (15t/a) 经高压雾化喷入裂解炉燃烧室燃烧, 废水中的油份含量约占 5%, 燃料油的热值为 39.77kJ/g, 则计算可知含油废水可提供热量  $2.98 \times 10^7$ kJ/a。

本项目年产裂解气 265t/a, 根据《废轮胎快速热解实验研究》(阴秀丽, 燃料化学学报, 2000 年), 裂解气的热值为 30~40MJ/kg, 按 35MJ/kg 计, 则裂解气全部燃烧所能够提供的热量为  $9.275 \times 10^9$ kJ/a。

本项目热量平衡如表 1-3 所示。

表 1-3 热量平衡表

单位: kJ/a

编号	项目	所需热量 ( $\times 10^{10}$ )	提供热量 ( $\times 10^{10}$ )
Q1	废轮胎热裂解	0.24	—
Q2	天然气燃烧	—	0.023
Q3	含油废水燃烧	—	0.003
Q4	裂解气燃烧	—	0.93
Q5	剩余热量	—	-0.716
合计		0.24	0.24

备注:  $Q1=Q2+Q3+Q4+Q5$

根据热量平衡可知, 项目采用裂解气、天然气和含油废水三种燃料为轮胎热裂解提供所需的热量完全可行, 另外裂解气燃烧生成的热量中约有 21.6%的热量损耗掉。

## 1.5 营运期主要污染因素分析

### 1.5.1 主要产污环节及污染因素分析

根据生产工艺流程及原辅材料分析, 项目在生产过程中可能产生的污染物包括废水、废气、固废及噪声。污染物汇总情况如下:

#### 1、废气

废气产污工序及污染物排放情况详见表 1-4。

表 1-4 废气产生情况

编号	名称	产污工序	污染物
G1	炭黑尘废气（无组织）	钢丝出料，炭黑打包	炭黑尘
G2	天然气燃烧废气 （有组织，排气筒 P1~P6）	天然气燃料辅助燃烧	CO <sub>2</sub>
G3	裂解气燃烧废气 （有组织，排气筒 P1~P6）	裂解气在裂解炉燃烧 室和废气燃烧室燃烧	SO <sub>2</sub> 、NO <sub>x</sub> 、烟尘、H <sub>2</sub> S、苯、 甲苯、二甲苯、非甲烷总烃
G4	储油罐区废气（无组织）	储油罐大呼吸、小呼吸	非甲烷总烃

## 2、废水

废水产污工序及污染物排放情况详见表 1-5。

表 1-5 废水产生情况

废水编号	排放源名称	污染物情况
W <sub>1</sub>	循环排污水	溶解性总固体
W <sub>2</sub>	含油废水	COD <sub>Cr</sub> 、SS、石油类
W <sub>3</sub>	职工生活污水	COD <sub>Cr</sub> 、BOD <sub>5</sub> 、SS、氨氮

## 3、噪声

项目生产过程中，厂区内噪声源主要来自设备如卧式旋转裂解炉、燃烧室鼓风机、引风机、油泵、水泵、冷却塔等的运行噪声。

## 4、固废

固废产污工序及污染物排放情况详见表 1-6。

表 1-6 固废产生情况

图中代号	排放源名称	污染物成分	污染物性质
S1	天然气	0	0
S2	脱硫石膏	硫酸钙、亚硫酸钙混合物	一般固废
S3	职工生活垃圾	果皮、纸屑等	一般固废
S4	废机油抹布、废手套	机油、润滑油	危险废物

### 1.5.2 工程污染源强分析

#### 1、废气

本项目轮胎裂解过程中裂解炉全密闭且保持常压状态，各管道密封性良好，确保炉内气体和生成的炭黑颗粒不外泄。本项目废气污染源主要包括少量炭黑尘废气、天然气燃烧废气、裂解气燃烧废气和储油罐区废气等。

### (1) 炭黑尘废气 (G1)

本项目生成的炭黑无研磨造粒工序，出料后直接打包外运。炭黑尘废气可能产生的工段为钢丝出料和炭黑出料工段。

裂解炉停止加热、冷却至50℃左右后，裂解产生的废钢丝出料，出料口为0.95m×1.7m。由于裂解炉内为干燥状态，炭黑全部堆积在裂解炉底部，废钢丝表面沾染的炭黑轻敲即可落下。在钢丝敲打、拖拽过程中可能会使出料口附近产生少量炭黑尘废气。根据一般工程经验，轮胎高温裂解后生成的炭黑粒径约为80~100目，即0.15~0.2mm，粒径较大。裂解过程中生成的炭黑颗粒相互碰撞产生极少数细颗粒，大多位于裂解炉底部，因此钢丝出料时主要扰动位于上层的大颗粒炭黑，产生的炭黑尘废气量很少。

炭黑出料时，为避免撒漏和产生粉尘废气，项目采用的封闭式螺旋出渣机与炭黑出料口（直径0.4m）严密对接，炭黑在出渣过程中被封闭在不锈钢管道中，末端直接与放置在磅秤上的包装袋对接，最大限度地防止了炭黑尘的外泄散逸。出料设备如图1-5所示。



图 1-5 炭黑出料设备

综上所述，钢丝出料和炭黑包装时产生的炭黑尘量很少，在保持设备良好的密闭性和经常洒水降尘的情况下，散逸到厂房外的炭黑尘量极少，场界处炭黑尘能够满足《大气污染物综合排放标准》(16297-2011)的标准要求，对周围环境影响很小。

### (2) 天然气燃烧废气 (G2)

项目采用天然气燃料为运行设备进行预热，根据建设单位提供的资料，项目年均消耗天然气 4.85t/a。根据环保部总量司《工业污染源产排污系数手册(2010



年修订版)》,“4430 工业锅炉(热力生产和供应行业)产排污系数表-天然气工业锅炉”,天然气锅炉废气产排污系数如表 1-7 所示。

表 1-7 天然气锅炉废气产污系数

原料名称	工艺名称	污染物指标	单位	产污系数	本项目产污
天然气	裂解炉燃烧室燃烧	工业废气量	吨/吨-原料	6240.28	$6.24 \times 10^5 \text{m}^3/\text{a}$
		烟尘	千克/吨-原料	0.5	0.05t/a
		氮氧化物	千克/吨-原料	1.02	0.1t/a

根据《天然气资源化利用与硫循环》(李刚.可再生资源, 2004.4),

燃烧废气经碱式喷淋脱硫除尘净化处理后排放,设计除尘效率 85~90%(取 85%)、脱硫效率 70%、脱氮效率 20%。根据以上产污系数及本项目采用的工艺废气净化效率计算天然气燃烧烟气污染物产生、排放情况如下表所示。

表 1-8 天然气燃烧废气产生、排放情况

污染源	燃料消耗量	污染物	产生浓度 mg/m <sup>3</sup>	排放浓度 mg/m <sup>3</sup>	排放速率 kg/h	净化效率 %	标准限值	
							mg/m <sup>3</sup>	kg/h
		二氧化碳	48	14	0.052	70	200	2.6

本项目天然气燃烧废气通过排气筒排放。根据上表锅炉烟气污染物排放浓度理论计算可知,项目天然气燃烧、废气燃烧经处理后,烟尘、CO<sub>2</sub>排放浓度能达到《河南省工业炉窑大气污染物排放标准》(DB37/2375-2013)表 2 中新建企业工业炉窑常规大气污染物排放浓度限值要求。

### (3) 裂解气燃烧废气(G3)

#### ①裂解气的性质

根据《废轮胎回转窑中试热解产物应用及热解机理和动力学模型研究》(浙江大学博士论文, 闫大海, 2006),轮胎在不同的裂解温度下产生的热解气成分不同,可以用一、二次反应理论来阐释:当热解温度较低时,废轮胎首先发生生成大分子脂肪烃类(主要为烯烃)的一次反应;热解温度较高或停留时间较长时,一次反应产物继续发生二次反应,二次反应有两个方向,一是生成小分子气态烃的裂化反应,另一种是生成芳香烃、大分子缩合焦状物质的芳香环化反应,甲烷和氢气为芳香环化反应的副产物。热解温度在较低的 450℃时,热解产物主要为一次反应产物,即氢气、甲烷、乙烷、乙烯等低分子烃类浓度较低,而丁烷、戊烷等大分子烃类浓度较高。

根据上述研究对轮胎回转窑 450℃的裂解气成分分析,裂解气的主要组分如

表 1-9 所示。

非烃类 组分	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub>	NO	H <sub>2</sub> S	
	10.8	15.2	10.9	42.3ppm	2.1ppm	1300ppm	8.7ppm	
烃类 组分	甲烷	乙烷	乙烯	丙烷	丁烷	异丁烷	戊烷	其他烃类
	26.7	4.6	6.3	4.6	4.6	0.5	3.1	12.7

由表 1-9 可知，轮胎热解气主要为烃类，另外还有少量的 CO、NO、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S。烃类组分主要为甲烷，NO<sub>x</sub> 主要以 NO 的形式存在，H<sub>2</sub>S 的含量较低，热解气可视为一种较清洁的燃料。

### ②裂解气燃烧废气源强

项目轮胎热裂解共产生裂解气 265t/a，其中 207t/a 供给裂解炉燃烧室燃烧，剩余 58t/a 进废气燃烧室燃烧掉。项目采用风机鼓风的方式促使裂解气完全燃烧，根据裂解气成分可知，燃烧产物的主要成分是 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>，除此之外，由于可能存在一定比例的裂解气无法完全燃烧，燃烧废气中还可能含有颗粒物、烃类、硫化氢等污染物。

裂解气密度（标准状况下）约为 0.714kg/m<sup>3</sup>，标准状况下 1t 裂解气的体积为 1.4×10<sup>3</sup>m<sup>3</sup>，则本项目年产裂解气 8.1×10<sup>4</sup>m<sup>3</sup>/a。由于裂解气的热值与天然气相当，根据《产排污系数手册 4430 工业锅炉产排污系数表-燃气工业锅炉》计算废气产生量为 5.712×10<sup>7</sup>m<sup>3</sup>/a。