

导热介质钢球在橡胶裂解过程中的 强化传热研究

王晶晶1,陈宏波1,韩雯雯2*

(1. 青岛科技大学 机电工程学院,山东 青岛 266061;2. 轮胎先进装备与关键材料国家工程实验室,山东 青岛 266061)

摘要:研究导热介质钢球粒径和填充量对回转窑内橡胶裂解强化传热的影响。结果表明,当钢球的粒径为15 mm和 体积填充率(占橡胶体积比率)为20%时,橡胶裂解的剩余固形物质量最小,对橡胶热裂解的强化传热效果最佳,橡胶裂 解最为充分,抑制回转窑内壁结焦效果较好,且经济可行。

关键词:橡胶裂解;钢球;导热介质;回转窑;强化传热;粒径;填充量 中图分类号:TO330 1:X783 3 文章编号:1

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)10-0764-05 DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.10.0764



2018年我国橡胶制品的总产量达到了4 979.3 万t,废旧轮胎数量已经达到3.798亿条^[1]。在回收 利用废橡胶的众多方法中,热裂解引起了人们极 大的兴趣和关注。热裂解能够有效地处理大量废 橡胶,获得高价值的裂解产物,实现了废橡胶资源 的再利用,同时也解决了废橡胶所造成的污染问 题^[2-4],目前被认为是极具经济价值和具有良好前 景的废橡胶循环利用方式。

低温催化裂解是目前处理废橡胶热裂解常用 的方法^[5],其裂解温度较低和能量消耗较少,裂解 产物中杂质含量较小^[6]。但橡胶导热性较差,受热 易粘着于回转窑的内壁,当橡胶受热结焦在回转 窑内壁时,会导致裂解能量利用率低、橡胶受热不 均以及结焦现象,造成橡胶裂解不充分,并浪费能 源,这是废橡胶高值化利用中亟待解决的难题。 回转窑裂解的热交换过程主要包括固体之间的热 街以及固体之间、气体与固体之间的热辐射以 及热对流[7-8]。

本研究在回转窑内加入一定量的导热性良好 的钢球作导热介质,而钢球的优点是储存热量高 和传热面积大。

在橡胶裂解过程中,钢球通过热传导和热辐 射从高温回转窑内壁获得巨大热量,成为另一个 向橡胶颗粒传热的高温体,即钢球增加了橡胶颗 粒与高温体的接触,提高了传热效率。钢球与橡 胶颗粒、回转窑内壁之间相互运动、摩擦、挤压,提 高了橡胶颗粒的受热均匀性,并在一定程度上抑 制结焦,从而解决了回转窑内壁结焦问题,提高了 裂解能量利用率。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国诗董橡胶股份 有限公司产品;炭黑N220和白炭黑,罗地亚白炭黑

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2019BEE056)

作者简介:王晶晶(1994--),女,山东烟台人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料加工机械研究。

^{*}通信联系人(hbhanwenwen@qust.edu.cn)

引用本文: 王晶晶, 陈宏波, 韩雯雯. 导热介质钢球在橡胶裂解过程中的强化传热研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68 (10): 764-768.

Citation: WANG Jingjing, CHEN Hongbo, HAN Wenwen. Study on heat transfer enhancement of heat conducting medium steel balls during rubber pyrolysis process[J]. China Rubber Industry, 2021, 68 (10):764-768.

(青岛)有限公司产品;废FCC催化剂,中国石化济 南分公司产品。

1.2 橡胶配方

NR 100,炭黑N220 38.5,白炭黑 15,氧 化锌 4.4,硬脂酸 2,微晶蜡 1.5,防老剂4020

2,防老剂RD 1.5,偶联剂Si69 1.5,硫黄

1.5,促进剂CBS 1.3。

1.3 主要设备和仪器

SK-168型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;0.3 L型密炼机和电磁加热型回转窑,青岛科技大学自主研发产品;QLB-400×400×2型平板硫化机,青岛亚东橡胶机械有限公司产品; DHG-9240A型鼓风干燥箱,海合恒仪器设备有限公司产品;MM4130C型无转子硫化仪,高铁科技股份有限公司产品;WRNK-336型热电偶,上海硕舟电子科技有限公司产品。

1.4 试样制备和裂解过程

先将NR置于干燥箱(70 ℃)中8h,后采用开 炼机对NR进行塑炼,工艺为:破胶→薄通→放厚→ 下片;将塑炼的NR和小料、炭黑投入密炼机中进行 混炼;将密炼胶放到开炼机上加硫黄和促进剂,胶 料混炼均匀后下片。混炼胶在室温下放置8h,再 在无转子硫化仪上测试硫化特性,然后在平板硫 化机上硫化,硫化条件为150 ℃/10 MPa×t₉₀。

将硫化胶片(厚度约3 mm)剪成边长约1 cm的 方形小粒进行裂解试验^[9-10]。回转窑转速^[11]设为 9 r•min⁻¹,橡胶在回转窑中的体积填充率为3%, 即其质量为1 000 g,废FCC催化剂^[12-13]质量为橡 胶质量的9%,为90 g,钢球体积填充率(占橡胶体 积比率)的20%^[14]。在加热之前向回转窑内持续 充氮气约3 min,回转窑的电磁加热升温速率为20 ℃•min⁻¹,最终裂解温度为450 ℃,在规定裂解保 温时间结束之后,急速降温。

1.5 测试分析

采用WRNK-336型热电偶对回转窑内的氛围 温度进行实时监测,采集频率为1 Hz,监控得到的 温度数据值实时存储。 其余性能按相应国家或行业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 钢球粒径对橡胶裂解的影响

不同粒径钢球的橡胶裂解剩余固形物质量如 表1所示。

表1	不同粒径钢球的橡胶裂解剩余固形物质量
Tab. 1	Mass of residual solids from rubber pyrolysi
	with different narticle size steel halls

裂解保温时		钢球粒	径/mm	_
问/min	0	10	15	20
20	640.6	599.1	570.5	678.4
50	388.5	385.7	380.0	389.5

裂解保温50 min时,冷却至室温后可以看到回 转窑内剩余固形物呈细粉末状,说明橡胶彻底裂 解。从表1可以看出,加入钢球与否,在橡胶裂解 彻底的情况下剩余固形物质量基本一致,并未有 明显差别。

裂解保温20 min时,橡胶并未彻底裂解。从 表1可以看出,加入10和15 mm粒径钢球的剩余固 形物质量比不加钢球明显减小,这说明在橡胶裂 解中加入钢球的确能起到强化传热的作用。加入 10与15 mm粒径钢球的剩余固形物质量相当,但 15 mm粒径钢球的强化传热效果更好,这是由于10 mm粒径钢球的质量和惯性力较15 mm粒径钢球 小,其更容易混合在橡胶颗粒中,与回转窑内的接 触频率降低,故其吸收的热量降低。但加入20 mm 粒径钢球的剩余固形物质量比不加入钢球明显增 大,这是因为在相同钢球体积填充率下,粒径越大 的钢球总表面积越小,个数越少。在保温时间短 的情况下钢球的导热性比橡胶颗粒好得多,所以 大粒径钢球更容易吸收热量,大量热量被大粒径 钢球吸收,导致橡胶颗粒吸收热变得缓慢,同时储 存热量的大粒径钢球的总表面积小,与橡胶颗粒 接触的面积就小,因此传热效果差。

在相同的试验条件下,橡胶裂解的剩余固形 物质量越小,说明钢球的强化传热效果越好,橡胶 裂解效率越高。综上分析,加入15 mm粒径钢球的

σ

橡胶裂解更加充分。

加入不同粒径钢球,裂解保温50 min,每组试验 的橡胶均彻底裂解,裂解产物如表2所示。

表2 不同粒径钢球的橡胶裂解产物 Tab.2 Products from rubber pyrolysis with different particle size steel balls

	钢球粒径/mm			
坝 日	0	10	15	20
炭黑收率/%	38.85	38.57	38.00	38.95
裂解油收率/%	46.20	42.98	42.55	43.69
裂解气收率/%	14.95	18.45	19.45	17.36
焦炭产量/g	10.5	8.6	6.3	5.1

从表2可以看出,不同钢球粒径下炭黑收率基本一致,但钢球粒径为15 mm时炭黑收率最低,说明加入粒径15 mm钢球的橡胶裂解更加彻底。橡胶裂解油主要为轻油(碳数不超过18)和重油(碳数大于18)以及裂解不凝气(碳数小于5)^[15]。加入钢球后,裂解油收率明显降低,裂解气收率明显升高,这是因为钢球的加入起到了强化传热的作用,提高了橡胶裂解程度,使橡胶大分子碳链断裂为更多的小分子链。另外,加入15 mm粒径钢球的裂解气收率最大,说明15 mm粒径钢球的强化传热效果最佳。

橡胶在裂解过程中会产生烃类化合物,而烃 类化合物之间容易发生缩合反应,从而产生焦炭, 焦炭粘接在回转窑内壁,会降低橡胶颗粒与高温 壁面的热交换效率,增大能量损耗。从表2可以看 出,加入钢球会减小窑内焦炭产量,并随着钢球粒 径的增大,焦炭产量逐渐减小。这是因为在回转 窑内加入的钢球与橡胶颗粒、高温壁面之间相互 运动、摩擦、挤压,从而使橡胶颗粒均匀受热,抑制 回转窑内壁结焦,并且大粒径钢球的质量和惯性 力大,与回转窑内壁的挤压和碰撞更激烈。

2.2 钢球填充量对橡胶裂解的影响

不同填充量钢球的橡胶裂解产物见表3。

从表3可以看出,钢球体积填充率20%的炭黑 收率最小,说明这时钢球强化传热的效果较好,橡 胶裂解更为彻底。当钢球体积填充率较低(10%) 时,钢球与橡胶颗粒的接触面积较小,与回转窑内 壁热交换频率较低,因此橡胶裂解没有达到最佳

	表3	不同填充量钢球的橡胶裂解产物	
Гаb. З	Pro	lucts from rubber pyrolysis with different	i
		filling amount steel halls	

	-			
16 日	钢球体积填充率/%			
坝 日	0	10	20	30
炭黑收率/%	38.85	38.37	38.00	38.97
裂解油收率/%	46.20	43.27	42.55	42.63
裂解气收率/%	14.95	18.36	19.45	18.40
焦炭产量/g	10.5	8.2	6.3	5.7

效果,但仍较不加入钢球的裂解效果好。当钢球体积填充率较高(30%)时,增加了钢球的前期吸热存储,降低了橡胶前期吸热裂解效果,又因为钢球的热导率高,在后期降温时钢球热量大量释放,导致在相同的裂解时间下,橡胶裂解未能达到最佳效果。

从裂解油和裂解气收率来看,钢球体积填充 率20%的裂解油收率是最低,裂解气收率最高,这 间接说明橡胶大分子链断裂更多小分子链,橡胶 裂解更加彻底。同时可以看出,随着钢球体积填 充率的增大,焦炭产量降低,这说明钢球高填充更 有利于提高橡胶颗粒受热均匀以及其与高温壁面 之间相互运动、摩擦、挤压,从而抑制回转窑内壁 结焦。

2.3 钢球强化传热对回转窑内温度的影响

在回转窑内安装热电偶以测试回转窑内氛 围温度,比较加入钢球的橡胶裂解过程中回转窑 内温度分布及变化,从而对橡胶裂解效果进行分 析。不同粒径钢球的回转窑内温度曲线如图1所 示(裂解保温时间为20 min)。





从图2可以看出:回转窑内初始温度相同,在 开始加热时未加入钢球的回转窑内升温较快,因 为在相同的热量下,钢球会吸收一部分热量,并且 橡胶吸热较慢;加入粒径20 mm钢球,回转窑内升 温明显缓慢,而加入粒径10或15 mm钢球,回转窑 内温度曲线与未加入钢球几乎一致,这是因为20 mm粒径钢球的体积大,吸收热量大。在加热一段 时间后,未加入钢球的回转窑内升温速率几平不 变,但加入钢球的回转窑内升温速率放缓,这是因 为未加入钢球的回转窑高温窑壁是橡胶与气体之 间的传热传质,而加入钢球的回转窑增加了另一 个吸热源,钢球吸收和存储一部分热量,所以回转 窑内温度升高缓慢。回转窑内温度达到稳定,即 开始裂解保温时,未加入钢球的裂解保温时间段 持续最长,然后是加入粒径15 mm的裂解保温时 间段较长。在降温过程中,加入钢球的回转窑内 温度下降慢,这是因为钢球前期吸收的热量释放 出来。

综上所述,加入粒径15 mm钢球,在橡胶裂解 加热开始时回转窑内温度不变,且裂解保温时间 持续较长,在降温时回转窑内温度降得最慢,这有 利于橡胶充分裂解,提高传热效率。

2.4 钢球使用的经济效益

304钢球的材料导热性好、耐腐蚀性和耐氧 化性佳、不生锈、不沾油,且热导率会随着温度升 高而提高[100℃时热导率为16.3W・(m・K)⁻¹, 500℃时热导率为21.5W・(m・K)⁻¹]。304钢球 加入回转窑内可以强化传热同时抑制结焦,但钢 球随着回转窑转动而不断滚落,其易受磨损,因此 分析钢球使用的经济效益是有意义的。

$$V = 20\% \times m_1 / \rho_1 = 181.8 \text{ cm}^3$$
 (1)

$$m_2 = \rho_2 V = 1\ 427\ g$$
 (2)

式中:*V*是回转窑内加入钢球的体积; m_1 是回转窑 内加入橡胶的质量,为1 000 g; ρ_1 是橡胶的密度,为 1.1 g•cm⁻³; m_2 是回转窑内加入钢球的质量; ρ_2 是 钢球的密度,为7.85 g•cm⁻³。

在实际试验中,回转窑内加入钢球的体积一

定,即加入钢球的质量一定(1 427 g),不同粒径钢 球的损耗如表4所示。

表4 不同粒径钢球的损耗 Tab.4 Losses of different particle size steel balls

而日	钢球粒径/mm			
坝 日 -	10	15	20	
钢球质量/g				
未使用	1 426.8	1 428.6	1 413.4	
使用5次后	1 421.5	1 419.8	1 400.2	
质量损耗率/%	0.37	0.62	0.93	
市场价格(单个)/元	0.18	0.60	1.40	
使用5次后全部损耗费用/元	0.23	0.38	0.57	

从表4可以看出,随着钢球粒径的增大,其磨 损率增大,这可能是钢球粒径越大,与回转窑内壁 的碰撞越激烈。本试验钢球使用5次后最大损耗 费用为0.57元,损耗费用不大,因此回转窑内加入 304钢球是经济可行的。

3 结论

当导热介质钢球的粒径为15 mm和体积填充 率为20%时,其对橡胶裂解的强化传热效果最佳, 橡胶裂解最为充分,抑制回转窑内壁结焦效果较 好,且经济可行。

参考文献:

[1] 胡国华,张一帆,张立群,等. 废橡胶裂解研究进展[J]. 高分子通报,2017,12(1):1-12.
 HUGH,ZHANGYF,ZHANGLQ, et al. Progress of waste rubber

in the application of pyrolysis[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2017, 12(1):1-12.

- [2] 尹凤福,庄虔晓,徐衍辉,等. 废旧橡胶裂解物料运动和传热的模拟 研究[J]. 橡胶工业,2020,67(11):854-860.
 YIN F F, ZHUANG Q X, XU Y H, et al. Simulation study on material movement and heat transfer in waste rubber cracking process[J]. China Rubber Industry,2020,67(11):854-860.
- [3] 苏昕,李志华,胡立皓,等. 微波裂解腔体波导管馈口分布对废旧橡胶裂解的影响[J]. 橡胶工业,2021,68(5):369-373.
 SU X,LI Z H,HU L H, et al. Influence of distribution of waveguide feed ports of microwave pyrolysis cavity on waste rubber's pyrolysis[J]. China Rubber Industry,2021,68(5):369-373.
- [4] HENRICH E, BÜRKLE S, MEZA-RENKEN Z I, et al. Combustion and gasification kinetics of pyrolysis chars from waste and

biomass[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 1999, 49 (2) : 221–241.

[5] 鲁锋,沈伯雄,张增辉,等.废轮胎热解催化剂的研究初探[J].精细 石油化工,2009,26(4):64-67.

LU F, SHEN B X, ZHANG Z H, et al. Researches on catalysts for pyrolysis of scrip tires[J]. Speciality Petrochemicals, 2009, 26 (4) : 64–67.

[6] 渠巍. 废旧轮胎热裂解与催化裂解行为研究[D]. 成都:四川大学, 2006.

QU W. Study on pyrolysis and catalytic cracking of waste tires[D]. Chengdu:Sichuan University,2006.

- [7] ROVAGLIO M, MANCA D, BIARDI G. Dynamic modeling of waste incineration plants with rotary kilns: Comparisons between experimental and simulation data[J]. Chemical Engineering Science, 1998,53 (15) :2727–2735.
- [8] 刘小龙. 立盘式裂解装置内废轮胎热裂解过程的传热传质模型研究[D]. 杭州:浙江大学,2004. LIU X L. Study on heat and mass transfer models of waste tire pyrolysis process in vertical plate pyrolysis unit[D]. Hangzhou: Zhejiang University,2004.
- [9] GONZALEZ J F, ENCINAR J M, CANITO J L, et al. Pyrolysis of automobile tyre waste: Influence of operating variables and kinetics study[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 58 (2): 667–683.
- [10] LEUNG D, WANG C. Kinetic study of scrap tyre pyrolysis and

combustion[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1998, 45 (2) : 153–169.

- [11] 王春华,陈文仲,于国友,等. 炭素回转窑转速的研究[J]. 轻金属, 2008(6):45-47.
 WANG C H, CHEN W Z, YU G Y, et al. Study on rotational speed of carbon rotary kiln[J]. Light Metals, 2008(6):45-47.
- [12] 余稷,姜蕊,陈中涛. 废FCC催化剂协同臭氧催化氧化处理石化污水[J]. 当代化工,2018,47(11):2281-2284.
 YU J, JIANG R, CHEN Z T. Treatment of petrochemical wastewater by ozone catalytic oxidation using/spent FCC catalyst[J].
 Contemporary Chemical Industry,2018,47(11):2281-2284.
- [13] 朱康强,卢国俭,朱英杰,等. FCC废催化剂综合利用研究[J]. 四川 化工,2018,18(6):35-37.
 ZHU K Q, LU G J, ZHU Y J, et al. Research on the FCC waste catalyst of comprehensive utilization[J]. Sichuan Chemical Industry,2018,18(6):35-37.
- [14] 徐衍辉. 废橡胶催化裂解过程中物料运动与传热模拟分析及实验研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2019.
 XU Y H. Simulation analysis and experimental study on material movement and heat transfer in catalytic cracking of waste rubber[D].
 Qingdao:Qingdao University of Science and Technology,2019.
- [15] MARTINEZ J D, PUY N, MURILLO R, et al. Waste tyre pyrolysis—A review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2013,23:179-213.

收稿日期:2021-04-22

Study on Heat Transfer Enhancement of Heat Conducting Medium Steel Balls during Rubber Pyrolysis Process

*WANG Jingjing*¹, *CHEN Hongbo*¹, *HAN Wenwen*²

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China; 2. National Engineering Laboratory of Tire Advanced Equipment and Key Materials, Qingdao 266061, China)

Abstract: The effect of steel ball particle size and filling amount on the heat transfer enhancement during rubber pyrolysis process in the rotary kiln was studied. The results showed that when the particle size of steel ball was 15 mm and the volume filling ratio (volume ratio to rubber) was 20%, the residual solid content of rubber pyrolysis was the smallest, the heat transfer enhancement effect during rubber pyrolysis process was the best, the rubber pyrolysis was the most sufficient, the coking inhibition effect of the inner wall of the rotary kiln was good, and it was economically feasible.

Key words: rubber pyrolysis; steel ball; heat conducting medium; rotary kiln; heat transfer enhancement; particle size; filling amount