

节能 减排

废橡胶裂解回收与高值化利用
轮胎循环利用高值化与创新研发(IV)

程 源

(北京化工大学, 北京 100043)

摘要: 介绍了废橡胶裂解回收的现状及存在的问题, 解决的方法及创新与开发; 强调了裂解回收的重要性及将来的发展。

关键词: 废橡胶; 废轮胎; 裂解回收; 综合利用

世界每年废轮胎的生成量为 2 000 万 t, 我国为 300 万 t。作为全球橡胶第一消耗大国, 我国轮胎循环利用(包括再生胶、胶粉和翻新轮胎)总是有限的, 最终废轮胎用于裂解回收油, 并采集炭黑和钢丝, 终始循环。近年来, 废轮胎裂解发展很快, 尤其在油价升高并强调节能减排之后, 大有取代前三者(翻新轮胎、再生胶、胶粉), 独霸轮胎再利用的趋势。每吨废轮胎已涨到 2 000 元, 目前胶粉企业多亏损, 再生胶企业利润不高, 更何况生产每吨再生胶耗电 1 200 kW·h, 生产每吨胶粉耗电 600 kW·h, 而裂解每吨废橡胶仅耗电 200 kW·h, 符合节能减排的要求。这是优势所在, 况且裂解不仅仅是回收燃料油(已可卖到每吨 4 000 元), 还可从中回收苯和柠檬油精(每吨 1.7 万元)。所回收的碳质材料还可经过研磨和活化, 制成补强炭黑回用, 并能制成复印和打字用炭粉和墨水, 还可加工成活性炭, 实现高值化, 因此废橡胶涨价。但还应强调, 裂解只应吸纳不能再用的废橡胶, 否则亦属资源浪费。

1 现状与问题

废橡胶的裂解回收一度泛滥成“土炼油”, 国家明令取缔, 而“洋炼油”即高温裂解技术原从美国高价引进, 因废气泄漏, 污染环境, 且奇臭无比, 生产企业全都关闭。后经了解, 美国原在印第安用裂解气发电, 亦因二次污染, 后改为直接燃烧作燃料, 回收热能。我国废橡胶裂解回收后, 改成微

负压、全封闭生产(生产系统压力低于大气压, 气体不向外泄漏), 且实现中低温催化裂解, 最早的上海绿人公司年处理废轮胎 1 万 t(120 万条轮胎), 生产燃油 4 500 t, 炭黑 3 500 t, 钢丝 1 000 t, 以及可燃气体(循环燃烧), 实现无气、无味、无废渣回收。原来美国废橡胶主要作燃料, 据 2005 年统计, 美国水泥厂每年烧掉废轮胎 5 800 万条, 造纸厂烧掉废轮胎 3 900 万条, 电力烧掉废轮胎 2 700 万条, 其热值比煤高出 50%, 比木材高出 200%, 何况美国回收废轮胎不花钱, 还给补贴, 比烧煤便宜多了, 故 2005 年共产生 1.88 亿条废轮胎, 烧掉 1.55 亿条。在欧洲, 每年产生 3 亿条废轮胎, 有 2/3 用作燃料烧掉。在日本, 2006 年产生废轮胎 1 亿条, 90% 用来做燃料(粉碎提取钢丝和纤维后, 胶粉制成煤球状)。近年来, 由于裂解回收的技术进步, 欧洲已不准废轮胎掩埋(污染土壤和地下水), 也不准直接当燃料烧掉(增加二氧化碳排放量)。如英国 2006 年就规定: 填埋和焚烧废轮胎是违法行为。为此, 欧盟招标, 美国 CBP 碳材料公司接标, 用热解纳米技术将回收碳质材料质量提高到补强炭黑水平, 现已有 3 种牌号的产品投产, 可替代炭黑 N500, N600, N700 和 N900。在欧洲、北美和澳大利亚将建热解炭黑厂, 与传统炭黑厂相比, 这些厂每年可减少二氧化碳排放 4 万 t。

2 策略与方法

我国热解回收应选择微负压中低温催化工

艺。因温度高于 399 °C, 裂解气和回收油中含有高致癌物-多环芳烃, 故裂解温度应为 249 ~ 399 °C。如美国 Delta 公司回收负压为 0.68 MPa, 温度为 249 ~ 399 °C, 用稀土催化剂, 并进行多元化利用。我国神马轮胎集团和德国博麦克公司合作, 先翻新轮胎和生产再生胶粉而后裂解, 实现不同价值循环利用。轮胎胎面胶可做最好的再生胶和最好的胶粉, 用于裂解回收油和碳质材料, 是资源的浪费。丁基橡胶内衬层或丁基橡胶气密层与丁基橡胶内胎一样用于裂解很可惜。故应先分选, 并分别有效利用, 另应考虑同时裂解废塑料(避开废轮胎高价)。如美国专利, 废塑料在微负压和 700 °C 下经催化, 可裂解产生柴油(含硫 1×10^{-6}), 这些柴油可用于柴油机。每天处理 7 t 废塑料, 可回收 7 350 L 清洁柴油, 投资回收期为一年。我国现年消耗塑料 2 790 万 t, 年产废塑料超过千万吨, 另进口废塑料近 500 万 t, 故裂解回收不应单打一。目前我国已成塑料制品第一消耗大国(原稍次于美国), 收回的碳质材料不应仅为粗炭黑。德国建成日产 200 t 塑料燃油反应炉, 出油率 88%。碳质材料经烘干粉碎, 也只到微米级, 经再加工制成纳米级。可按专利(ZL 2006 10045512.5)混入酒精(1 : 4) → 搅拌(30 ~ 50 min) → 胶体溶液 → 高速剪切(15 000 ~ 20 000 r · min⁻¹, 30 ~ 60 min) → 纳米胶体 → 离心分离(15 000 ~ 20 000 r · min⁻¹) → 振动烘干(80 ~ 95 °C) → 纳米级炭黑。酒精可循环利用, 由此可见, 裂解原料涨价, 尚可多路开发, 并提高裂解产品的性价比。此外, 还应关注摩托车轮胎(年产量 1 亿条)、自行车轮胎(我国年产量占世界 4/5)、高强度输送带(我国年产量 1.5 亿 m²)及各类废橡胶管等, 总之不要与再生胶和胶粉争原料。目前裂解回收已成为世界趋势, 连产胶国马来西

亚也在其巴生港建热解厂, 每天处理 120 t 废轮胎。未来 5 ~ 10 年, 裂解废橡胶和废塑料可回收燃油, 并可回收苯、甲苯、二甲苯及乙苯等, 还可回收炭黑。可见, 裂解必然高速发展并取得高效益。

3 创新与开发

一项开发可以改变一个行业, 一项创新可以改变一个行业。中低温催化和微负压裂解就是一个证明。裂解回收经过近几年的创新开发, 由土变洋, 由洋变中, 技术和效益不断提升, 不久的将来, 将成为废橡胶循环利用的主流, 如美国再生能源集团投资我国南京 1.2 亿美元建年处理废轮胎 3 000 万条的工厂。由于美国平均工资是中国的 17 倍, 欧盟是 20 倍, 日本是 30 倍, 因此用于轮胎回收的外资会相继涌来。废轮胎和废橡胶作为资源之一, 其裂解回收还在不断创新, 如微波不仅可以用于脱硫, 还可用于裂解, 美国一公司用微波处理废橡胶, 不同原料用不同频率, 可使烃类裂解, 变成柴油和可燃气体及碳质材料。再如裂解不仅可以回收油还可以生产燃料乙醇, 每千克成本才 1 美元, 预计 2011 年可工业化生产 1 亿加仑乙醇, 中试工厂现已运行, 这说明创新无止境。

4 结语

轮胎循环利用已由微不足道到举足轻重, 由默默无闻到世界瞩目。全球固体废弃物存量 10 000 亿 t, 还在以每年百亿吨的速度递增。原生资源日益减少, 再生资源逐日增多。废轮胎回收处理, 循环利用, 尤其是最后的裂解回收尚可移植到废塑料和一切有机废弃物, 因其无污染、零排放、回收效益高、利用价值大, 不久将会成为轮胎循环利用的主要方法。

巴西拟对中国轮胎反倾销

巴西媒体报道, 根据巴西轮胎工业协会年初的申请, 2008 年 5 月 16 号, 巴西发展工业外贸部调查机构对原产于中国的轮胎直径为 20, 22 和 22.5 英寸的轮胎(海关税号 4011.20 90)启动为

期 180 天的反倾销调查, 并将根据调查结果决定是否对中国轮胎实施反倾销措施。

据巴西发展工业外贸部初步分析, 2003 年 7 月 ~ 2007 年 7 月, 中国轮胎在巴西市场的占有率已由 0.2% 上升至 6.2%。

熊伟华