

橡胶循环利用技术丛书



丛书主编：纪奎江 程源

废橡胶热解 与热能利用

杜爱华 刘双喜 牛 斌 编著

FEIXIANGJIAO REJIE
YU RENENG LIYONG



化学工业出版社

橡胶循环利用技术丛书



丛书主编：纪奎江 程源

废橡胶热解 与热能利用

杜爱华 刘双喜 牛 斌 编著



化学工业出版社

该书是《橡胶循环利用技术》丛书的一个分册,全书共分为9章,内容包括:废轮胎的处理方法、废轮胎的热解机理、影响因素;废轮胎热解工艺与设备;废轮胎热解产物的表征与性质;废轮胎热解油、热解气和热解钢丝的应用;废轮胎热解炭的应用与废轮胎的热能利用等。

本书是我国橡胶热解领域的第一部专著,可供橡胶循环利用领域的管理者和技术人员,以及关心橡胶循环利用及环境保护的读者参考。

图书在版编目(CIP)数据

废橡胶热解与热能利用/杜爱华等编著. —北京:化学工业出版社,2015.10

(橡胶循环利用技术丛书)

ISBN 978-7-122-24156-0



I. ①废… II. ①杜… III. ①橡胶制品-化学工业废物-高温分解-废物综合利用 IV. ①X783.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第190925号

责任编辑:赵卫娟 宋向雁

装帧设计:关飞

责任校对:边涛

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张19 字数373千字 2015年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定价:88.00元

版权所有 违者必究

《橡胶循环利用技术》丛书编委会

主任委员：朱 军

副主任委员：马连湘 袁仲雪 韦俊康 纪奎江

丛书主编：纪奎江 程 源

委员（按姓氏笔画为序）：

马连湘	马瑞刚	王带兴	王彩霞	韦俊康	牛 斌	牛长红
仇世剑	毛庆文	卢灿辉	田建国	朱 军	朱信明	延万华
刘双喜	刘彦昌	刘裕平	纪奎江	杜爱华	吴琼英	余 强
辛振祥	汪传生	张万明	张树清	陈占勋	林从海	易泽文
罗亚中	赵冬梅	宫相勤	袁仲雪	倪雪文	徐建光	高世兴
高孝恒	黄祥洪	郭素炎	韩清洁	程 源	程一祥	

秘书长：辛振祥

秘书处：周兆敏 陈春花 谭钦艳

本书编写人员名单

前言	杜爱华
第1章 概论	杜爱华
第2章 废橡胶（轮胎）的热解机理	杜爱华 鲁锋
第3章 废橡胶（轮胎）热解工艺与设备	牛斌 杜爱华 赵晓港 孙永利 李宗吾 牛晓璐 张邴奎
第4章 废橡胶（轮胎）热解产物的表征与性质	杜爱华 李宗才 周琛
第5章 废橡胶（轮胎）热解油和钢丝的应用	杜爱华
第6章 废橡胶（轮胎）热解炭制取活性炭	刘双喜 于凯 张翠
第7章 废橡胶（轮胎）热解炭黑在橡胶中的应用	杜爱华 张海敏 钟穗丽
第8章 废橡胶（轮胎）热解炭的其他应用	刘双喜 杜爱华 孙永利
第9章 废橡胶（轮胎）的热能利用	李琳
附录	杜爱华

丛书序言

中国正处于 21 世纪前 20 年的重要战略机遇期，由于人口众多，资源人均占有率低，环境容量已不容乐观。由于粗放型的经济增长模式尚未发生根本性转变，发展循环经济、建设生态文明已成为历史的必然趋势。循环经济本质上是一种生态经济，它要求遵循生态学规律，合理利用自然资源和环境容量，在物质不断循环利用的基础上发展经济，使经济系统和谐地纳入到自然生态系统的物质循环过程中，实现经济生活的生态化。它倡导的是一种与环境和谐的经济发展模式，遵循“减量化、再利用、资源化”原则，使“资源—产品—废弃物”的线性增长模式，转变为“资源—产品—废弃物—再生资源”的闭环反馈式循环过程，最终实现可持续健康发展之目的。今后的中国再不能以牺牲环境和对能源过度消费为代价来取得经济高速增长。

橡胶是具有高弹性的高分子材料，是公认的战略物资。我国现已成为橡胶工业大国，2012 年的原料橡胶消耗量高达 730 万吨，约占世界橡胶消耗量的 20%，轮胎生产量达 4.56 亿条，均居世界第一位。很显然废橡胶（轮胎）的产生量也将是世界上最多的国家之一，其中废旧轮胎约有 3 亿多条。经过 60 余年的发展过程，我国的废旧橡胶（制品）循环利用产业现已发展成四大门类：旧轮胎翻修再制造；硫化橡胶粉；再生橡胶；废橡胶热裂解。国家发改委发布的《“十二五”资源综合利用指导意见》中指出：“规范废旧轮胎回收利用，加速推进废旧轮胎综合利用技术研发和产业升级，提高旧轮胎翻新率，鼓励胶粉生产改性沥青等直接应用，推广环保型再生橡胶等清洁生产工艺，提升无害化利用水平。”这将进一步促进我国废旧橡胶资源再利用企业的发展。

本丛书以“建设资源节约型和环境友好型”的循环经济社会指导思想为基础，并按我国已形成的四个产业部门编写。全面地介绍当前废旧橡胶循环利用现状、利用技术、回收方法、工艺装备、标准和检测手段等内容，是建国以来该领域第一套出版的系列科技类图书。其目的是为我国从事橡胶循环利用产业的部门和相关人士提供完整的可供学习参考的适用书籍，让我们共同走一条最有效利用资源和保护环境的循环经济之路。

该套丛书是由该领域的众多专家教授参与，历时四年多，在中国轮胎翻修与循环利用协会的领导下，由青岛科技大学高分子科学与工程学院具体实施并完成的系

列科技著作。希望能对橡胶循环利用产业发展有所帮助。

需要特别提出的是：青岛软控股份有限公司、赛轮股份有限公司、中胶橡胶资源再生有限公司、三力士股份有限公司和青岛海力威股份有限公司的鼎力支持，及中国化学工业桂林工程有限公司、肇庆骏鸿实业有限公司、东莞市鸿运轮胎有限公司、江苏逸盛投资集团有限公司、河北瑞威科技有限公司、上海裕浩轮胎有限公司、青岛海佳助剂有限公司、济南世纪华泰科技有限公司、滨州丰华橡胶粉制造有限公司、江西亚中橡塑有限公司、焦作市艾卡橡胶工业有限公司、四川乐山亚联机械有限公司、青岛新天地静脉产业园、青岛万方循环利用环保科技有限公司、山东金山橡塑装备科技有限公司、唐山兴宇橡塑工业有限公司、天津海泰环保科技发展有限公司、南通回力橡胶有限公司、台州中宏废橡胶综合利用有限公司对丛书出版给予的大力支持，丛书编写工作还得到了青岛科技大学热情周到的安排，特此致谢。

尽管编著者全力以赴，不足之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

丛书编委会

2014年8月

序

由我国著名橡胶工程专家、青岛科技大学纪奎江教授倡导并组织编写的《橡胶循环利用技术》丛书，在业内专家、学者的共同努力下，历时四年终于面世了。本套丛书作为我国轮胎翻新与循环利用行业的第一部系列科技、教育丛书，是长期工作在生产、教学、科研第一线的专家和学者向本行业的广大科技工作者和从业员工及大专院校师生献上的一份厚礼。在此，我谨代表中国轮胎翻修与循环利用协会，对本书的问世表示热烈祝贺，对几年来辛苦撰写丛书的诸位专家、学者表示衷心的感谢！

近年来，随着我国国民经济快速增长、产业结构的调整，橡胶资源的供需矛盾越来越突出，而以节能环保和资源循环再利用为显著特征的轮胎翻新与循环利用行业，备受世人瞩目。在国家产业政策的支持和业内广大会员单位的努力下，轮胎翻新与循环利用行业呈现出了发展良好的态势和可喜的局面：生产规模不断扩大，产品品种不断增加，生产技术水平不断提升，产业结构日趋合理，废旧轮胎综合利用水平不断提高，人们的环保意识不断增强，并已经形成了旧轮胎翻新、废橡胶（轮胎）生产橡胶粉、再生橡胶和废橡胶热解的完整产业链，大大缓解了我国橡胶资源严重不足的局面。然而，在整体产业发展欣欣向荣的背后，也存在诸多的问题，比如，相关法律亟须进一步规范完善，管理制度亟待进一步建立健全等。其中，科技人才匮乏、生产装备和工艺流程缺少统一规范、相关技术标准缺失和不完善等，制约着整个行业向产业化、规模化、集约化发展。因此，在这样的产业背景下，《橡胶循环利用技术》丛书的出版堪称行业之幸事。

《橡胶循环利用技术》丛书从轮胎翻新、硫化橡胶粉、再生橡胶、废橡胶热裂解和热能利用及废橡胶循环利用设备五个方面入手，集技术性、权威性和学术性于一体。丛书在内容上力求技术水平先进、数据资料翔实，在体现科学性、先进性和系统性的基础上，努力突出实用性、全面性、简明性等特点，以反映行业的最新进展。在选材上，丛书力求吸纳成熟、可靠、稳定、先进的技术，对于轮胎翻新与循环利用行业的生产、工艺、设备、制造与发展具有较强的指导作用，对于促进我国轮胎翻新与循环利用事业的进一步提升具有重大的现实意义和深远的历史意义。

在本书付梓之际，我们应感谢各位专家的辛勤耕耘，为丛书提供集理论性、实

践性、前瞻性于一体的高质量文稿；特别是担任丛书主编的纪奎江教授与程源教授及各分册的主编高孝恒教授级高级工程师、袁仲雪研究员、朱信明教授、杜爱华教授，为使丛书呈现较高质量水平而付出不懈努力；同时要感谢青岛科技大学、青岛软控股份有限公司为编纂本书而付出的辛勤劳动和帮助，以及部分企业的资助和化学工业出版社的大力合作。正是由于社会各界的鼎力支持，才有《橡胶循环利用技术》丛书的出版。当然，囿于时间、精力，丛书中或有诸多不尽如人意之处，尚祈各位专家和读者不吝指正。

朱軍

前 言

随着废旧橡胶产生量的日益增加,国家对废旧橡胶循环利用越来越重视。我国于2009年、2010年相继出台了《循环经济促进法》、《废轮胎综合利用指导意见》,规范废旧轮胎综合利用行业发展秩序,提高资源综合利用技术和管理水平,推动橡胶工业可持续发展,建设资源节约型、环境友好型社会。国家《废轮胎综合利用指导意见》明确了我国开展废旧橡胶(轮胎)综合利用的四个主要领域:旧轮胎翻新、硫化橡胶粉、再生橡胶和废橡胶热解。热解技术因为做到了“吃干榨尽”,被认为是处理废橡胶(轮胎)问题的最佳途径之一,也被称作橡胶(轮胎)生命的“终极关怀”。

因为废橡胶中废轮胎所占比重很大,因此本书以废轮胎为例来说明废橡胶的热解与热能利用。国内废轮胎热解技术的产业化应用起步晚,发展水平还需完善和提高。近年来,随着废轮胎热解处理的中试规模试验的开展和工业化连续生产线的运行,对废轮胎的热解研究也从工艺研究、运行工况优化向热解产物的分析、利用的方向发展。基于这一客观情况,编著者参阅国内外的相关研究工作、国内废轮胎工业化热解生产线的运行情况,完成了本书的编写。

全书共分为9章:第1章为概论;第2章为废橡胶(轮胎)的热解机理;第3章为废橡胶(轮胎)热解工艺与设备;第4章为废橡胶(轮胎)热解产物的表征与性质;第5章为废橡胶(轮胎)热解油和钢丝的应用;第6章为废橡胶(轮胎)热解炭制取活性炭;第7章为废橡胶(轮胎)热解炭黑在橡胶中的应用;第8章为废橡胶(轮胎)热解炭的其他应用;第9章介绍了废橡胶(轮胎)的热能利用。我国已颁布了“中华人民共和国环境保护法”、“中华人民共和国循环经济促进法”和“中华人民共和国清洁生产促进法”相关法律,作为本套丛书的总附录,主要介绍了我国有关橡胶循环利用方面的法规,以便于从事橡胶循环利用行业遵照执行。

本书编写过程中,得到了青岛科技大学高分子科学与工程学院的关怀,纪奎江教授从立项、收集资料、编写到审定都给予了极大的帮助和支持;济南世纪华泰科技有限公司、山东开元橡塑科技有限公司、山西利达环保科技有限公司和潍坊城矿高分子材料有限公司提供了大量的资料。本书的出版也得到化学工业出版社的大力支持。在此一并谨致衷心的感谢!

由于编著者水平有限,书中如有不当和疏漏之处,敬请读者不吝指正,我们将不断完善。

编著者于青岛科技大学

2015年6月

目 录

第1章 概论 / 1

1.1 废橡胶(轮胎)的处理方法	2
1.1.1 原型利用	2
1.1.2 轮胎翻新	3
1.1.3 再生利用	3
1.1.4 热解	5
1.1.5 热能利用	6
1.2 国内外废橡胶的处理现状	6
1.2.1 国外废橡胶的研究利用现状	6
1.2.2 国内废橡胶的利用研究现状	8
1.3 废轮胎回收处理机制	9
参考文献	10

第2章 废橡胶(轮胎)的热解机理 / 11

2.1 固体废物热解技术的发展	11
2.1.1 国外热解技术的发展	11
2.1.2 我国热解技术的发展	15
2.2 热解的基本过程	15
2.2.1 热解定义	15
2.2.2 热解主要流程与特点	16
2.3 通用橡胶的热解	17
2.3.1 天然橡胶的热解	17
2.3.2 顺丁橡胶的热解	20
2.3.3 丁苯橡胶的热解	24
2.4 废轮胎的热裂解机理	28

2.4.1 废轮胎的组成	28
2.4.2 废轮胎热解机理	28
2.4.3 废轮胎热解产物	30
2.4.4 废轮胎热解动力学	32
2.5 热解产物收率和品质的影响因素	36
2.5.1 物料的性质	36
2.5.2 热解温度和停留时间	36
2.5.3 升温速率	38
2.5.4 热解压力	39
2.5.5 催化剂	40
2.5.6 反应器类型	40
参考文献	41

第3章 废橡胶(轮胎)热解工艺与设备 / 43

3.1 废轮胎的热解技术	44
3.1.1 常压热解	44
3.1.2 真空热解	45
3.1.3 超临界热解	46
3.1.4 熔融盐热解	46
3.1.5 微波热解	47
3.1.6 共热解	48
3.1.7 加氢热解	49
3.1.8 自热热解	49
3.1.9 等离子高温热解	50
3.1.10 催化热解	50
3.1.11 热解气化联用技术	54
3.2 国外废轮胎热解工艺	54
3.2.1 固定床热解工艺	56
3.2.2 真空移动床热解工艺	57
3.2.3 两段移动床热解工艺	58
3.2.4 流化床热解工艺	58
3.2.5 烧蚀床热解工艺	59
3.2.6 回转窑热解工艺	60
3.3 国内废轮胎热解工艺	61

3.3.1 国内废轮胎热解技术	61
3.3.2 国内废轮胎热解装置	62
3.4 废弃轿车轮胎的工业连续化热解生产线	64
3.4.1 低温催化热解生产线	64
3.4.2 高温真空热解生产线	75
3.5 废弃巨型轮胎的工业化热解生产线	78
3.5.1 工艺流程图	79
3.5.2 流程说明	79
3.6 废轮胎热解常见问题及解决办法	86
3.6.1 生产安全	86
3.6.2 传热与结焦	86
3.6.3 污染及其控制	86
参考文献	87

第4章 废橡胶（轮胎）热解产物的表征与性质 / 90

4.1 热解油	91
4.1.1 热解油的红外分析	91
4.1.2 热解油的 GC-MS 分析	93
4.1.3 热解油的物理化学特性	96
4.1.4 热解油的化学组成	98
4.1.5 热解油的燃烧特性	104
4.2 热解炭黑	105
4.2.1 热解炭黑的再生历程	106
4.2.2 热解炭黑的表征	107
4.3 热解气	119
4.3.1 热解气的组成	119
4.3.2 热解气的热值	120
4.3.3 热解气中的污染物	121
参考文献	121

第5章 废橡胶（轮胎）热解油和钢丝的应用 / 123

5.1 热解油的应用	123
5.1.1 直接作为燃料	123

5.1.2 轻质馏分的应用	124
5.1.3 中质馏分的应用	125
5.1.4 重质馏分的应用	127
5.2 热解钢丝的应用	129
5.2.1 热解钢丝制造金属磨料	129
5.2.2 废轮胎胎圈钢丝制造钢丝切丸	130
5.3 热解气的应用	131
参考文献	132

第6章 废橡胶（轮胎）热解炭制取活性炭 / 133

6.1 活性炭的基本性质	133
6.2 废轮胎热解炭的吸附性能	135
6.2.1 对苯酚、碘、亚甲基蓝的吸附性能	135
6.2.2 对重金属离子的吸附性能	137
6.2.3 对铅的吸附性能	137
6.3 废轮胎热解炭制取活性炭的研究现状	145
6.4 活化工艺条件对废轮胎活性炭性能的影响	147
6.4.1 活化温度的影响	147
6.4.2 活化时间的影响	148
6.4.3 活化气体流速的影响	149
6.5 热解炭黑活化方法的比较	150
6.5.1 活化后热解炭黑的元素组成	150
6.5.2 活化后热解炭黑的孔结构特点	150
6.6 废轮胎活性炭的吸附性能研究	153
6.6.1 阴离子偶氮类染料甲基橙的吸附性能	154
6.6.2 阳离子染料罗丹明 B	164
6.6.3 废轮胎活性炭膜对室内 VOCs 气体的吸附	174
6.6.4 废轮胎活性炭在有机液体储氢技术中的应用	174
6.6.5 废轮胎活性炭制备光催化剂	178
参考文献	180

第7章 废橡胶（轮胎）热解炭黑在橡胶中的应用 / 183

7.1 炭黑的基本性质	183
-------------------	-----

7.1.1	粒径	184
7.1.2	结构性	184
7.1.3	表面性质	185
7.1.4	表面粗糙度	185
7.2	热解炭黑的性质	185
7.2.1	热解炭黑的成分	185
7.2.2	热解炭黑的结构	186
7.2.3	热解炭黑的表面特性	188
7.3	热解炭黑的改性研究	189
7.3.1	炭黑的改性研究	189
7.3.2	热解炭黑的酸/碱洗改性	191
7.3.3	热解炭黑的改性剂改性	194
7.4	废轮胎热解炭黑在橡胶中的应用	196
7.4.1	废轮胎热解炭黑在丁苯橡胶中的应用	196
7.4.2	废轮胎热解炭黑在乙丙橡胶 (EPDM) 中的应用	200
7.5	改性热解炭黑在橡胶中的应用	205
7.5.1	改性剂改性 CBp 对橡胶性能的影响	205
7.5.2	酸洗改性 CBp 对橡胶性能的影响	206
7.6	热解炭黑在橡胶制品中的应用	212
7.6.1	CBp 在力车胎胎面胶中的应用	212
7.6.2	CBp 在丁基橡胶内胎中的应用	213
	参考文献	213

第 8 章 废橡胶 (轮胎) 热解炭的其他应用 / 215

8.1	热解炭的燃料性能	215
8.2	废轮胎热解炭作为电极材料	216
8.2.1	热解炭在 KOH 电解液中的电化性能	217
8.2.2	热解炭在 H_2SO_4 和 NaNO_3 电解液中的电化行为	220
8.2.3	硝酸处理 850 (2h) CBp 在 KOH 电解液中的电化性能	222
8.3	聚苯胺/热解炭复合材料	224
8.3.1	PANI/CBp 复合材料的结构性分析	224
8.3.2	PANI/CBp 复合材料的电化性能分析	226
8.4	热解炭黑用于油墨	230
8.4.1	炭黑性质对油墨性能的影响	230

8.4.2	热解炭黑对油墨性能的影响	231
8.5	热解炭黑用作沥青改性剂	233
8.5.1	国内外研究现状	234
8.5.2	热解炭黑可提高沥青的抗紫外线老化性能	235
8.6	热解炭黑用于色母粒和育果袋纸	235
8.6.1	色母粒的制备和吹塑成型	235
8.6.2	黑色地膜	235
8.6.3	育果纸袋	236
	参考文献	236

第9章 废橡胶（轮胎）的热能利用 / 238

9.1	固体废弃物的焚烧特性	238
9.1.1	固体废弃物焚烧机理	239
9.1.2	固体废弃物燃烧炉的燃烧方式	239
9.1.3	固体废弃物的热值	240
9.2	衡量焚烧处理效果的技术指标	241
9.3	固体废弃物焚烧控制参数	242
9.4	典型焚烧系统及工作原理	244
9.4.1	旋转燃烧技术	244
9.4.2	炉排炉层状燃烧技术	245
9.4.3	循环流化床燃烧技术	248
9.5	焚烧产生的大气污染物及其控制	250
9.5.1	重金属的控制	250
9.5.2	酸性气体排放及控制	253
9.5.3	氮氧化物控制技术	255
9.5.4	二噁英和呋喃控制技术	258
9.6	焚烧灰渣及其控制	261
9.6.1	焚烧灰渣的种类	261
9.6.2	灰渣的处理和资源化利用	262
9.7	废轮胎的热能利用	265
9.7.1	废轮胎用于供热与发电	266
9.7.2	水泥厂中的应用	267
9.7.3	重钢炼焦工业中的应用	267
9.7.4	金属冶炼工业中的应用	269

9.7.5 热电厂中的应用 270

9.7.6 热干燥工业领域的应用 272

9.7.7 日常生活中的应用 273

参考文献..... 274

附录 / 276

附录 1 废旧轮胎综合利用指导意见 276

附录 2 轮胎翻新行业准入条件 279

附录 3 废轮胎综合利用行业准入条件 282

附录 4 废旧轮胎综合利用行业准入公告管理暂行办法 285

附录 5 ASTM D1765—2005 所列的橡胶用炭黑典型性能 287