

橡胶废气吸脱附-RTO 焚烧高效治理实践

1 橡胶废气产生特点及治理难点

1.1 橡胶废气简介

橡胶轮胎生产过程中生胶等原料在炼胶、压延挤出、成型、硫化等工序的高温塑炼和加工过程中，容易产生大量有害气体，故轮胎行业 VOCs 废气问题最为突出。

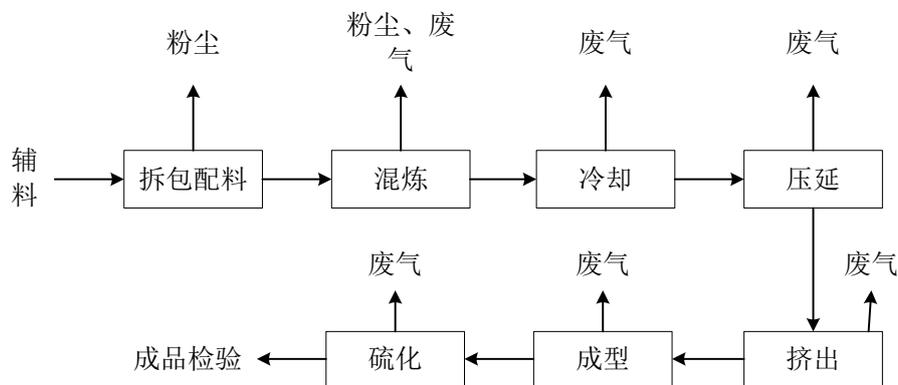


图 1-1 橡胶生产工艺流程

1、炼胶废气

炼胶是橡胶制造过程中的重要工段。炼胶废气主要来源于密炼机内部混合料在 100-160°C 左右的条件下捏炼发生化学反应及裂解而产生，炼胶废气主要来自炼胶车间的混炼（密炼机）、压片、胶片冷却。

密炼机密炼产生的炼焦废气其污染因子为：恶臭、粉尘、非甲烷总烃等。根据美国橡胶制造者协会（RMA）对橡胶制品生产时有机废气排放成分测试可知恶臭废气主要成分为二硫化碳、四硫化碳、己烷、甲苯、对苯二酚等。

炼胶废气具有含油雾，需进行预处理，且具有风量大，浓度低的特点。

2、压延、挤出废气

挤出、压延等前工序的加热范围为 60-80°C，在此过程中有少量的非甲烷总烃、CS₂ 和 H₂S 产生。

3、成型废气

成型工段废气来自于溶剂汽油挥发。成型厂房的温度要严格控制在 23 ±

3℃，相对湿度在 55% 以下，要严格控制粉尘飞扬，防止阳光中紫外线照射在温度作用下，溶剂汽油全部挥发。为保证成型车间恒温恒湿的要求，成型车间通常整体采用空调系统换气，换气量根据车间的大小确定。

4、硫化废气

硫化机产生的硫化废气，是橡胶炼制和硫化过程中橡胶与各种化工添加剂在加温、加压条件下发生复杂化学反应所生成的气体产物。

硫化加热范围为 160-180℃，在此条件下，胶料中的挥发物大量释放，形成烟气，烟气大都有刺激性气味，对人体的组织有危害作用。硫化烟气成分复杂，其中含量较多的是二氧化碳、二氧化硫、烷烃、芳烃、多环芳烃、有机酸、酚类等物质。

硫化工序产生的硫化废气成分复杂、风量大、浓度低、嗅阈低，一直是橡胶行业治理的难题。

1.2 橡胶废气治理

1.2.1 标准要求

《橡胶制品工业污染物排放标准》（GB 27632-2011）中要求轮胎企业及其它制品企业炼胶和硫化装置废气排放浓度排放限值为 10mg/m³。项目落地难，处理要求高，这就给橡胶行业的废气处理带来了更大的困难。

表 5 新建企业大气污染物排放限值

序号	污染物项目	生产工艺或设施	排放限值 (mg/m ³)	基准排气量 (m ³ /t胶)	污染物排放监控位置
1	颗粒物	轮胎企业及其他制品企业 炼胶装置	12	2000	车间或生产设施排气筒
		乳胶制品企业后硫化装置	12	16000	
2	氨	乳胶制品企业浸渍、配料 工艺装置	10	80000	
3	甲苯及二甲 苯合计 ⁽¹⁾	轮胎企业及其他制品企业 胶浆制备、浸浆、胶浆喷 涂和涂胶装置	15	-	
4	非甲烷总烃	轮胎企业及其他制品企业 炼胶、硫化装置	10	2000	
		轮胎企业及其他制品企业 胶浆制备、浸浆、胶浆喷 涂和涂胶装置	100	-	

注1. 待国家污染物监测方法标准发布后实施

1.2.2 源头控制

- 1、采用低挥发和高沸点的环保型助剂。
- 2、固体小料称量采用自动化称量系统，并打包密闭化投料；液体小料采用油泵管道输送，并设置计量泵自动称量、输送。
- 3、生产过程物流采用自动输送系统、AGV 自动导引小车和 RGV 轨道车等进行物料自动搬运和存储，实现物料存储和物料运输均在封闭的厂房内部。
- 4、做好物料的运输、装卸、储存管理。

1.2.3 优化生产工艺

- 1、炼胶生产采用低温混炼工艺，冷却水用量及烟气产生量较高温炼胶技术减少约 40%。
- 2、使用水冷工艺替换现有的风冷工艺，在不影响产品质量的前提下实现废气的减风增浓。

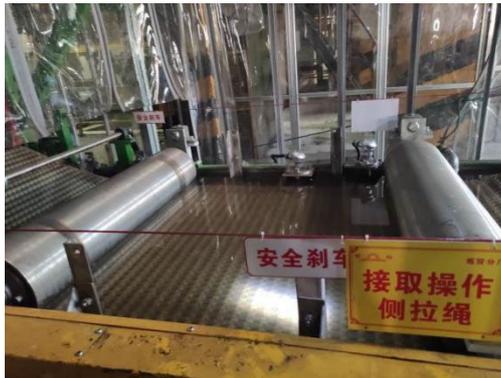


图 1-2 胶片水冷

1.2.4 废气收集措施的发展沿革

在对废气收集的重要性和气流组织认识不足的阶段，橡胶轮胎生产行业对废气的收集普遍采用安装简便、易于管理的“大围罩”，配合引风机收集。

随着废气治理的发展，企业认识到现有大围罩收集方式带来的收集效果差，逸散量大等问题，开发出了“硫化机背靠背+小围罩”的收集模式。硫化机采用背靠背形式，中间形成密闭空间，在密闭空间集气。上料侧采用一台一隔的小围罩卷帘门收集，出料侧后侧相通。

随着收集措施不断发展，有企业采用了“三空间”收集方式进行收集。硫化车间空间大，设备所在区域有限，设备区有机物浓度相对较高，本项目的收集中，将厂房空间分成三部分，其中：

- 三空间：厂房高于设备区域，废气主要来源是其他空间气体逸散，有机物浓度最低；
- 二空间：硫化产品放置区域，废气中有机物来源于半成品的挥发，浓度介于一、三空间之间；
- 一空间：硫化工序实施区域，地沟区域，废气中有机物来源于硫化工序加热挥发，浓度最高。

收集气流的走向为“三空间→二空间→一空间”，硫化车间保持全微负压。采用这种收集方式，能够减小收集气量，提高收集浓度，减小废气处理的难度。

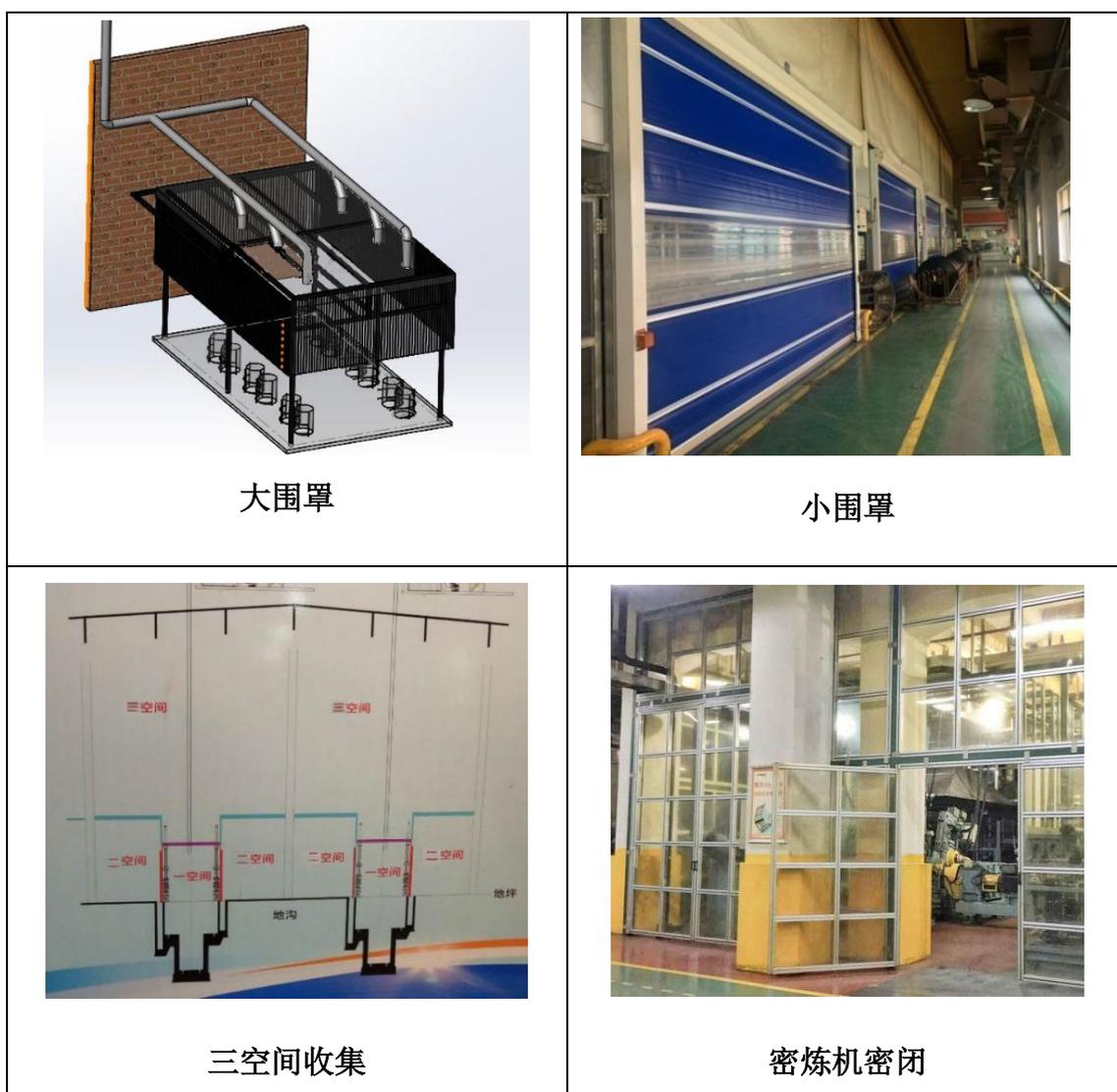


图 1-3 收集措施发展沿革

1.2.5 末端废气治理与发展

2017年初，环保部提出需对排放气体中 VOCs、臭气和其它橡胶排放气体成分彻底治理，复合光催化、吸收、生物处理、或除臭剂处理法通过应用，暴露出诸多缺陷，实际处理效率仅有 30-50%。已被环保局列为不建议甚至是禁止新上的环保设备。原有的治理工艺和治理设备已经不能满足要求，由于治理效果突出，设备运行稳定，排放指标超低，“转轮+燃烧”工艺与“活性炭浓缩+燃烧”等工艺已成为橡胶废气治理的主导工艺。

1、炼胶废气

(1) 治理瓶颈

橡胶工业炼胶投排料口颗粒物浓度较高，且含油雾，因此，废气处理系统需配备有除尘、除油预处理装置。

(2) 治理措施

炼胶废气采用“喷粉预处理装置+转轮浓缩装置+旋转 RTO 热解”装置。为防止系统中的粉尘、油烟、水汽等污染物进入沸石转轮造成其失效，预处理采用除尘器喷涂消石灰的方式，使滤袋表面的消石灰充分与烟气接触吸收其中的油烟、水分，过滤粉尘、反应部分 H_2S ，保护除尘器滤袋，并减少臭气浓度。

(3) 工艺特点

沸石具有不燃性，对特定污染物有良好吸附效果，运行稳定，有较长的使用寿命。但转轮材料精细，价格高。沸石分子筛堵塞更换成本高昂，对预过滤要求高。

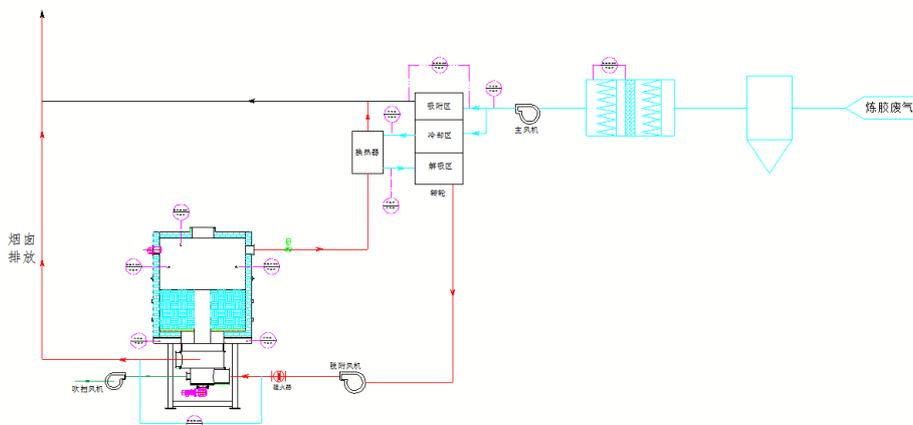


图 1-4 炼胶废气处理工艺流程

2、硫化废气

(1) 治理瓶颈

温度高、风量大、浓度低、嗅阈低。

(2) 治理措施

硫化废气多采用“介质过滤+活性炭吸附浓缩+RTO 蓄热焚烧”工艺。

(3) 治理瓶颈

因生产工艺的特殊性，硫化车间废气温度高于常温，约为 50-60℃。为保证活性炭的吸附效果，同时避免元器件损坏，需对硫化废气进行降温。

硫化烟气的治理，经历了从水喷淋、臭氧氧化等到吸附浓缩+RTO 的技术改革。水喷淋、臭氧等低效技术逐渐被“浓缩焚烧”技术所取代，经过实验与广泛的工程尝试，活性炭作为高适用性的硫化烟气浓缩工艺脱颖而出。装备、材料等也一代代革新，具体结合以下工程实例进行介绍。

2 “吸脱附+RTO” 技术工程应用实例

2.1 硫化废气治理

2.1.1 第一代活性炭吸附浓缩工艺

2013 年，由江苏安琪尔废气净化有限公司在某橡胶头部企业安装了第一代活性炭吸附浓缩处理系统。这是全国首套“活性炭吸附浓缩+TO 矿化”工艺，开启了橡胶废气高效治理的先河。

1、废气源强

该车间硫化废气的外排量为 540000 m³/h，主要成分为非甲烷烃（NMHC）（质量浓度约 5 mg/m³）、CS₂（质量浓度约 2mg/m³）和 H₂S（质量浓度约 0.4mg/m³），具有一定的刺激性和臭味。

企业要求该车间废气经处理后 NMHC 去除 90%以上，恶臭浓度降至 300 以内，实现达标排放。

2、工艺介绍

针对硫化废气处理的技术难点，采用浓缩燃烧技术。详见下图。

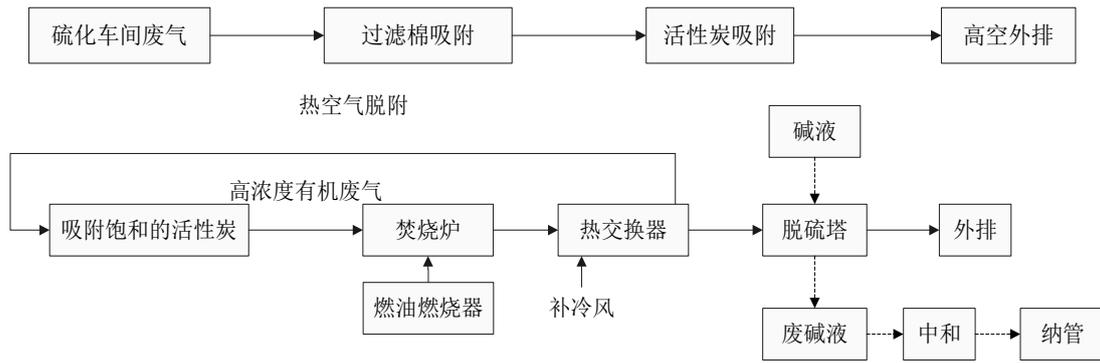


图 2-1 废气处理工艺流程

废气经收集后先经过滤棉处理，去除固体颗粒物和细小油性雾滴后的废气再进入活性炭吸附塔吸附，吸附效率大于 90%，经吸附后的恶臭浓度 ≤ 300 ；经处理达标的废气高空外排。废气处理设备经一段时间运行后，活性炭会达到饱和状态，需对活性炭进行脱附。可用 80℃ 以上热空气直接通入饱和活性炭床层进行脱附。脱附后产生的高浓度有机废气进焚烧炉焚烧，焚烧尾气进入热交换器，将热能传递给用于脱附用的新鲜空气。

整套工艺设备置于屋面上，处理设备占用面积控制在 1000m² 以内，运行过程中不影响生产正常进行。

3、工艺特色

(1) 本项目采用过滤棉吸附废气油珠，为保证处理效率，采用逆床层吸附棉（吸附棉前段至后段孔径逐渐由大到小），且做成一体式设备，便于后期更换。

(2) 活性炭吸附装置可采用六用一再生，可合理安排活性炭装置的使用时间。每个活性炭罐的再生时间以 2h 计，则再生所用的总时间为 12h，可在一天内完成再生。依次进行脱附，可降低对自控系统的要求，减少焚烧炉的预热时间，减轻操作的工作量，可进行有效的节能。



图 2-2 废气处理现场图

4、治理效果

本工程运行以来一直保持稳定的处理效果，硫化废气经吸附处理后，NMHC去除率达到90%以上，尾气恶臭浓度<300。吸附/脱附处理将硫化废气中的NMHC浓缩到了约1/1300，为热力焚烧提供了必要条件。经本工程处理后，该企业#500车间所排放废气达到《橡胶制品工业污染物排放标准》(GB 27632—2011)《恶臭污染物排放标准》(GB 14554—1993)和《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)的要求。



图 2-3 废气检测报告

2.1.2 第二代“小碳罐吸附浓缩+RTO”工艺

基于第一代活性炭吸附浓缩工艺的成功经验，2020年7月，该橡胶头部企业应用了江苏安琪尔废气净化有限公司改进升级的第二代“小碳罐吸附+循环再生脱附+RTO 矿化”工艺。第二代工艺的应用成功将硫化车间四烟气所含污染物大大削减。

1、废气源强

废气产生点包括1-6#六条硫化沟、1条压延线精密四辊线、2条胎面覆皮线，1#、2#ATV线硫化车间四废气，总风量410000m³/h。

表 2-1 硫化废气浓度（单位：mg/N·d·m³，臭气浓度无量纲除外）

序号	污染物	进口浓度
1	颗粒物	/
2	非甲烷总烃	10-20 mg/m ³
3	臭气浓度	1000-2000 无量纲

4	二硫化碳	<1kg/h
5	硫化氢	<1mg/m ³

2、工艺介绍

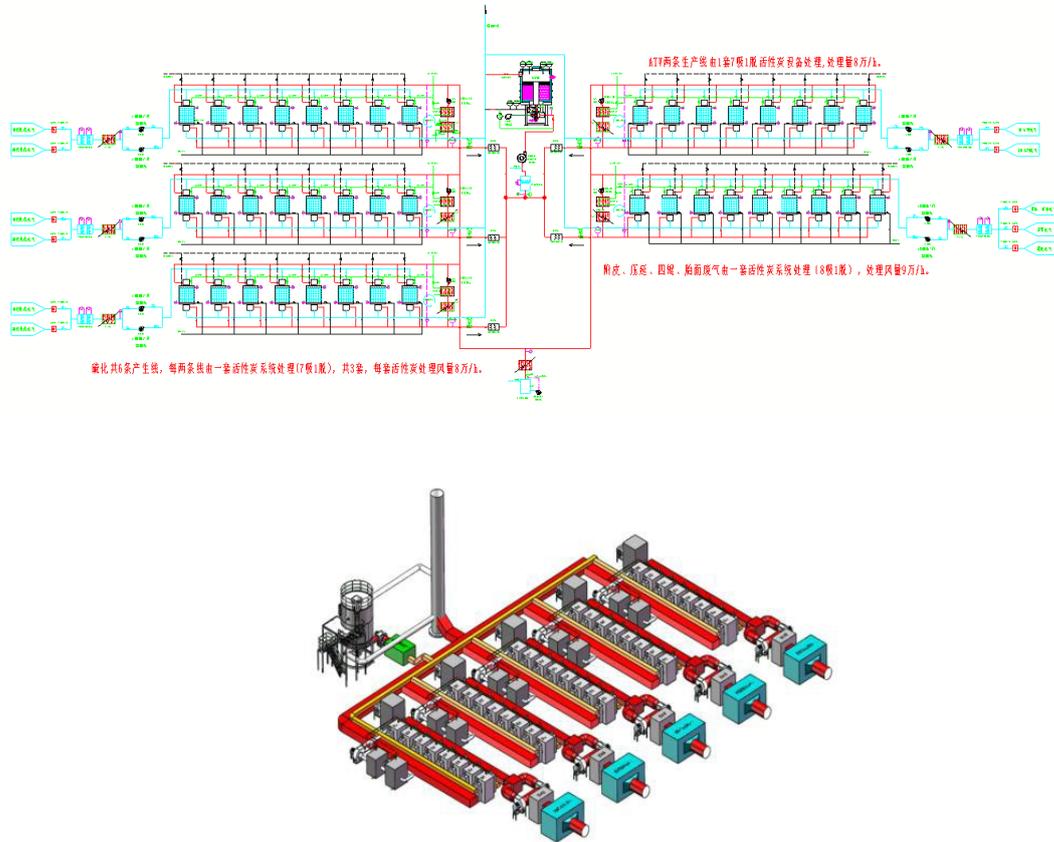


图 2-4 安吉四车间工艺流程图

废气经过业主方自有管道收集，二级布袋除尘及冷却后，进入 5 套活性炭系统进行吸附，吸附完成后高空排放。活性炭罐配备数量遵循“多用一备”的原则，能够实现在线吸附脱附。处理风量 80000m³/h 系统由 8 只罐子组成，处理风量 90000m³/h 系统由 9 只活性炭罐组成，运行时除其中 1 只罐子用于脱附，其余都用于吸附，循环往复，实现逐个脱附，保证活性炭的再生。活性炭经过一定时间的吸附后，逐渐趋于饱和，活性炭罐按照系统自动控制进入脱附程序。本系统利用业主方提供的 190℃蒸汽，换热给脱附风，脱附风进入活性炭罐，将吸附在活性炭上的有机物脱附出来，并随脱附风进入 RRTO 系统焚烧。在高温(760-920℃)状态下，有机物被分解为 CO₂ 和 H₂O，尾气高空排放。RTO 排气管道预留脱硫装置位置与接口。

3、工艺特点

相比于第一代工艺，第二代工艺对工艺进行了提升、设备进行了升级。该方案为全球首发，拥有最优良的设计最先进的工艺，最精良的装备制造，达到了国内领先水平。

(1) **浓缩倍数高**。创造性开发出“活性炭吸附脱附+RRTO”耦合工艺，将活性炭大罐分割为多个小罐，削峰减阻，废气浓缩倍数可达 150 倍，且气量均匀，压力平稳；

(2) **密封性能好**。系统密封性能优良。系统使用自主零泄漏提升阀的使用降低了漏气率，气体正压输送，超低浓度排放；

(3) **节能性能优越**。末端燃烧炉设计风量小，能量回收率高；

(4) **安全性能高**。运行稳定，安全可靠。系统设置多重安全保护系统，对多种突发情况皆设有应对模式，安全性高，同时系统去中心化设计，保证了设备的可靠性。

(5) **脱附效率高**。系统除 80°C活性炭脱附外，还设置 120°C炉内高温模式，将吸附于活性炭的难脱附物质脱附，延长其使用寿命。





图 2-5 安吉四车间设备现场图

4、治理效果

第二代工艺项目总投资金额为1200万元，并于2020年12月中旬项目整体通过验收。烟囱出口非甲烷总烃浓度稳定于1~2.5mg/m³之间，颗粒物浓度≤5mg/m³，臭气污染物排放浓度≤500（无量纲），各项指标远均满足《橡胶制品工业污染物排放标准》（GB 27632-2011）表5新建企业大气污染物排放限值及《恶臭污染物排放标准》（GB14554-93）二级标准。

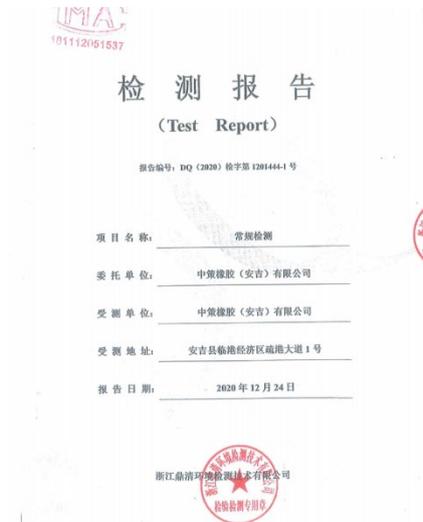


图 2-6 检测报告

2.1.3 升级版第二代“小碳罐吸附浓缩+RTO”工艺

在第二代技术成功应用的基础上对第二代活性炭吸附浓缩技术进行了优化，提出了第二代技术的升级版本，用于该橡胶头部企业另一分厂的废气治理。

1、工艺特点

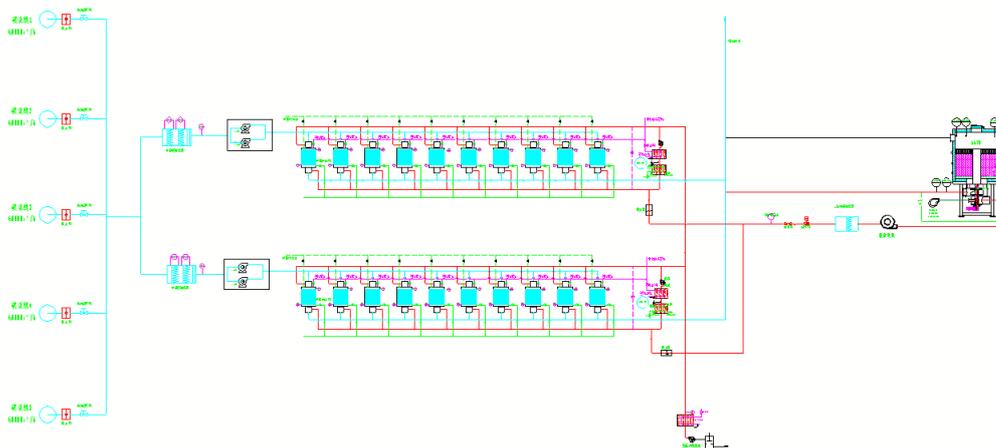


图 2-7 中策建德废气工艺流程图

(1) **造价低**：增加单个碳罐活性炭填充量，减少了碳罐个数和阀门数量，降低了系统造价。

(2) **控制可靠**：对活性炭吸附脱附系统套数进行了缩减。本项目共设置 2 套活性炭吸附脱附浓缩系统，每套包含 10 个碳罐，对脱附进行了优化，增加了控制的可靠性。

(3) **布局**：本项目的 2 套活性炭系统分上下 2 层安装，实现了对空间的充分利用。

(4) **密闭性好**：本项目在系统密封性上面更加注重，采用“零泄露”提升阀，正压输送，系统漏气、串气概率低。

(5) **安装**：采用模块化的吊装方式，能有效减少安装时间，确保工期。

2.1.4 第三代“固定床吸附+流化床脱附+RTO”工艺

第一、二代工艺的使用成功地对硫化废气进行了有效治理，实现了安全、达标运行。但在第一、二工艺使用过程中，存在着活性炭的更换工作量大、会产生活性炭危废的问题。浙江大学研发团队与江苏安琪尔废气净化有限公司设备支撑

团队在前两代活性炭吸附浓缩工艺成功运行的基础上，对橡胶硫化废气治理技术进行持续升级，寻求进步，创新地开发了第三代活性炭吸附浓缩处理工艺。并将其用于到该橡胶头部企业另一车间的废气提升改造治理中。

1、废气源强

废气来自于热炼区域废气、硫化沟废气及大缸硫化、轮内胎抽真空废气共计 742000m³/h。

2、工艺介绍

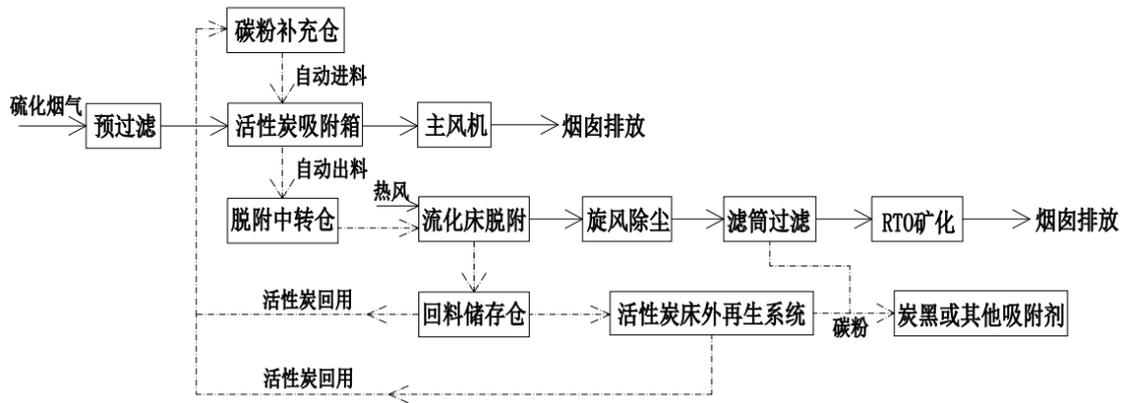


图 2-8 “自动换料吸附+流化再生+RTO 矿化” 工艺示意简图

共设置 38 堵活性炭墙，废气经收集过滤冷却后进入活性炭吸附箱，经活性炭处理后的气体过滤后由烟囱排放。料炭箱中的活性炭根据设定时间通过星型卸料阀和输送系统进行自动进出料，碳颗粒自炭箱中流出后进入脱附中转仓，随后进入流化床脱附系统进行脱附再生。脱附过后洁净的活性炭进入总料仓，待重新进入炭箱进行吸附。脱附出来的高浓度废气通往 RRTO 焚烧处理。

3、工艺特点

与第二代工艺相比，第三代工艺具有更好吸附浓缩效果、更高的活性炭再生利用率、稳定性和可靠性好、运行成本低、自动化程度高等显著优点，并将实现处理系统危废零排放，具有极高的技术优势。

(1) 吸附效率：采用移动床进行吸附。各部分活性炭在床层的停留时间均等，吸附更均匀。采用吸附力强、机械强度高、易反复再生、造价低的颗粒炭。碘值 800mg/g 以上，吸附容量约 9%，处理效率稳定在 80%以上。

(2) 脱附效率：创造性地使用多级流化床进行全混流脱附，脱附温度 80-200℃。脱附效率 80%以上。通过设备的分离，实现吸附、脱附分别管控。

(3) 浓缩倍数：可达 200 倍。出气浓度、温度均匀，脱附效率高导致浓度高，RRTO 能够自持燃烧，较第二代技术更加的节能。

(4) 活性炭更换：活性炭再生彻底，无需进行活性炭更换。

(5) 自动化程度：采用星型卸料阀、螺旋输送机、斗式提升机等，实现全自动进出料自动化程度更高，管理更加方便。

(6) 危废产生情况：设置活性炭炉外再生装置，使活性炭的吸附能力恢复如初，彻底得到再生，延长活性炭的使用寿命。因磨损产生的粉末为高温脱附时产生，按照《固体废物鉴别标准通则》(GB 34330—2017)要求不作为危废，可以用作生产蜂窝活性炭的原料。

(7) 安全性：吸附、脱附设备分离，活性炭罐温度在 50℃左右，无安全隐患。脱附气温度最高不超过 200℃，且流化床层温度均匀，能有效避免局部过热而着火。脱附设备占地面积小，吸附箱和流化床均设置蒸汽灭火和水喷淋灭火系统，炉外再生系统采用无氧脱附，安全性能高。

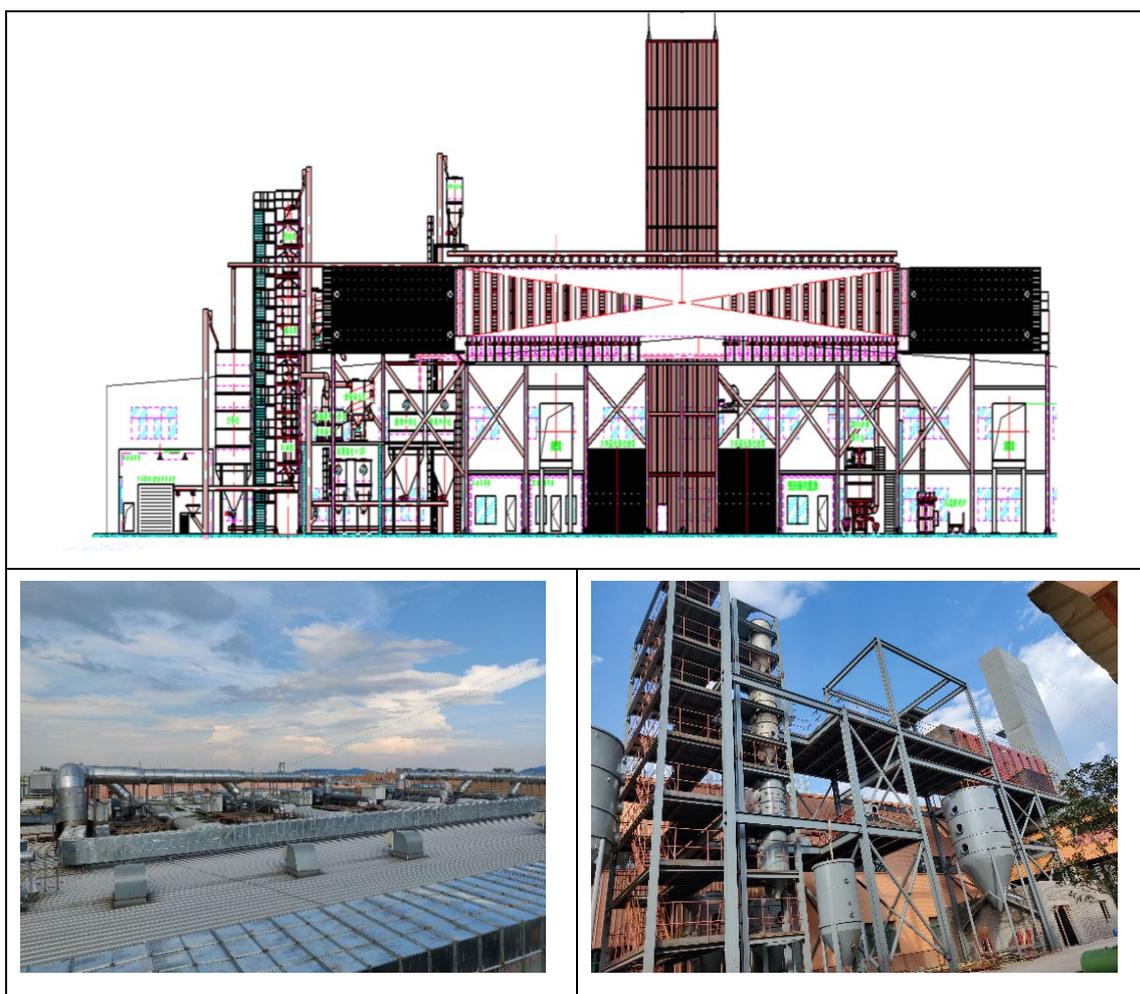


图 2-9 第三代工艺布置及现场图（建设中）

4、CFD 模拟

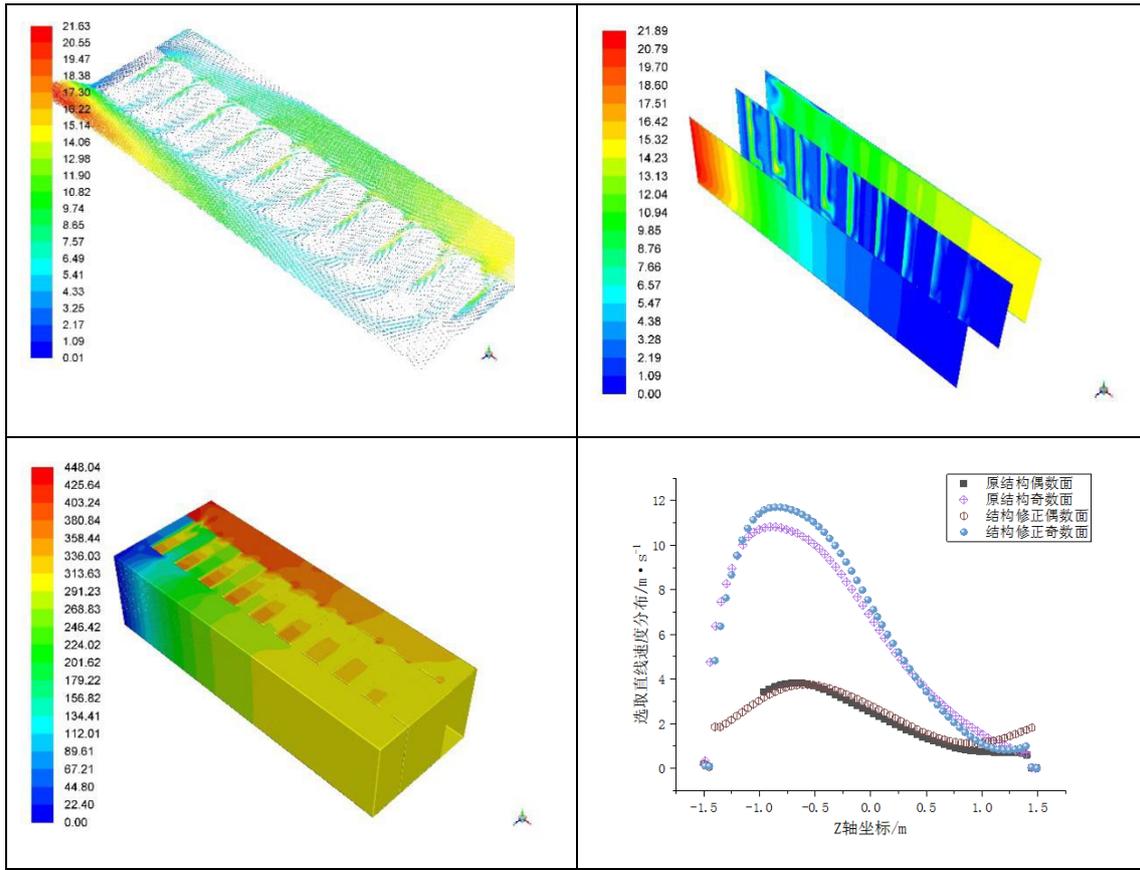


图 2-10 第三代工艺 CFD 模拟图

5、治理效果

第三代废气处理提升改造项目于 2021 年 4 月启动开始建设，总投资 1800 万，整体项目将于 2021 年 9 月投产运行。预计设备运行后处理效率可稳定达到 80% 以上，非甲烷总烃浓度远低于《橡胶制品工业污染物排放标准》（GB27632-2011）要求，恶臭污染物浓度满足《恶臭污染物排放标准》（GB14554 征求意见稿）。

2.2 炼胶废气治理

第三代活性炭吸脱附工艺能很好的适应炼胶废气含油的特点，对炼胶废气进行有效处置。

1、工艺介绍：

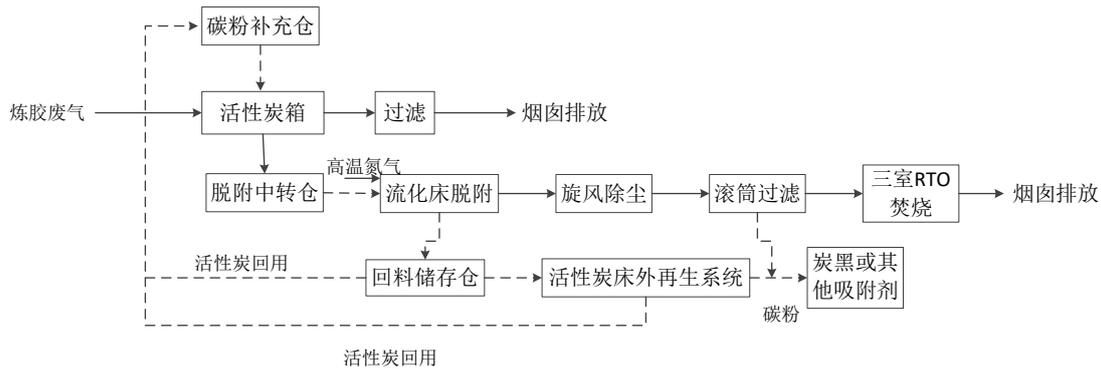


图 2-11 第三代工艺炼胶废气工艺流程图

含油含尘废气直接进入移动床，VOCs 和油雾被吸附，颗粒物被截留，洁净气体至烟囱排放。吸附饱和的含油颗粒炭通过炭墙底部卸料装置和运输装置至脱附流化床进行氮气高温脱附。脱附气至三室 RTO 进行焚烧处置，三室 RTO 带反烧功能，避免油雾在蓄热块上沉积影响其使用功能。

2、工艺特点

1、投资、运行费用低。带油操作，降低除油成本。活性炭无堵塞风险，更换成本低。

2、氮气高温脱附，脱附效果好，安全性能高。

3、设置活性炭炉外再生装置，使活性炭的吸附能力恢复如初，彻底得到再生，延长活性炭的使用寿命。

2.3 履带废气治理

1、废气源强

废气主要来源于生产橡胶制品过程中浸浆与烘干产生的废气，主要成分为非甲烷总烃，颗粒物等。总风量设计 20000m³/h，废气浓度约为 711mg/m³。

2、项目特点

(1) 建设地点位于厂区屋顶，应当尽可能分散设备重量，减轻屋顶主梁承重负担，因此采用旋转蓄热式催化氧化炉（RRCO）作为主体设备。

(2) 厂区内只能使用电加热，需要控制设备能耗，采用蒸汽作为辅助加热热源。

(3) 废气中含有部分氮取代的芳香化合物的处理，处理过程中需要同时限制氮氧化物的生成。

3、工艺介绍

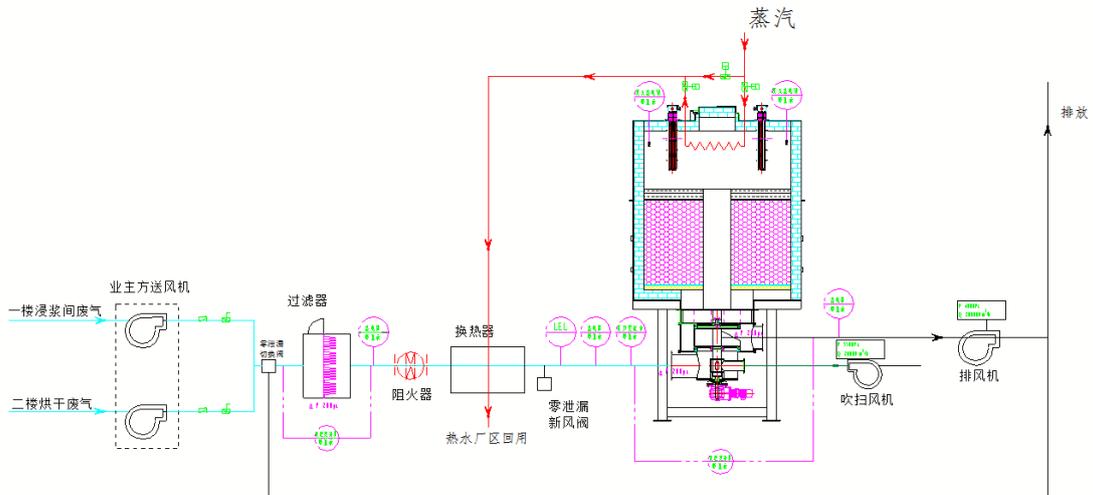


图 2-12 预过滤+RRCO 工艺流程图

蒸汽加热系统分为两部分，外部换热器与 RRCO 内部换热器。外部换热器主要用于废气正常环境下的预热。蒸汽采用业主提供的 160℃ 的饱和蒸汽。可在冬季使 10℃，20000m³/h 流量的有机废气温度升至 55℃，节约了大量热能。蒸汽通过换热器后冷凝为 100℃ 热水，可供给厂区做生活用水使用。

RRCO 内部换热器用于 RRCO 预热，选用光滑不锈钢管，预热时，蒸汽不进入 RCO 内，只在管内流过，蒸汽换热后冷凝的热水可用于进气的预热。

4、治理效果

表 2-2 治理成效

序号	污染物	排放限值	备注
1	颗粒物	10 mg/m ³	处置效率≥90%
2	甲苯与二甲苯合计	10mg/m ³	
3	非甲烷总烃	50 mg/m ³	
4	臭气浓度	800 无量纲	
5	二硫化碳	4kg/h	
6	硫化氢	0.9kg/h	



图 2-13 检测报告

3 认识及感悟

1、**橡胶行业废气特征显著，“民标”要求高。**一方面，橡胶废气风量大、浓度低，容易受到企业的轻视。另一方面，橡胶废气气味明显，民众对此十分敏感，企业与民众矛盾容易激化。

2、**橡胶废气的收集和预处理是关键，处理深度和工艺选择的兼容性重要。**加强“绿色生产”的源头治理，提高收集系统的效率，可大大降低治理设备投资和运行费用。炼胶废气含油、含尘，现有除油工艺对油雾的处理效率有限，约为 70-80%。分子筛转轮材料精细，对除油效率要求高，实现难度大。第三代技术打破了除油难的困境，带油操作，实现了油和处理设备的兼容，为炼胶废气的治理提供了新思路。

3、**橡胶属于高能耗、劳动力密级型行业，对成本较为敏感，需要高效节能、成本可控可接受的技术路线。**不宜选用高阻力系统，系统压损控制在 2500-3500Pa 为宜。处理效率方面，根据实际工况，硫化废气的治理效率控制在 50-80% 较为经济。输送系统方面，采用螺旋镀锌风管进行微正压输送可有效降低系统漏气概率。风机宜采用变频控制，以降低能耗。烟囱宜在 25m 以上，以更好的满足排放标准及民标。RTO 宜采用电加热或天然气加热，以避免柴油作为燃料对非甲烷总烃排放量产生的影响。

4、**迫切需要可靠的、高效的橡胶废气处理工艺。**橡胶行业废气成分各异，复合光催化、吸收、生物处理、除臭剂处理等技术由于考虑不周全在橡胶行业废

气治理的应用均以失败告终。橡胶行业废气处理系统需要对高沸点物质具有良好的脱附能力，同时成本要可控，这便对吸附剂提出了可再生和重复利用的要求。

5、企业与环保公司、设备制造企业密切沟通与联系，产学研一体化是解决橡胶废气治理的关键。各方优势互补，形成强大的研究、开发、生产一体化的先进系统，对废气治理工艺进行不断进行调整和升级改造。橡胶硫化废气治理工艺由最初的“大碳罐+TO”工艺到“小碳罐+RTO”再到如今的“移动床吸附+流化床脱附+RTO”，经过三代发展已经达到一定高度。其中第三代技术的出现打破了用蜂窝活性炭固定床处理橡胶废气的传统思路，为橡胶废气的治理提供了新思路。

橡胶行业废气治理的历史证明，橡胶废气的治理是可以改善、能够提升并且有望彻底解决。