



废橡胶裂解研究进展

胡国华², 张一帆¹, 张立群^{1*}

(1. 北京化工大学材料与工程学院, 先进弹性体材料研究中心, 北京 100029;

2. Laboratory of Reaction and Process Engineering (UMR 7274), CNRS-Université de Lorraine;
1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy, France)

摘要:废橡胶的处理和循环利用是世界橡胶工业一直以来的研究重点和难点。裂解作为一种环境友好型且有潜力的固体废弃物的热处理方法, 备受人们关注。废橡胶通过裂解不仅能有效地解决废橡胶对环境造成的污染, 而且能回收三类有价值的裂解产物: 裂解炭、裂解油和气。本文综述了真空移动床、固定床、回转窑、流化床、微波和催化裂解等典型的废橡胶裂解工艺方法, 概述了影响废橡胶裂解过程中的主要因素, 详细地分析了裂解产物的组成、性质及应用。废橡胶裂解的核心是能在获得高品质的裂解产物的同时, 最大程度地降低裂解过程对能量的消耗。如何开发出经济性更佳, 资源利用更彻底的热解工艺及获得价值更高的裂解产品是今后废轮胎热解技术研究的主要方向。

关键词:废橡胶; 裂解; 裂解技术; 裂解产品

引言

橡胶对工业、农业和国防科技等众多领域产生重要影响。橡胶是继石油、铁矿和有色金属之后的第四大战略资源。随着经济社会的发展, 废橡胶的产量也日益增多, 我国已成为世界上最大的废橡胶产生国, 特别是随着汽车行业的迅猛发展, 我国的汽车年产量超过已超千万, 单就废轮胎而言, 中国大陆 2014 年轮胎产生量超过 5.62 亿条, 这就造成了大约 1000 万吨的废轮胎产生量而且每年以 5%~6% 的速率增长, 预计 2020 年废轮胎产生量将高达 2000 万吨左右。

由于废旧轮胎自身的三维交联网状的化学结构, 在自然条件下很难被降解, 加之规章制度和技术上的不完善及人们对废旧橡胶的认识不足, 造成了废旧橡胶的大量堆积, 带来了严重的污染: 一方面废橡胶的大量堆积会占用大量的土地资源, 破坏植物植被, 而且极易滋生蚊虫传播疾病, 严重恶化自然环境; 另一方面废橡胶的大量堆积也有引起火灾的隐患, 一旦引发火灾就很难被扑灭, 威胁人类生命安全和健康^[1]。废旧橡胶已逐渐成为新的固体废弃物污染源——“黑色污染”。

废弃物只是在错误的时间放在了错误的地点, 对于轮胎的生产而言, 生产一吨低端轮胎约需 3~4t 石油, 生产 1t 高端轮胎大约需要 8t 石油, 轮胎主要由橡胶和炭黑组成的, 可以看出轮胎本身就是一种高热值燃料(发热量约在 31MJ/kg, 与煤的发热量相当), 如果加以合理利用, 可以看作一座巨型煤矿。

目前废旧橡胶主要利用方式有^[2]: 旧轮胎翻新再制造、废轮胎生产再生胶和橡胶粉、热利用四大模块。废轮胎翻新只是在胎体完好的条件下才有可操作性; 生产废胶粉的成本较高, 而且需求量及需求量的增长速度都无法与废轮胎的量及增长速度相比, 所以翻新和胶粉的生产应用受到一定的限制; 生产再生胶是我国废旧橡胶的主要利用方式, 特别是张立群教授及其团队首创双螺杆动态连续脱硫与螺杆动态连续剪切降低门尼黏度的联动化技术, 克服了传统废橡胶脱硫制备再生胶技术污染大、能耗高、不安全、

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.12.001

收稿: 2017-01-02; 修回: 2017-10-30;

作者简介: 张一帆(1991—), 男, 硕士, 主要从事废橡胶裂解研究;

* 通讯联系人: 张立群(1969—), 男, 教授, 主要从事弹性体材料研究。E-mail: zhanglq@mail.buct.edu.cn.

产品质量差等缺点,实现了从胶粉到再生胶整个制备过程的绿色、节能、高效生产;热能利用包括焚烧工艺和热解工艺,废轮胎直接焚烧利用可以代替煤、石油等不可再生资源,为发电和焙烧水泥提供能量,减轻了现代社会对矿物燃料及原材料的强烈需求和依赖,但与热解相比,会放出二噁英、多环芳烃和挥发性的有毒污染物,对环境及人的生命健康造成了不利的影响而且不能回收有价值的物质,如果在焚烧过程中废旧橡胶的不完全燃烧也是对能源的二次浪费^[3]。热解技术在国内刚刚起步,由于过去石油价格昂贵,大部分以非法土法炼油为主,其热备简陋、污染严重、所得油品质量差、是对资源的一种极大浪费。

热裂解技术是废轮胎在缺氧或惰性气体存在的条件下将橡胶高分子在合适的温度下裂解为裂解气、裂解油和裂解炭黑,这些产品经过进一步的加工处理可以转化为具有各种用途的高价值产品,是一种很有潜力和吸引力的处理固体废弃物的方法^[4]。热解为废轮胎的资源化利用提供了一条附加值高且环境友好型的回收路线。国外对废旧聚合物的热解起步较早,20 世纪 70 年代就开始对废旧聚合物的热解进行研究,近年来,我国在废轮胎热解方面取得研究取得了一些进展,但实际应用与商业运行的热解工艺的报道不多。废轮胎的热解方法主要有自热热解、真空裂解、催化裂解、加氢热解和等离子体热解等。采用的反应器形式也很多,主要以移动床、固定床、回转窑、喷射床和流化床为主。废轮胎裂解其独特的优势也受到越来越多的关注。

1 裂解工艺与方法

1.1 真空移动床热解工艺

真空移动床热解工艺是加拿大 Laval 大学 Roy 教授及其团队的研究成果。其在真空条件下裂解优势的主要有:裂解温度较低,热解初级产品在反应器内停留时间短,减少副反应发生的可能性;热解油收率高,含有较多的芳烃化合物,有较高的辛烷值^[5]。但也存在相应的劣势:因为裂解是在高温密闭条件下进行的,空气一旦漏入负压系统中,与烃混合,有爆炸的危险;而且减压操作对以后的分离工序也不利,增加了能耗。

Roy 教授是在真空移动床设备(反应器长为 3m,直径为 0.6m,压力约为 10kPa)里对废橡胶碎片进行裂解,裂解温度为 480~520℃,并着重对裂解油和裂解炭的产量和性质进行分析。裂解炭黑表面沉积了碳质沉积物覆盖了一定数量的表面活性位,而且灰分较高,限制了其应用,但是由于在真空条件下,生成的碳氢化合物蒸汽迅速被真空泵抽出反应器,停留时间较少,减少了二次反应发生的可能性,裂解炭黑表面沉积的碳质沉积物比在常压下裂解时少;对于裂解油,可以经过一定预处理单独作为燃料使用,也可以与柴油并用,裂解油可参照石油蒸馏,分馏出不同的馏分:石脑油馏分、中质馏分、重质馏分,分别对其应用。

1.2 流化床热解工艺

流化床是汉堡大学 Kaminsky 及其团队的研究成果,主要研究成果是使用间接加热的流化床去获得更多的裂解单体(乙烯、丙烯、丁二烯、异戊二烯、柠檬烯和 BTX(苯、甲苯和二甲苯)等)和高品质的炭黑。现在 Kaminsky 的主要研究目标是如何在较低的裂解温度下获得更高附加价值的裂解产物^[6]。由于石油裂解中也使用了流化床,与石油裂解中的管式裂解炉相比,流化床的耗能较大,而且作为流动固体热载体的沙子磨损量较大,对设备的磨损相对严重,在一定程度上限制了其生产规模的扩大和应用。

Kaminsky 等在实验规模下研究废橡胶的裂解,其处理量为 3kg/h,反应器内径为 154mm,并有 9kg 沙子作为反应介质(粒径为 0.3~0.5mm),沙子与预加热的热载气氮气一起进入反应设备,粒径为 0.8~1.6mm 的废橡胶颗粒由螺旋输送机加入到流化床中,在温度为 600~700℃下进行裂解,主要研究了温度、停留时间、载气类型对裂解反应产物产量及性能的影响。Dai 等^[7]利用沙子为热载体的循环流化床(CFB)对废橡胶裂解进行研究,其处理量达到 5kg/h,主要研究了温度、停留时间、粒径大小对裂解产物产量的影响,其裂解器的反应主要在 500℃左右,发现了两个趋势:较长的停留时间会导致二次反应的发生;较低的温度和加热速率有利于碳质沉积物的生成,裂解油产率下降,并对 CFB 中废橡胶的裂解的进

程与机制进行分析。

1.3 锥形喷射床裂解工艺

锥形喷射床(CSBR)是西班牙巴斯克地区大学 Martin 教授及其团队近几年的研究成果,其处理废旧高分子的优势在于 CSBR 的锥形几何结构,有优越的流体动力学的特性:在不同的载气流速度下,能保持裂解床内稳定;由于橡胶是热不良导体,传热速率慢,CSBR 中固体颗粒之间的剧烈的圆周运动,提高了不同相中传热和传质速率,这也使它能处理形状不规则、粘性的细小颗粒,而且不会因为固体颗粒的聚集而导致反流化现象;固相停留时间短(流化床中停留时间一般为 4s,而 CSBR 中停留时间仅为 0.01s),因此热能利用率高,同时可以减少裂解二次反应的发生,热解油产率较高^[8]。

Martin 等^[9]利用 CSBR 对废橡胶颗粒(粒径在 1mm 左右)的裂解进行研究,砂子(粒径在 0.63~0.1mm)作为传热载体,以保证良好的传热效率,氮气作为载气,在进入锥形反应器前进行预热,主要研究了温度在 425~600℃对裂解产物产量及组成的影响。由于 CSBR 中裂解反应停留时间很短,所得裂解气较少,裂解油产率较高,其中在低温下可以得到较多的柠檬烯。Martin 等也研究了在真空条件下(25kPa 和 50kPa)对废橡胶颗粒裂解的影响^[10],其反应温度在 425℃和 500℃之间,真空的主要作用在于增强了挥发组分的扩散,减少了载气的使用,并降低了能量的损耗,使裂解反应变得更加具有可行性。

1.4 回转窑裂解工艺

回转窑热解工艺有外热式(间接加热)和内热式(直接接触加热)之分,外热式热解工艺热解油产率大、热值高,炭黑品质好,燃气热值较高,污染排放物比内热式热解工艺更少。因此,国内外开发的热解工艺多为外热式。与流动床、移动床和固定床热解工艺相比,回转窑热解工艺具有对废物料形态、形状和尺寸的适应性广等特点,几乎适用于任何固体废物料,对废轮胎给料尺寸几乎无要求,而且窑体的回转使得物料可以达到较好的混合,从而使热解炭性质均匀,是一种慢速热解工艺。

清华大学和浙江大学 Li 等^[11]研究了在中试规模下连续运作的回转窑对废橡胶的裂解,回转窑反应器直径为 0.3m,总长度为 3.0m,其中有效的加热长度为 1.8m,通过调整和改变回转窑的旋转速率来控制裂解反应停留时间,窑内为负压(-20~10Pa),裂解反应温度在 450~650℃之间,主要研究了裂解产物的产量,着重对裂解油理化特性和裂解炭的表面积做了分析。

1.5 固定床裂解工艺

固定床是实验室中应用最广泛的裂解装置,因为它很容易建造,而且操作简便,大多数实验反应装置的材料是不锈钢、石英或玻璃。Laresgoiti 等^[12]在不锈钢高压釜(体积为 3.5dm³)中进行废轮胎裂解实验,在氮气氛围中,反应温度为 300℃、400℃、500℃、600℃和 700℃,升温速率 15℃/min,在每个反应温度下保持 30min,他们发现当温度超过 500℃,气态和液态的产量几乎不再改变。Berruero 等^[13]也利用外加热的固定床进行废橡胶裂解,并对裂解油和裂解气进行了分析。Diez 等^[14]使用石英管进行废橡胶裂解实验,整个装置在氮气氛围中,升温速率为 5~60℃,反应温度在 500~600℃。

1.6 微波裂解

微波是一种波长介于 0.001~1m,频率在 0.3~300GHz 之间的电磁波。现在大多数使用的频率是 2.45(+/-0.05)GHz。与热裂解相比,微波裂解具有以下优点:加热速度快,加热均匀;选择性加热,节能高效^[15];可低温裂解,微波裂解条件下胶粒在 350℃时的裂解程度等同于普通热裂解条件下 500℃时的裂解程度^[16,17]。因为聚合物本身没有吸收微波并把它们转换成热量的能力,所以需要把聚合物和一些微波吸收物质并用。轮胎中含有的炭黑高达 30%,且还有一定数量的金属丝,都是很好的微波吸收材料,文献中报道在输入的能量为 600W 时,只用 120s 的时间炭黑就能达到 1200℃,所以废旧轮胎用微波裂解有独特的优势^[18]。

Frediani 等^[19]研究了实验条件下微波对废轮胎的裂解,频率为 2.45GHz,最高输入能量达 6kW。他们特别关注了裂解条件对裂解油性质的影响,因为微波裂解不能用传统的方法来检测裂解反应的温度,所以他们采用输入的能量与裂解轮胎的质量的平方比作为一个参数来衡量裂解产品的组成和性能。

Frediani 发现当输入能量为 3kW, 裂解产品质量为 0.2kg 时能达到最佳裂解条件。

1.7 催化裂解

与直接热裂解相比, 催化裂解能降低反应活化能, 从而能降低反应的温度, 提高了裂解效率, 使热解反应迅速进行, 并可以有效地减少结焦或者积碳反应的发生, 还可以选择不同种类的催化剂来改善热解油的品质或增加热解气中乙烯、丙烯的含量。目前, 废轮胎裂解催化剂按性质主要分为固体酸和固体碱类。现在大多采用分子筛类的固体酸催化材料, 以分子筛为主要成分的催化裂化具有很高的催化活性、选择性及稳定性。但是也存在一定的问题, 采用催化剂虽可降低了裂解反应的温度, 但催化剂并没有改变化学平衡, 反应温度降低了, 平衡转化率降低了, 要想最大程度提高裂解效果, 受到热力学的限制; 同时催化剂的使用过程中会发生结焦失活, 而且在较高温度下催化剂自身的化学结构也会发生改变, 催化剂的活性和选择性均下降。既有良好的初活性, 又有良好的寿命及各项指标的催化剂极少^[20]。

Yar 等^[21]在废轮胎裂解实验中加入膨胀的珍珠岩(主要成分为: 78.92% (wt) SiO_2 和 13.39% (wt) Al_2O_3) 作为催化剂, 他发现加入膨胀珍珠岩后裂解油产率提高, 裂解油的组成和性质也发生了改变, 芳烃组分增多, 其中在催化剂和原料比为 0.1 时, 裂解油组分相对于无催化剂裂解提高了 8.48% (wt)。同样地, 张兴华等^[22]在裂解反应中加入 NaOH 作为催化剂, 发现加入催化剂后可以降低裂解反应温度、提升裂解油组分, 在温度为 480℃ 时, 裂解油产率接近 50%, 同时裂解气中氢气含量升高, 而普通热裂解在温度为 550℃ 时, 裂解油产率为 48%。Dung 等^[23]使用 Ru/MCM-41 作为催化剂, 发现裂解气产率急剧上升伴随着裂解油产率下降, 其中裂解气中轻质烯烃(如乙烯、丙烯)含量增多, 是普通热裂解的四倍, 同时裂解油中轻质组分增多了, 而且单环芳烃含量提高。Arabourrutia 等^[24]研究了固体酸催化剂 HZSM-5 和 HY zeolites 对裂解产品产率和组成影响, 发现加入催化剂后裂解温度有所降低(与热裂解相比降低了 50K), 由于固体酸催化剂的择形催化对裂解产物有着重要的影响, 加入 HZSM-5 后更有利于发生进一步裂解反应, 裂解气组分产量增多, 裂解油中单环芳烃组分较多; 而加入 HY zeolites 后, 由于它较多的微孔结构有利于发生氢转移反应和缩聚反应, 生成的焦油和多环芳烃组分较多。Elaba 等^[25]使用了两段式反应器, 第一阶段使废橡胶在固定床, 温度为 500℃ 发生裂解反应, 第二段是在裂解挥发组分经过温度为 800℃ 且含有催化剂 Ni-Mg-Al(1:1:1) 的固定床上与水蒸气接触发生气化反应, 经过裂解-气化反应, 裂解气中 H_2 和 CO 含量显著提升而甲烷和 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 组分降低。

1.8 等离子裂解

等离子裂解是指废旧固体废弃物在等离子态条件(较少的氧气和高温)下的裂解反应, 等离子裂解其优势在于: 等离子体具有很高的温度, 且富含化学反应活性粒子(包括离子、自由基、活化的原子和分子)拥有超凡的废物处理能力; 等离子体有良好的流动性和扩散性, 也有高的导热性。因为等离子体裂解温度较高(1000K 以上), 且温度与输入的能量和压力有关系, 所以裂解产物只有裂解气和裂解炭黑。但是由于裂解温度较高, 能量损失较为严重。

唐兰等^[26]采用高频电容耦合等离子发生器对废旧橡胶进行裂解。该反应器是内径为 16mm, 长为 500mm 的石英管, 其外绕两铜极与射频电源连接, 射频等离子电源功率为 0~2000W, 反应器内气压为 3kPa~8kPa, 样品粒径为 200 μm 和 600 μm 。他们发现在功率为 1800W, 压力为 8kPa 时, 反应达到最大的转化率而且裂解中主要成分为 H_2 、CO 和 CH_4 等。同时他们也使用直流电弧热等离子发生器对废橡胶裂解进行了研究^[27]。

2 裂解工艺条件

不同的裂解工艺和方法对裂解产物的产量和性质有着重要的影响, 裂解原料的特性和裂解工艺参数也对裂解产物有着重要的影响。影响裂解过程中工艺参数主要有: 温度、压力、升温速率、载气类型、停留时间及样品粒径尺寸等, 裂解条件主要影响裂解过程的二次反应, 如二次裂解、二次聚合、缩聚、环化和成

炭反应等。

2.1 裂解原料

不同种类的轮胎由于其组成和加工方法的不同,其裂解产物的组成和特性也会不同。我们可以通过对裂解样品的工业分析和元素分析来大致了解裂解产物的组成,详见表 1。根据轮胎的种类,一般可以把它分为卡车轮胎、汽车轮胎和摩托车轮胎,它们有不同的天然橡胶和合成橡胶含量。Ucar 等^[28]对废旧的卡车和汽车轮胎中不同橡胶含量进行了测定,卡车轮胎含有 51%(wt)的 NR、39%(wt)的 SBR 和 10%(wt)的 BR,而汽车轮胎约含有 35%(wt)的 NR 和 65%(wt)的 BR;Kyari 等^[29]对不同类型的品牌的废旧轮胎进行裂解、分析,发现三种裂解产物的产量几乎相同,但是裂解油和裂解气中不同组分的含量和浓度有很大的差别。Islam 等^[30]对摩托车轮胎和汽车轮胎做了工业分析和元素分析后发现两者的元素组成和各组分含量有很大的差别,其中摩托车轮胎有较少的挥发成分和较高的灰分组成,这对以后裂解油、气和裂解炭的产量和性质有很大的影响。

表 1 不同轮胎的工业分析和元素分析
Table 1 The proximate and ultimate analysis of different tires

轮胎的类型	摩托车胎 ^[30]	汽车胎 ^[31]	汽车胎 ^[28]	卡车胎 ^[28]
组分分析/%(wt)				
水分	1.53	1.30	1.60	1.40
挥发分	57.5	62.20	58.20	66.10
固定碳	20.85	29.40	21.30	27.50
灰分	20.12	7.10	18.90	5.00
元素分析/%(wt)				
碳	75.50	86.40	74.30	83.20
氢	6.75	8.00	7.20	7.70
氮	0.81	0.50	0.90	1.50
硫	1.44	1.70	1.71	1.44
氧/灰分	15.50	5.80	15.89	6.16
总热值(MJ/kg)	29.18	40.00	30.50	33.40

目前,大多数轮胎中橡胶成分主要是 NR、SBR 和 BR,从各文献对废轮胎的 TG 分析可以看出^[32~36]:一般来说橡胶在 200℃左右开始分解,NR 橡胶最先开始分解(分解温度在 380℃左右),接下来是 SBR(450℃)和 BR(460℃)的分解,但是不同的橡胶组成和操作条件(高的升温速率会使热分解移向更高的温度)会使 TG 的结果有一些不同。在裂解过程中裂解原料中的芳烃化合物是主要的结焦母体,在该过程中一旦有芳烃化合物生成,就会与其它芳烃化合物发生缩合反应生成高分子量的烃类和焦炭,因为轮胎中含有一定量的丁苯橡胶,所以裂解过程中不可避免地会有结焦的现象。综上所述,不同的裂解原料会使裂解产品有不同的组成和性质,所以裂解原料从根本上决定着裂解产品的特性。

2.2 裂解温度

温度是影响裂解反应的主要因素。从前人所做的工作中及 TG 分析可以看出^[37~42],在常压下 500℃足以使废橡胶完全分解,在较低的裂解温度下分解,主要的橡胶烃成分(NR、SBR、BR)会残留在裂解炭中,使得裂解炭黑表面有一种不均匀的粘性形貌特征。虽然温度是废轮胎裂解过程中的最主要决定因素,但最终的裂解结果也受到其它因素,如压力、升温速率和载气气流速度等的影响。所有的这些变量对控制二次反应的发生起着重要的作用。

一般来说,裂解温度的升高会使液相组分降低,气相组分含量升高,这是因为温度的升高会进一步促

进裂解反应的发生。Kim 等^[43]认为温度的升高有利于液相组分发生进一步裂解,他们利用固定床对废橡胶进行裂解,在裂解温度为 500℃时,液相和气相产率分别为 38.3%(wt)、22.6%(wt);当裂解温度升高到 800℃时,裂解油组分降至 29.8%(wt),而裂解气组分升高至 30.1%(wt)。同样地,Li 等^[11]用回转窑裂解工艺发现当温度从 550℃升至 650℃时,裂解油产率下降裂解气产率上升。然而 Rodriguez 等^[44]使用高压釜裂解废橡胶发现温度超过 500℃后裂解油和裂解气的产率基本不变,同时也证明了 500℃能使废旧橡胶完全裂解。裂解温度对裂解油的组成有很大的影响,温度升高使二次反应,如环化、脱氢和芳香化反应,发生的可能性大大增加,使裂解油中脂肪族成分下降,芳香族组分增加(多环芳烃、萘和菲等也会随之增加)。

2.3 裂解压力

根据 Bueken^[45]对废旧塑料的热解的研究,当裂解压力增大时,有利于脱氢成焦等反应的发生,裂解油变的更佳粘稠。与常压下裂解相比,在真空下裂解挥发分的停留时间变短,减少了二次反应发生的可能性。裂解炭表面生成的碳质沉积物会减少,因此裂解炭表面得到改善,表面活性位数量也会增加,更接近初始炭黑的特性。

Lopez 等^[10]认为真空的作用是真空增强了固体颗粒间表面挥发组分的扩散,从而将碳质沉积物的生成降到最低,减少了裂解炭表面孔结构的堵塞。根据 Roy 等^[5]对真空下裂解的研究,在真空下裂解的另一大优势是在于降低了裂解温度。此外,在真空下裂解减少了惰性载气的流量,同样地也减少了冷凝装置的使用,使裂解过程变的更具有可行性。

2.4 裂解载气及停留时间

裂解过程中一般使用惰性载气来控制二次反应,例如聚合、脱氢缩合、成炭等反应的发生,同时也隔绝了氧气。裂解载气的气流速度与裂解过程中释放的挥发份的停留时间息息相关。一般来讲,当载气气流速度增加时,高速流动的载气使挥发份快速移出高温反应区,从而减少了二次反应的发生^[46]。Cunliffe 和 Williams^[31]指出,当裂解过程中载气量增大时,液相组分的产量增大;同时该作者认为在成炭反应之前,裂解蒸汽已被 N_2 所移出反应区。Islam 等^[30]发现当载气气流速度下降时,裂解蒸汽停留时间增多,裂解油和裂解炭产量下降,裂解气产率上升。

不同的载气类型,例如在裂解过程中不使用惰性载气而使用水蒸气和裂解气作为载气,对裂解产物的组成和性质有很大的影响。Ogasawara 等^[47]在温度为 900℃时使用水蒸气和氦作为载气,发现裂解炭组分仅为 9%(wt),但有很高的表面积($1260\text{m}^2/\text{g}$),裂解气主要成分为 H_2 和 CO ,脂肪族碳氢化合物和烷基苯是裂解油的主要成分。同样地, Lucchesi 和 Maschio 等^[48]发现使用 CO_2 作为裂解载气时,裂解炭和裂解油中硫含量明显下降,并与 N_2 做载气时相比较,其中在 CO_2 氛围中裂解炭和裂解油中硫含量分别为 0.3%(wt)、0.2%(wt),然而在 N_2 氛围中其硫含量较高,分别为 1.8%(wt)、0.6%(wt)。Mastral 等^[49]认为使用 N_2 或 H_2 作为裂解载气时对转化率没有什么影响。但是加氢裂解对液相产物的组成有很大影响,裂解油中将会含有更多的饱和成分,芳香族和极性化合物组分减少;同时液相油的产率增大,这是由于 H_2 的加入使裂解过程中产生的自由基变得更加稳定,阻止了二次反应的发生。所以在裂解过程中使用非惰性载气能够导致一些均相和非均相反应的发生,使裂解产物的组成和性质发生改变。

废橡胶裂解是一个非常复杂的过程,其裂解产物的组成和特性受多种因素的影响。除了前面所说的裂解原料特性、温度、压力、载气类型及停留时间之外,裂解原料的粒径大小、升温速率和裂解时间对裂解产物的影响也很大。其裂解工艺参数也受裂解反应器本身所有的特性和裂解工艺制约。总而言之,裂解工艺、裂解参数、裂解原料特性三者共同影响着裂解产物的组成和性质。

3 裂解产物分析

3.1 裂解油

裂解油是链烷烃、烯烃和芳香烃的混合物,是一种棕褐的液体,其成分比较复杂,热值较高,大约为

43MJ/kg,比废旧轮胎直接燃烧所得的热值高,所以可以将裂解油代替部分矿物燃料使用。

3.1.1 油作为燃油使用 热解油热值高,可以作为燃油使用,但是由于废轮胎中含有一定的丁苯橡胶,所以在裂解油中会有一定的芳烃化合物,同时在裂解过程中,裂解油的组成和性质受裂解条件的影响(主要是温度的作用)^[50],当裂解温度升高时,裂解油中的芳烃组分的含量会增多,这是因为裂解初级产物发生环化或芳香化二次反应的缘故。通过 Rodriguez 等^[44]对裂解油成分分析看出,裂解油 H/C 为 1.4,而且芳香族化合物占主要成分,这是由于裂解过程中产生的脂肪族自由基和芳香族自由基的结合,同时裂解过程产生的脂肪族链段发生环化反应而导致的。

裂解油作为燃油使用除了受到其本身含有过高的芳烃和烯烃含量的限制,还受到其它因素的限制,通过对裂解油的元素及性质分析(详见表 2)可以看出,裂解油的硫含量、黏度、闪点及残炭率等问题也使它不能直接作为燃油使用。

表 2 不同反应器中裂解油的品质
Table 2 Quality of oils from different types of pyrolysis reactors

裂解设备	固定床	回转窑	移动床	高压釜	蒸馏床	固定床
裂解条件	500℃,常压	550℃,真空	520℃,真空	500℃,常压	550℃,常压	650℃,常压
元素分析[% (wt)]						
碳	87.90	84.55	86.50	85.60	85.40	87.57
氢	10.10	9.59	10.80	10.10	11.40	10.35
氮	0.50	0.64	0.50	0.43	0.40	<1
硫	1.30	1.26	0.80	1.40	0.60	1.35
氢碳比	1.44	1.36	1.50	1.42	1.60	1.42
热值(MJ/kg)	41.20	41.00	43.70	42.10	43.27	41.60
密度/(kg·m ⁻³)		987	950		900	943
闪电/℃	15	30.0	28		20	<30
参考文献	[31]	[11]	[5]	[44]	[51]	[28]

将裂解油与商用柴油相比,除了烯烃和芳烃含量较多之外,其高的硫含量和低闪点等问题的存在也限制了裂解油直接作为燃油的使用。一般商业柴油的硫含量低于 0.05%(wt),而裂解油中硫含量一般在 1.0%(wt)左右。裂解油的闪点一般都低于 30℃,Roy 等^[5]在真空下裂解所得到的裂解油闪点在 22~28℃,Li 等^[11]通过回转窑所得到的裂解油的闪点在 13.5~30℃。裂解油的闪点较低是因为裂解油成分比较复杂,其成分中存在一些低沸点的碳氢化合物,闪点越低,其安全性越低,所以裂解油的低闪点为它的贮存带了一定的困难。所以必须将裂解油进一步精炼(脱硫、真空蒸馏等),提高它的燃油特性,经处理后的裂解油可以与商业柴油并用,也可以进一步经过催化裂化加工成轻质燃油或石油化工产品。由于裂解油有较高的硫含量、芳香含量和重质馏分(沸点大于 350℃),为了提高裂解油的使用性能,Pedro 等^[52]对裂解油进行了加氢处理,采用 NiMo 催化剂,发现裂解油经过加氢处理后,硫含量由初始的 11600mg/L 降到 1000~1500mg/L,硫含量降低了 92%,并且得到了较高的轻质馏分油,提高了裂解油的使用性能。

3.1.2 裂解油蒸馏 由于热解油属于宽沸点油,在处理规模较大的情况下,可以考虑蒸馏后按石脑油馏分、中质馏分和重质馏分分别加以利用。蒸馏利用有利于裂解油的进一步精炼,对提取有价值的化工产品也很重要。Li 等^[11]对裂解温度为 500℃和 600℃裂解油进行实沸点蒸馏,他们发现,石脑油馏分(<200℃)约为 39.2~42.3%(wt),中质馏分也可以被用作是柴油馏分(200~350℃),占 32.4~33.2%(wt),重质馏分(>350℃)占 25.5~28.5%(wt)。同时他们将裂解油蒸馏组分与三种原油(大庆、胜利和新疆)的蒸馏组分相比较,发现石油原油的重质组分(大于 350℃)是 58.6~69%(wt),远远高于裂解油的

重质组分,所以可以这样认为,裂解油的某些特性已经超过了原油。C Roy 等^[5]也对裂解油进行了蒸馏处理,发现裂解油石脑油馏分比石油石脑油馏分含有更多的芳烃,有较高的辛烷值,可以作为石油的添加剂使用;中质馏分($>204^{\circ}\text{C}$)可以用作橡胶的增塑剂,与商业芳香操作油 Sundex790 做了比较,发现加入了裂解油重质组分后,橡胶硫化过程加快,将裂解油 $240\sim 450^{\circ}\text{C}$ 馏分与商业芳香油 Dutrex R 790z 做了对照,虽然两者在化学组成上不同,作用硫化网络的方式不同,但裂解油 $240\sim 450^{\circ}\text{C}$ 组分与工业芳香油具有相似的力学性能和润滑性能,其中裂解油更是一种有效的软化剂;重质馏分(大于 350°C)可以用作生产焦炭的原料,还可以用作铺路沥青的改性剂和粘合剂。

因为裂解油蒸馏后有较高的石脑油馏分,所以我们可以从中提取化工产品,充分合理利用其价值^[53]。石脑油中含有相当高的轻质单环芳烃,如苯、甲苯、二甲苯(BTX)等物质。Kaminsky 等^[54]发现 BTX 的产量随着温度的升高而增多,同样的趋势也在其它文献中被论证。Lopez 等^[10]利用 CSBR 在真空条件下对废橡胶裂解,发现真空条件下有利于异戊二烯的生成,在 25kPa , 500°C 达到最大产量为 7.5% (wt);同时在常压条件下 500°C ,回收了 6.1% (wt)的苯乙烯。

石脑油中含量较高的还有 DL-苧烯,俗称柠檬烯($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$),是一种对环境友好的溶剂和芳香剂,有高的经济价值,工业应用广泛。它的形成受裂解原料和裂解条件(温度、压力和停留时间等)的影响很大。天然橡胶(聚异戊二烯)是热解油中柠檬烯的主要来源之一,在裂解过程中聚异戊二烯双键 β 位的 C—C 键易于断裂生成烯丙基自由基,发生环化反应而生成柠檬烯;柠檬烯在高温下不稳定,随着温度的升高,柠檬烯易于发生裂解、芳香化等二次反应产量降低,同时在较低的压力,短的停留时间的条件下,二次反应发生的可能性降低,随之柠檬烯的产量会升高^[55,56]。所以在真空下裂解所得到的柠檬烯含量应该比常压下高,张兴华等^[22]通过研究发现,柠檬烯的产量对温度和压力很敏感,在压力为 $3.5\sim 4.0\text{kPa}$,当温度从 450°C 升高到 550°C 时,柠檬烯的产量从 12.0% (wt)降到 4.7% (wt);当裂解温度维持在 500°C 时,裂解压力从 3.5kPa 升高到 10kPa ,柠檬烯的产量从 11.7% (wt)降到 7.8% (wt)。Arabiourrutia 等^[57]利用 CSBR 研究不同温度下的产品分布,发现在 C_{10} 组分和 D-柠檬烯的含量随着温度的升高而下降,其中在 425°C 时 C_{10} 组分含量为 28% (wt),而在 610°C 时为 18% (wt);D-柠檬烯含量从 23.4% (wt)降至 5.7% (wt)。Lopez 等^[10]同样利用 CSBR 研究真空下(25kPa)废橡胶的裂解,发现随着压力的下降,柠檬烯的产量也随之降低,同时发现异戊二烯的产量上升,他们认为真空作用抑制了异戊二烯的二聚反应,从而使柠檬烯含量下降。

3.2 裂解炭

炭黑作为橡胶的补强和填充剂,约占橡胶质量的 $25\%\sim 30\%$,所以回收炭黑具有重大的利用价值。而裂解的经济性更是取决于裂解炭黑的商业价值。

目前裂解所回收的固体产物主要为裂解炭黑,但是在裂解过程中裂解炭黑表面沉积了一定数量的碳质沉积物;同时从表 3 中裂解炭黑的工业分析和元素分析可以看出裂解炭黑的表面无机灰分较高($9\sim 14\%$ (wt),主要是轮胎加工过程中加入的 Zn, Ca, Si 等),而商业炭黑通常含有质量分数小于 0.7% 的灰分,上述等因素使得裂解炭黑的组成和性质和商业炭黑有一定的差别。同时,裂解炭黑的组成和性质也受到裂解原料组成和裂解条件的影响^[58]。

Darmstadt 等^[61]将在温度为 $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ 、裂解压力为 $0.3\sim 20\text{kPa}$ 下所得的裂解炭黑与商业炭黑进行比较,通过 ^{13}C NMR 和 XRD 分析了它们的主体结构,发现它们有着基本相同的主体结构(有相同比例的类石墨化碳和一定比例的无定型碳),只是裂解炭黑表面含有碳质沉积物,覆盖了一定数量的表面活性位,影响了炭黑再次作为橡胶补强炭黑的使用性能。Roy 等^[62]通过比较真空(10kPa)和常压(100kPa)下裂解炭黑产率,发现裂解炭黑的产量取决于裂解压力,真空下所得裂解炭黑为 36.5% (wt),而常压下所得裂解炭黑比真空下高出 4% ,这可能是因为真空条件下裂解蒸汽被迅速抽离反应器,裂解初级产物在反应器内停留时间较短导致二次反应发生的概率降低,所以在常压下更多的碳质沉积物覆盖在炭黑表面。但二者都覆盖了一定的碳质沉积物,这是由于在裂解过程中一部分碳氢化合物吸附在炭黑表面,发

生聚合和缩合反应,最终导致了较大分子量的碳质沉积物生成在炭黑表面。同时,Roy 等也对裂解炭黑进行了表面化学性质分析,在 ESCA(化学分析用电子能谱法)谱图上 C_{1s} 元素对应了六个峰:类石墨化碳峰(C_0),脂肪族和小芳环化合物的碳峰(C_1),C 的三个不同氧化价态的峰(C_2, C_3, C_4)和胞质团峰(C_5),通过 ESCA 对裂解炭黑和商业炭黑分析后发现,在裂解炭黑的 ESCA 谱图上出现了 C_1 峰,而商业炭黑主要是 C_0 和 C_4 峰,这更加说明了裂解过程中有碳质沉积物存在于裂解炭黑表面。Lopez 等^[9]利用 CSBR 对废轮胎(其中炭黑为 N220)进行裂解,发现裂解炭有较高的硫含量,约为 3%(wt),这是它再次用作橡胶补强剂的一个限制,同时发现在较低的裂解温度 425℃ 下,裂解炭黑 BET 为 46.5m²/g,而在较高的裂解温度 600℃ 下,裂解炭黑的比表面积显著提升,达到 116.3m²/g。这可能是由于温度升高,吸附在炭黑表面的碳氢化合物迅速脱附分解,来不及在炭黑表面生焦,加之 CSBR 是一种快速裂解工艺,停留时间非常短,裂解的蒸汽能迅速扩散,减少了沉积在炭黑表面的可能性。Frediani 等^[60]利用微波对废轮胎进行裂解,与其它裂解法相比,所得裂解炭灰分成分较少(少于 8%(wt)),裂解炭黑比表面积为 65m²/g。由于上述因素,裂解炭黑不能直接应用于橡胶加工中。

表 3 不同裂解反应器裂解炭性质分析						
Table 3 The characterization of carbon black from different pyrolysis reactors						
裂解类型	回转窑	固定床	喷射床	蒸馏反应器	真空移动床	微波裂解
组分分析[% (wt)]						
水分	1.28			0.40	0.41	
挥发分	6.92			1.80	3.22	1.77
固定碳	77.22	82.60		91.30	82.18	89.30
灰分	14.58	14.80	7.10	12.50	14.60	7.93
元素分析[% (wt)]						
碳	80.82		86.60	86.30	80.40	89.33
氢	1.46		0.70	0.30	0.40	0.35
氮	0.53		0.40	0.30	0.70	0.15
硫	2.41	2.30	2.10	2.80	3.60	2.30
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	89.10	63.50	116.30	64	43.1	65.30
裂解温度/℃	550	650	600	550	500	
参考文献	[11]	[28]	[9]	[51]	[59]	[60]

裂解炭黑的应用主要由两个方向:一是作为橡胶补强填料,这需要裂解炭黑有适合的粒径和表面化学性质,来确保炭黑与橡胶分子的结合强度;另一方面是裂解炭黑在较高的温度下通过二氧化碳或水蒸气活化改性制取活性炭^[63]。

裂解炭黑再次作为橡胶补强剂使用需要进行一定的预处理:一方面可以通过改善裂解工艺和条件来提高炭黑的品质,控制裂解温度等条件及优化裂解工艺来使得炭黑表面有更少的碳质沉积物,如同上面所述,在真空条件下裂解炭黑的碳质沉积物明显比常压下裂解时少;另一方面,鉴于裂解炭黑中有较高的无机灰分,可以对裂解炭黑进行改性后处理等。Chaalal 等^[59]对真空条件下(500℃,20kPa)所得裂解炭黑进行了去除矿物质处理,他们使用 H₂SO₄ 和 NaOH 对裂解炭黑分别进行了酸洗和碱洗,并与商业炭黑 N539 进行了比较,发现经酸碱洗处理后,裂解炭黑的灰分降至 3.1%(wt)(处理前为 14.6%(wt)),元素分析结果显示,酸碱洗后裂解炭黑 C 元素含量明显提升,经原子吸收光谱分析,裂解炭黑无机灰分(ZnO、SiO₂、CaO 和 Al₂O₃ 等)去除了 57%;Kim 等^[43]也对裂解炭黑进行了酸洗处理,结果发现裂解炭黑经酸洗处理后,无机灰分降至 3%(wt)以下。阳永荣等^[64]用 XPS 分析了色素炭黑、常压无载气热解炭黑和酸洗

后的裂解炭黑的表面化学性质,发现色素炭黑表面基团主要有 C—H、C—OH、C=O 和 COOH 等,而热解炭黑和酸洗炭黑表面则含有较多的酯基、链烃接枝,使得裂解炭黑的表面更为亲油,能提高裂解炭黑在橡胶等材料中的分散性能。同时,对裂解炭黑进行了改性处理,并测试了改性处理后的裂解炭黑填充天然橡胶硫化胶的机械性能,他们通过研究发现,改性后的裂解炭黑基本能达到半补强炭黑的应用标准。同样地,肖国良等^[65]对裂解炭黑进行了超细粉碎和表面改性处理,经超细粉碎后裂解炭黑的表面活性增强,但产生了团聚现象,不利于在橡胶中补强,因为硬脂酸其分子结构与聚合物相近且含有端羧基,与聚合物有好的相容性并可与炭黑表面产生物理和化学吸附,所以选择硬脂酸来进行炭黑表面改性,改善裂解炭黑与橡胶的亲性和提高其分散性。经改性处理后的裂解炭黑应用于 NR 中,其补强性已达到了半补强炭黑的水平。

裂解炭黑的另一个应用就是制成活性炭,Li 等^[11]对回转窑所得裂解炭黑进行活化研究,他们首先对裂解炭黑进行了孔特征的分析,把裂解炭黑与商业用活性炭进行比较,发现裂解炭黑有较少的微孔率,但有着较为丰富的中孔结构。在 950℃、CO₂ 氛围中将裂解炭黑进行活化 4h,活化后的裂解炭黑比表面积达到了 306m²/g,同时对它的孔径进行分析,发现活化后的裂解炭黑与商业活性炭有着相似的中孔体积,微孔体积较商业活性炭相比还是较少,所以可以将活化后的裂解炭黑用作中孔活性炭,来吸附溶液中较大的分子。Lopez 等^[66]研究在水蒸气为活化剂的条件下,不同温度和不同活化时间对裂解炭黑活化效果的影响,之所以使用水蒸气为活化剂,是因为水蒸气比 CO₂ 更具有活性,所以活化的裂解炭黑具有更大的表面积,实验结果表明在不同活化温度 850℃ 和 900℃,经活化裂解炭黑的比表面积都超过了 500m²/g,经 N₂ 等温吸附曲线测试后发现活化后的裂解炭黑有较多的中孔结构,微孔较少。经活化后的裂解炭只适合吸附较大分子的化合物,这与其他人的研究结果相一致,活化后裂解炭除了表面积显著提升,其硫含量也显著降低(低于 1%(wt)),这有利于裂解炭的工业应用。

尽管裂解炭黑有较高的含碳量(>80%(wt)),但是由于在轮胎加工过程中不同等级的炭黑的加入及裂解过程的复杂性,使得裂解炭黑与它最初的性能差距较大,其灰分、粒径、结构及表面化学性质等因素限制了裂解炭的进一步应用。虽然可以对裂解炭进行酸洗活化等后期改性处理,但能耗较大、成本较高,使得裂解经济性较差。

3.3 裂解气

裂解气主要是烷烃和烯烃的混合物,其主要成分分别是甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、乙炔、丁烷、丁烯、1,3-丁二烯、戊烷、氢气、一氧化碳、二氧化碳和硫化氢等^[22,67]。裂解气的组成和产量受裂解原料、裂解工艺和温度的影响很大,当裂解温度升高时,分子量较大的碳氢化合物发生进一步裂解和脱氢反应,生成小分子气体,如甲烷、氢气等。目前,大多数裂解工艺所得裂解气较少,但热值较高,将裂解气作为燃料为废轮胎裂解提供能量。Rodriguez 等^[38]利用高压釜裂解废轮胎,所得裂解气热值较高(68~84MJ/m³);Galvagno 等^[68]发现在裂解温度为 550℃ 时,裂解气的热值为 22MJ/kg,当裂解温度升高到 680℃ 时,裂解气热值也随之升高到 29MJ/kg;Kaminsky 和 Sinn^[69]等利用热解气为裂解过程提供能量,发现该过程一种半自足的能量供给体系;Roy 等^[5]使用真空移动床裂解废橡胶,由于裂解蒸汽停留时间较短,所得裂解气较少(低于 10%(wt)),利用价值低;回转窑裂解工艺裂解蒸汽停留时间较长,在 600℃ 时,裂解气产量为 18%(wt)^[11]。

因为裂解气中含有乙烯、丙烯等有价值的烯烃类气体,其在石油化工基础原料生产中起着举足轻重的作用。所以我们可以提高裂解温度和在裂解过程中加入催化剂(HZSM-5 等)来提高裂解气的含量和裂解气中乙烯、丙烯的含量。

目前,裂解工艺已具备可行性,只是裂解产物的经济效益较差,而且裂解在高温下进行,耗能较高,对裂解的工业化造成了一定影响。因此,应在对裂解产物进行详尽分析的基础上,对其进一步加工精制,从而制得价值更高的产品;加之参照石油裂解、煤气化等工艺,对裂解工艺条件进一步优化,使裂解工艺更佳具备经济可行性。

4 裂解的优劣与劣势

废橡胶的热利用主要有废橡胶燃烧获取能量、热裂解和汽化三种方式,相对于废橡胶直接燃烧获取能量而言,热裂解更具有吸引力和潜力,主要原因在于裂解是一种环境友好型的处理方式,在裂解过程中产生了较小的环境污染;另一方面,裂解是一种废弃物循环利用更加彻底的处理方式,废橡胶裂解能回收利用其有价值的裂解产物:裂解油和裂解炭^[39,70,71]。Malkow^[72]高度强调了废橡胶裂解汽化过程可以减少甚至避免腐蚀性气体和有毒气体的排放。裂解的主要优势在于以下几个方面。

与直接燃烧相比,裂解能分离大多数杂质,比如在裂解过程中硫主要存在于裂解炭中(高达 70%),裂解油中有较少的硫含量,裂解气中硫含量更少^[73]。这是由于常规裂解温度主要在 500℃左右,这不会使无机组分及有害灰分挥发,大多数存在于固态产物中,例如,Zn 的沸点为 901℃,普通热裂解不会造成它们的挥发^[74]。

与废橡胶直接燃烧相比,裂解过程中产生较少的 PAHs(多环芳烃)、氯化物及粉尘。这是由于裂解过程中产生的裂解蒸汽被迅速抽离反应器,来不及反应生成多环芳烃;加之废橡胶在燃烧过程中会存在不完全燃烧的现象,也会加剧 PAHs 的生成,是对能量的一种浪费。此外,由于裂解是在隔绝氧气的情况下进行的,从而抑制了二噁英及呋喃的生成,这是废橡胶燃烧所不能避免的^[75]。

裂解过程会产生有价值的裂解产物。如果裂解炭有较高的商业价值,可以作为橡胶补强炭黑和导电载体使用,就会使裂解变得更加经济、高效。

但是,随着裂解备受人们关注同时,也存在着一定的问题,使得目前大多数裂解处于中试规模和初步研究阶段。其原因在于,裂解是一个能量消耗的过程,加之橡胶是热的不良导体,使得热裂解过程热分散不均匀,能量损耗更加严重;另一个原因在于,裂解产品组成十分复杂,目前裂解产品没有得到消费市场的广泛认同,裂解油只能作为重质燃料油使用,裂解炭含有较高的灰分,品质较低,使得裂解的经济性严重受阻。

5 结语

中国作为世界上最大的橡胶消耗国,也是世界上最大的橡胶进口国。随着对橡胶的巨大的需求,废橡胶产生量会逐年累加。裂解不仅能实现废旧橡胶的高效可持续利用,而且也是一种具有生态效益的废旧高分子处理方法,对于我国生态文明建设及可持续发展战略有及其重要的意义。

目前,裂解在设备和技术上已具备可行性,但是也存在一定的问题:相关法律法规的缺失成为了限制其进一步发展的瓶颈,同时裂解产品也缺少相关标准;裂解设备普遍存在能耗较高的问题;最重要的问题是裂解产品的品质较低,导致裂解成本较高,严重影响了裂解的经济性。因此,寻求更加节能、连续和高效的新型废橡胶裂解技术,仍将是今后废橡胶裂解领域的研究方向;同时对裂解产品进一步加工和精制,从而获得价值更高的裂解产品,是今后废轮胎热解工业化运行具有经济效益的关键所在。

参考文献:

- [1] 李湘洲.再生资源与循环经济,2013,3:40~44.
- [2] 于清溪.世界橡胶工业,2010,2:50~54.
- [3] Li X, Xu H, Gao Y. Waste Manage, 2010, 30(11): 2235~2246.
- [4] 刘英俊,乔慧君,杜爱华.世界橡胶工业,2015,1:41~46.
- [5] Roy C, Chhala A, Darmstadt H. J Anal Appl Pyrolysis, 1999, 51(1/2): 201~221.
- [6] Kaminsky W, Mennerich C, Zhang Z. J Anal Appl Pyrolysis, 2009, 85(1/2): 334~337.
- [7] Dai X, Yin X, Wu C. Energy, 2001, 26(4): 385~399.
- [8] Elordi G, Olazar M, López G. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(11): 6650~6659.

- [9] López G, Olazar M, Aguado R. Fuel, 2010, 89(8): 1946~1952.
- [10] López G, Olazar M, Aguado R. Ind Eng Chem Res, 2010, 49(19): 8990~8997.
- [11] Li S Q, Yao Q, Chi Y. Ind Eng Chem Res, 2004, 43(17): 5133~5145.
- [12] Laresgoiti M F, Caballero B M, De Marco I. J Anal Appl Pyrolysis, 2004, 71(2): 917~934.
- [13] Berrueto C, Esperanza E, Mastral F J. J Anal Appl Pyrolysis, 2005, 74(1/2): 245~253.
- [14] Díez C, Martínez O, Calvo L F. Waste Manage, 2004, 24(5): 463~469.
- [15] Men Ndez J A, Arenillas A, Fidalgo B. Fuel Process Technol, 2010, 91(1): 1~8.
- [16] 李志华, 马涛, 周云杰. 橡胶工业, 2014, 5: 316~319.
- [17] 于兴智, 石灵, 张学军, 李季, 刘金营. 真空电子术, 2013, 6: 83~85.
- [18] J. P. Tierney, P. Lidstrom. Microwave Assisted Organic Synthesis. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2005, 116~118.
- [19] Undri A, Meini S, Rosi L. J Anal Appl Pyrolysis, 2013, 103: 149~158.
- [20] 鲁锋, 沈伯雄, 张增辉, 朱国营. 精细石油化工, 2009, 4: 64~67.
- [21] Kar Y. Waste Manage, 2011, 31(8): 1772~1782.
- [22] Zhang X, Wang T, Ma L. Waste Manage, 2008, 28(11): 2301~2310.
- [23] Dũng N A, Klaewkla R, Wongkasemjit S. J Anal Appl Pyrolysis, 2009, 86(2): 281~286.
- [24] Arabiourrutia M, Olazar M, Aguado R. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(20): 7600~7609.
- [25] Elbaba I F, Wu C, Williams P T. Energy Fuels, 2010, 24(7): 3928~3935.
- [26] Huang H, Tang L. Energy Convers Manage, 2009, 50(3): 611~617.
- [27] Huang H, Tang L, Wu C Z. Environ Sci Technol, 2003, 37(19): 4463~4467.
- [28] Ucar S, Karagoz S, Ozkan A R. Fuel, 2005, 84(14/15): 1884~1892.
- [29] Kyari M, Cunliffe A, Williams P T. Energy Fuels, 2005, 19(3): 1165~1173.
- [30] Rofiqul Islam M, Haniu H, Rafiqul Alambeg M. Fuel, 2008, 87(13/14): 3112~3122.
- [31] Cunliffe A M, Williams P T. J Anal Appl Pyrolysis, 1998, 44(2): 131~152.
- [32] Seidelt S, M Ller-Hagedorn M, Bockhorn H. J Anal Appl Pyrolysis, 2006, 75(1): 11~18.
- [33] Singh S, Wu C, Williams P T. J Anal Appl Pyrolysis, 2012, 94: 99~107.
- [34] Williams P T, Besler S. Fuel, 1995, 74(9): 1277~1283.
- [35] Yang J, Roy C. Thermochim Acta, 1996, 288(1): 155~168.
- [36] Roy C, Darmstadt H, Benallal B. Fuel Process Technol, 1997, 50(1): 87~103.
- [37] Mastral A M, Murillo R, Call N M S. Energy Fuels, 2000, 14(4): 739~744.
- [38] De Marco Rodriguez I, Laresgoiti M F, Cabrero M A. Fuel Process Technol, 2001, 72(1): 9~22.
- [39] Murillo R, Ayl N E, Navarro M V. Fuel Process Technol, 2006, 87(2): 143~147.
- [40] Berrueto C, Esperanza E, Mastral F J. J Anal Appl Pyrolysis, 2005, 74(1/2): 245~253.
- [41] Laresgoiti M F, De Marco I, Torres A. J Anal Appl Pyrolysis, 2000, 55(1): 43~54.
- [42] Zhang L, Zhou B, Duan P. Chem Eng J, 2016, 285: 157~163.
- [43] Choi G G, Jung S H, Oh S J. Fuel Process Technol, 2014, 123: 57~64.
- [44] Laresgoiti M F, Caballero B M, De Marco I. J Anal Appl Pyrolysis, 2004, 71(2): 917~934.
- [45] Buekens A. Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics, 2006, 6(7): 1~41.
- [46] Mart Nez J D, Puy N, Murillo R. Renewable Sustainable Energy Rev, 2013, 23: 179~213.
- [47] Ogasawara S, Kuroda M, Wakao N. Ind Eng Chem Res, 1987, 26(12): 2552~2556.
- [48] Lucchesi A, Maschio G. Conservation Recycling, 1983, 6(3): 85~90.
- [49] Mastral A M, Murillo R, Call N M S. Fuel Process Technol, 1999, 60(3): 231~242.
- [50] Hita I, Arabiourrutia M, Olazar M. Renewable Sustainable Energy Rev, 2016, 56: 745~759.
- [51] Lopez F A, Centeno T A, Alguacil F J. J Hazard Mater, 2011, 190(1/3): 285~292.
- [52] Hita I, Guti Rrez A, Olazar M. Fuel, 2015, 145: 158~169.
- [53] Quek A, Balasubramanian R. J Anal Appl Pyrolysis, 2013, 101: 1~16.
- [54] Kaminsky W, Mennerich C. J Anal Appl Pyrolysis, 2001, 58/59: 803~811.
- [55] Pakdel H, Pantea D M, Roy C. J Anal Appl Pyrolysis, 2001, 57(1): 91~107.
- [56] Danon B, Van Der Gryp P, Schwarz C E. J Anal Appl Pyrolysis, 2015, 112: 1~13.
- [57] Arabiourrutia M, Lopez G, Elordi G. Chem Eng Sci, 2007, 62(18/20): 5271~5275.
- [58] Antoniou N, Zabaniotou A. Renewable Sustainable Energy Rev, 2013, 20: 539~558.

- [59] Chaala A, Darmstadt H, Roy C. *Fuel Process Technol*, 1996, 46(1): 1~15.
- [60] Undri A, Sacchi B, Cantisani E. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2013, 104:396~404.
- [61] Darmstant Hans, Roy Christian, Kaliaguine Serge. *Carbon*, 1994, 32(8): 1399~1405.
- [62] Pantea D, Darmstadt H, Kaliaguine S. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2003, 67(1): 55~76.
- [63] Williams P T. *Waste Manage*, 2013, 33(8): 1714~1728.
- [64] 阳永荣,王靖岱,颜丽红. *化工学报*, 2005, 4:726~732.
- [65] 肖国良,彭小芹,盖国胜. *橡胶工业*, 2004, 2:78~82.
- [66] López G, Olazar M, Artetxe M. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2009, 85(1/2): 539~543.
- [67] Leung D Y C, Yin X L, Zhao Z L. *Fuel Process Technol*, 2002, 79(2): 141~155.
- [68] Galvagno S, Casu S, Casabianca T. *Waste Manage*, 2002, 22(8): 917~923.
- [69] Kaminsky W. *Resour Recovery Conserv*, 1980, 5(3): 205~216.
- [70] Ayl N E, Fern Ndez-colino A, Murillo R. *Waste Manage*, 2010, 30(7): 1220~1224.
- [71] Kandasamy J, G Kalp I. *Energy Fuels*, 2015, 29(1): 346~354.
- [72] Malkow T. *Waste Manage*, 2004, 24(1): 53~79.
- [73] Unapumnu K, Keener T C, Lu M. *Fuel*, 2008, 87(6): 951~956.
- [74] Conesa J A, Mart N-gull N I, Font R. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(11): 3189~3194.
- [75] Giere R, Smith K, Blackford M. *Fuel*, 2006, 85(16): 2278~2285.

Progress of Waste Rubber in the Application of Pyrolysis

HU Guo-hua², ZHANG Yi-fan¹, ZHANG Li-qun^{1*}

(1. *Center of Advanced Elastomer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;*

2. *Laboratory of Reaction and Process Engineering (UMR 7274), CNRS-Université de Lorraine,*

1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy, France)

Abstract: The disposing and recycling of waste rubber is the important and difficult point in the world rubber industry. Pyrolysis is environmentally-friendly and potential solid waste treatment method, attracting a large number of people's attention. The pyrolysis of scrap rubber can solve the environmental pollution efficiently caused by these dumped rubber, but also can recycle three useful products: pyrolytic carbon, pyrolytic oil and gas. The typical pyrolysis reactors and techniques of waste rubber are overviewed in this paper, including vacuum-moving bed reactor, fixed bed reactor, fluidized bed reactor, rotary kiln reactor, microwave assisted pyrolysis and catalytic pyrolysis. The effects of the main process conditions are systematically outlined. The composition, physicochemical properties and application of the resulting products are also detailed analysis. The key of waste rubber pyrolysis is to obtain high-quality products, while reducing the consumption of energy to the greatest extent. As a result, to develop an economic, energy-saving and to obtain higher value of pyrolytic products is the main direction of waste rubber pyrolysis technology.

Key words: Waste rubber; Pyrolysis; Pyrolysis technology; Pyrolysis products