

废旧轮胎热解资源化技术研究进展

黄菊文, 李光明, 贺文智, 王 华, 殷 进

(同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 热解技术是一种新兴的废旧轮胎资源化处理技术, 在废旧轮胎处理的应用中越来越受到关注。本文综述了废旧轮胎热解技术、影响因素、热解产物特性及应用的研究现状, 同时提出了该技术亟待解决的突出问题和发展动向, 指出热解产品的质量改善和资源化利用是最具潜力的研究方向。

关键词: 废旧轮胎; 热解; 资源化技术

中图分类号: X 705

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613(2010)11-2159-06

Research progress in recovery technology of waste tyre by pyrolysis

HUANG Juwen, LI Guangming, HE Wenzhi, WANG Hua, YIN Jin

(College of Environmental Science and Engineering, State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Pyrolysis is a novel technology in recovery of waste tyre attracted much attention. This review describes comprehensively the pyrolysis technology, influencing factors, product characteristics and application. Main existing problems and development tendency of the pyrolysis process are discussed. Pyrolysis product quality improvement and recovery utilization are suggested to be the most promising research directions.

Key words: waste tyre; pyrolysis; recovery technology

随着汽车工业及交通运输业的迅速发展, 轮胎的生产量急剧增长, 随之产生大量的废旧轮胎。据统计, 在世界范围内每年产生废旧轮胎 5×10^6 t, 其中欧洲每年产生 2×10^6 t, 北美每年产生 2.5×10^6 t, 日本每年可达 0.5×10^6 t^[1]。2006 年我国废旧轮胎产生量多达 1.4 亿多条, 约 3.6×10^6 t, 预计到 2010 年将达到 2 亿条^[2]。因其废弃量巨大且难以处理而越来越引起人们的关注, 已成为新型废弃物控制中的焦点问题。为了实现废旧轮胎的“资源化、减量化和无害化”处理, 居于废轮胎热化学处理技术的热解、焚烧和气化技术运行而生^[3-4]。而废轮胎热解处理技术备受高度关注, 它通过转换可以有效地回收炭黑、富含芳烃的油和高热值燃料气, 实现能源的最大回收和废旧轮胎的充分再利用, 具有较高的经济效益和环境效益。而且, 又具有处理量大、效益高和环境污染小等特点, 因此, 热解技术代表了当今废旧轮胎资源化处理的发展方向。

1 废旧轮胎热解技术

1.1 热解技术特性

轮胎的主要成分是橡胶, 是一种十字交联聚合物, 具有不可熔溶性。橡胶的热解过程十分复杂, 其中有许多平行、连串的反应进行, 包括 C—H 和 C—C 键的断裂、自由基的形成、分子重排、热聚合、芳环缩合、侧链断裂等过程。轮胎热解过程可以认为是由其组分的热解反应线性叠加而成, 各种组分的热解过程彼此之间相互独立, 互不干扰。王学锋等^[5]总结了 Williams、Kim、崔洪、Conesa、Leung 等学者的研究成果, 认为废轮胎热解顺序依

收稿日期: 2010-03-30; 修改稿日期: 2010-04-15。

基金项目: 上海市科技成果转化促进会·上海市教育发展基金会——红双喜《联盟计划》项目(20#)。

第一作者简介: 黄菊文(1963—), 女, 工程师, 主要从事废弃物资源化及清洁生产研究。E-mail: jwhuang@tongji.edu.cn。

次分为 3 个主要阶段：增强油和其它低沸点添加剂分解、天然橡胶分解和合成橡胶分解。Senneca 等^[6]将各热解机理进行了归纳与总结，提出了典型的废轮胎两段热解机理模式，如图 1 所示。A 表示轮胎内高聚物组分中有机分子主链，假设第一步是有机分子主链断裂，形成中间体 R_1 和挥发物 V_1 ，中间体可以沿着 2a 直接解聚并放出另一挥发物，或者沿 2b 转变成第 2 个中间体 R_2 之后，再沿着 2c 放出挥发物 V_3 ，反应 1、2a、2b、2c 构成了初级热解（0~500 °C）；极其重要的一步中间体自由基 R_2 沿着路径 3 发生环化反应形成 R_3 ，或者在更高温度下进一步降解产生最终残余物 R_4 和挥发物质 V_4 ，反应 4 是二次热解（500~900 °C）。

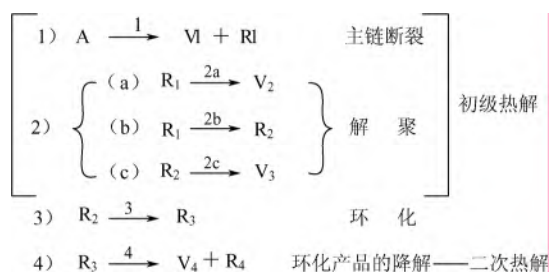


图 1 废轮胎两段热解机理模式

1.2 动力学特征

许多学者在早期就对废旧轮胎热解进行研究，如 Boukadir 等^[7]早在 1981 年提出了橡胶的热解是一个两步反应，但没有得出具体的反应活化能。Bouvier 等^[8]于 1987 建立了单步反应动力学模型，由热重分析（TGA）获得活化能为 125 kJ/mol，指前因子为 $1.08 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$ 。Kim 等^[9]认为轮胎的各组分互不干扰，以各自的动力学参数参加热解，建立了轮胎热解的平行反应动力学模型。Leung 等^[10]用热重分析方法对废旧轮胎的热解动力学进行了研究并获得了热解模型，提出了热解过程及动力学参数随着加热速率的变化而变化，但受颗粒粒径影响较小。崔洪、Williams 等^[11-12]研究结果表明，废轮胎热解过程中的每一步均可用一级动力学加以描述，即把反应分为两个阶段，每一段均以一级动力学方程拟合。González 等^[13]研究了在不同温度（400~600 °C）和升温速率（5~15 K/min⁻¹）条件下应用等温和非等温热重分析方法的废旧轮胎热解动力学行为，结果表明等温热解过程反应为一个阶段，而非等温热解过程反应为 3 个阶段。Olazar 等^[14]

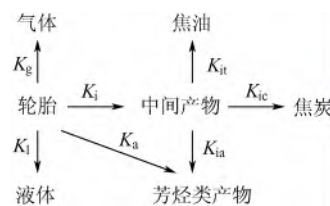


图 2 废轮胎热解动力学模型

表 1 热解动力学模型的活化能和指前因子值

反应过程	指前因子/s ⁻¹	活化能/kJ·mol ⁻¹
轮胎转化为中间产物	6.82×10^1	46.09
轮胎转化为气态产物	3.52×10^7	63.08
轮胎转化为液态产物	1.30×10^1	40.06
轮胎转化为芳烃类产物	5.35×10^3	89.26
中间产物转化为芳烃类产物	5.00×10^1	36.33
中间产物转化为焦油	2.36×10^3	14.12
中间产物转化为焦炭	4.79×10^1	20.50

建立了一种新的热解动力学模型，如图 2 所示，认为热解反应具有中间反应和平行反应，分别得到了 7 个热解产物以及对应的活化能和指前因子。如表 1 所示。

1.3 热解技术各种类型

轮胎的组成成分、反应条件及热解技术的类型都将直接影响着热解产物的产率和质量，同时也影响着热解产物的资源化应用。热解过程如图 3 所示。

热解技术的主要类型如图 4 所示，包括以下方面。

(1) 常温惰性气体热解技术 热解在惰性气体或缺氧环境中于高温条件下进行，热解产物因热解温度的不同而不同。William、Berruoco 等^[16-17]研究了在静态分批式反应器中 N_2 氛围下废轮胎的常压热解，在热解温度为 300~720 °C、加热速率为 5~80 °C/min 的条件下，热解产物的组成与特性取决于热解温度，在热解温度为 600 °C 时，获得了质量分数为 55% 的衍生油、10% 热解气和 35% 炭黑，同时发现随着热解温度的升高，热解油品中芳烃的含量有上升的趋势。Wey 等^[18]以空气为载气，在流化床内进行废轮胎热解，并控制空气分率使轮胎部分氧化，以达到维持自热的目的，研究表明，当空气分率为 0.21、温度为 570 °C 时，可以得到质量分数为 39.3% 的汽油、35% 的柴油、7.5% 的燃料油和 8.9% 的重油。

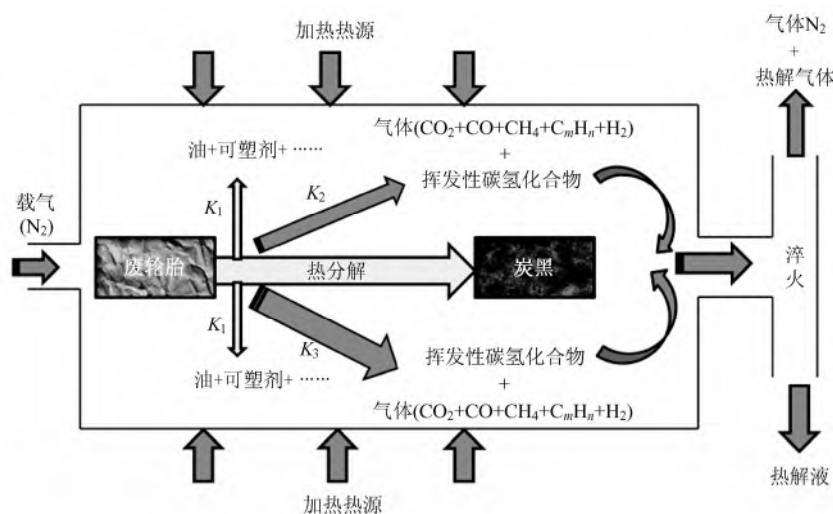


图 3 热解过程流程图^[15]

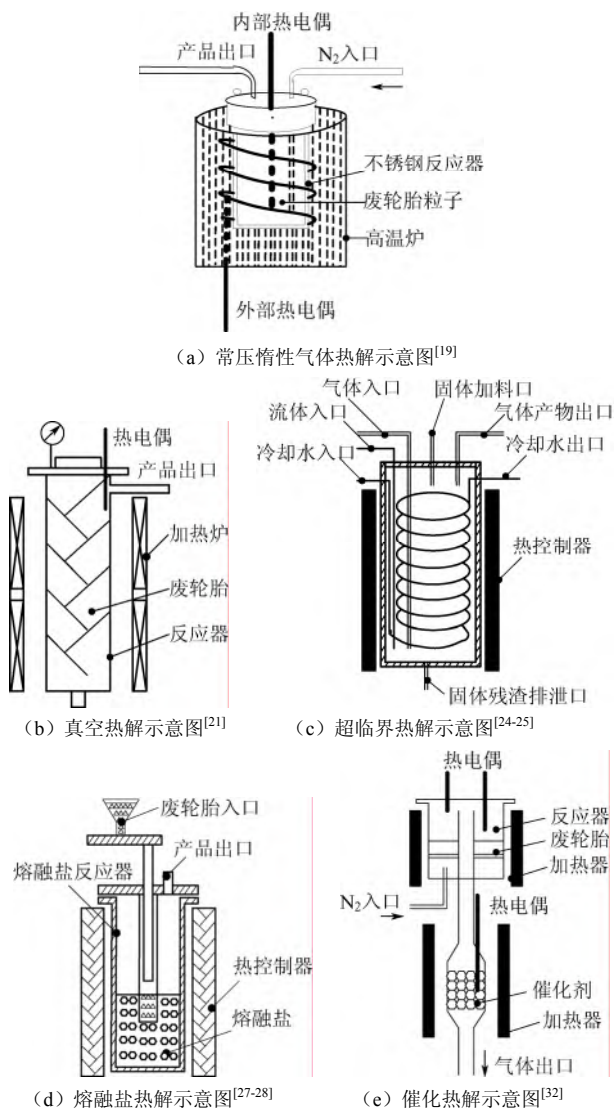


图 4 废旧轮胎热解技术的主要类型

(2) 真空热解技术 在减压和低温条件下分解橡胶，具有有机挥发物在反应器中停留时间短、副反应少、热解油收率高和热解油含有较多芳香烃化合物等特点。Chaalal 等^[20]研究了在真空条件下的废轮胎热解情况，在温度 480~500 °C、绝对压力 20 kPa 的条件下，采用长 3 m、直径 0.6 m 的水平管式反应器，经过热解反应得到了质量分数为 54%的热解油、26%的炭黑、11%热解气和 9%的钢丝。但相对于常压热解，真空热解回收的炭黑表面碳质沉积物较少，从而提高了炭黑的表面活性。

(3) 超临界热解技术 近年来，利用超临界流体对废轮胎进行解聚研究已经引起了研究者的重视。超临界流体因温度压力均在其临界点之上，具有很高的溶解能力和流动、传递性能等特点。Kershaw 等^[22]尝试了超临界状态下废轮胎的萃取过程，将超临界反应在 400 mL 的高压釜内进行，加热速率为 70 °C/min，试验了乙醇、丙酮、甲苯、正丁醇等不同超临界流体存在下废轮胎萃取反应的变化，结果表明不同溶剂及不同萃取温度是影响产品产率的主要因素，其中萃取液为甲苯、温度分别为 350 °C 和 380 °C 时，产率分别高达 66%和 67%。杜昭辉等^[23]以水为介质，在温度为 450 °C 下进行废橡胶超临界裂解，得出废橡胶超临界水裂解的反应时间为 5 min，混合油收率高达 59.20%。刘银秀等^[24]进行废轮胎在超临界甲苯中的解聚研究，在温度 345 °C 时，液相产物以芳香族和烯烃化合物为主，且相对分子质量均小于 300。

(4) 熔融盐热解技术 熔融盐是优良的传热介

质,可使液体和橡胶充分接触,反应速度快。Lawson 等^[26]对废轮胎熔融盐热解进行了研究,研究了将轮胎碎块浸入氯化锂/氯化钾的低共熔混合物中,加热至 500 °C,可得到质量分数为 47%的油、45%的固体残余物和 12%的链烯烃和质量分数为 0.45 的石脑油。Stelmachowski^[27]以熔融盐为介质,在 390~420 °C 的温度下分解废橡胶,得到了 C₂~C₈ 为主的气体产物质量分数为 14%,液体产物 C₄~C₂₄ 为主的质量分数为 41%,其中 75% (摩尔分数) 为 C₄~C₁₀ 和固体残余物。

(5) 催化热解技术 催化热解方法具有降低热解温度以及减少热解产物中硫杂质含量等优点,因此,无论从节能还是工业经济效益上都是很值得研究的。目前应用的催化剂主要为分子筛和重金属化合物。张兴华等^[29]在耙式固定床反应器中研究了废轮胎橡胶粉添加不同金属氧化物如 CaO、ZnO 和 TiO 等作催化剂时的真空热裂解特性,实验表明在 ZnO/TiO₂ 存在下能够使热解气产率达到 24.8%,气体热值达到 28.7 MJ/m³,同时能有效降低液体和气体产物中硫的含量。王文选等^[30]选择了 FeCl₃ 等几种过渡族金属化合物作为催化剂进行废轮胎热解,发现 NiCl₂ 效果最好,可使热解温度降低近 50 °C,而且加快了热解速度。采用分子筛作为催化剂是废轮胎热解普遍采用的方法,有文献表明在相同的实验条件下,采用 ZSM-5 和 USY 作为催化剂能有效增加油品中单环芳烃的含量^[31]。

(6) 其它热解技术 随着废轮胎热解技术研究的不断深入,热解技术逐步转向等离子热解^[33-34]、微波热解^[35-36]、生物质与废轮胎共解^[37-38]等新型技术的研究和开发,并成为未来发展的主要方向。等离子热解技术具有无液体油类产物、反应速度快、热解气热值高、产生的 NO_x、SO_x、二噁英等污染物少等优点,但具有高电耗等缺点,因此,经进一步深入研究此技术一定具有良好的发展前景。微波热解技术是在 150~350 °C 的惰性氮气环境中利用微波能将化学键断开,打开高分子聚合物大分子链,经分离得到液油、燃气及炭黑的过程。与传统热解工艺相比较,它避免了有机物的氧化过程,阻止了如二氧(杂)芑和呋喃等有毒物质的产生,大大改善了热解产物的质量,特别是炭黑的稳定性品质。生物质与废轮胎共解,可直接通过原料不同配比来改变物质的 C、H、O 比例,进而改变产物的组成。曹青等^[39]研究了在等离子条件下玉米芯、木屑及稻壳等生物质分别与废轮胎的共热解,提高了目标产

物,同时克服了其单独热解氧含量低的缺点。共热解方法是高效利用废轮胎和生物质的一条很有潜力的途径。

2 影响因素分析

2.1 温度及升温速率

温度及升温速率是影响废旧轮胎热解产物及其产量的主要因素。目标产物、反应器等条件不同,所需的热解温度及升温速率也不同。一般地,随着温度升高,废旧轮胎热解油相产物的产量会先增大后减小的变化规律。升温速率对废旧轮胎热解的影响很大,主要原因是废旧轮胎属于不均匀的固体物质,其各个组成成分的特性随着升温速率的改变呈现不同的特征。以此可推测,升温速率的不同改变了热解反应的历程,可以通过控制升温速率控制反应的整个过程,获得不同目标产物的需要。因此,在实际应用中,不同目标产物的废旧轮胎热解技术采用不同的加热方法,以控制热解温度与升温速率。

2.2 催化剂

为了降低热解的反应条件及提高热解产物的品质,众多学者对废旧轮胎催化热解中催化剂进行了研究。表 2 为近年来废旧轮胎催化热解的催化剂和反应条件,选择合适的催化剂不仅能加快反应速度、降低反应活化能和反应温度,而且能增加液体和气体产量并减少焦渣的生成^[40]。

2.3 颗粒度

颗粒大小也是影响热解产品产率的重要因素。国内学者黄科等^[42]研究了颗粒度对热失重及热解产品的影响,研究表明:颗粒粒径为 0.3 mm、5.0 mm、温度在 400~550 °C 热解时,其热解活化能分

表 2 废旧轮胎催化热解的催化剂及反应条件^[41]

原料	催化剂	反应条件
轮胎粉末	FeCl ₃ 、NiCl ₂ 、CoCl ₂ 、 TiO ₂ 、Cr ₂ O ₃	600 °C
轮胎粉末	CaO、ZnO、TiO ₂	520 °C, 真空热解
轮胎粉末	USY、ZSM-5	500 °C
轮胎粉末以及 NR、 BR 及 SBR	ZSM-5	550 °C, 润滑油共热解
轮胎粉末	n-ZSM-5、Al-MCM-41、 Al-SBA-15	700 °C
轮胎粉末	MCM-4、SBA-1	600 °C, 生物质共热解

别为 73.1 kJ/mol 和 55.8 kJ/mol, 而且随着颗粒度的增加, 热解油的产率下降, 而热解气的产率上升, 但对于 5~30 mm 的颗粒影响并不显著。

3 热解产物特性及应用

废旧轮胎热解可形成气体、液体和固体产物。气体产物主要包括 CO_2 、 CO 、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_6 等, 占废轮胎质量的 30%~53%, 由于热解气体热值与天然气热值相当, 热解气体多作为能源使用, 可直接作为燃料气使用; 液体产物即热解油, 主要成分为烷烃、烯烃、苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯及稠环芳烃, 占废轮胎质量的 28%~42%, 将其作为燃料油使用具有黏度低、轻质馏分油含量高优点, 但也存在硫、氮含量高不利因素。金余其等^[43]对废轮胎热解油加氢精制硫氮脱除特性进行了研究, 结果表明轻质热解油在加氢反应最佳工况下脱硫率和脱氮率均达 97% 以上, 满足了《车用无铅汽油》中国标准对硫含量的规定, 可作为燃料油使用; 热解油中柠檬油精是一种应用价值较高的工业有机溶剂、添加剂和油脂树脂颜料的分散剂, 经进一步精制可转化成化学品。热解炭黑是轮胎热解的关键产物, 其品质和市场应用制约着废轮胎热解回收过程的经济性。如何全面地发现热解炭黑的特性, 改善热解炭黑的性能, 提高其使用价值, 是目前废轮胎热解研究的主要内容之一。文献^[44]报道, 废轮胎在惰性环境中热解之后的热解炭经过酸碱处理后, 其吸附性能可以与工业用炭黑性能相媲美。王学锋等^[45]采用经过酸碱处理后热解产品炭在含铬溶液中的吸附特性进行了研究, 试验中 Cr^{6+} 酸性溶液用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 H_2SO_4 制备, Cr^{3+} 离子溶液用 $\text{KC}_2(\text{SO}_4)_2$ 配制。研究表明, 热解炭对铬离子具有良好的吸附性能, 在 20 °C 实验范围内, 其静态等温线基本符合 Langmuir 等温方程, 并有利于吸附; 当 $\text{pH}>3$ 时对 Cr^{6+} 吸附效果较好, 说明溶液的酸度对吸附具有较大的影响, 将热解炭进行酸碱处理后用于含铬废水处理中, 是一种以废治废、经济可行的方法。

4 热解技术存在问题及发展方向

废轮胎热解技术有着独特的优势, 但由于轮胎在制造过程中含有大量的抗氧化剂、硫化剂等添加剂, 这不仅使热解过程中产生硫化氢等对环境有一定的污染, 而且使热解油品中硫含量和诱发有机体突变

或致癌的多环芳烃含量增加^[46], 热解炭黑灰分含量偏高, 热解产物质量难以得到保证, 以致于妨碍了它们的广泛应用, 成为了当前废轮胎热解工业化运行的主要障碍。因此, 废轮胎热解技术的未来发展趋势是: ①热解试验逐渐由小型试验转向中型试验, 解决工业化运行过程中的关键技术问题; ②工艺开发、工况优化向热解产物的分析、精制和利用方向发展, 这对热解产物的工业化应用发挥重要的作用; ③开发环境友好、热解产物质量改善和无二次污染的相关集成技术和方法, 是未来热解技术发展的主要方向。

5 结 语

(1) 尽管废旧轮胎热解资源化技术研究已开展了近三十年, 但有关这方面的研究报道主要还集中于可行性、小试及中试研究, 目前成功应用的工业装置报道还较少, 要真正实现工业化应用还有很多工作要做。在反应机理方面, 人们的共识还是基于传统的热解基本途径, 事实上废旧轮胎热解机理很复杂, 如前所述, 热解因素除温度、压力、催化剂和废轮胎粒径之外, 还有本身产品的成分, 每种效应在热解中所起作用的大小还有待深入研究。

(2) 废旧轮胎热解产物资源化应用的关键是研制出提高热解产物的质量, 因此在对热解产物的特性进行详尽分析的基础上对其进行进一步加工和精制, 从而制得价值更高的产品, 是今后的主攻方向。随着废旧轮胎热解及资源化技术的进一步深入研究, 该法最终会成为一种有效的、具有发展前途的废旧轮胎资源化技术。

参 考 文 献

- [1] Galvagno S, Casu S, Casabianca T, et al. Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experimental results[J]. *Waste Management*, 2002, 22: 917-923.
- [2] 陆静, 熊燕舞. 让旧胎再生驶上快车道——访中国轮胎翻修与循环利用协会会长周林燕[J]. *运输经理世界*, 2009 (Z1): 25-27.
- [3] Lee M J, Lee J S, Kim J R, et al. Pyrolysis of waste tires with partial oxidation in a fluidized-bed reactor[J]. *Energy*, 1995, 20(10): 969-976.
- [4] Environmental Factors of Waste Tire Pyrolysis, Gasification, and Liquefaction[OL]. California Integrated Waste Management Board. 1995.7. <http://www.calrecycle.ca.gov/publications/Tires/62095001.pdf>.
- [5] 王学锋, 刘茜霞. 废轮胎热解资源化研究新进展[J]. *化工进展*, 2001, 20 (10): 36-39.
- [6] Senneca O, Salatino P, Chirone R. A fast heating-rate thermogravimetric

- study of the pyrolysis of scrap tyres[J]. *Fuel*, 1999, 78: 1575-1581.
- [7] Boukadir D, David J C, Granger R, et al. Preparation of a convenient filler for thermoplastics by pyrolysis of rubber powder recovered from tyres[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1981, 3 (1): 83-89.
- [8] Bouvier M, Charbel F, Gelus M. Gas-solid pyrolysis of tyre wastes—kinetics and material balance of batch pyrolysis of used tyres[J]. *Resources and Conservation*, 1987, 15 (3): 205-214.
- [9] Kim S D, Park J K, Chun H D. Pyrolysis kinetics of scrap tyre rubbers I: Using DTG and TGA[J]. *Environmental Engineer*, 1995, 121 (2): 507-514.
- [10] Leung D Y C, Wang C L. Kinetic study of scrap tyre pyrolysis and combustion[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1998, 45: 153-169.
- [11] 崔洪, 杨建丽, 刘振宇. 废旧轮胎热解行为的 TG/DTA 研究[J]. *化工学报*, 1999, 50 (6): 826-833.
- [12] Williams P T, Besler S. Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components[J]. *Fuel*, 1995, 74 (9): 1277-1283.
- [13] González 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, 58-59: 667-683.
- [14] Olazar M, Lopez G, Arabiourrutia M, et al. Kinetic modelling of tyre pyrolysis in a conical spouted bed reactor[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 81: 127-132.
- [15] Islam M R, Haniu H, Fardoushi J. Pyrolysis kinetics behavior of solid tire wastes available in Bangladesh[J]. *Waste Management*, 2009, 29: 668-677.
- [16] Williams P T, Besler S, David T T. The pyrolysis of scrap automotive tyres: The influence of temperature and heating rate on product composition[J]. *Fule*, 1990, 69 (12): 1474-1482.
- [17] Berruoco C, Esperanza E, Mastral F J, et al. Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 74: 245-253.
- [18] Wey M Y, Liou B H, Wu S Y. The autothermal pyrolysis of waste tires[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1995, 45: 855-863.
- [19] Ucar S, Karagoz S, Ozkan A R, et al. Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis[J]. *Fuel*, 2005, 84: 1884-1892.
- [20] Chaala A, Roy C. Production of coke from scrap tire vacuum pyrolysis oil[J]. *Fuel Processing Technology*, 1996, 46: 227-239.
- [21] Zhang X H, Wang T J, Ma L L, et al. Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives[J]. *Waste Management*, 2008, 28: 2301-2310.
- [22] Kershaw J R. Supercritical fluid extraction of scrap tyres[J]. *Fuel*, 1998, 77 (9-10): 1113-1115.
- [23] 杜昭辉, 孙淑芳. 废橡胶超临界裂解与传统裂解工艺的比较[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2006, 26 (2): 15-28.
- [24] 刘银秀, 邹霞, 潘志彦, 等. 废轮胎和天然橡胶在超临界甲苯中的解聚研究[J]. *燃料化学学报*, 2007, 35 (6): 732-736.
- [25] 陈桂芳. 有机质超临界水解特性的研究[D]. 山东: 山东大学, 2007.
- [26] Lawson J W, Cheng B. Scrap tyres pyrolyzed in molten salts[J]. *Chemical Engineering News*, 1976, 54 (21): 26-28.
- [27] Stelmachowski M. Conversion of waste rubber to the mixture of hydrocarbons in the reactor with molten metal[J]. *Energy Conversion and Management*, 2009, 50: 1739-1745.
- [28] 李飞, 赵增立, 李海滨, 等. 废弃印刷线路板熔融盐气化特性研究[J]. *环境科学学报*, 2007, 27 (11): 1851-1857.
- [29] 张兴华, 常杰, 王铁军, 等. 真空条件下金属氧化物催化废轮胎热解研究[J]. *能源工程*, 2006 (1): 41-46.
- [30] 王文选, 仲兆平, 陈晓平, 等. 催化剂在轮胎裂解中作用的研究[J]. *东南大学学报*, 1999, 29: 331-336.
- [31] Williams P T, Brindle A J. Catalytic pyrolysis of tyres: influence of catalyst temperature[J]. *Fuel*, 2002, 81: 2425-2434.
- [32] Williams P T, Brindle A J. Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003, 67: 143-164.
- [33] Tang L, Huang H. An investigation of sulfur distribution during thermal plasma pyrolysis of used tires[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, 72: 35-40.
- [34] 唐兰, 黄海涛, 王欢. 废轮胎等离子热解过程中微量金属元素在固体产物中的分布与控制[J]. *三峡环境与生态*, 2009, 2 (1): 32-34.
- [35] Adhikari D, De D Maiti S. Reclamation and recycling of waste rubber[J]. *Progress in Polymer Science*, 2000, 25: 909-948.
- [36] 加拿大废轮胎微波裂解回收项目[OL]. <http://www.inteeds.com/Brochure/pdf>.
- [37] Skodras G, Diamantopoulou I, Zabaniotou A, et al. Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires[J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88: 749-758.
- [38] 靳利娥, 高永强, 鲍卫仁, 等. 生物质与废轮胎共热解对热解液体性质的影响[J]. *现代化工*, 2007, 27 (2): 34-38.
- [39] 曹青, 吕永康, 朱素渝, 等. 等离子条件下废轮胎与生物质的共热解[J]. *化工学报*, 2005, 56 (8): 1571-1574.
- [40] Qu W, Zhou Q, Wang Y Z, et al. Pyrolysis of waste tire on ZSM-5 zeolite with enhanced catalytic activities[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91: 2389-2395.
- [41] 周萍, 李光明, 贺文智. 废旧轮胎的热解技术研究进展[J]. *科技资讯*, 2008, 27: 5-7.
- [42] 黄科, 高庆华, 唐黎华, 等. 废轮胎的热解行为[J]. *华东理工大学学报: 自然科学版*, 2005, 31 (5): 567-570.
- [43] 金余其, 陆王琳, 池涌, 等. 废轮胎热解油加氢精制硫氮脱除特性研究[J]. *燃料化学学报*, 2007, 35 (6): 772-776.
- [44] Chaala A, Darmstadt H, Roy C C. Acid base method for the demineralization of pyrolytic carbon black[J]. *Fuel Processing Tech.*, 1996, 46 (1): 1-15.
- [45] 王学锋, 石新生, 刘茜霞, 等. 废轮胎热解炭对铬离子溶液的吸附研究[J]. *河南师范大学学报: 自然科学版*, 2003, 31 (4): 65-67.
- [46] Cunliffe A M, Williams P T. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of Tyres[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1998, 44: 131-152.