



平丹,黄思光,张冠铭,等.废旧轮胎热解炭资源化利用研究进展[J].轻工学报,2022,37(6):119-126.  
PING D,HUANG S G,ZHANG G M,et al. Progress on recycle utilization of pyrolytic carbon from waste tires[J].  
Journal of Light Industry,2022,37(6):119-126. DOI:10.12187/2022.06.015

# 废旧轮胎热解炭资源化利用研究进展

平丹<sup>1</sup>,黄思光<sup>1</sup>,张冠铭<sup>2</sup>,于涛<sup>3</sup>,毛文政<sup>1</sup>,雷书连<sup>1</sup>,方少明<sup>1</sup>,吴诗德<sup>1</sup>

1. 郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001;
2. 延吉海关综合技术服务中心,吉林 延吉 136200;
3. 富维薄膜(山东)有限公司,山东 潍坊 261061

**摘要:** 针对废旧轮胎热解炭的品质和市场应用直接影响废旧轮胎热解回收过程的经济性问题,对废旧轮胎热解工艺、主要影响因素及其资源化利用情况进行综述,指出:废旧轮胎热解过程是一个复杂的过程,主要受热解温度、升温速率、操作压力和反应时间的影响;热解炭含碳率高达80%以上,已广泛应用于活性炭制备、橡胶补强剂、沥青添加剂、电池材料、油墨等领域。未来需进一步改进和优化废旧轮胎热解系统,更深入地研究热解机理和动力学反应过程,以实现热解过程更精准的控制,同时开发废旧轮胎预处理与热解和热解炭深加工于一体的技术体系,进一步提高热解炭的特性和品质,拓宽其应用领域,实现热解炭的高价值资源化利用。

**关键词:** 废旧轮胎;热解炭;热解工艺;资源化

**中图分类号:** TS802;X781 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-1553(2022)06-0119-08

## 0 引言

随着社会经济的快速发展和社会汽车保有量的持续增加,全世界每年产生的废旧轮胎数量庞大且呈迅速增长的趋势,这给资源供应和环境保护带来了巨大压力。据了解,2015年全国废旧轮胎的产量在 $3.3 \times 10^8$ 条左右,约 $1.2 \times 10^6$ t,并且这个数据还在以每年8%~10%的速度递增<sup>[1]</sup>。废旧轮胎的堆积不仅会占用大量土地资源,滋生蚊虫传播疾病,还存在火灾隐患,严重威胁人类的生命财产安全<sup>[2]</sup>。因此,如何充分利用废旧轮胎,促进废旧轮胎的资源化利用是现阶段的当务之急,也是世界公认的重点和难点。

目前,废旧轮胎综合处理的主要方法有直接利用、废旧轮胎翻新、生产胶粉或再生胶、土地掩埋、焚烧、热解等<sup>[3]</sup>。由于废旧轮胎产量大、回收率低,采用直接利用、废旧轮胎翻新、土地掩埋等简单的物理处理方法不能从根本上解决废旧轮胎造成的环境污染及危害,且在若干年后仍然会成为废橡胶源<sup>[4]</sup>。现阶段最直接、见效最快的处理方法是焚烧法和热解法,而使用焚烧法处理废旧轮胎存在以下问题:1)燃烧过程中产生一系列污染物(如 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$ 等)会对环境造成二次污染;2)燃烧不完全会释放无色无味的剧毒有机物质二噁英及其他致癌物质,严重威胁人类的身体健康;3)整个处理过程可利用

收稿日期:2021-10-18;修回日期:2022-06-18

基金项目:国家自然科学基金-河南联合基金重点资助项目(U1704256);河南省自然科学基金项目(212300410299);广东省绿色化学产品技术重点实验室开放基金资助项目(GC202120);郑州轻工业大学博士科研基金项目(2018BSJJ024);郑州轻工业大学星空众创空间孵化项目(2020ZCKJ218)

作者简介:平丹(1990—),女,河南省林州市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为电催化反应、复合功能材料。E-mail: danping@zzuli.edu.cn

通信作者:吴诗德(1979—),男,河南省杞县人,郑州轻工业大学副教授,主要研究方向为功能材料。E-mail: wushide@zzuli.edu.cn

的只有燃烧产生的热能,资源化利用程度较低<sup>[5]</sup>。热解法是指是在无氧或缺氧条件下,将废旧轮胎中的分子有机物高温热解为热解气、燃料油和热解炭<sup>[6-7]</sup>,是一种极具潜力的新型处理技术。其中主要产物热解炭的含碳率一般在80%以上,它的商用价值很大程度上决定了整个热解工艺的经济性和推广应用前景。本文基于废旧轮胎的热解处理技术,拟阐述热解的工艺过程和影响热解炭产率的主要因素及热解炭产物的应用现状,并对其未来发展前景进行了展望,以期为废旧轮胎热解过程参数优化、目标产物控制、废旧轮胎的资源化利用和产业化应用提供参考。

## 1 热解工艺及影响因素

废旧轮胎主要包括橡胶(天然及合成橡胶)、炭黑、骨架材料(如钢丝、人造丝和尼龙丝)及添加剂,其中橡胶占比为50%~60%,炭黑最高占比为30%,硫元素占比约1.5%,钢丝、人造丝、尼龙、聚酯占比分别约为13.1%、2.8%、1.3%、0.1%<sup>[8]</sup>。废旧轮胎的热解过程主要为:将废旧轮胎经打磨去除钢丝、粉碎、反复洗涤、干燥等预处理后,通过进料装置送入高温热解炉中,在 $N_2$ 等惰性气氛下进行热解反应,使废旧轮胎里的有机物在高温条件下发生分解,其中可冷凝的挥发性成分凝结成燃料油,不可凝的挥发性成分成为热解气,析出挥发性成分后得到的产物即为热解炭<sup>[9]</sup>。燃料油为芳香族化合物、脂肪烃等有机物的混合物,可作为燃料燃烧使用,还可回收利用其中的高附加值化工产品<sup>[8]</sup>。当热解温度为400~600℃时,热解气的主要成分包括 $CO$ 、 $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $H_2S$ 等,因其本身具有较高的热值,将含硫气体脱除后可进一步用作热解装置的燃料气使用<sup>[8,10]</sup>。热解炭的主要成分包含80%~90%的炭黑及10%~20%的无机化合物,具体包括原填充炭黑、轮胎中所有无机化合物、热解过程中产生的炭质沉积物等。

废旧轮胎热解是一个复杂的过程,涉及化学键断裂、自由基形成、分子重排、热聚合等一系列反应。利用二次理论对该过程进行分析<sup>[8]</sup>:废旧轮胎热解初期,温度较低,橡胶无规裂解为大分子脂肪烃;当温度升高,脂肪烃发生两种反应,即发生裂解反应生成小分子气态烃,形成热解气,或发生Diels-Alder聚

合反应及二次炭化反应,形成焦状物质,沉积在热解残渣表面。一般来说<sup>[11]</sup>,当温度为250~520℃时,废旧轮胎主要发生基本裂解反应,当温度升高至600~800℃时,以二次裂解反应为主。张义烽等<sup>[12]</sup>利用TG/DTG方法对废旧轮胎热解特性进行研究发现,当温度低于200℃时,主要是轮胎中水分的挥发阶段;当温度为330~400℃时,轮胎中橡胶主要发生一次热解生成大分子烃类物质,产生明显失重峰;当温度高于500℃时,则发生大分子脂肪烃的二次热解,生成小分子烃类物质。

热解过程中,热解温度、升温速率、反应时间、操作压力等都会对废旧轮胎的处理效果产生影响。其中热解温度作为热解过程的主要影响因素,直接影响热解产物分布、组成和产品品质,尤其是炭黑的品质<sup>[13]</sup>。通常情况下,随着热解温度升高,燃料油和热解气的产率升高,而热解炭的产率下降。董根全等<sup>[14]</sup>采用管式反应器对废旧轮胎进行热解研究发现,当热解温度低于450℃时,随着热解温度的升高,热解油收率增加,热解炭收率下降,此时轮胎分解不完全,热解炭中含氢量较高;当热解温度高于450℃时,轮胎热解完全,热解产物收率变化不大。A. Kebritchi 等<sup>[15]</sup>也发现,升高热解温度,会使热解油产率升高而热解炭产率下降。H. Q. Sui 等<sup>[16]</sup>研究发现,当热解温度为550℃时,液相产物产率最高(约为55%),热解炭产率最低(约为33%);当热解温度为650℃时,热解炭中固定碳含量最高(为81.59%),且此时热解炭的比表面积达最大值(为62.03  $m^2/g$ )。升温速率主要影响废旧轮胎的热解速度和产物质量传递速度,同时也决定了整个过程的停留时间,影响产品尤其是热解炭的产率和性能。在热解终温和压力一定的前提下,随着升温速率的提高,轮胎热解速度加快,热解炭产率逐渐下降。H. Wang 等<sup>[17]</sup>考查了升温速率对废旧轮胎热解产物收率和炭黑中硫含量的影响发现,当热解温度一定,升温速率从60℃/min提高至600℃/min时,热解炭产率逐渐下降,炭黑中硫含量逐渐降低,与此同时,热解气体(如 $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $H_2S$ 等)产率逐渐升高。热解压力主要影响挥发性成分从固体炭中逸出的速率及挥发性成分在气相中的停留时间。热解压力越

小,挥发性成分的停留时间越短,越抑制挥发性成分二次裂解为小分子不凝气的反应,避免了炭在固体表面的沉积,从而使热解油产率增大,热解气和热解炭产率下降。C. Roy 等<sup>[18]</sup>在热解温度为 500 ℃、热解压力变化范围为 0.8~28 kPa 条件下对轮胎进行热解发现,低压条件下,热解油产率较高,而热解气和热解炭产率则较低。反应时间也会对热解产物的组成造成影响。在其他因素不变的情况下,延长反应时间会使热解油二次热解反应几率增大,热解油产率降低,同时热解气和热解炭产率升高。S. J. Ma 等<sup>[19]</sup>研究发现,当反应压力为 1 MPa、反应时间从 60 s 下降为 15 s 时,液相产物产率可提高 20%。

## 2 热解炭的资源化利用

废旧轮胎的主要热解产物是热解炭,产率约为 30%~37%,除含有 80% 以上的碳外,还含有 15% 左右的灰分,这些灰分来源于轮胎加工过程中加入的添加剂(如 Zn、Fe、Si、S 等)。有研究者<sup>[20]</sup>认为,偏高的灰分在一定程度上制约着热解炭的应用,但也有学者<sup>[21]</sup>认为,灰分中金属元素的存在可增强热解炭表面的反应活性,体现出特殊的催化效果。热解炭热值约为 30 MJ/kg,可作为固体能源直接利用,但由于热解炭反应活性较低,燃烧过程对反应时间和反应温度要求较苛刻<sup>[22]</sup>,故应用较少。王增斌<sup>[23]</sup>对热解炭的物理化学性能进行详细分析发现,热解炭中含有丰富的介孔结构及少量微孔结构,主要呈现不规则颗粒状形貌且表面粗糙;热解炭表面还存在多种官能团(如芳香环、醇基、酯基等),表现出一定的表面活性。黄国涛<sup>[24]</sup>研究发现,热解炭颗粒的粒径分布主要集中在 40 目以下,占比 39.54%,其次为 60~80 目和大于 160 目,表现出良好的分散性。鉴于废旧轮胎热解炭自身的特殊性能,可将其广泛应用于制备活性炭、橡胶补强剂、沥青添加剂、电池材料、油墨等多个领域。

### 2.1 制备活性炭

将废旧轮胎热解炭活化制备具有更高附加值的活性炭是热解炭资源化利用的一个主要方向,所得活性炭可广泛应用于吸附、废水净化、气体净化、催化等领域。由于热解过程中灰分和挥发性油状物质

的黏附,会造成炭黑表面孔隙堵塞,所得活性炭比表面积和孔体积远小于商业活性炭。若要提高热解炭的经济价值,需要进一步对其进行活化处理。根据活化原理的不同,热解炭活化常用方法主要有气体活化和化学活化法两种。

气体活化法是指先将废旧轮胎进行热解炭化,然后通入氧化性气体(如水蒸气、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、烟道气等),并在一定温度下进行活化反应,最终生成孔隙发达的活性炭的方法。J. Zhang 等<sup>[25]</sup>考查了活化温度、活化时间和活化剂浓度对活性炭比表面积、孔结构、活性炭产率和活化过程的影响,研究发现,高活化温度和活化剂浓度及长活化时间有利于活性炭产率的提高,其中以水蒸气为活化剂所得活性炭的比表面积最高,为 666.6 m<sup>2</sup>/g。黄国涛<sup>[24]</sup>以水蒸气作为活化剂,对废旧轮胎热解炭的特性和影响热解炭活化反应过程的因素进行研究发现,升高温度有利于活化反应的进行,水蒸气与热解炭质量比过高和过低均不利于反应的进行,热解炭颗粒粒径越小,越有利于反应的进行。杨殿才等<sup>[26]</sup>研究发现,经 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 活化后,热解炭的比表面积可从 65 m<sup>2</sup>/g 上升到 380 m<sup>2</sup>/g,负载 Zn 后得到的催化剂在纤维素热解焦油重整制氢过程中表现出良好的低温催化性能。气体活化法因操作简单、成本低廉,在热解炭活化制备高比表面积活性炭方面具有较好的应用前景,但该法也存在灰分去除效率较低的问题,不利于活性炭性能的进一步提高。

化学活化法是指将热解炭原料和活化剂(主要为 ZnCl<sub>2</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、KOH 等)均匀混合后直接进行活化反应的方法。F. Heras 等<sup>[27]</sup>使用 HNO<sub>3</sub> 对废旧轮胎热解炭进行活化改性后发现,所得热解炭的比表面积从 500 m<sup>2</sup>/g 增大到 750 m<sup>2</sup>/g。刘英俊等<sup>[28]</sup>考查了不同种类的酸(HCl、HNO<sub>3</sub> 和混酸 HCl/HNO<sub>3</sub>)对废旧轮胎热解炭基本性质的影响,发现,经 HNO<sub>3</sub> 酸洗后,热解炭的灰分脱除效果最好,比表面积也最大。张波等<sup>[29]</sup>研究发现,废旧轮胎热解炭经 HCl、NaCl、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 改性后,对汞的吸附性能显著增强,而经 KCl、ZnCl<sub>2</sub> 和 BaCl<sub>2</sub> 改性后,对汞的吸附性能则受到抑制。

相较于气体活化法,化学活化法所制备的活性

炭产率较高,比表面积较大且孔结构可调,但存在活化剂用量较高、环境污染等问题。此外,尽管热解炭活化制备活性炭已取得了积极进展,但将废旧轮胎热解与热解炭活化过程相关联,系统研究废旧轮胎整个处理过程对活性炭化学组成、比表面积和孔结构方面的影响仍鲜有报道,有待深入研究。

## 2.2 用作橡胶补强剂

橡胶制品中炭黑含量占比约为 30%,其补强性能直接决定橡胶制品的使用性能。工业炭黑来源于石油,但随着石油资源的枯竭,利用再生炭黑替代工业炭黑是橡胶工业发展的必然趋势。废旧轮胎热解炭是黑色粉末固体状,也称为粗炭黑,经妥善处理、合理加工利用后,有很高的经济价值,可作为橡胶制品的补强剂、填充剂等。王建功等<sup>[30]</sup>通过研究废旧轮胎热解炭在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用发现,随着热解炭用量的增大,胶料的交联密度增大,焦烧时间缩短,硫化速度加快,硫化胶的硬度和定伸应力增大,拉伸强度和撕裂强度减小,耐磨性能下降。任夫云等<sup>[31]</sup>研究发现,当用轮胎热解炭以 10%~20% 等量替代通用补强炭黑 N550 时,半钢子午线轮胎胎侧胶损耗因子减小,成本下降,同时物理性能基本保持不变;当轮胎热解炭以 20%~40% 等量替代炭黑 N550 时,胶料硬度、定伸应力和撕裂强度减小,使用性能下降,在实际生产中,可根据具体性能要求选择适宜的热解炭用量。商晗等<sup>[32]</sup>采用研磨的方法对热解炭进行改性,并考查了研磨时间对热解炭粒径和补强效果的影响,结果发现,研磨可有效减小热解炭的粒径,且研磨时间越长,炭黑粒子粒径越小,丁苯橡胶拉伸强度、撕裂强度、定伸强度和硬度均得到有效提高,表现出良好的综合改性效果。此外,他们还研究了热解炭对天然橡胶各项性能的影响,并与炭黑 N220、N330、N660 和 N774 进行对比发现,由于热解炭粒径分布较宽,灰分含量远高于普通炭黑,将其加入天然橡胶胶料中可有效提高橡胶的拉伸强度和撕裂强度,但耐磨性能和耐屈挠疲劳性能较差<sup>[33]</sup>。此外,边慧光等<sup>[34]</sup>研究发现,热裂解炭黑的结构度对橡胶的补强性能有很大影响,其中全钢热裂解炭黑 LN5000 的定伸应力、拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度、回弹、硬度、磨耗性能最

好,均高于气相法热解炭黑和半钢热解炭黑。作为橡胶的填充剂和补强剂,热解炭的表面结构与工业炭黑相似,可作为工业炭黑的理想替代品,但较高的灰分含量极大制约了其大规模应用。因此,有研究者<sup>[35-36]</sup>指出,将热解炭应用于橡胶生产是较理想的应用途径,但将热解炭未经脱灰处理直接应用于橡胶的生产,其补强性能已不能满足商业化需求,只可充当一般的填充剂用于生产低质量橡胶和塑料材料,价格较低,经济回报率不高。

## 2.3 用作沥青改性剂

沥青是由不同相对分子质量的碳氢化合物及其非金属衍生物组成的黑褐色复杂混合物,属于高黏度有机液体,暴露在外界会受温度、湿度等因素影响而发生一连串的物理变化和化学反应,导致沥青的理化性质发生变化(如变硬、变脆等)。此外,由于我国高等级公路沥青路面具有车流量大、重载、超载严重的特点,这就要求进一步提高沥青路面的抗流动性(即高温下抗车辙的能力)、柔性和弹性(即低温下抗开裂的能力),同时提高其耐磨耗能力,延长使用寿命。添加改性剂是提高沥青材料路用性能的有效途径,而废旧轮胎热解炭因表面极性较低,故亲油性较好、亲水性较差,容易分散在沥青中,直接作为沥青改性剂可有效提高沥青的高温性能、感温性能、与基料的黏附性和耐老化性能,且不会增加路面修建成本,具有广泛的应用前景,经济效益显著<sup>[37]</sup>。

李因翔等<sup>[38]</sup>研究发现,热解炭的加入可提高沥青的高温性能和抗热老化性能,低温性能略微下降,但影响不大。田泉等<sup>[39-40]</sup>研究了热解炭对苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)改性沥青性能的影响,结果均表明热解炭的添加使得 SBS 改性沥青的高温性能明显提高。宋伟等<sup>[41]</sup>进一步研究发现,热解炭与偶联炭黑作为改性剂均可提升沥青混合料的拌合温度和压实温度,但相较于热解炭,偶联炭黑改性得到的沥青高温性能有所下降,低温性能有一定提升,贮存稳定性更高,但 PG(Performance Grade) 分级基本没有变化,因此,在远距离沥青运输过程中使用偶联炭黑改性沥青效果更好。此外,K. Z. Zhong 等<sup>[42]</sup>还研究了热解炭颗粒尺寸(2.6 μm、25 μm、270 μm)对沥青性能的影响,确定当热解炭添加量

为2%、颗粒尺寸为2.6  $\mu\text{m}$ 时,沥青各项性能最佳。

总的来说,将热解炭应用于沥青改性可以满足一般需求,但高温状态下热解炭改性沥青性能仍无法与工业炭黑相媲美,而且用量偏多。现有报道主要集中于热解炭改性沥青性能研究,但由于不同热解工艺所得热解炭的粒径和表面性能差异较大,故无法有效对比热解炭改性沥青的性能,甚至还可能出现与实验结论不一致的情况,因此,后续需对不同粒径热解炭改性沥青的微观机理进行深入的系统性研究。

## 2.4 在电池中的应用

炭材料是超级电容器常用的电极材料,将废旧轮胎热解炭经适当改性后,可用作锂离子电池组上高性能的碳素阳极材料。曲镡鑫等<sup>[43]</sup>将废旧轮胎热解,经HF和HCl刻蚀后得到的热解炭材料作为正极,金属锂作为负极组成锂离子电池,研究其电化学性能,结果发现,该电极材料的交流阻抗较小,首次放电的比容量达到567 mAh/g,明显高于目前商用石墨电极的理论比容量372 mAh/g。R. Kumar等<sup>[44]</sup>以废旧轮胎经550  $^{\circ}\text{C}$ 热解得到的热解炭为原料,先后经HCl和HF处理、KOH高温活化后应用于钒液流电池,并考查其电化学性能,结果发现,当KOH与热解炭质量比为5:1时,所得材料比表面积最大,电化学性能最好;当电流密度为10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,库伦效率高达87%,同时还表现出良好的循环稳定性。L. Djuandhi等<sup>[45]</sup>以废旧轮胎为原料,先后经高温热解、 $\text{CO}_2$ 气体物理活化后应用于电池阳极材料,并考查其电化学性能,结果发现,该材料在钠离子电池和锂-硫电池中的比容量分别高达300 mAh/g和1003 mAh/g,并表现出良好的稳定性。K. R. Shilpa等<sup>[46]</sup>使用HCl-HF对热解炭进行脱灰处理,进一步采用KOH活化调整其表面结构,所得炭材料比表面积可达870  $\text{m}^2/\text{g}$ ;当用作锂电池阳极材料时,比容量可达880 mAh/g,100次循环后仍具有80%的容量保持率。此外,Y. Li等<sup>[47]</sup>通过程序升温热解方法制得的废旧轮胎热解炭的比表面积得到显著提高,表现出良好的钾离子电池性能,经200圈稳定性测试后,比容量仍可达155 mAh/g。因此,热解炭经改性后可成为较理想的电极材料,其孔道结构和表面化学组成共同影响了电极材料的电容性能,

后续可采用不同改性方法制备热解炭,系统研究不同孔道结构和表面化学组成对材料电化学性能的影响。

## 2.5 在油墨中的应用

炭黑是油墨最常用的黑色颜料之一,与其他可用于油墨的黑色颜料(如石墨、骨炭、苯胺黑等)相比,废旧轮胎热解炭具有挥发性成分含量高、粒径大、结构性能低的特点,将其应用于油墨,虽对油墨的使用性能影响较小,但对油墨的加工过程是有利的,同时热解炭的粒径大小、结构、表面性能等在很大程度上对油墨和印刷品的品质都有较大影响。吕杰<sup>[48]</sup>将废轮胎经550  $^{\circ}\text{C}$ 热解后得到的热解炭应用于平板印刷油墨,该油墨表现出良好地流动性和热稳定性。J. Zhou等<sup>[49]</sup>同样发现,将500  $^{\circ}\text{C}$ 热解得到的废旧轮胎热解炭先后经 $\text{HNO}_3$ 酸洗脱灰、钛酸酯偶联剂表面修饰后,可代替工业低色素炭黑应用于印刷油墨,且该油墨使用性能良好。I. F. Wu等<sup>[50]</sup>通过化学研磨法制备了聚苯乙烯磺酸钠(PSS)、水性聚氨酯(WPU)共修饰的热解炭(TCB)油墨,该WPU/PSS/TCB油墨表现出很好的稳定性、分散性、附着力、防水性及较高的硬度,其硬度与4H铅笔硬度相当,相较于传统油墨,该油墨印刷得到的图案黑度更高(黑度值=342.83)。因此,由于热解炭粒度大、表面孔隙大且极性低,所制油墨具有良好的流动性和热稳定性,但热解炭具有较大的刺激性气味,并含有粗硬颗粒,导致油墨墨性欠佳。经酸洗去除大颗粒后,可进一步增强油墨流动性和分散性,但黑度明显降低。鉴于废旧轮胎热解炭的4个重要特征,即灰分、挥发分、含硫量高且表面极性低,后续应全面综合研究热解炭各种特性对油墨流动性、热稳定性、黑度等的影响,以期获得更好的使用效果。

## 3 结语与展望

废旧轮胎作为黑色垃圾,会造成严重的环境污染和资源浪费,本文立足于废旧轮胎热解炭的资源化利用,详细阐述了废旧轮胎的热解工艺过程及热解产物产率的主要影响因素(热解温度、升温速率、操作压力和反应时间),综述了热解炭在活性炭制备、橡胶补强剂、沥青改性剂、电池材料、油墨颜料等领域的资源化利用现状,指出:1)热解炭活化制备

的常用方法有气体活化法和化学活化法,但前者存在灰分去除效率较低的问题,不利于活性炭性能的进一步提高;后者存在活化剂用量较高、环境污染等问题。2)作为橡胶的补强剂,可作为工业炭黑的理想替代品,但较高的灰分含量极大制约了其大规模应用。3)将热解炭应用于沥青改性可以满足公路沥青路面的一般需求,但高温状态下热解炭改性沥青的性能仍无法与工业炭黑相媲美,且用量较多。4)热解炭经改性后可成为较理想的电极材料,可采用不同改性方法制备热解炭,系统研究不同孔道结构和表面化学组成对材料电化学性能的影响。5)用热解炭制备的油墨具有良好的流动性和热稳定性,但油墨墨性不理想。

尽管目前废旧轮胎热解技术已经得到了一定的工业化发展,热解炭的资源化利用范围也越来越广,但热解工艺和热解炭品质仍需进一步优化,以满足更高的工业化应用需求。具体包括:废旧轮胎热解技术是一个复杂的工艺过程,应从微观角度更加深入地研究废旧轮胎的热解机理和动力学过程,实现对反应过程更加精准的控制;废旧轮胎热解炭除含有80%以上的碳外,还含有15%左右的灰分,应大力发展废旧轮胎热解炭的深加工技术,进一步提高热解炭的特性和品质,拓宽其应用领域,实现热解炭的高价值资源化利用,从而产生更高的经济效益;废旧轮胎种类与热解产物品质密切相关,目前企业多采用不同种类轮胎混合热解的工艺,使得热解产物品质往往波动性较大,开发集废旧轮胎预处理与热解和热解产物改性于一体的技术体系将是今后的主要研究方向之一;从节能降耗和可持续发展角度出发,还应进一步改进和优化废旧轮胎热解系统,如发展负压热解技术、热解炉废气循环利用技术和废水循环处理装置,以在降低能耗的同时防止“三废”的大量排放。

#### 参考文献:

- [1] 晁夫奎,王玉.我国废旧轮胎资源化技术应用现状及研究方向[J].再生资源与循环经济,2021,14(9):27-29.
- [2] 曹婷雨,黄烨,左明波,等.“黑色污染”及其防治对策探析[J].环保科技,2020,26(3):61-64.
- [3] 刘丽莎,田锋.废旧轮胎的回收处理及资源化现状研究[J].新型工业化,2021,11(5):58-59,83.
- [4] 张兴.废轮胎资源化利用现状及发展趋势[J].山东化工,2019,48(14):105-108.
- [5] LI X G, MA B G, XU L, et al. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres[J]. Thermochimica Acta, 2006, 441(1): 79-83.
- [6] YASAR A, RANA S, MONIRUZZAMAN M, et al. Quality and environmental impacts of oil production through pyrolysis of waste tyres[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 23: 101565.
- [7] 屈搏宇.废轮胎热解表观动力学[D].大连:大连理工大学,2021.
- [8] 蒋智慧,刘洋,宋永猛,等.废旧轮胎热解及热解产物研究展望[J].化工进展,2021,40(1):515-525.
- [9] ZHONG R, XU J, HUI D, BHOSALE S S, et al. Pyrolytic preparation and modification of carbon black recovered from waste tyres[J]. Waste Management & Research. 2020, 38(1): 35-43.
- [10] 李丰超,薛永兵,苏深,等.废轮胎热解行为的研究进展[J].橡胶工业,2014,61:569-575.
- [11] 吴晓羽,李硕,王仕峰.废旧轮胎热裂解技术的研究进展[J].特种橡胶制品,2015,36(6):71-75,81.
- [12] 张义峰,薛勇,蒋东燕.粒径、升温速率及催化剂对废轮胎胶粉热解特性的影响[J].西南科技大学学报,2013,28(1):65-69.
- [13] 吴挺培.废轮胎热解生产炭黑综述[J].中国轮胎资源综合利用,2017(9):41-48.
- [14] 董根全,崔洪,杨建丽,等.废轮胎热解过程及产物的研究[J].石油化工,1999(11):756-760.
- [15] KEBRITCHI A, FIROOZIFAR H, SHAMS K, et al. Effect of pre-devulcanization and temperature on physical and chemical properties of waste tire pyrolytic oil residue[J]. Fuel, 2013, 112:319-325.

- [16] SUI H Q, WANG X H, WU Z S, et al. Influence of temperature and residence time of gas on property of waste tyre pyrolysis[J]. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2020, 14:98-107.
- [17] WANG H, HU H Y, YANG Y H, et al. Effect of high heating rates on products distribution and sulfur transformation during the pyrolysis of waste tires[J]. *Waste Management*, 2020, 118:9-17.
- [18] ROY C, DARMSTADT H, BENALLAL B, et al. Characterization of naphtha and carbon black obtained by vacuum pyrolysis of polyisoprene rubber[J]. *Fuel Processing Technology*, 1997, 50(1):87-103.
- [19] MA S J, LEONG H N, HE L M, et al. Effects of pressure and residence time on limonene production in waste tires pyrolysis process[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 151:104899.
- [20] 金晶. 废轮胎热解炭脱味降灰研究[D]. 上海:华东理工大学, 2011.
- [21] 肖国良, 彭小芹, 盖国胜, 等. 深加工对废轮胎裂解炭黑表面性能的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2004, 22(2):276-279.
- [22] MARTINEZ J D, PUY N, MURILLO R, et al. Waste tyre pyrolysis: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 23:179-213.
- [23] 王增斌. 未经活化处理的废轮胎热解炭性质及其吸附性能研究[D]. 苏州:苏州科技学院, 2014.
- [24] 黄国涛. 废轮胎热解炭的水蒸气气化理论与实验研究[D]. 青岛:青岛理工大学, 2015.
- [25] ZHANG J, JONES I, ZHU M M, et al. Pore development during CO<sub>2</sub> and steam activation of a spent tyre pyrolysis char[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2021, 12(1):2097-2108.
- [26] 杨殿才, 潘宇涵, 黄群星, 等. 废轮胎热解炭低温催化焦油重整制备富氢气体的研究[J]. *化工学报*, 2020, 71(2):642-650.
- [27] HERAS F, JIMENEZ-CORDERO D, GILARRANZ M A, et al. Activation of waste tire char by cyclic liquid-phase oxidation[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 127:157-162.
- [28] 刘英俊, 刘涛, 刘东, 等. 酸洗改性废轮胎热解炭黑对天然橡胶/顺丁橡胶性能的影响[J]. *青岛科技大学学报(自然科学版)*, 2016, 37(4):433-439.
- [29] 张波, 仲兆平. 废轮胎热解炭吸附脱汞实验研究[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2017, 47(3):521-527.
- [30] 王建功, 黄义钢, 王静, 等. 废旧轮胎裂解炭黑在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. *轮胎工业*, 2019, 39(4):214-217.
- [31] 任夫云, 张世鑫, 张玉芬, 等. 裂解炭黑在半钢子午线轮胎胎侧胶中的应用[J]. *轮胎工业*, 2020, 40(3):160-162.
- [32] 高晗, 陈帅, 马振国, 等. 废轮胎热解炭黑的研磨改性及其在丁苯橡胶中应用[J]. *橡胶工业*, 2018, 65(12):1379-1382.
- [33] 周作艳, 夏琳, 王军晓, 等. 废轮胎热解炭黑在天然橡胶中的应用研究[J]. *橡胶工业*, 2018, 65(1):56-59.
- [34] 边慧光, 王红. 不同种类裂解炭黑的橡胶分散性及补强性能[J]. *弹性体*, 2019, 29(6):12-16.
- [35] XU J Q, YU J X, XU J L, et al. High-value utilization of waste tires: A review with focus on modified carbon black from pyrolysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 742:140235.
- [36] IRAOLA-ARREGUI I, VAN DER GRYP P, GORGENS J F. A review on the demineralisation of pre-and post-pyrolysis biomass and tyre wastes[J]. *Waste Management*, 2018, 79:667-688.
- [37] 宋伟. 废旧轮胎热解炭黑改性沥青及其混合料性能研究[D]. 长沙:长沙理工大学, 2019.
- [38] 李因翔, 陈洪庆, 李闯民, 等. 废旧轮胎热解炭黑改性沥青性能室内试验研究[J]. *中外公路*, 2021, 41(2):296-301.
- [39] 田泉. 废旧轮胎热解炭黑改性沥青制备及其混

- 合料性能研究[D].长沙:长沙理工大学,2015.
- [40] 李睿,杨帆. 掺废轮胎热解再生炭黑的沥青制备工艺及技术性能探讨[J]. 石油沥青,2018,32(5):59-66.
- [41] 宋伟,甘有为. 热解炭黑及其偶联产物改性沥青PG分级研究[J]. 交通技术,2019,8(4):271-280.
- [42] ZHONG K Z, LI Z, FAN J W, et al. Effect of carbon black on rutting and fatigue performance of asphalt[J]. *Materials*, 2021, 14:2383.
- [43] 曲镡鑫,李雪,白延群,等. 废旧橡胶轮胎热裂解产物用作锂(离子)电池碳阳极材料性能研究[J]. 分子科学学报,2019,35(5):411-416.
- [44] KUMAR R, BHUVANA T, SHARMA A. Tire waste derived turbostratic carbon as an electrode for a vanadium redox flow battery[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(7): 8238-8246.
- [45] DJUANDHI L, GAIKWAD V, COWIE B C C, et al. Repurposing waste tires as tunable frameworks for use in sodium-ion and lithium-sulfur batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(20):6972-6990.
- [46] SHILPA K R, KUMAR R, SHARMA A. Morphologically tailored activated carbon derived from waste tires as high-performance anode for Li-ion battery [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2018, 48:1-13.
- [47] LI Y, ADAMS R A, ARORA A, et al. Sustainable potassium-ion battery anodes derived from waste-tire rubber [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(6):A1234-A1238.
- [48] 吕杰. 废轮胎热解炭黑性能分析与资源利用[D]. 杭州:浙江大学,2002.
- [49] ZHOU J, WANG J D, REN X H, et al. Surface modification of pyrolytic carbon black from waste tires and its use as pigment for offset printing ink [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2006, 14(5):654-659.
- [50] WU I F, LIAO Y C. A chemical milling process to produce water-based inkjet printing ink from waste tire carbon blacks [J]. *Waste Management*, 2021, 122:64-70.

## Research progress on recycle utilization of pyrolytic carbon from waste tires

PING Dan<sup>1</sup>, HUANG Siguang<sup>1</sup>, ZHANG Guanming<sup>2</sup>, YU Tao<sup>3</sup>, MAO Wenzheng<sup>1</sup>, LEI Shulian<sup>1</sup>,  
FANG Shaoming<sup>1</sup>, WU Shide<sup>1</sup>

1. College of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Yanji Customs Comprehensive Technical Service Center, Yanji 136200, China;

3. Fuwei Films (Shandong) Limited Company, Weifang 261061, China

**Abstract:** As to the issue that the quality and market application of waste tires derived pyrolytic carbon derived from waste tires directly affect the economy of the pyrolysis process, the pyrolysis technology, main influencing factors and recycle utilization of pyrolytic carbon were reviewed. It was found that the pyrolysis of waste was a complex process, which was mainly affected by pyrolysis temperature, heating rate, operating pressure and reaction time. The rate of carbon content of pyrolytic carbon of more than 80%. It has been widely used in the preparation of active carbon, the rubber reinforcing agent, the asphalt modifier, the battery and ink materials, etc. In the future, the pyrolysis system of waste tires should be further optimized, and the pyrolysis mechanism and kinetics process should be further studied to realize the precise control of the pyrolysis. Meanwhile, the integrated technology integrating-waste tires pretreatment, pyrolysis and pyrolytic carbon deep processing should be developed to further improve the quality of pyrolytic carbon and broaden its applications, finally realizing the efficient utilization of pyrolytic carbon.

**Key words:** waste tires; pyrolytic carbon; pyrolysis technology; recycling