

废汽车轮胎的能源化利用技术及其问题探讨

程文, 付昱萌, 王毅*

上汽通用汽车有限公司武汉分公司, 湖北 武汉

收稿日期: 2023年1月1日; 录用日期: 2023年2月1日; 发布日期: 2023年2月10日

摘要

随着有房有车观念的深入人心及国民经济水平的不断提高,我国的汽车行业得到蓬勃发展,轮胎的生产、消费及废轮胎的产生量也随之跃居世界首位。大量废旧的汽车轮胎在淘汰后若无法得到合理的处理处置,将可能在环境、安全、健康等方面给人们造成威胁。为避免废汽车轮胎进一步引起环境“黑色污染”、安全隐患及资源浪费问题,从能源化的角度综述了焚烧、热解和超临界水氧化等废轮胎的综合利用技术,重点介绍了废轮胎的热解利用及不同热解法的优缺点,并对废汽车轮胎能源化利用在技术、管理及政策等方面存在的问题进行了总结和探讨,最后对我国废汽车轮胎能源化利用的未来发展方向进行了展望,以期为我国汽车及轮胎行业的绿色低碳可持续发展提供经验参考。

关键词

废汽车轮胎, 能源, 焚烧, 热解, 超临界氧化

Research and Discussion on Energy Utilization Technology of Waste Automobile Tire and Its Problems

Wen Cheng, Yumeng Fu, Yi Wang*

SAIC-GM Co., Ltd. Wuhan Branch, Wuhan Hubei

Received: Jan. 1st, 2023; accepted: Feb. 1st, 2023; published: Feb. 10th, 2023

Abstract

With the deepening of the concept of house and car and the continuous improvement of the national economic level, our country's automobile industry had been booming, the tire production,

*通讯作者。

consumption and production of waste tires also jumped to the top of the world. If a large number of used automobile tires could not be disposed of reasonably after being eliminated, it might pose a threat to the environment, safety, health and so on. In order to avoid the waste automobile tire further causing the environment "the black pollution", the security hidden danger and the resources waste question, the comprehensive utilization technologies of waste tyres such as incineration, pyrolysis and supercritical water oxidation were reviewed from an energy perspective. The pyrolysis utilization of waste tyres and the advantages and disadvantages of different pyrolysis methods were highlighted, the problems in technology, management and policy of energy utilization of waste automobile tire were summarized and discussed. Finally, the future development direction of energy utilization of waste automobile tire in China was prospected, in order to provide the experience reference for the green and low-carbon sustainable development of our country's automobile and tire industry.

Keywords

Waste Automobile Tire, Energy, Incineration, Pyrolysis, Supercritical Oxidation

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

我国早在 2009 年已成为全球第一大汽车产销大国[1], 2021 年中国汽车的总销量更是高达 2627.5 万辆。与之相对应的是, 我国也是全球第一大轮胎生产与消费大国[2], 轮胎的生产量高达全球的 1/3, 废轮胎的产生量(橡胶轮胎外胎 2021 年的产量高达 8.99 亿条)已高居世界之首, 同时还在以 8%~12% 的年增长速度逐年递增[3] [4] [5]。据统计[6], 2021 年我国共产生废轮胎 3.3 亿条左右(重量 > 1000 万 t), 其中废汽车轮胎占比 88% (2.9 亿条左右), 尽管我国已成立废轮胎综合利用企业 1500 家左右, 但其年回收量不足 65% (重量 640 万 t 左右), 且 2017~2021 年期间回收量呈逐年递减的趋势。对于大量仍未被回收利用以及丧失翻新价值或翻新经济成本过高的废汽车轮胎, 长期堆放或填埋不仅会形成“黑色污染”, 占用大量宝贵的空间和土地资源, 并导致严重的蚊虫孳生及鼠害问题, 还会对周边的植被等环境造成破坏[7]。此外, 这些废弃的汽车轮胎属于易燃物质, 直接焚烧处置或意外起火不但会导致炭黑、SO₂ 及 NO_x 等的环境污染问题, 还会产生安全隐患[8]。因此, 如何更加高效、大批量并经济地对废汽车轮胎进行回收利用逐渐成为人们广泛关注的热点问题。废轮胎的回收利用主要分为物料回收和能源回收, 其中能源回收是欧美发达国家的主要资源化方式, 欧盟、美国、日本等国的能源回收占比分别达到 37%、57%及 58% [9]。除翻新及生产再生橡胶(粉)等物料回收方式外, 我国对废轮胎的能源回收利用基本处于起步阶段(占比 < 10% [10]), 主要的能源回收利用方式为热裂解。为此, 对废汽车轮胎的能源回收利用进一步开展更全面、深入的研究具有十分重要的意义, 将成为我国未来重要的研究和 directions。

2. 焚烧利用

除钢丝等金属物质外, 轮胎主要由炭黑(25%~35%)、橡胶(60%~65%, 包括天然橡胶和合成橡胶)及制造过程掺入的填料和助剂等构成[11], 其中 C、H、O 等主要成分占比达 88%左右[12]。废轮胎的热值与天然气相当, 分别约为煤炭和木材的 1.05~1.1 倍及 1.69 倍, 约为 36 MJ/kg, 因此可作为高热值的燃料进行焚烧利用[13] [14], 燃烧法可回收废轮胎 42%的能源[4]。在国外, 废轮胎可作为许多欧美重工业企

业的低成本燃料,超过 55%的废轮胎被用于焚烧热能利用[15][16]。焚烧是欧洲、美国及日本等发达国家对废轮胎的主要利用方式,其中,美国和日本 2017 年分别约有 43%和 68%的回收轮胎被用于燃烧供能[10]。在我国,废轮胎的焚烧利用尚未形成较大的业务板块[6],因此较少被采用。焚烧法包括直接焚烧和混合掺烧,废轮胎直接焚烧不但存在燃烧不充分、热能利用率低的问题,还易产生不少灰渣及 CO、NO₂、SO₂、酚类及二噁英等危害环境和人体健康的污染物[17][18]。混合掺烧是指将废轮胎与其他可燃物(如废弃食用油、煤炭等)按比例混合后进行燃烧,该法可提高产品的附加值并改善燃烧性能[19][20]。李子涵[21]在煤粉中掺入汽车轮胎粉末进行燃烧实验,结果发现增大汽车轮胎粉末比例可以减少燃烧剩余物质并缩短燃尽时间。利用水泥窑进行混合掺烧还能减少灰渣,提升焚烧利用率至 15%~40%,并大量节约煤炭、燃油等燃料。实际上,废轮胎是水泥厂良好的混合掺烧燃料,不但可以节约煤炭 5%~10%,还能将轮胎中的硫磺等转化成石膏,从而成为良好的水泥原材料,并避免了 SO₂ 的污染问题。

3. 热解利用

热解主要是将废弃汽车轮胎置于缺氧或厌氧条件及适宜的高温(一般为 250℃~500℃,也可高达 900℃)环境下,通过热化学裂解转化为炭黑、裂解油及可燃气等的过程。热解法可实现对废轮胎资源的“吃干榨尽”,再生 70%的能源[4],具有广泛的适用性,是废轮胎未来重要的发展方向[22]。与焚烧法相比,热解法具有高经济效益、高处理量及少污染等众多优势,欧洲和美国等地区近年来已逐渐开始禁止使用焚烧技术处理废轮胎,并将热解作为废轮胎最彻底和最有效的处置方式[23]。

废轮胎热解可产生固(约 35%,其中 80%~90%为炭黑,10%~20%为无机灰分)、液(约 55%,主要为裂解油)、气(约 10%,主要为可燃气体)三种状态的燃料,其中,热解气体(平均分子量 25~35)的低位热值约 15~30 MJ/m³,其燃烧产生的能量不仅足以持续热解过程[24],经脱硫后还可以作为燃料直接用于工业应用或民用等[25],但仍存在烟气 SO₂、HCl、NO_x 和重金属等超标的问题[26]。裂解油与柴油及汽油的 C、H 含量相近,分别为 83%~87%、9%~11%,其热值为 40~44 MJ/kg,是一种潜在的液体燃料,可按一定比例与其他燃料油混合后使用。另外,裂解油沸点较宽,通过沸点蒸馏、加氢精制等可实现不同馏分的分离并实现最大化利润的利用。Esmaeil 等[27]对 N₂ 气氛、400℃~1050℃下通过旋转窑热解制得的裂解油进行蒸馏,发现馏分可分为轻石脑油(沸点 > 160℃,占 14%)、重石脑油(沸点 160℃~200℃,占 4%)和中间馏分油(沸点 200℃~350℃,占 36%)。王慧[28]将裂解油分为轻质(沸点 < 200℃,占 26%~33%)、中质(沸点 200℃~350℃,占 31%~37%)及重质(沸点 > 350℃,占 33%~43%)馏分,其中轻、中质馏分含量共计 62.9%,可作为资源化利用的重点,并发现向催化裂化(FCC)汽油中掺炼轻质馏分加氢精制可得到满足我国车用汽油标准的汽油。炭黑等固体产物的热值为 25~34 MJ/kg,具有固体燃料的潜质[29],但作为固体燃料会产生较高的灰分,而经炭化处理可用作良好的导电材料[30],经活化处理则可用作苯酚、亚甲基蓝等污染物良好的吸附剂[31]。

温度、升温速率、反应时间、轮胎粒径、催化剂、压力、载气等众多因素均可能会对废汽车轮胎的热解产生影响。Wang 等[32]研究发现在较高温度时,高升温速率(60℃/min~600℃/min)可以显著降低焦炭的产率及焦炭中的 S 含量,并明显提高小分子 H₂、CH₄ 和 H₂S 的产量。Chen 等[33]通过将热解产生的炭灰压制成废物衍生燃料(RDF),发现 RDF 的挥发分、可燃物含量及热值等与挤压温度和干燥温度呈显著正相关。除温度外,反应时间延长也能显著改善废轮胎热解燃料的设定闪点、硫含量及热值等[34]。蒋智慧等[35]综述认为较小的粒径有利于传热和维持受热均匀,粒径增大可能会导致裂解油和热解气体的产率降低。此外,催化剂、压力、载气等因素也会相应地影响废轮胎的催化热解、真空热解及气化效果。

3.1. 直接热解

直接热解是指将废轮胎预处理至一定尺寸后在缺氧条件进行简单的直接加热而发生裂解反应。

Laresgoiti 等[36]对废轮胎的高压釜热解反应发现裂解油主要为 $C_6\sim C_{24}$ 的复杂有机混合物, 包括 53.4%~74.8%的芳烃、2.47%~3.5%的含 N 化合物及 2.29%~4.85%的含氧化合物, 且精馏处理后还可获得具有较高价值的柠檬烯等。张会亮等[37]利用外热式固定床对废轮胎进行热解反应, 结果发现热解温度升高可增大燃气产率, 且热解温度 $> 550^\circ\text{C}$ 时大分子烃类(C_nH_m)会发生二次裂解, 热解温度 $= 600^\circ\text{C}$ 时燃气热值高达 26 MJ/m^3 , 同时块状轮胎的热解气体产物相比小颗粒轮胎含有较多的 C_nH_m 及较少的 CH_4 、 H_2 等小分子物质。直接热解工艺和操作运行简单, 成本相对不高, 适用于不同热解装置[38], 还可控制热解条件将废轮胎中的 S(含量约 3%~5%)转移至裂解油或炭黑中而使热解气成为清洁燃料, 同时通过密闭条件和隔绝氧避免 $400^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 二噁英的产生。但是, 直接热解一般需将废轮胎预处理成小块或碎末, 且加热时间较长($>3 \text{ h}$)。同时, 作为主要产物的裂解油通常含有杂质, 必须进一步进行提质处理, 否则将导致 SO_2 、苯系物、多环芳烃等污染物的超标问题。此外, 炭黑作为关键产物也存在性能不够稳定、灰分含量高及经济价值无法保证的缺陷。因此, 直接热解在废汽车轮胎的能源化应用方面受到了一定的限制。

3.2. 气化

气化属于热解的一种形式, 是指将废汽车轮胎在给定气氛(如蒸汽、空气、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2 等)和较高温度下热化学转化为低分子量燃料气体产物的过程[39]。气化效果与载气气氛的种类和流速有关。Matteo 等[40]研究发现在 CO_2 气氛下以 1000°C 热解废轮胎可在热解气中获得大量 CO 。研究表明[41][42], 在 N_2 气氛下热解废轮胎制得的裂解油含 S 量比在 H_2 、 H_2O 气氛下高, H_2 气氛形成的 H 可与 $\cdot\text{SH}$ 结合而以 H_2S 形态将 S 从裂解油中脱除。 N_2 等惰性气体气氛可能直接混入裂解气体中而使其纯度降低[43], H_2 气氛不但可避免该问题, 还能提高废轮胎裂解油的轻质油组分和热值, 降低油品的 O 含量, 并使油品更加稳定[44][45]。载气流速方面, Dzuhairy 等[46]研究发现在 N_2 气氛、 500°C 下, 载气流速增加可导致废轮胎裂解油的产率提高而裂解气体的产率降低。气化法操作相对简单, 可较好的控制油品产量和质量, 但部分气化剂较昂贵、成本较高, 且燃料气体的产率偏低。

3.3. 真空热解

真空热解是指利用真空泵等进行减压或抽真空, 使废汽车轮胎在负压条件下完成热解。张兴华等[47][48]利用固定床对废轮胎进行真空热解, 发现 550°C 可基本实现完全热解, 同时随着反应温度从 450°C 升至 600°C , 热解气体中 H_2 含量迅速增加但气体热值降低, 裂解油的产率则从 32.9%增至 48.8%但石脑油含量降低, 且 450°C 或 500°C 时裂解油中经济价值较高的柠檬油精 $> 11\%$ 。此外, 添加 NaOH 对废轮胎的真空热解具有显著的促进作用, 可明显提高热解气体中 H_2 的相对体积分数并降低 CO 、 C_2 、 CH_4 等的体积分数, 480°C 时 3%的 NaOH 可使裂解油的产率达到最高(49.66%)。Lopez 等[49]研究 25 kPa、50 kPa 及 100 kPa 等不同真空度对废轮胎热解产物的影响发现, 低真空度可提高约 10%的 C_{11}^+ 产率, 并大大降低惰性气体加热和冷凝段的能量需求, 但会降低芳烃类及脂肪烃类(C_{5-10})的产率, 真空热解废轮胎不利于产物发生环化及芳构化反应。Geraldo 等[50]在巴西设计了一个批量流量为 100 kg/h 的废轮胎真空热解中试工厂并运行了 10 年, 发现热解产物主要为裂解油(41%)、炭黑(38%)、气体(12%)及废钢(8.9%)等, 折算到单位重量轮胎的热值为 36 MJ/kg , 其中, 裂解油主要由汽油(66%)及其他油类(33%)组成, 具有超过 300 万美元/年潜在利润的商业化价值。Mustafa 等[51]将废轮胎真空热解产生的裂解油经加氢-硫酸处理、真空蒸馏及氧化脱硫提纯后, 分别以 10%、30%及 50%的体积比进一步与纯柴油混合并在恒定曲轴转速 2000 rpm 下依次进行 3 Nm、6 Nm、9 Nm、12 Nm 的发动机负荷试验, 结果发现 10%掺量的混合油具有最高的能量效率(28.15%)和火用效率(26.36%), 而纯柴油则具有最低的能量效率(26.89%)和火用效率(25.19%), 同时 10%掺量的混合油在经济性与可持续性等方面也具有较好的性能, 因此向纯柴油中添加

废轮胎真空裂解油可作为一项很有前景的能源利用方案。真空热解法可在较低温度下完成热解, 密闭环境可避免二噁英等污染物的产生, 具有反应时间短和副反应少的优点, 且与常压热解相比裂解油的回收率一般更高, 同时还能增加裂解油中的辛烷值。但另一方面, 负压不仅会增加能耗, 过低的负压还可能导致裂解环境吸入空气而引起较大的安全隐患。

3.4. 共热解

共热解是指按照一定比例将废汽车轮胎与煤、生物质、污泥及有机废弃物等混匀后, 一起进行热解的过程。Shah 等[52]研究发现废轮胎与棉花秸秆按照 3:2 掺混后共热解的裂解油产率峰值可达 48%, 其中烷烃等小分子有机相约占 78%, 油品的热值高达 41 MJ/kg, 可按比例与柴油混合作为发动机燃料。Jin 等[53]将废轮胎与木屑以 2:1 的质量比在 600℃共热解, 发现气体产率为 30.3 wt%, 其中可燃气体(包括 H₂、CH₄、C₂H₄、C₃H₆、C₃H₈ 及 CO 等)约占 46%, 总热值(GCV)达 17.9 MJ/Nm³; 同时, 以 ZnO 为脱硫剂对气态产物中 H₂S 的去除率高达 92%, 可使其 H₂S 含量 < 10 × 10⁻⁹ g/g。吴凯等[54]研究表明废轮胎与生物质进行共热解的活化能处于 18.61~40.86 kJ/mol, 且增大生物质的掺入比例可降低共热解所需活化能, 增大 H₂、CO 及 CO₂ 等的产量而减少 CH₄ 的产量, 同时生物质的掺入比例为 40%~60%时共热解所制得的可燃气体产率较高。废轮胎与机油等进行共热解还能改善传热效率及局部结焦等问题, 王俊芝[55]研究发现在 450℃热解温度下, 掺混 40%的机油可使参与反应的废轮胎胶粉量最大, 传热效果达到最好。此外, 共热解还具有“增油减水”效应, 畅志兵等[56]将废轮胎与桦甸油页岩进行共热解, 发现在废轮胎掺量为 50%时可使实际产油量和产水率分别提高和降低约 1.5%及 1.20%~1.77%。共热解适于多种热解装置, 可实现多种固体废弃物的协同处理与资源化, 并减少积炭和结焦问题, 其最佳热解温度相对较低, 能耗也有所降低, 但共热解反应物中废轮胎比例过高可能会降低裂解油的品质。

3.5. 催化热解

在废汽车轮胎的热解过程中添加催化剂(如过渡金属的氧化物或氯化物等)不但能降低反应活化能并提高反应速率, 还能增大目标产物的产率。研究表明[57] [58] [59], NaOH、CaO 及 ZnO 等可有效提高废汽车轮胎的裂解油产率, 而 TiO₂ 则可有效提高热解气体的产率。采用复合催化剂可进一步提高废轮胎的催化热解效果, Tian 等[60]研究发现废 FCC 催化剂与重裂解油复合可提升轮胎裂解油(TPO)的产率与品质, 与 CaO 复合还能降低 TPO 的含 S 量。Yang 等[61]研究表明纳米-ZSM-5/MgAl-LDO 复合催化剂可大幅提高废轮胎的催化热解转化率(高达 62.04%)、降解率(1.33 × 10⁻³ s⁻¹)及产物的轻烃选择性(33.32%)。按照催化剂的加入阶段不同, 催化裂解可分为先热解再催化及共同催化热解, 前者是指将废轮胎先进行热解制备产物, 再将产物通过催化剂进一步进行裂解, Martín 等[62]研究发现利用 ZSM-5 作为催化剂时该法的气体产率高于后者, 但总转化率及芳烃产率更低; 后者是指直接将废轮胎与催化剂混匀后催化裂解, Kordoghli 等[63]研究发现采用 Al₂O₃、CaCO₃ 及 MgO 为催化剂时该法转化率高于前者, 但固体及气体产率更低。催化热解适于多种热解装置, 可降低废轮胎的热解温度, 有利于裂解油及气体产物的提产增质, 资源化利用率相对较高, 但部分催化剂成本较高, 同时热解反应温度过高引起的催化剂积炭或结焦也会降低其活性, 此外, 催化剂在混入炭黑后难以分离, 还会降低后者的品质。

3.6. 熔融盐热解

熔融盐热解是指以熔融状态的盐为传热介质与废轮胎(包括轮胎粉末、半胎及整胎等)充分接触而进行热解反应。在 570℃下, 熔融盐热解法对废汽车轮胎的裂解油产率 > 45%, 炭黑产率可达 45%。王学通[64]以熔融 ZnCl₂ 为传热载体对废轮胎进行盐浴热解反应, 发现其最佳盐料比为 1:1, 最适热解温度为

480℃~520℃，热解气体中 CH₄ 的峰值含量高达 49.25%，同时裂解油中含有较高的脂肪烃和芳香烃。此外，唐华[65]还发现 NaOH-Na₂CO₃ 的熔融盐热解体系对废轮胎热解炭还具有较好的除杂效果，可使热解炭的无机 S 基本消失，且脱灰率高达 70%~90%。Xu 等[66]进一步研究熔融碳酸盐对废轮胎裂解油的脱 S 效果，结果表明 CO₂ 和 H₂O 对脱 S 效率具有显著的不利影响，除少量的 CO₂ 与 S²⁻ 反应形成 COS 外，大量 S²⁻ 在引入 H₂O 后被转化为 H₂S 而从气相释放出来，而添加 CaCO₃ 则能够减弱 H₂O 或 CO₂ 对脱 S 效果的影响，并使 S²⁻ 转移至 Ca 盐中并形成 CaS 而析出。熔融盐热解法的传热效率较高，可实现对热解温度的精确控制，反应物温差极小，其液态传热使反应速率及效率均得到有效提高，特别适于废轮胎热解生产固相产物，同时 KCl/LiCl 等低共融混合物可循环利用，环保性较好。但该法能耗较高、成本较大，且要求热解设备必须具有较高的稳定性，意外停机将导致较大的损失。

3.7. 微波热解

微波热解是指利用废汽车轮胎吸收微波，并立即将其转化为内能以实现对自身的热解反应。研究表明[67]，适宜的微波功率可直接对整胎完成热解，其完全热解的液相产率范围在 30%~44%，其中轻质馏分达到 82.84%。Wang 等[68]研究发现微波可大大缩短废轮胎的热解时间，20 min 基本可完成热解反应，同时轮胎配方所使用的添加剂会导致 SiO₂、ZnO 及无定形碳等固体残渣的含量较高。周龙[69]研究发现微波热解废轮胎的气体产物主要(90 vol%)为 H₂、CH₄、CO，裂解油中经济价值较高的柠檬烯含量可高达 10 wt%，而固相产物的固 S 率高达 95 wt%，微波功率增加会导致 H₂ 和 CO 含量升高而 CH₄ 含量降低，同时 1:10 的钢丝掺入及与微波源方向铅垂的钢丝摆放方式对废轮胎的微波热解具有有效的促进作用，载气流速增加则会增大裂解油的产率并降低热解气体产率。杨亚青[70]研究则发现热解时间增长(10 min 增至 20 min)可显著降低固相产物的产率(54%至 44.8%)并提高裂解油产率(37.7%至 44.2%)，微波功率增加则会降低热解炭的产率(720 W 时降至 41%)而增大热解气体的产率(720 W 时增至 18%)及小分子物质的比例，同时块状轮胎的微波热解相比胶粉可提高约 4%的气体产率，此外还发现添加钢丝可深化热解的程度，大幅提高热解气体产率(最高 35.3%)，增大油气产品中的小分子物质及裂解油中的多环芳烃比例，但不利于柠檬烯的产出。韩元凯[71]进一步研究发现，溶胀处理能有效降低废轮胎的活化能(平均表观活化能从 60.39 kJ/mol 降至 43.78 kJ/mol)，使其更易热解并加深热解程度，从而增大油气产品产率(微波热解 10~20 min 时，裂解油产率从 36.88%升至 47.13%，气体产率由 9.76%增至 13.55%)，而热解时间继续增长至 30 min 则会导致小分子物质重新聚合为大分子物质，同时 1.4 的溶胀程度和 720 W 的微波功率可使废轮胎具有最大的裂解油产率(67.18%)。微波热解法对废汽车轮胎的能源化处理具有少能耗、高速率、高效率及低污染的特点，但对废轮胎中金属丝及炭黑等吸波材料的要求较高，实际热解温度也不易测定。

3.8. 等离子体热解

等离子体热解是指利用放电产生高温电弧的辐射热对废汽车轮胎进行热解反应的过程。该法较高的反应温度有助于固相炭黑和热解气体(多为 CO、H₂ 等简单气体分子)的产生，几乎不产生液态产物，且可减少有毒污染物的排放。唐兰等[72] [73]研究表明等离子体热解废轮胎固相产物可实现 79.5%~97.5%的固 S 率，气相产物中 S 主要以 H₂S 形态存在，且增大输入功率和降低进料速率可进一步降低热解气体中的 H₂S 含量，同时输入功率从 30.8 kW 增至 48.4 kW 可使热解气体中 H₂ 及 CO 的百分含量分别增加 4.08% 和 1.50%。Chang 等[74]研究发现等离子体热解产物中 NO_x 及 SO₂ 等污染物的含量相对较低(100~300 mg/L)，且固相产物中未检出多环芳烃和多氯联苯等污染物。Huang 等[75]研究表明 H₂O 可提高废轮胎等离子体热解气体产物中的 CO 和 H₂ 含量，并改善炭黑的比表面积及微观结构。等离子体热解法反应温度较高，反应迅速，污染极小，有利于废轮胎制备工业炭黑及高热值燃料气，其中炭黑等固相产物的产率

较高,但其能耗较高、成本较大,同时对设备也有较高的要求,还存在温度过高造成工业炭黑品质下降的缺陷,因此大规模工业应用受到限制。

3.9. 多种热解技术联用

不同的热解技术各有优缺点,联合多种热解利用方式可相互取长补短而发挥各自的优势。王文亮等[76]将废轮胎与纤维素进行微波共热解,发现二者间的协同效应可使裂解油产率高于理论计算值,并同步使油品质量得到提升。彭伟超[77]研究发现以 MgO 为催化剂可对废轮胎与螺旋藻的共热解过程起到较积极的效果,使固相残留率降低而挥发性气体产物的产率增加。Pan 等[78]以废轮胎衍生炭(TDC)为催化剂,对废轮胎进行微波诱导热解,结果发现最佳实验条件下 H₂ 的产率和转化率最高分别可达 27.81 mmol/g 及 85.87%,热解产物之一的 TDC 可作为催化剂而重复使用,从而显著增加了微波诱导热解废轮胎的经济性。Reyes 等[79]在 CO₂ 气氛、500℃下对废轮胎与棕榈壳进行共热解,结果发现棕榈壳的最佳掺混量为 20%,此时可获得固、液、气三相的产物分别为 23.5%、18.6%、57.9%,其中固相产物的热值优于干燥木材(19 MJ/kg)。国内外学者已对多种热解技术联合处理废轮胎开展不少研究,尽管联合使用可起到较好的热解效果,但可能导致热解装置及操作要求更为复杂,因此在实际应用层面仍需多方考虑。

4. 超临界水氧化

超临界水(SCW)氧化是指在水的亚临界及超临界状态下,产生·OH 或以 H₂O₂ 等[80]作为氧化剂,将废轮胎氧化降解转化为炭黑、燃料油或燃气等。SCW 氧化技术对废轮胎有较高的能源化转换效率,但温度是控制反应产物的重要因素。Yan 等[81]研究发现 SCW 与废轮胎组成的反应体系可使废轮胎中超过 95%的有机组分转化为油品及燃气等有价值燃料,其中油品主要为低粘度轻质油,燃气主要包括 CO、H₂ 及 C₁-C₄ 气体等,此外,温度对反应产物有重要影响,647~659 K 的反应温度有利于产生更多的油品。Sonil 等[82]采用催化亚临界和 SCW 气化技术对废轮胎进行处理,结果发现在 625℃及 5 wt%的进料浓度下反应 60 min 可获得最高的氢气产率(14.4 mmol/g)、总产气率(34 mmol/g)及碳气化效率(42.6%)。Li 等[83]研究表明在 420℃、18 MPa 条件下,通过亚临界和 SCW 技术对废轮胎反应 40 min 可获得最大的油品(相对分子质量 70~140)回收率(21.21%),同时随着反应温度、压力及时间的增加,CH₄、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆ 及 C₃H₈ 等燃气产率增加,炭黑和杂质则有所降低。SCW 氧化技术将废弃汽车轮胎转化为油品及燃料气的过程还能降低燃料产品中的 S 污染问题,Yan 等[84]研究发现 SCW 分子可释放·OH 促进废轮胎解聚过程 C-S 键的断裂,并将其进一步转化为 S²⁻、SO₃²⁻、S₂O₃²⁻、SO₄²⁻ 等。SCW 氧化技术能源转换效率较高、产品清洁环保,但装置复杂、操作要求也较高,因此大规模工业化应用受到了较大的限制。

5. 存在的问题

5.1. 技术问题

废汽车轮胎在我国极少进行能源化利用,其技术水平比较落后。一方面,废轮胎的能源化利用属于半公益事业,尽管我国已成立废轮胎综合利用企业 1500 家左右,但其规模普遍偏小,能源化产业的集中度较低,技术和管理水平不足,自主研发和创新能力落后,现有工艺和技术装备的经济效益较差,仅能勉强维持经营,因此难以吸引投资进一步发展;另一方面,废轮胎能源化利用仍存在许多技术难点尚未完全解决,比如:焚烧利用存在能源回收率较低及氮氧化物、硫氧化物、酚类与二噁英等的污染问题;热解利用存在系统易结焦和积灰、进出料难以实现动态密封、热解小分子产物易重新聚合并导致设备和管道堵塞等问题,同时通过实验合理选取不同热解工艺的供热温度、传热介质与面积、工作压力及反应时间也十分关键[85];SCW 氧化技术装置复杂,难以实现工业化操作与应用。

5.2. 管理问题

我国对废汽车轮胎的回收利用体系尚不够完善和健全, 缺乏专门的主管机构对废轮胎的能源化利用进行有效的追踪和监管, 也难以厘清废轮胎的产生、回收及处理等单位间的关系。尽管近年来我国逐渐发布了《废旧轮胎综合利用行业规范条件(2020 年本)》和《废轮胎、废橡胶热裂解技术规范》(GB/T 40009-2021)等标准规范文件, 仍有大量的废轮胎未得到规范而合理的资源化利用。废轮胎的能源化利用行业缺乏市场准入机制与标准, 国家政策的倾斜使得大量企业投入于废轮胎裂解业务的研究, 但前期废轮胎的收集和运输等工作耗时费力费钱, 易导致行业的“僧多粥少”现象。此外, 还应加强公众教育及舆论引导, 改观公众对裂解油、燃料气、掺烧水泥等废轮胎能源化产品的消费意识, 使其销路更加畅通。

5.3. 政策问题

在法律法规方面, 我国近年来正逐渐建立、完善废轮胎的回收利用相关标准与规范。但是, 与发达国家相比, 我国缺乏适当的专项基金支持、税收优惠或资金补贴政策, 对废轮胎绿色回收利用企业的扶持力度不够。废轮胎综合利用企业自身难以生存, 更无力研发先进的工艺和技术装备改善当前的颓势, 因此容易停滞不前。

6. 结语

我国对废汽车轮胎的再生能源利用研究起步较晚, 目前在技术、管理及政策等诸多方面均存在一定的问题。但是, 随着新固废法对“三化”原则的坚持、“二十大”对绿色低碳发展的强调以及近年来国家对废轮胎综合利用标准规范的不断完善, 作为世界第一废轮胎产生大国, 废汽车轮胎的能源化利用等综合利用技术势必成为我国未来重要的发展方向。对此, 一方面政府部门应对满足绿色发展要求的废轮胎回收利用企业予以经济政策帮扶, 并吸引投资大力协助企业提高自主研发和创新能力; 另一方面, 废轮胎的回收利用企业应积极响应国家及地方政府号召, 加大对废轮胎能源化利用新工艺技术以及绿色、高效、智能的自动化或连续化设备等的研究力度, 并加快理论研究、实验研究向工业化应用的转化步伐。在技术层面, 企业可联合高校等科研单位强化技术创新以解决行业的重难点问题, 如发展脱氯及除金属等低成本预处理技术从源头减少焚烧利用产生的二噁英等污染物、发展热分散技术解决废轮胎热解系统的结焦问题、发展热气密稳压技术实现废轮胎热解系统的动态密封、结合气液混流工艺发展废轮胎热解气体的防聚合技术、改良 SCW 氧化技术装置并研发自动化操作系统等。在管理层面, 应继续完善和健全我国的废轮胎回收利用体系, 加强对能源化等回收利用过程的监管, 并逐渐实施电子化管理。此外, 还应逐步建立分级回收利用机制, 在废汽车轮胎达到一定翻新次数、无翻新价值或因成本过高不再适合翻新时, 再进行能源化利用, 以实现废弃物最大程度的再生利用。

参考文献

- [1] 王萍. 新兴汽车品牌营销策略研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 暨南大学, 2015.
- [2] 崔吕萍. 轮胎生产第一大国, 能否在“废胎变宝”上动动脑筋? [J]. 中国轮胎资源综合利用, 2022(5): 27-28.
- [3] 林火灿. 我国废旧轮胎产生量居全球首位-热裂解技术有望变废为宝[J]. 中国轮胎资源综合利用, 2018(9): 39-41.
- [4] 聂永丰. 固体废物处理工程技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [5] 谢忠设. 资本发力了, 废橡胶利用能否迎来大发展? [J]. 中国石油和化工, 2018(7): 39-41.
- [6] 中国物资再生协会. 中国再生资源回收行业发展报告(2022) [R]. 北京: 中国物资再生协会, 2022.
- [7] Thomas, B.S., Gupta, R.C. and Panicker, V.J. (2016) Recycling of Waste Tire Rubber as Aggregate in Concrete: Durability-Related Performance. *Journal of Cleaner Production*, **112**, 504-513.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.046>

- [8] Xu, L., Jiang, Y. and Qiu, R. (2017) Parametric Study and Global Sensitivity Analysis for Co-Pyrolysis of Rape Straw and Waste Tire via Variance-Based Decomposition. *Bioresour. Technol.*, **247**, 545-552. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.141>
- [9] 权家薇, 于佳雪, 许君清, 等. 废轮胎的资源化回收利用[J]. 上海节能, 2019(4): 262-270.
- [10] 林景奋, 戴熠, 黄晓武, 等. 废旧轮胎处理及资源化现状研究[J]. 工业安全与环保, 2019, 45(9): 84-87.
- [11] Leung, D.Y.C. and Wang, C.L. (1998) Kinetic Study of Scrap Tyre Pyrolysis and Combustion. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **45**, 153-169. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(98\)00065-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(98)00065-5)
- [12] 邱敬贤, 何曦, 戴欣, 等. 废旧轮胎处理技术的研究进展[J]. 中国环保产业, 2020(12): 18-22.
- [13] 王玉伟, 潘劲松, 苏俊杰, 等. 废旧轮胎高值化利用进展及建议[J]. 山东工业技术, 2020(4): 25-31.
- [14] 李钊. 我国废旧轮胎资源化现状、问题与对策[J]. 中国轮胎资源综合利用, 2018(12): 41-43.
- [15] Bockstal, L., Berchem, T., Schmetz, Q., et al. (2019) Devulcanisation and Reclaiming of Tires and Rubber by Physical and Chemical Processes: A Review. *Journal of Cleaner Production*, **236**, Article ID: 117574. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.049>
- [16] Oboirien, B.O. and North, B.C. (2017) A Review of Waste Tyre Gasification. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**, 5169-5178. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.057>
- [17] 杨超, 矫庆泽, 冯彩虹, 等. 废旧轮胎催化裂解研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(7): 3877-3889.
- [18] Jimoda, L.A., Sulaymon, I.D., Alade, A.O., et al. (2018) Assessment of Environmental Impact of Open Burning of Scrap Tyres on Ambient Air Quality. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **15**, 1323-1330. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1498-5>
- [19] 姚燕, 崔琪, 赵君, 等. 废旧橡胶应用的新领域[J]. 世界橡胶工业, 2009, 36(5): 40-46.
- [20] Bhadra, S., De, P.P., Mondal, N., et al. (2003) Regeneration of Carbon Black from Waste Automobile Tires. *Journal of Applied Polymer Science*, **89**, 465-473. <https://doi.org/10.1002/app.12019>
- [21] 李子涵. 基于热重法的煤与轮胎的混燃研究[J]. 能源与环境, 2022(3): 52-55.
- [22] 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.
- [23] 田晓龙, 郭磊, 王孔烁, 等. 废旧轮胎循环与资源化利用发展现状[J]. 中国材料进展, 2022, 41(1): 22-29+66-67.
- [24] 李成, 张斌, 林红, 等. 废轮胎低温热解制油研究[J]. 石油炼制与化工, 2019, 50(2): 27-30.
- [25] Zhang, X.H., Wang, T.J., Ma, L.L., et al. (2008) Vacuum Pyrolysis of Waste Tires with Basic Additives. *Waste Management*, **28**, 2301-2310. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.10.009>
- [26] Czajczyńska, D., Krzyżyńska, R., Jouhara, H., et al. (2017) Use of Pyrolytic Gas from Waste Tire as a Fuel: A Review. *Energy*, **134**, 1121-1131. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.042>
- [27] Yazdani, E., Hashemabadi, S.H. and Taghizadeh, A. (2019) Study of Waste Tire Pyrolysis in a Rotary Kiln Reactor in a Wide Range of Pyrolysis Temperature. *Waste Management*, **85**, 195-201. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.020>
- [28] 王慧. 废轮胎热解油的资源化利用研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [29] Hu, H.Y., Fang, Y., Liu, H., et al. (2014) The Fate of Sulfur during Rapid Pyrolysis of Scrap Tires. *Chemosphere*, **97**, 102-107. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.037>
- [30] Wang, C., Li, D., Zhai, T.Y., et al. (2019) Direct Conversion of Waste Tires into Three-Dimensional Graphene. *Energy Storage Materials*, **23**, 499-507. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.04.014>
- [31] Miguel, S.G., Fowler, G.D. and Sollars, C.J. (2003) A Study of the Characteristics of Activated Carbons Produced by Steam and Carbon Dioxide Activation of Waste Tyre Rubber. *Carbon*, **41**, 1009-1016. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00449-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00449-9)
- [32] Wang, H., Hu, H.Y., Yang, Y.H., et al. (2020) Effect of High Heating Rates on Products Distribution and Sulfur Transformation during the Pyrolysis of Waste Tires. *Waste Management*, **118**, 9-17. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.08.015>
- [33] Chen, K.W. (2014) Manufacture of RDF (Refuse Derived Fuel) by Carbon Ash from the Waste Tire Pyrolysis Resource Chemical Plant. *Advanced Materials Research*, **852**, 764-767. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.852.764>
- [34] Chen, K.W. (2014) The Key-Factor Modulation of Waste Tire Pyrolysis in Resource Chemical Plant for Recovered Fuel Production. *Advanced Materials Research*, **852**, 772-775. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.852.772>

- [35] 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.
- [36] Laresgoiti, M.F., Caballero, B.M., de Marco, I., *et al.* (2004) Characterization of the Liquid Products Obtained in Tyre Pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71**, 917-934. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.003>
- [37] 张会亮, 范晓旭, 刘彦丰, 等. 块状废轮胎固定床热解特性实验研究[J]. 可再生能源, 2015, 33(1): 149-153.
- [38] 季炫宇, 林伟坚, 周雄, 等. 废轮胎热裂解技术研究现状与进展[J]. 化工进展, 2022, 41(8): 4498-4512.
- [39] Labaki, M. and Jeguirim, M. (2017) Thermochemical Conversion of Waste Tyres—A Review. *Environmental Science and Pollution Research International*, **24**, 9962-9992. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7780-0>
- [40] Policella, M., Wang, Z.W., Burra, K.G., *et al.* (2019) Characteristics of Syngas from Pyrolysis and CO₂-Assisted Gasification of Waste Tires. *Applied Energy*, **254**, Article ID: 113678. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113678>
- [41] 董根全, 杨建丽, 刘振宇. 废轮胎热解油品的组成与硫含量研究[J]. 燃料化学学报, 2000, 28(6): 537-541.
- [42] Attar, A. (1978) Chemistry, Thermodynamics and Kinetics of Reactions of Sulphur in Coal-Gas Reactions: A Review. *Fuel*, **57**, 201-212. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(78\)90117-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(78)90117-5)
- [43] 金小华, 唐武. 废旧轮胎热裂解技术的研究进展[J]. 中国轮胎资源综合利用, 2022(8): 44-47.
- [44] Pindoria, R.V., Lim, J.Y., Hawkes, J.E., *et al.* (1997) Structural Characterization of Biomass Pyrolysis Tars/Oils from Eucalyptus Wood Waste: Effect of H₂ Pressure and Sample Configuration. *Fuel*, **76**, 1013-1023. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00092-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00092-6)
- [45] Zhang, H., Xiao, R., Wang, D., *et al.* (2011) Biomass Fast Pyrolysis in a Fluidized Bed Reactor under N₂, CO₂, CO, CH₄ and H₂ Atmospheres. *Bioresource Technology*, **102**, 4258-4264. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.075>
- [46] Taleb, D.A., Hamid, H.A., Deris, R.R.R., *et al.* (2020) Insights into Pyrolysis of Waste Tire in Fixed Bed Reactor: Thermal Behavior. *Materials Today: Proceedings*, **31**, 178-186. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.569>
- [47] 张兴华. 废轮胎固定床真空催化裂解与应用研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 中国科学院广州能源研究所, 2006.
- [48] 张兴华, 常杰, 王铁军, 等. 碱性条件下废轮胎真空热裂解研究[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(6): 713-716.
- [49] Lopez, G., Olazar, M., Aguado, R., *et al.* (2010) Vacuum Pyrolysis of Wastetires by Continuously Feeding into a Conical Spouted Bed Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49**, 8990-8997. <https://doi.org/10.1021/ie1000604>
- [50] de Oliveira Neto, G.C., Chaves, L.E.C., Pinto, L.F.R., *et al.* (2019) Economic, Environmental and Social Benefits of Adoption of Pyrolysis Process of Tires: A Feasible and Ecofriendly Mode to Reduce the Impacts of Scrap Tires in Brazil. *Sustainability*, **11**, Article 2076. <https://doi.org/10.3390/su11072076>
- [51] Karagoz, M., Uysal, C., Agbulut, U. and Saridemir, S. (2020) Energy, Exergy, Economic and Sustainability Assessments of a Compression Ignition Diesel Engine Fueled with Tire Pyrolytic Oil-Diesel Blends. *Journal of Cleaner Production*, **264**, Article ID: 121724. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121724>
- [52] Shah, S.A.Y., Zeeshan, M., Farooq, M.Z., *et al.* (2019) Co-Pyrolysis of Cotton Stalk and Waste Tire with a Focus on Liquid Yield Quantity and Quality. *Renewable Energy*, **130**, 238-244. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.06.045>
- [53] Jin, L.E., Wang, L.L., Su, L., *et al.* (2012) Characteristics of Gases from Co-Pyrolysis of Sawdust and Tires. *International Journal of Green Energy*, **9**, 719-730. <https://doi.org/10.1080/15435075.2011.625585>
- [54] 吴凯, 朱锦娇, 朱跃钊, 等. 废轮胎与生物质共热解特性研究[J]. 林产化学与工业, 2018, 38(5): 53-60.
- [55] 王俊芝. 废轮胎与机油共裂解实验研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 青岛理工大学, 2018.
- [56] 畅志兵, 王楚楚, 王依宁, 等. 桦甸油页岩和废轮胎的共热解反应行为及协同效应[J/OL]. 矿业科学学报: 1-9. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/detail.aspx?dbcode=CAPJ&dbname=CAPJLAST&filename=KYKX20221116007&uniplatform=NZKPT&v=6w1-QLbHRf3jLncp3b-7sOAFgPGX6i4Lorjt6lFR4trcYmw-Cu64X7AOh9s4v7qK>, 2022-12-16.
- [57] 楚雅杰, 仪垂杰, 陈贺, 等. 催化裂解废旧轮胎的试验研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(15): 213-217.
- [58] 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): 41-45.
- [59] Hijazi, A., Boyadjian, C., Ahmad, M.N. and Zeaiter, J. (2018) Solar Pyrolysis of Waste Rubber Tires Using Photoactive Catalysts. *Waste Management*, **77**, 10-21. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.044>
- [60] Tian, X.L., Han, S., Wang, K.S., *et al.* (2022) Waste Resource Utilization: Spent FCC Catalyst-Based Composite Catalyst for Waste Tire Pyrolysis. *Fuel*, **328**, Article ID: 125236. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125236>
- [61] Yang, C., Fu, R.R., Jiao, Q.Z., *et al.* (2022) Catalytic Cracking of Waste Tires Using Nano-ZSM-5/MgAl-LDO. *Energy Technology*, **10**, Article ID: 2200186. <https://doi.org/10.1002/ente.202200186>
- [62] Olazar, M., Arabiourrutia, M., López, G., *et al.* (2008) Effect of Acid Catalysts on Scrap Tyre Pyrolysis under Fast Heating Conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **82**, 199-204. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.03.006>

- [63] Kordoghli, S., Paraschiv, M., Kuncser, R., *et al.* (2017) Catalysts' Influence on Thermochemical Decomposition of Waste Tires. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **36**, 1560-1567. <https://doi.org/10.1002/ep.12605>
- [64] 王学通. 废轮胎盐浴热解制取燃料油的研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 河北工业大学, 2008.
- [65] 唐华. 废轮胎热解炭熔盐热处理除杂提质机理研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2021.
- [66] Xu, S.H., Yang, F., Hu, H.Y., *et al.* (2021) Investigation and Improvement of the Desulfurization Performance of Molten Carbonates under the Influence of Typical Pyrolysis Gases. *Waste Management*, **124**, 46-53. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.01.029>
- [67] Undri, A., Meini, S., Rosi, L., *et al.* (2013) Microwave Pyrolysis of Polymeric Materials: Waste Tires Treatment and Characterization of the Value-Added Products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **103**, 149-158. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.011>
- [68] Wang, B., Zheng, H.B., Zeng, D.W., *et al.* (2021) Microwave Fast Pyrolysis of Waste Tires: Effect of Microwave Power on Product Composition and Quality. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, **155**, Article ID: 104979. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104979>
- [69] 周龙. 轮胎胶粉微波热解特性试验研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2014.
- [70] 杨亚青. 废轮胎微波热解过程及产物分布特性试验研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2017.
- [71] 韩元凯. 溶胀改性强化废轮胎微波热解特性研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2021.
- [72] 唐兰, 黄海涛, 郝海青, 等. 废轮胎粉等离子体热解过程中硫的分布与转化初步研究[J]. *环境污染与防治*, 2010, 32(3): 5-8+13.
- [73] 唐兰, 黄海涛, 赵矿美, 等. 废轮胎等离子体热解固体产物性质研究[J]. *四川环境*, 2014, 33(3): 24-29.
- [74] Chang, J.S., Gu, B.W., Looy, P.C., *et al.* (1997) Thermal Plasma Pyrolysis of Used Old Tires for Production of Syngas. *Fuel and Energy Abstracts*, **38**, 41-42. [https://doi.org/10.1016/S0140-6701\(97\)80326-8](https://doi.org/10.1016/S0140-6701(97)80326-8)
- [75] Huang, H. and Tang, L. (2008) Pyrolysis Treatment of Waste Tire Powder in a Capacitively Coupled RF Plasma Reactor. *Energy Conversion and Management*, **50**, 611-617. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.10.023>
- [76] 王文亮, 时宇杰, 王少华, 等. 纤维素与废轮胎微波共热解规律及产物特性[J]. *高等学校化学学报*, 2018, 39(5): 964-970.
- [77] 彭伟超. 螺旋藻与废旧轮胎热解特性及催化共热解作用研究[D]: [硕士学位论文]. 湛江: 广东海洋大学, 2021.
- [78] Pan, Y.H., Du, X.D., Zhu, C.X., *et al.* (2022) Degradation of Rubber Waste into Hydrogen Enriched Syngas via Microwave-Induced Catalytic Pyrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 33966-33978. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.012>
- [79] Rodriguez, D.A.R., Trejos, O.Y.R. and Vargas, G.J.C. (2019) Evaluation of the Pyrolysis and Co-Pyrolysis Process of Palm Shell and Waste Tyres in a CO₂ Atmosphere. *Avances: Investigación en Ingeniería*, **16**, 83-92. <https://doi.org/10.18041/1794-4953/avances.2.5501>
- [80] 葛晓冬. 超临界水氧化法处理废旧轮胎的实验研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- [81] Yan, S., Xia, D.H., Zhang, X.R., *et al.* (2019) A Complete Depolymerization of Scrap Tire with Supercritical Water Participation: A Molecular Dynamic Simulation Study. *Waste Management*, **93**, 83-90. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.05.030>
- [82] Nanda, S., Reddy, S.N., Hunter, H.N., *et al.* (2019) Catalytic Subcritical and Supercritical Water Gasification as a Resource Recovery Approach from Waste Tires for Hydrogen-Rich Syngas Production. *The Journal of Supercritical Fluids*, **154**, Article ID: 104647. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104627>
- [83] Li, Q.H., Li, F.X., Meng, A.H., *et al.* (2018) Thermolysis of Scrap Tire and Rubber in Sub/Supercritical Water. *Waste Management*, **71**, 311-319. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.017>
- [84] Yan, S., Xia, D.H. and Liu, X.J. (2021) Beneficial Migration of Sulfur Element during Scrap Tire Depolymerization with Supercritical Water: A Molecular Dynamics and DFT Study. *Science of the Total Environment*, **776**, Article ID: 145835. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145835>
- [85] 牛斌. 废轮胎热裂解行业技术难题、技术创新及产业化应用[J]. *中国轮胎资源综合利用*, 2020(11): 36-39.