引用格式：纪德强，彭佳，王玉迎，等.废旧轮胎热解理论与技术研究进展[J].材料工程，2026，54(4)：176-190.
JI Deqiang，PENG Jia，WANG Yuying，et al.Research progress in pyrolysis theory and technology of waste tires[J].Journal of Materials Engineering，2026，54(4)：176-190.

废旧轮胎热解理论与技术研究进展

纪德强[1,2]，彭　佳[1]，王玉迎[1]，苑丹丹[1]，李志达[1]，纪德彬[1]，孙启冀[3]，吴红军[1*]
（1 东北石油大学 新能源与材料学院，黑龙江 大庆 163712；2 多资源协同陆相页岩油绿色开采全国重点实验室，黑龙江 大庆 163712；3 黑龙江大学 水利电力学院，哈尔滨 150006）

摘要：庞大的汽车数量和工业体系产生了大量的废弃轮胎，热解被认为是处理废轮胎的一种有效手段。本文聚焦废轮胎热解技术研究现状，总结了热解产物的分布和形成机理，分析了制约热解产物资源化利用的因素及提升热解产物资源化利用的方法，并提出了未来废轮胎热解技术工业化应用需要突破的瓶颈问题。热解废轮胎能够获得燃料气、油、炭及柠檬烯、苯、甲苯、乙苯等有价值的化学品。现有研究表明，废轮胎热解产物分布受热解过程中一次反应和二次反应程度决定，一次反应和二次反应程度则受温度、升温速率、挥发分停留时间、压力、反应器结构、催化剂和物料粒径等工艺参数影响，其中温度对热解产物分布影响最大，升高温度有利于生成H_2、CH_4、CO、苯、甲苯、乙苯和二甲苯，促进柠檬烯转化为芳烃及热解油和气中的硫向热解炭转化。为了实现废轮胎热解技术工业化应用，未来还需要在热解动力学模型的精确构建、高选择性催化剂的研发及污染物处理方案的设计等方面开展进一步的研究工作。

关键词：废轮胎；热解；自由基；工艺参数；除杂；废物处理
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000709　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000709
中图分类号：X705；TQ203.8　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)04-0176-15

Research progress in pyrolysis theory and technology of waste tires

JI Deqiang[1,2]，PENG Jia[1]，WANG Yuying[1]，YUAN Dandan[1]，LI Zhida[1]，JI Debin[1]，SUN Qiji[3]，WU Hongjun[1*]
（1 College of New Energy & Materials，Northeast Petroleum University，Daqing 163712，Heilongjiang，China；2 National Key Laboratory for Multi-resource Collaborated Green Development of Continental Shale Oil，Daqing 163712，Heilongjiang，China；3 College of Water Resources and Electric Power，Heilongjiang University，Harbin 150006，China）

Abstract：The enormous number of vehicles and the industrial system generate large quantities of waste tires，and pyrolysis is considered to be an effective means of treating waste tires. This paper focuses on the current research status of waste tire pyrolysis technology，summarizes the composition and formation mechanism of waste tire pyrolysis products，and analyses the factors restricting the resource utilization of pyrolysis products and the methods to enhance the resource utilization of pyrolysis products，and puts forward the bottleneck problems that need to be broken through for the industrial application of waste tire pyrolysis technology in the future. Pyrolysis of waste tires produces a range of products such as fuel gas，oil and carbon，as well as other valuable chemicals such as limonene，benzene，toluene，ethylbenzene and others. Existing studies have indicated that the distribution of pyrolysis products from waste tires is determined by the degree of primary and secondary reactions in the pyrolysis process，and the degree of primary and secondary reactions is affected by process parameters such as temperature，heating rate，volatile retention time，pressure，reactor structure，catalysts and material particle size，among which temperature has the greatest influence on the distribution of pyrolysis products. The increase of temperature is conducive to the formation of H_2，CH_4，CO，benzene，toluene，ethylbenzene and xylene，and promotes the conversion of limonene to aromatics and the conversion of sulfur from pyrolysis oil and gas to pyrolysis carbon. In order to realize the industrial application of waste tire pyrolysis technology，further research

work should be carried out in the accurate construction of pyrolysis kinetic models, the development of highly selective catalysts and the design of pollutant treatment schemes.

Key words: waste tire; pyrolysis; radical; process parameter; impurity removal; waste treatment

根据《中国再生资源回收行业发展报告(2023)》报道,2022年,中国废旧轮胎产生量高达3.5亿条,约为1228万吨,但资源化利用率不足60%。大部分废轮胎未经过处理被丢弃在垃圾或填埋场中。通常情况下,废轮胎极难处理,且很难自然降解。在光照或受热条件下,野外储存的废轮胎会向大气、土壤和地下水中释放有害物质[1],同时容易引发火灾释放烟雾、多环芳烃、呋喃和二噁英[2],对环境造成污染。此外,野外堆放的废轮胎还会促进害虫和昆虫的生长[3],容易传播疾病,威胁人类健康。

废轮胎碳、氢含量高,灰分含量相对较低,且废轮胎热值高[3],具备二次利用潜力。因此,废轮胎有望作为可回收利用的固体废弃物,用于能源和化学品的生产。目前,处理废轮胎的方式有焚烧法、填埋法、气化法和热解法。焚烧法会向环境释放CO、CO_2和硫氧化合物等污染气体[4],且焚烧法无物质回收。填埋法处理废轮胎,土地占用率高。气化法和热解法处理废轮胎,能够降低对环境的污染,减少CO_2排放。气化法可以获得可燃气体和有价值的化学品,从而实现废轮胎的二次利用[5]。但气化过程会损失约45%的碳原料,其碳效率低于热解法[3]。热解法处理废轮胎可以获得燃料气、柠檬烯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯和炭黑等化学品,增加废轮胎的利用价值,但与气化法相比,所制备的热解产物纯度低,含硫量高[3]。

热解是在N_2或Ar等氛围,高温分解有机化合物并回收热解产物的技术[6]。本文基于废轮胎的提质利用机理,从影响热解产物产率的因素、除杂工艺和应用价值方面进行分析,为后续废轮胎热解的进一步技术攻关和工艺优化提供理论基础和技术支撑。最后,分析并指出了废轮胎热解技术未来的研究方向及工业化应用急需突破的瓶颈问题。

1　热解产物种类和热解机理

废轮胎橡胶的三大主要成分为天然橡胶、顺丁橡胶和丁苯橡胶,目前对三种橡胶热解机理的探索为废轮胎热解机理探索奠定了一定的基础。废轮胎热解发生的主要反应为聚合物的解聚以及一系列二次反应。

1.1　热解气组成及热解机理

1.1.1　热解气的组成

热解气态产物含C_1~C_4的烯烃和烷烃,碳氧化物(CO和CO_2),少量硫(H_2S、SO_2、COS、CS_2、COX)和氮化合物(NH_3和NO_2)[7-10]。

1.1.2　热解气的热解机理

天然橡胶热解主要发生在异戊二烯单体聚合处,此处的C—C键长长,键能小,容易断裂,断裂主要生成异戊二烯单体[7]。通过分析Wei等[8]利用反应分子动力学模拟天然橡胶热解过程,得出热解气最佳生成路径和相应的活化能,具体见图1。异戊二烯单体在高温下生成H·、CH_3·和CH_2═CH·等。C_5H_8生成H·主要发生在2-C_5H_8和5-C_5H_8,且5-C_5H_8生成H·更容易。C_5H_8的碳链断裂发生在C—C单键,其中3-C_5H_8生成CH_3·活化能最低。C_5H_8单体热解还会生成CH_2═CH·和3-C_3H_5·。如图1和式(1)~(5)所示[8],生成的H·、CH_3·和CH_2═CH·会攻击其他单体或相互结合形成稳定的小分子气态产物。由于C_5H_8单体生成CH_4所需的活化能较低,因此,热解气中CH_4含量较高。短链断裂也可能产生小分子气体(如:异戊二烯二聚体热解生成异戊二烯、乙烯、甲烷),并且短链断裂生成小分子气体所需的活化能比C_5H_8生成小分子气体更低。

$$H\cdot + H\cdot \rightarrow H_2 \quad (1)$$

$$H\cdot + CH_3\cdot \rightarrow CH_4 \quad (2)$$

$$H\cdot + H_2C{=}CH\cdot \rightarrow H_2C{=}CH_2 \quad (3)$$

$$2CH_3\cdot \rightarrow C_2H_6 \quad (4)$$

$$CH_3\cdot + H_2C{=}CH\cdot \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH_2 \quad (5)$$

丁苯橡胶热解时,由于单体聚合处C—C键能小,所以丁苯橡胶裂解会优先生成大量的1,3-丁二烯、苯乙烯单体,丁苯橡胶热解还会生成·CH_2CH═$CHCH_2$·[7,11]。如图2所示,通过分析Yang等[7]反应分子动力学相关研究成果,得出了丁苯橡胶热解过程中气态产物的最佳生成路径和相应能垒。1,3-丁二烯和·CH_2CH═$CHCH_2$·热解会生成H·、CH_3·和CH_2═CH·,苯乙烯热解会生成H·和CH_2═CH·。1,3-丁二烯最容易断裂C—C单键处的C—H键,苯乙烯单体断裂C—H键比1,3-丁二烯所需能垒高。根据自由基攻击单体生成小分子气体的能垒可知,对于1,3-丁二烯,H·的活性最高,其次是CH_3·,而CH_2═CH·的活性最低。对于苯乙烯,H·和CH_3·具有相似的活性,且优于CH_2═CH·。

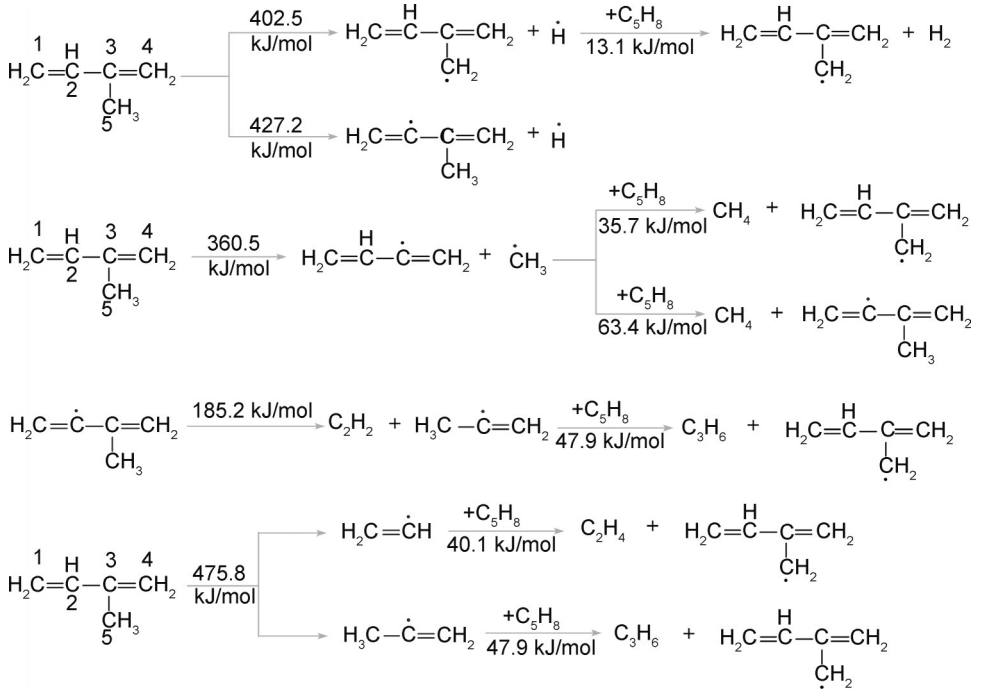


图1 天然橡胶热解生成气体产物的最佳反应路径及相应的活化能

Fig.1 Optimum reaction path and corresponding activation energy of gas products from natural rubber pyrolysis

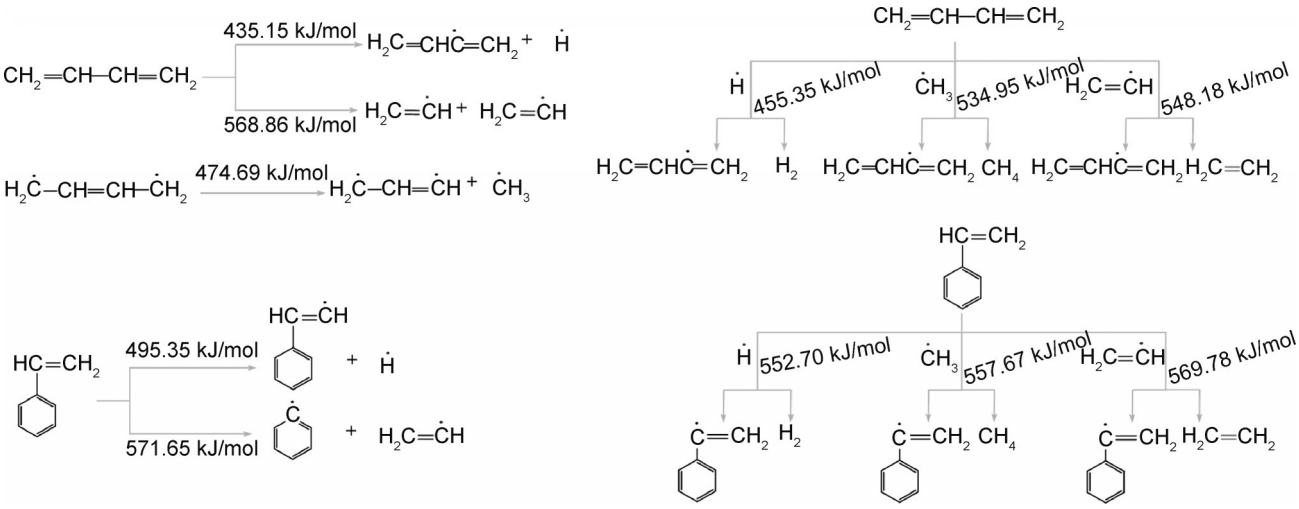


图2 丁苯橡胶热解生成气体产物的最佳反应路径及相应的能垒

Fig.2 Optimum reaction path and corresponding energy barrier of gas products from the pyrolysis of styrene-butadiene rubber

1.2 热解油的组成及热解机理

1.2.1 热解油的组成

一般来说,热解油中产物可分为四个部分:链烯烃、环烯烃、芳烃和其他。链烯烃主要来源于天然橡胶和顺丁橡胶解聚,链烯烃产物主要有异戊二烯等。环烯烃主要来源于天然橡胶和顺丁橡胶的解聚或链烯烃的环化,环烯烃产物主要有柠檬烯等。芳香族化合物主要来源于丁苯橡胶的解聚或二次反应,芳烃产物主要有苯乙烯、苯、甲苯、二甲苯和少量的多环芳烃[9,12-13]。天然橡胶和丁苯橡胶热解会发生相互作用,有利于环烯烃和链烯烃的形成,顺丁橡胶和丁苯橡胶之间的相互作用有助于芳烃的形成[14]。

1.2.2 热解油的热解机理

天然橡胶的热解属于自由基反应,通过对 Xu 等[12]、Menares 等[13]、Ma 等[15]和 Ding 等[16]提出的天然橡胶热解油过程进行分析,阐明了天然橡胶热解机理,结果如图3所示。顺式-1,4-聚异戊二烯双键之间的β键发生断裂生成烯丙基自由基[17]。一部分烯丙基自由基形成共轭体系后发生C—C键断裂生成异戊二烯,另一部分烯丙基自由基经过分子内环化和C—C键断裂生成柠檬烯。顺式-1,4-聚异戊二烯主链上的两个β键发生断裂生成C_{10}-二自由基,C_{10}-二自由基最

终转化为柠檬烯[15]，但该机理的报道较少。此外，异戊二烯通过Diels-Alder反应生成柠檬烯，柠檬烯能够通过逆Diels-Alder反应生成异戊二烯，二者存在平衡关系[13]。如图3路径1，2，3所示，在较低温度（400～500 ℃）时，发生柠檬烯的异构化以及环己烯在烯丙基位置的C—C键断链后发生分子内氢转移[16]。在500～600 ℃时发生的反应如图3中路径4所示，柠檬烯发生烯丙基C—C键断裂后，形成C_{10}-二自由基。由于它的化学性质不稳定，C_{10}-二自由基一部分发生烯丙基重排生成异构体C_{10}-二自由基后经过β-裂解形成异戊二烯，另一部分发生分子内氢转移生成C_{10}-三烯烃，并进一步迅速转化为两种共轭三烯烃a和b[12,15-16]。两种共轭三烯烃经过环化分别生成1,5-二甲基-5-乙基-1,3-环己二烯和1,5,5,6-四甲基-1,3-环己二烯。当温度升高（600～700 ℃）时，1,5-二甲基-5-乙基-1,3-环己二烯和1,5,5,6-四甲基-1,3-环己二烯分别失去甲基并芳构化生成3-乙基甲苯和1,2,3-三甲基苯[16]。Xu等[12]认为对伞花烃由甲苯与丙烯反应生成，而Ma等[15]认为对伞花烃由柠檬烯直接芳构化生成的4-异丙烯基甲苯发生还原反应生成，如图3中路径5所示。

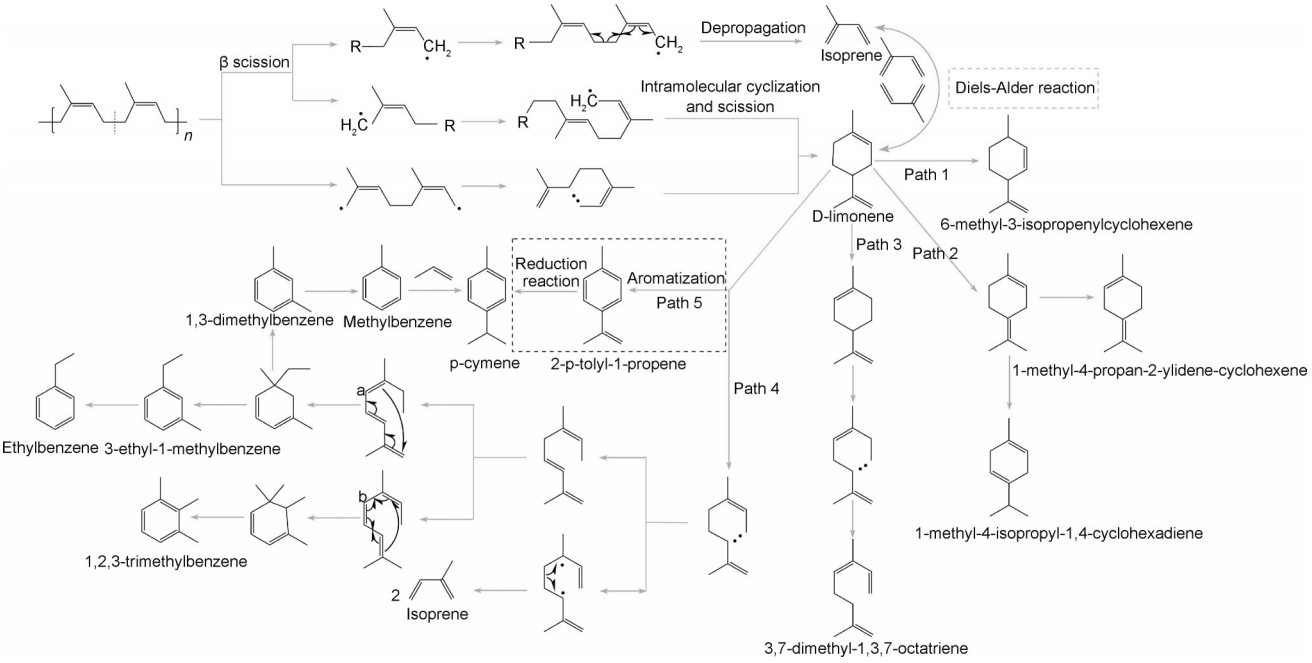


图3　天然橡胶热解机理

Fig.3　Pyrolysis mechanism of natural rubber

丁苯橡胶的热解是自由基反应机理，通过分析Xu等[12]、Menares等[13]和Tang等[18]提出的丁苯橡胶的热解机理，明晰了丁苯橡胶的热解反应历程，见图4。苯乙烯和1,3-丁二烯单体聚合处键长长、键能小[7]。因此，丁苯橡胶高温发生C—C键断裂生成2-丁烯基自由基和苯基异丙基自由基。2-丁烯基自由基和苯基异丙基自由基经过断链和脱氢反应分别生成1,3-丁二烯和苯乙烯[18]。苯乙烯经过甲基取代化反应生成异丙烯苯，异丙烯苯经过加氢反应生成异丙苯。此外，苯乙烯还会生成苯、甲苯、乙苯，苯及其衍生物在进一步热解过程中会生成多环芳烃[12]。

如图5所示，文中分析并总结了Li等[9]、Xu等[12]和Choi等[19]提出的顺丁橡胶的热解机理。顺丁橡胶经过加热后，会发生β-裂解生成丁烯基自由基。丁烯基自由基经过重排、环化生成1,3-丁二烯、4-乙烯基环己烯和1,4-环庚二烯[9]，或经过自由基重排和β-H迁移生成环己烯。顺丁橡胶在高温下发生1,2-氢迁移生成二自由基结构，再经过1,5-氢迁移及断裂生成自由基，自由基经过环化后生成C_5～C_8环烯烃[19]。

1.3　热解固体组成及热解机理

1.3.1　热解固体的组成

热解固体是废轮胎热解的主要产物之一，约占35%～40%[20-21]。热解固体的组成与轮胎组成和热解条件有着密切的关系。热解固体主要由轮胎生产过程中添加的炭黑（80%～90%）、无机填料（ZnO、CaO、$CaCO_3$、BaO、SiO_2）以及热解反应过程中形成的碳质沉积物组成[21-23]。

1.3.2　热解炭的热解机理

炭黑主要在高温（>1000 ℃）时生成，炭黑的形成阶段可能遵循四个过程：多环芳烃的形成，成核，表面

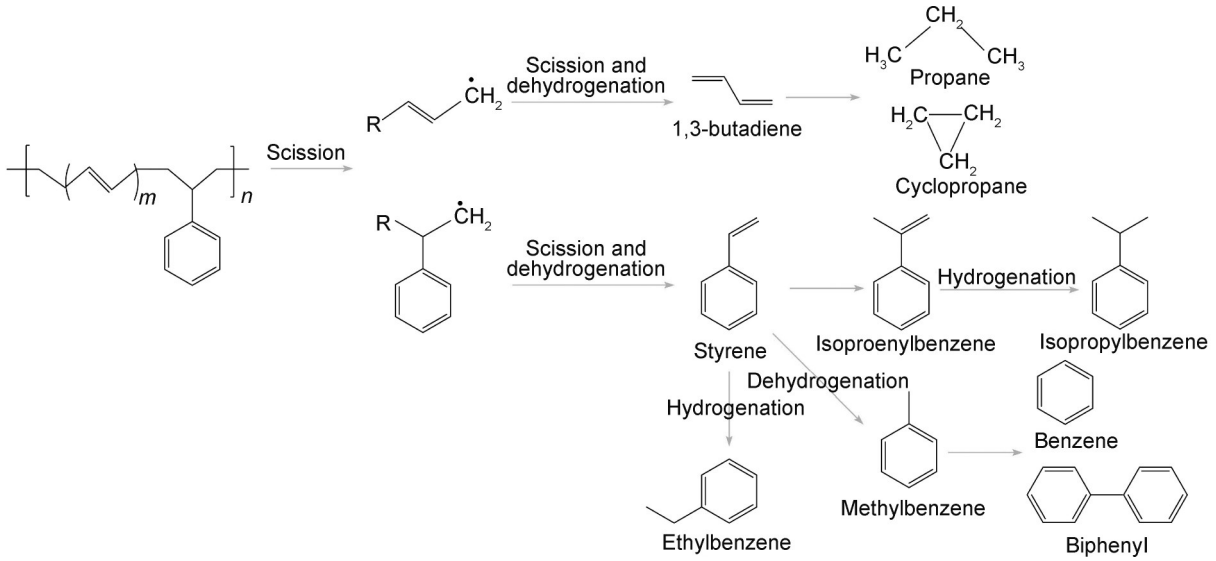


图4 丁苯橡胶热解机理

Fig.4 Pyrolysis mechanism of styrene butadiene rubber

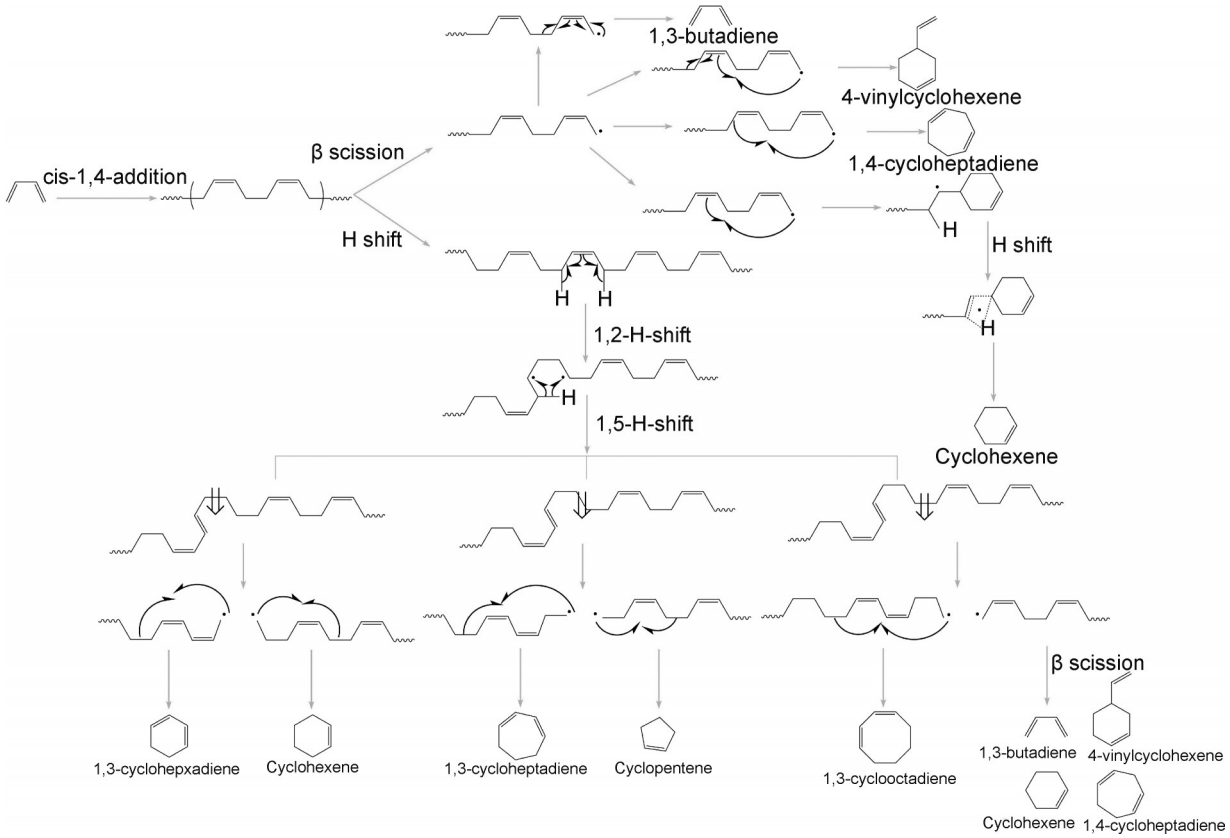


图5 顺丁橡胶热解机理

Fig.5 Pyrolysis mechanism of butadiene rubber

生长,颗粒聚集[24]。短链油、小分子气体(C_2H_2、CH_4等)和自由基通过自由基链反应、脱氢碳加成、碳加成氢迁移机制生成初始环分子。废轮胎热解生成的不饱和碳链通过碳加成氢迁移和自由基链反应机制形成长链分子,长链分子与初始环分子一起转化为多环芳烃[25]。此外,苯、CH_3·和C_2H_3·通过脱氢碳加成和甲基加成环化机制共同作用生成多环芳烃[26]。多环芳烃脂肪族侧链偶联形成石墨烯层,在极短的时间内,石墨烯层弯曲成类似富勒烯的核,外层沿类富勒烯核心紧密平行堆叠,形成了热解炭黑。高温有利于石墨烯层的致密和规则堆积,停留时间的延长会促进炭黑颗粒的生长,使炭黑颗粒分子量增大[25]。一般来说,

碳含量越高，杂原子浓度越低，炭黑质量越好[24]。

1.4　热解机理研究难点

废轮胎热解是非常复杂的化学反应过程，在热解过程中涉及很多交叉、平行、连串反应[27]，且废轮胎热解不仅是由热解生成的单体参与反应，生成的短链也会参与反应，这大大增加了热解机理探索的难度。在废轮胎热解过程中，不仅包含橡胶的单独热解，还包含不同橡胶的共热解，共热解过程中会存在协同效应和竞争效应，两种效应对热解工艺参数非常敏感，如在天然橡胶和顺丁橡胶共热解过程中，较低温度（353～441 ℃）时，存在竞争效应，较高温度（441～503 ℃）时，存在正协同效应[14]。此外，共混体系中橡胶比例的变化会影响热解产物的选择性和产率，如天然橡胶和丁苯橡胶共热解过程中，丁苯橡胶含量增加，有利于H·的生成，从而导致H_2产率增加，但却增加了CH_3·的生成和CH_3·夺取H·生成CH_4的难度，虽然提高了CH_2═CH·生成的平均能量，但却使CH_2═CH·夺取H·生成乙烯的路径更容易发生，导致CH_2═CH_2产率随着丁苯橡胶的增加先升高后降低[7]。由于热解是一个高度动态且非均相的过程，很难定量评估每种效应对热解产物选择性和产率的具体贡献，许多关键中间体（如自由基、烯烃或炔烃）在高温热解过程中具有极短的寿命，现有技术难以实时捕捉其动态变化，难以明确不同橡胶在热解过程中可能形成的中间产物之间的相互转化关系，导致对反应机理的理解不完整。

目前，能量传递和转化机制对热解反应速率和产物分布影响的相关研究显著不足。热解通过导热和辐射等方式进行热传递，由于橡胶的导热性差，热量在废轮胎内部传递缓慢从而产生明显的温度梯度，不同温区会导致热解产物的分布和产率不同，副产物分布难以控制，热解产物对能量传递的敏感性加大了反应机理的探索难度。不同橡胶热解特性存在差异，天然橡胶中含有高比例的不饱和双键，热解温度较低（338～460 ℃），主要生成异戊二烯等低分子烯烃，顺丁橡胶热解温度最高（432～494 ℃），热解优先生成1,3-丁二烯，丁苯橡胶含有苯乙烯基团热稳定性较高，热解温度较高（393～486 ℃），热解优先生成1,3-丁二烯和苯乙烯[28]。由于不同橡胶对外界热量吸收速率不同，导致不同比例的橡胶热解速率和产物分布存在显著差异。

2　废旧轮胎热解转化的关键控制因素

废轮胎中三种橡胶的热稳定性为天然橡胶＜丁苯橡胶＜顺丁橡胶[29]。废轮胎热解过程复杂，热解产物产率会随着温度、升温速率、挥发分停留时间、压力、反应器结构、催化剂等工艺条件、物料本身的化学组成和粒径的变化而变化。其中，温度主要控制橡胶的裂解程度。橡胶的粒径、挥发分停留时间和压力可以调节二次反应，从而控制热解产物含量[30]。

2.1　温度

热解温度是热解过程中的主要影响因素，会影响热解产物的分布及组成。当热解温度为425 ℃时，热解油的产率最高为60.02%（质量分数，下同）；当温度为450 ℃时，热解固体产率呈下降趋势并趋于稳定；当温度为500 ℃时，废轮胎能够完全转化[31]；当热解温度在500～550 ℃时，气相产物热值较高，可达37.7 MJ/kg[32]。

热解气态产物含C_1～C_4的烯烃和烷烃、H_2、CO、CO_2、少量硫和氮化合物，气态产物产率随温度的变化见表1[30,33-38]。Zeng等[33]研究表明，热解温度的升高促进了含氧基团的交联和裂解，有利于CO_2的生成，当温度升高至700 ℃，CO_2与炭反应生成CO，导致CO_2含量减少，CO含量增加。热解温度的升高有利于脂肪族和芳香族化合物的去甲基化和脱氢，导致H_2和CH_4产率升高。Zheng等[34]研究表明，当热解温度低于730 K时，天然橡胶、合成橡胶裂解，产生大量的1,3-丁二烯；当热解温度超过730 K时，会发生二次反应，导致1,3-丁二烯产率迅速下降。

热解油中的主要化合物是脂肪烃和芳香烃。Li等[9]、Zeng等[33]和Zheng等[34]研究结果相似，升高温度，芳烃产率升高，脂肪烃产率下降，但三者探究的温度对柠檬烯产率的影响结果稍有不同。脂肪烃和芳烃具有相反的趋势，主要是由于小分子烯烃和环烯烃可以通过Diels-Alder、环化、芳构化等反应生成苯和苯衍生物，而一些芳烃在高温下会分解为烯烃[9]。随着温度的升高，脂肪烃含量降低，芳烃含量升高。这是由于废轮胎热解温度的升高，促进不饱和键解聚生成环烯烃、链烯烃和烯烃自由基，并促进热解油的芳构化和环化，导致芳烃和脂肪烃产率升高。但热解温度升高到700 ℃时，大量烯烃被裂解成自由基参与芳构化，导致脂肪族烃产率降低，芳烃产率升高[33]。Zheng等[34]研究发现柠檬烯主要在397 ℃生成，柠檬烯来源于链烯烃的环化和双分子异戊二烯的Diels-Alder反应，主要发生在相对较低的温度下，在高温时柠檬烯会转化为芳烃，导致柠檬烯产率降低，机理见图3。这与Ding等[39]研究结果相近，在410～430 ℃温度范围内，废轮胎热解产物中异戊二烯和柠檬烯含量很高。但Zeng等[33]研究则表明，随着温度从400 ℃升高至700 ℃时，柠檬烯的含量从28.04%增加到

表 1 废轮胎热解关键控制因素对产物分布及产率的影响

Table 1 Influence of key control factors on product distribution and yield of waste tire pyrolysis

Factor range	Distribution and yield of pyrolysis product			Ref.
	Pyrolysis gas	Pyrolysis oil	Pyrolysis solid	
400-700 ℃	CO_2 content first increased and then decreased. H_2 and CH_4 content increased	Aromatics yield increased, aliphatic hydrocarbon yield first increased and then decreased, limonene yield increased	The yield of pyrolytic char decreased	[33]
640-760 K	Little effect on propylene and isobutylene. Butadiene content first increased and then decreased. At 730 K, the olefin content was the lowest, but the butadiene content was the highest	Little effect on cyclopentene. Aromatics (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, naphthalene) yield increased, and the aromatics content was the highest at 730 K. The limonene yield increased first and then decreased, and the highest yield was obtained at 670 K		[34]
500-770 ℃	C_1-C_5 yield increased by 51.3%. Ethane was formed at 570 ℃, and the yield increased. Ethylene, propane/propylene yield increased	Pyrolysis oil yield increased. n-pentane/1-pentene content begins to decrease above 570 ℃	Pyrolysis char yield decreased	[35]
10-40 ℃/s	Pyrolysis gas content first increased and then decreased. H_2, CH_4, CO and C_2-C_3 yield increased, while CO_2 yield decreased	Pyrolysis oil content first increased and then decreased. Light oil fraction increased while heavy oil fraction decreased. Aliphatic hydrocarbon content decreased, and aromatics content first increased and then decreased. The yield of compounds containing O decreased, and the yield of compounds containing N/S increased	Pyrolysis char content first decreased and then increased. The specific surface area and average aperture are reduced	[33]
60-6000 ℃/min	Pyrolysis gas yield increased. H_2 and CH_4 content increased. The sulfur content in pyrolysis gas increased by about 10%	Pyrolysis oil content first increased and then decreased. The yield of cyclic compounds increased, and the yield of chain compounds decreased. The sulfur content of pyrolysis oil showed a decreasing trend	Pyrolysis char content decreased. Sulfur content in char decreased by about 9%	[36]
0.1-0.7 MPa	The yield of small-chain alkenes ($<C_6$) first decreased and then increased	The yield of monocyclic aromatics (C_9-C_{11}) and polycyclic aromatic hydrocarbons ($>C_{11}$) and limonene decreased. The yield of alkenes (C_6-C_8) cycloolefin (C_6-C_8), benzene, toluene and xylene increased		[30]
0.1-1 MPa	Pyrolysis gas yield increased. The yield of H_2, CH_4, CO, light paraffin and light olefin increased. CO_2 yield decreased	Pyrolysis oil yield decreased. The yield of aliphatic hydrocarbon and aromatics increased. The yield of benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, isoprene and isobutylene increased. The yield of limonene and C_5-C_6 cycloolefin decreased	The pyrolysis carbon yield increased	[37]
0-8 MPa	The yield of alkanes and CO increased, but the yield of CH_4 had no significant effect. The yield of olefin (C_2-C_4) H_2 and CO_2 decreased. Pressure has little effect on H_2S content	The yield of olefins and alkynes first increased and then decreased. Diolefin yield decreased. Aromatics yield first decreased and then increased. The yield of benzene and toluene decreased	The fixed carbon content in pyrolytic solids decreased	[38]

34.03%，并将其归因于温度的升高有利于橡胶深度热解和促进Diels-Alder反应。

热解固体中固定炭和灰分的含量及其比表面积是决定其应用的关键因素。Mikulova等[40]检测到在450～600 ℃之间，随着温度的增加，热解炭黑的比表面积从41 m^2/g增加到88 m^2/g，在500 ℃时，总孔隙体积达到最大，其比表面积高于N660和N550，与N330相近。此外，较高的温度有利于通过促进大脂肪分子分

解成更多小芳香族化合物，增强焦炭的有序性和石墨性[33]。

2.2　升温速率及挥发分停留时间

升温速率主要影响传热和传质，同时也决定了整个过程的停留时间。随着升温速率的升高，热解温度和最大热解速率温度向更高的温度区间移动[41]。Zeng 等[33]研究表明，当低于 30 ℃/s 时，升温速率的升高有利于传热，促进挥发分的释放，减少挥发分的停留时间，抑制二次反应，从而提高油气产率，降低炭产率，但当升温速率超过 30 ℃/s 时，产生大量的挥发分，部分挥发分未能及时逸出而形成焦炭，导致油和热解气产率降低。Qu 等[42]研究发现，快速热解比慢速热解的反应速率显著提高，反应时间和表观活化能显著降低。Zhang 等[43]研究发现，慢速热解有利于热解油的生成，而快速热解由于温度梯度较大，主要促进挥发物的裂解反应，更有利于热解气的生成。

Zeng 等[33]和 Wang 等[36]研究均表明 H_2 和 CH_4 的产率随升温速率的升高而升高，这是由于在高温下有机物断键生成 H·，高升温速率可减弱生成的 H· 与原位碳之间的相互作用，使更多的 H· 形成 H_2。由于高升温速率使聚合物上的直链/侧链/烷基链的分解加强，生成更多的 CH_3·。同时，初始挥发物在高升温速率下停留时间较短，削弱 CH_3· 与原位碳或大分子量挥发物之间的二次反应。因此，生成的 CH_3· 倾向于与 H· 结合形成 CH_4[36]。在高温下有机物裂解生成 CH_2═CH· 和 ·CH_2-CH═CH·，高升温速率有利于 CH_3·、CH_2═CH· 和 ·CH_2-CH═CH· 与 H· 或 CH_3· 结合生成 C_2H_4、C_2H_6、C_3H_6[7,33]，具体机理见第 1.1.2 节。此外，含硫气体中 80% 以上为 H_2S，剩余硫化物包括 CH_4S_4、COS 和 CH_3SH[36]。升温速率对于含硫气体的影响比热解温度更为显著，这是由于在较高的升温速率下，产生大量 ·SH 和 H·，硫更容易以 H_2S 的形式挥发[36]。

Zeng 等[33]和 Wang 等[36]研究均表明，随着升温速率的升高，热解油产率先升高后降低。由于升温速率的升高，促进了传热传质，显著加快了解聚反应，促进了自由基与烷烃和烯烃发生芳构化反应，导致芳烃和环状化合物产率升高，烷烃和烯烃产率降低[36]。Mkhize 等[41]指出可以尝试通过合适的热解温度和升温速率来提高聚异戊二烯对柠檬烯的选择性。高升温速率对含硫化合物转化也有影响，Zeng 等[33]研究表明高升温速率促进了氮/硫向热解油中转化，Wang 等[36]研究表明高升温速率促进了热解油中的硫向热解气转化。

热解炭的性能也会受到升温速率的影响，热解炭的比表面积、平均孔径随升温速率的升高而降低，炭的有序度和石墨化程度先降低后升高。这是由于较高的升温速率促进了挥发分的释放和小分子挥发物的二次反应，导致炭孔结构崩溃，加剧了焦炭的缺陷和无序性[33,36]。

2.3　压力

热解压力主要影响橡胶颗粒中物质的扩散阻力及挥发性成分在气相中的停留时间。热解压力越大，橡胶颗粒中物质的扩散阻力越大，挥发分的停留时间越长，越促进二次反应。一般而言，随着压力的增加，热解油产率先略有上升后下降，热解气产率先下降后上升，热解炭产率升高。

热解气体产物分布及产率随压力的变化见表 1。在相对较低的压力下（＜0.5 MPa），短链烯烃生成环烯烃、苯、甲苯、乙苯、二甲苯的 Diels-Alder 反应得到增强，而高于 0.5 MPa 时，芳烃裂解生成短链烯烃优于 Diels-Alder 反应[30]。高压延长了挥发分在反应区的停留时间，促进短链烃裂解生成轻质烃，同时促进柠檬烯向芳烃的转化[37]。

Zheng 等[30]和 González-Pernas 等[37]研究均指出柠檬烯的产率随压力的升高而降低，苯、甲苯和二甲苯的产率随压力的升高而升高，并将这一现象归因于压力的升高，延长了反应物的停留时间，促进柠檬烯向芳烃的转化。与前者研究柠檬烯、苯、甲苯、二甲苯产率随压力变化结果不同，Ma 等[15]将这一现象归因于高分压的 N_2 环境可能抑制柠檬烯化学键断裂和电子转移，导致甲苯、乙苯、二甲苯、三甲苯等芳香环含量同时下降，具体柠檬烯裂解和芳构化见图 3。造成二者研究结果差异的原因可能是热解废轮胎的初始温度和挥发分停留时间的不同。

随着压力的升高，热解炭的产率升高，但是热解炭质量降低。热解炭的产率升高可能与压力升高而导致的初级热解产物的挥发受阻有关，热解时生成的化合物可能会吸附在焦炭上，并通过热解进一步转化为更多的焦炭[37]。在 490 ℃，真空条件下制备热解炭，其表面的碳质沉积物量很低，经过热处理后，其电导率高于商用炭黑[44]。Wang 等[45]利用固定床反应器对废轮胎侧壁橡胶热解，当压力从 0.1 MPa 升高至 2.0 MPa 时，不利于挥发物的释放，使得挥发分在热解炭表面发生反应生成石墨烯，导致热解炭比表面积先降低后升高。

2.4　其他

根据热解反应器升温速率的快慢将其分为两类：一类是快速热解反应器，如流化床、喷泉床、鼓泡床、

烧蚀床及锥形床。另一类是慢速热解反应器，如间歇式固定床、螺旋窑、回转窑及微波反应器[46]。快速热解反应器由于停留时间短，降低二次反应发生的概率，导致热解气和固体产率下降，热解油产率上升。反之，慢速热解反应器使热解气与固体产率升高，热解油产率下降。Lopez等[47]采用锥形床反应器热解废轮胎，在热解温度为475 ℃时，热解气体产率为5.91%，热解油产率为58.22%，芳香烃产率为12.7%，柠檬烯的产率最高，为14.1%。Bowles等[48]采用回转窑反应器热解废轮胎，在热解温度为450 ℃时，柠檬烯产率最高，为7.2%，热解温度为550 ℃时，热解油产率最高为38.4%。

物料粒径会影响热解过程中的传热与传质。Zheng等[30]基于响应面分析法研究了0.2～2.0 mm的橡胶粒径对热解产物的影响，当粒径小于1.14 mm时，橡胶会在热解过程中形成致密层，阻止挥发物质扩散，延长挥发分停留时间，促进小分子脂肪烃发生加氢、环化、Diels-Alder和芳构化等二次反应，有利于形成高分子量的脂肪烃和芳烃，导致热解油产率升高，热解气产率下降；当粒径大于1.14 mm时，大颗粒会延长挥发物的扩散时间，促进长链脂肪烃裂解和焦炭生成，导致热解油产率下降，热解气和固体产率升高。短链烯烃产率随粒径的增加而降低，而大分子烃和单环芳烃产率相对稳定，这是由于橡胶粒径可以改变大分子烃（$>C_{11}$）的裂解程度、小链烯烃（$<C_6$）的Diels-Alder反应以及柠檬烯转化为苯、甲苯和二甲苯的程度。Oyedun等[49]研究表明，当粒径从50 mm减小到10 mm时，在5 ℃/min和10 ℃/min升温速率下，热解完成时间分别缩短了58.9%和37.6%，这是由于颗粒尺寸的减小有利于传热。但总能耗会随着粒径的减小而增加。González等[50]研究发现，当粒径降低至1.6 mm时，对热解过程没有影响，所以需要综合考虑粒径的选择。

在废轮胎热解过程中添加催化剂，不仅可以降低初始热解温度和热解能耗[29]，还能够提高热解油、气、苯、甲苯、乙苯、二甲苯和柠檬烯等化学品的产率并降低含硫量。Osorio-vargas等[51]利用SiO_2负载Pd作为催化剂，对苯、甲苯、二甲苯和对伞花烃等芳香族化合物的选择性达到了40%。Tian等[52]使用废FCC催化剂和重质热解油复合催化剂以及废FCC催化剂和CaO复合催化剂催化热解废轮胎，促进了废轮胎热解过程中芳烃的生成，从而提高了热解油中芳烃的含量，CaO能够起到固硫作用，降低热解油产品中的硫含量。

3 热解产物除杂工艺与应用价值

3.1 热解气的资源化利用

3.1.1 热解气的脱硫

在废轮胎热解过程中，含硫有机物不稳定受热易分解，导致热解气中存在H_2S、CH_3SH、COS和SO_2等含硫气体[53]。其中，H_2S是主要的含硫气体，平均含量为3.6%（在420 ℃时高达5.1%）[54]。除去H_2S能够有效防止设备和管道的腐蚀，满足燃气的要求[55]。

废轮胎热解气常用的脱硫剂为碱液（NaOH）、金属氧化物（ZnO、Fe_2O_3、CuO、CaO、MnO等）和烷醇胺类有机物。由于热解气主要含有酸性含硫气体，可被碱液（NaOH）有效吸收，金属氧化物可将H_2S转化为金属硫化物将其脱除，烷醇胺与H_2S生成氢键将H_2S脱除。金属氧化物脱硫剂适用于中高温（400～700 ℃）脱硫，碱液和烷醇胺适用于常温脱硫。Czajczyńska等[54]研究了无机物（NaOH、ZnO和MnO）去除废轮胎热解气中H_2S的效果。其中，0.05 mol/L NaOH可将H_2S浓度降低至12×10^6，对H_2S的去除率最高，达到94%左右。Czajczyńska等[55]利用二乙醇胺和N-甲基二乙醇胺共混物吸收废轮胎热解气中的含硫化合物，烷醇胺与H_2S能够形成两种氢键S—H···N和O—H···S，对H_2S的脱除率达到99%，甲基硫醇和羰基硫化物脱除率达到98%，乙基硫醇脱除率约为90%，二硫化碳脱除率超过99%。金属氧化物脱硫剂与碱液和胺类脱硫剂相比，可以在中高温下对热解气脱硫，且再生后仍具有较好的脱硫效果。

3.1.2 热解气的应用

热解气体的热值较高，与天然气相当，经过脱硫后可以直接作为燃料气使用。此外，热解气体还可用于金属氧化物的还原。Cumbul等[56]在1000 K下，利用废橡胶热解气将NiO还原为粒径大于2 μm的粗镍。并根据热力学结果，提出了H_2、CH_4、C_6H_6热解气将NiO还原成Ni的观点。

3.2 热解油的资源化利用

3.2.1 热解油的脱硫

由于在废轮胎加工过程中会添加硫化剂将线性或交联的橡胶链连接起来以增强橡胶的强度、耐磨性、耐热性和耐久性，热解油中含有约1.15%～1.97%含硫化合物[57]，如噻吩、苯并噻吩和二苯并噻吩及其衍生物等[58]。因此，需对热解油进行脱硫处理。热解油的脱硫方式包括加氢脱硫，氧化脱硫和吸附脱硫。三种脱硫方式的优缺点对比见表2[22-23,54-55,59-62]。

加氢脱硫通常在高温（300～450 ℃）、高压（1～20 MPa）下进行，所使用的催化剂主要为Mo、Ni-Mo和

Co-Mo基于γ-Al_2O_3、SiO_2、活性炭和沸石载体[63]。其基本原理是将烯烃完全加氢和芳香烃还原以提高热解油中的H/C比，并使热解油中的硫化物转化为H_2S[58]。Straka等[59]采用Ni-Mo/γ-Al_2O_3为催化剂，在360 ℃、10 MPa、氢与原料体积比为400的条件下对热解油加氢脱硫，经过蒸馏处理后，各馏分的密度、硫和氮含量均下降，符合大多数燃料标准。加氢脱硫能够有效脱除油中的硫醚、硫醇以及四氢噻吩等含硫有机物，但对二苯并噻吩和4,6-二甲基二苯并噻吩等杂环硫化物的脱除效果不好[60]。加氢脱硫选择性较差，会降低辛烷值和油相品质，还会生成有害气体，污染环境。此外，加氢脱硫需要大量的氢气和较高温度，成本偏高。

表2　热解产物除杂工艺优缺点

Table 2　Advantages and disadvantages of pyrolysis product impurity removal process

Pyrolysis product	Desulfurisation/ash reduction method	Advantage	Disadvantage	Ref.
Pyrolysis gas	Inorganic matter (NaOH, ZnO and MnO) absorption method	NaOH has the highest H_2S removal rate, reaching about 94%, NaOH is cheap, and ZnO is renewable	NaOH is non-renewable	[54]
	Organic alkanolamine absorption method	The removal rate of H_2S reaches 99%, the concentration of other sulfur-containing compounds is also significantly reduced, and the cost is low and renewable	It has not been widely used in waste tire pyrolysis gas purification	[55]
Pyrolysis oil	Hydrodesulfurization	The hydrodesulfurized fuel oil meets most fuel standards	Hydrodesulfurization selectivity is poor, hydrodesulfurization will reduce the octane number and oil quality, produce harmful gases, use a lot of H_2, resulting in high costs	[59]
	Adsorption desulfurization	The removal rate of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene with SX PLUS activated carbon is 88.7% and 60.2%	The presence of aromatic compounds can significantly reduce the adsorption efficiency	[60]
	Oxidative desulphurization	With H_2O_2 as oxidant and ($[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]_3PW_4O_{24}$) as catalyst, the desulfurization efficiency reaches 91.28%, the reaction condition is mild, and the cost is lower than that of hydrodesulfurization	The presence of olefins and aromatics will affect the desulfurization effect, and the presence of thiophene alkylated derivatives prolongs the time of oxidative desulfurization	[61]
Pyrolysis char	Fe^{3+} oxidation-flotation method	The method can effectively remove SiO_2 in pyrolytic char, and the ash content in pyrolytic char can be reduced to about 9%	Pyrolytic carbon black has fine size, complex chemical properties, poor wettability and dispersion	[22]
	Molten salt heat treatment	While removing impurities and desulphurization, the surface area and hydroxyl content of pyrolytic carbon are increased, non-polluting gas, friendly to the environment	There will be interaction between impurities, resulting in relatively poor impurity removal effect on high Zn and Si pyrolytic carbon	[23]
	Acid treatment	Impurity removal and desulfurization, the physicochemical properties of pyrolytic carbon were improved	Strong acids are used, which are costly and produce polluting gases	[62]

氧化脱硫通常采用的氧化剂为H_2O_2，催化剂为甲酸、聚丙烯酸甲酯基等。在较低温度(约100 ℃)和常压下，氧化剂可将噻吩、苯并噻吩衍生物和少量的二苯并噻吩衍生物氧化为相应的砜或亚砜[61,64]，再通过吸附或萃取脱除砜或亚砜。Zhang等[61]采用H_2O_2为氧化剂，聚丙烯酸甲酯基为催化剂，乙腈为萃取剂对190～350 ℃的热解油馏分氧化脱硫，脱硫效率达到91.28%。氧化脱硫相比于加氢脱硫，能够对杂环硫化物有较好的脱除效果。然而，氧化脱硫面临着氧化剂成本高以及含硫废物后续处理难等挑战。

吸附脱硫主要分为物理吸附和化学吸附。物理吸附是吸附剂通过π-π堆积作用力、范德华力、色散力和静电相互作用将含硫化合物吸附到其表面，常用的吸附剂如活性炭、沸石等。化学吸附是通过吸附剂与含硫化合物发生π络合、酸-碱和金属-硫等化学反应

脱除含硫化合物。Salonikidou 等[60]以 4,6-二甲基二苯并噻吩和二苯并噻吩为模型硫化物,十六烷和已烷分别为溶剂制备了模型油。SX PLUS 活性炭对 4,6-二甲基二苯并噻吩的脱除率为 60.2%,煤基 SAE 2 活性炭对二苯并噻吩的脱除率为 88.7%。Huo 等[65]利用 CuO 和 ZIF-8 制备了 Cu、Zn 改性多孔碳吸附剂 CuZn@C,对二苯并噻吩吸附量达到 60 mg/g。通过向多孔碳或金属有机骨架材料中掺杂金属,可以提高吸附剂的脱硫效果。开发高选择性、低成本和可再生的吸附剂是吸附脱硫工业化需要解决的难题。

3.2.2 热解油的应用

(1)提取高价值产品

废轮胎热解油中含有苯、甲苯、乙苯、二甲苯、柠檬烯等高价值产品。Farzad 等[66]采取三个蒸馏塔萃取蒸馏的方式从热解油中提取柠檬烯,经过分离和纯化后柠檬烯纯度可达到 95%。该热解工艺通过实施热集成,不需要外部加热,还产生了多余的电力。Hwang 等[57]采用锥形喷射床反应器对废轮胎进行快速热解,当反应温度为 450 ℃,进料速率为 1 kg/h 时,热解油产率为 66.9%。对热解油进行蒸馏,4 h 时柠檬烯的回收率最高,产率为 0.56%。

(2)热解油制备焦炭

Okoye 等[67]采用竖式管式炉对雾化后的废轮胎热解油重渣馏分氧化制备炭黑,制备的炭黑是典型的 N700、N800 和 N900 系列炭黑,产率通常在 38%~60%之间,灰分含量低于 0.2%。Zhang 等[68]采用乙酸镁粉末作为废轮胎热解油重渣馏分制备分级多孔碳的造孔剂和调节剂,制备的多孔碳在 298 K 下对亚甲基蓝表现出最佳吸附容量(843.5 mg/g)。

(3)热解油作为内燃机(ICEs)的替代燃料

废轮胎热解油是宽馏程油,经过蒸馏后可获得石脑油、煤油、柴油和重渣。蒸馏后所获得的燃料油中含大量的低沸点、不饱和烃、芳香烃和杂原子化合物,未经过处理几乎不能直接作为内燃机替代燃料[69]。Campuzano 等[70]报道,蒸馏法可以将含硫化合物和高芳香族结构在最重馏分中富集。Straka 等[59]在管式反应器中加入 SiC 和 NiMo/γ-Al_2O_3 催化剂,利用废轮胎热解油与 H_2 的共流流动对热解油进行加氢处理。加氢处理后的柴油与商用氢化处理植物油共混提高十六烷值,共混后的柴油可作为温和气候地区的 F 级柴油(冬季)。Polat[71]向柴油与热解油混合燃料中加入 Al_2O_3,与纯柴油相比,CO_2 排放量减少 10%,NO_x 排放量减少 6.82%,HC 排放量减少 13.95%,制动热效率提高 1.59%,制动比油耗降低 2%。

3.3 热解炭的资源化利用

3.3.1 热解炭的除杂

在轮胎的制备过程中,除添加硫化剂外,还会添加硫化促进剂、增塑剂等助剂。因此,废轮胎中会引入 S、N 和 Cl 元素,且 S 元素含量最高。热解后,大部分硫存在于热解炭中[12],主要以硫化物和硫酸盐形式存在,是由轮胎制备过程中添加的无机化合物与轮胎热解释放的含硫气体(H_2S、SO_2)和 O_2 发生化学反应生成,方程式如(6),(7)所示[23]。此外,热解固体中灰分的主要成分为 ZnO、$CaCO_3$ 和 SiO_2[23]。热解炭中的硫和灰分的存在限制了其应用。因此,热解炭的脱硫和除杂成为急需解决的问题。热解炭的除杂方式有:熔盐热处理法、酸处理法、浮选法,三种除杂方式的优缺点见表 2。

$$ZnO + H_2S = ZnS + H_2O \quad (6)$$

$$2CaCO_3 + 2SO_2 + O_2 = 2CaSO_4 + 2CO_2 \quad (7)$$

熔盐热处理法通常采用 NaOH-Na_2CO_3 等熔盐体系,在较高温度(350~600 ℃)下对热解炭除杂。唐华[23]利用 NaOH-Na_2CO_3 熔盐体系对热解炭脱硫,脱硫率可达到 70.00%~81.41%。此外,利用熔盐法还可以除去热解炭中 ZnO、ZnS、SiO_2、$CaCO_3$ 等杂质,$CaCO_3$ 较高的脱除率归因于其在 NaOH-Na_2CO_3 熔盐中良好的溶解性,其他杂质与熔盐反应如式(8)~(11)所示,通过熔盐与杂质反应将难溶杂质生成易溶于熔盐的物质,从而实现杂质的去除。但杂质间会存在交互反应,如对于 SiO_2 的脱除,当 Zn 大量存在时,会与 Na_2SiO_3 反应生成难溶的 Zn_2SiO_4,从而降低熔盐对 Si 的脱除,如式(12)所示。利用熔盐热处理法可以将 H_2S 转化到熔盐中,避免了对环境的污染,但该技术所需温度高,且杂质在熔盐热处理法过程中会存在交互反应影响除杂效果。

$$ZnO + 4OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + O^{2-} \quad (8)$$

$$ZnS + 2NaOH \rightarrow Zn(OH)_2 + Na_2S \quad (9)$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2Zn(OH)_4 \quad (10)$$

$$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O \quad (11)$$

$$2Zn^{2+} + SiO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow Zn_2SiO_4 + H_2O \quad (12)$$

酸处理法常在较低温度下,采用 HCl、H_2SO_4 和 HF 对热解炭除杂。Martinez 等[21]利用 4 mol/L HCl 在 60 min、60 ℃、10 mL/g 条件下处理热解炭,灰分质量分数从 15.0%降至 4.9%,酸处理后的热解炭表面与商业炭黑 N550 相比有更多的酸性官能团,对热解炭再利用于橡胶生产有积极作用。酸处理法有利于 Al、Ca、Fe、Na 和 Zn 的脱除,HF 可以有效降低热解炭表面的 SiO_2。然而,酸处理过程中会产生大量废酸和 H_2S 等污染气体,成本高且不利于环保。

浮选法通过选择性地提高热解炭黑的疏水性，使热解炭在泡沫层富集，而杂质留在矿浆中，从而实现热解炭的除杂。常用的浮选药剂为捕收剂（煤油等）、起泡剂（2-辛醇等）、抑制剂、分散剂和pH值调整剂。Li等[22]通过Fe^{3+}氧化-浮选复合方法对热解炭进行脱硫、脱灰处理，利用Fe^{3+}对ZnS的氧化作用，除去热解炭中的Zn^{2+}和S^{2-}。加入的乙酸不仅能抑制Fe^{3+}水解，还能促进$CaCO_3$的平衡向溶解方向移动，从而除去$CaCO_3$。在矿浆密度为25 g/L、捕收剂煤油用量为2500 g/t、起泡剂2-辛醇用量为1000 g/L、曝气量为0.25 m^3/h的最佳浮选条件下，能够有效去除热解炭黑中的SiO_2，将热解炭黑中的灰分降至约9%。虽然浮选法避免了强酸的使用，但浮选药剂存在成本高、用量大、选择性差等问题。

3.3.2　热解炭的应用

（1）活性炭

决定活性炭吸附性能的因素主要包括活性炭的孔径、比表面积和表面官能团[72]。通过对热解炭进行物理或化学活化处理，能够提高热解炭的吸附性能。经过物理活化后的热解炭有着比化学活化更高的表面积和总孔体积，但化学活化能够促进微孔和表面羟基的形成[72-73]，活化温度低。废轮胎活性炭相比于商业活性炭具有较丰富的介孔、大量的酸性基团和羟基，对液相重金属、气相的Hg^0、染料和极性有机分子有着比商业活性炭相当或更高的吸附性能[72]。Zandifar等[73]研究发现H_3PO_4和KOH都能够提高热解炭的表面积。Acosta等[74]利用KOH高温活化废轮胎热解炭，制备的活性炭对四环素的最大吸附量为312 mg/g，高于商用活性炭。Sirinwaranon等[75]分别利用KOH和H_3PO_4活化后的废轮胎热解炭浸渍在聚乙烯亚胺溶液中制备多孔碳材料，其对CO_2的吸附量分别达到43.01 mg/g和53.81 mg/g，可与市售CO_2吸附剂相媲美。

（2）橡胶补强剂

工业炭黑主要来源于石油和天然气，但石油和天然气属于不可再生资源，再生炭黑利用于橡胶生产是必然趋势。决定炭黑补强橡胶效果的是炭黑的粒径、比表面积、结构度和表面活性[76]。Tian等[20]通过雾化分散-高温溅射干燥方法制备废轮胎热解炭与天然橡胶复合材料，通过该方法可以使热解炭黑颗粒与橡胶分子链分散均匀，增强了补强效果，热解炭黑的替代率高达50%。Xu等[77]研究发现热解炭黑替代20%～50%的商业炭黑可以提高硫化速度，并且促进橡胶分子之间的交联，从而提高橡胶的强度、弹性和耐久性，但是生产效率降低。Wu等[78]用循环经济指标评价了物理改性、硝酸改性和等离子体改性三种方法获得的改性炭黑重新应用于轮胎生产，其中等离子体改性炭黑综合效益（经济利润与环境成本比）最好。

（3）电极材料

碳材料是常用的电极材料，其电化学性能与热解炭黑的结构有序度、层间距、比表面积、闭孔含量、孔隙率和杂原子掺杂等因素有关[79]。介孔结构可以促进电解质与材料之间更好地接触，从而提高表面Na^+含量，缩短离子扩散路径。此外，通过杂原子掺杂能够扩大炭黑的层间距，有利于K^+的插/脱层，促进K^+的吸附，提高比电容[80]。蒋国赛[81]利用酸（HCl）-碱（NaOH）水热预处理及KOH活化废轮胎热解炭，在6 mol/L KOH电解液中，1 A/g电流密度下可提供212.2 F/g的比电容。Wang等[82]在废轮胎热解产物中提取多孔碳纳米粒子，并将其用于气体扩散电极生产H_2O_2，与使用商用炭黑基气体扩散电极生产H_2O_2工艺相比，减少了19.6%的碳排放。

4　未来发展趋势

废轮胎碳、氢含量高，热值高，具有较高的回收利用价值。热解废轮胎能够获得热解气、油、炭以及一系列高价值化学品。目前，废轮胎热解技术还处于中试规模，废轮胎热解实现工业化发展还存在很多问题，主要问题包括：（1）废轮胎热解过程复杂，且目前对其热解机理研究不足，不能完全解决废轮胎热解向工业化发展所面临的问题。（2）废轮胎热解产物产率和纯度较低。（3）热解产生的废气中CO、NO_x、SO_2以及废水中铜、锰和硫酸盐等污染物含量高。（4）热解产物通常含有杂质和含硫化合物，使得热解产品应用受限。

实现废轮胎热解技术的工业化发展应聚焦在以下几个方面：（1）深入研究废轮胎热解机理，为废轮胎热解技术向工业化发展提供理论依据。（2）热解产物的产率及纯度受工艺条件影响，通过探索工艺条件增强对产物分布和热解过程的控制。（3）提升污染物处理技术，使得热解过程中产生的污染物达到排放标准。（4）探索热解产物有效的除杂和脱硫方案，提高热解产物的应用价值。废轮胎热解技术可以在以下方面开展进一步的探索：（1）精确构建热解动力学模型，以实现对温度、升温速率和压力等关键控制因素的动态调控。（2）研发高选择性催化剂，提高高附加值产品（如柠檬烯、苯、甲苯和乙苯等）的产率。（3）探索高价值产品的分离及提纯方案，增加废轮胎热解的整体利润，促进轮胎循环经济发展。（4）探索新型除杂技术，如生物脱硫或纳米材料脱硫。生物脱硫可将H_2S转化

为单质硫，二苯并噻吩转化为硫酸盐，对H_2S、二苯并噻吩等含硫化合物具有很高的选择性，无含硫废气，对环境影响小，成本低。磁性纳米材料对二苯并噻吩具有显著吸附脱硫效果，且能够通过磁分离回收，具有高选择性、环保和成本低的优点。(5)对热解工艺进行生命周期评估，优化能量消耗和碳排放，以实现其热解工艺的可持续发展。

参考文献

[1] XU J, YU J, HE W, et al. Recovery of carbon black from waste tire in continuous commercial rotary kiln pyrolysis reactor[J]. Science of the Total Environment, 2021, 772: 145507.

[2] GUO F, LI H, GUO Y, et al. Physicochemical properties and reaction characteristics of pyrolysis chars produced from various spent tires components and temperatures: a case study[J]. Fuel, 2023, 351: 128798.

[3] MAVUKWANA A E, STACEY N, FOX J A, et al. Thermodynamic comparison of pyrolysis and gasification of waste tyres[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(2): 105163.

[4] ROWHANI A, RAINEY T. Scrap tyre management pathways and their use as a fuel: a review[J]. Energies, 2016, 9(11): 888.

[5] SERRANO D, HORVAT A, BATUECAS E, et al. Waste tyres valorisation through gasification in a bubbling fluidised bed: an exhaustive gas composition analysis[J]. Renewable Energy, 2022, 200: 1438-1446.

[6] DWIVEDI C, MANJARE S, RAJAN S K. Recycling of waste tire by pyrolysis to recover carbon black: alternative & environment-friendly reinforcing filler for natural rubber compounds[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 200: 108346.

[7] YANG Q, YU S, ZHONG H, et al. Gas products generation mechanism during co-pyrolysis of styrene-butadiene rubber and natural rubber[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401: 123302.

[8] WEI X, ZHONG H, YANG Q, et al. Studying the mechanisms of natural rubber pyrolysis gas generation using RMD simulations and TG-FTIR experiments[J]. Energy Conversion and Management, 2019, 189: 143-152.

[9] LI D, LEI S, LIN F, et al. Study of scrap tires pyrolysis - Products distribution and mechanism[J]. Energy, 2020, 213: 119038.

[10] CHENG Z, LI M, LI J, et al. Transformation of nitrogen, sulfur and chlorine during waste tire pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 153: 104987.

[11] LI J, ZHENG D, YAO Z, et al. Formation mechanism of monocyclic aromatic hydrocarbons during pyrolysis of styrene butadiene rubber in waste passenger car tires[J]. ACS Omega, 2022, 7(47): 42890-42900.

[12] XU F, WANG B, YANG D, et al. TG-FTIR and Py-GC/MS study on pyrolysis mechanism and products distribution of waste bicycle tire[J]. Energy Conversion and Management, 2018, 175: 288-297.

[13] MENARES T, HERRERA J, ROMERO R, et al. Waste tires pyrolysis kinetics and reaction mechanisms explained by TGA and Py-GC/MS under kinetically-controlled regime[J]. Waste Management, 2020, 102: 21-29.

[14] WEN Y, BAO Z, LIU Z, et al. Interaction during co-pyrolysis of different rubbers using rapid infrared-heating fixed bed: products distribution, tar quality and tar composition[J]. Fuel, 2024, 364: 131065.

[15] MA S, LEONG H, HE L, 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.

[16] DING K, ZHONG Z, ZHANG B, et al. Pyrolysis characteristics of waste tire in an analytical pyrolyzer coupled with gas chromatography/mass spectrometry[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(5): 3181-3187.

[17] CHEN F, QIAN J. Studies on the thermal degradation of cis-1, 4-polyisoprene[J]. Fuel, 2002, 81(16): 2071-2077.

[18] TANG X, CHEN Z, LIU J, et al. Dynamic pyrolysis behaviors, products, and mechanisms of waste rubber and polyurethane bicycle tires[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 402: 123516.

[19] CHOI S S, HAN D H. Pyrolysis paths of polybutadiene depending on pyrolysis temperature[J]. Macromolecular Research, 2006, 14(3): 354-358.

[20] TIAN X, ZHUANG Q, HAN S, et al. A novel approach of reapplication of carbon black recovered from waste tyre pyrolysis to rubber composites[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 280: 124460.

[21] MARTÍNEZ J D, CARDONA-URIBE N, MURILLO R, et al. Carbon black recovery from waste tire pyrolysis by demineralization: production and application in rubber compounding[J]. Waste Management, 2019, 85: 574-584.

[22] LI T, WANG S, CHEN W, et al. Desulfurisation and ash reduction of pyrolysis carbon black from waste tires by combined Fe^{3+} oxidation-flotation[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 384: 135489.

[23] 唐华. 废轮胎热解炭熔盐热处理除杂提质机理研究[D]. 武汉：华中科技大学, 2021.
TANG H. Study on the mechanism of impurity removal and quality improvement of waste tire pyrolysis char using molten salt thermal treatment[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2021.

[24] ONYEKA OKOYE C, ZHU M, JONES I, et al. An investigation into the preparation of carbon black by partial oxidation of spent tyre pyrolysis oil[J]. Waste Management, 2022, 137: 110-120.

[25] JIANG H, SHAO J, ZHU Y, et al. Production mechanism of high-quality carbon black from high-temperature pyrolysis of waste tire[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 443: 130350.

[26] YE W, XU X, ZHAN M, et al. Formation behavior of PAHs during pyrolysis of waste tires[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 435: 128997.

[27] 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.
JIANG Z H, LIU Y, SONG Y M, et al. Review of pyrolysis for waste tires and research prospects of pyrolysis products[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(1):

515-525.

[28] WANG K, SHAN T, ZANG H, et al. Kinetic, thermodynamic and synergistic effects of pyrolysis of natural rubber, styrene-butadiene rubber and butadiene rubber[J]. Fuel, 2024, 372: 132088.

[29] WANG K, SHAN T, LI B, et al. Study on pyrolysis characteristics, kinetics and thermodynamics of waste tires catalytic pyrolysis with low-cost catalysts[J]. Fuel, 2024, 356: 129644.

[30] ZHENG D, CHENG J, WANG X, et al. Influences and mechanisms of pyrolytic conditions on recycling BTX products from passenger car waste tires[J]. Waste Management, 2023, 169: 196-207.

[31] KAR Y. Catalytic pyrolysis of car tire waste using expanded perlite[J]. Waste Management, 2011, 31(8): 1772-1782.

[32] 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.
JI X Y, LIN W J, ZHOU X, et al. Research status and progress of waste tire pyrolysis technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(8): 4498-4512.

[33] ZENG Y, LIU Z, YU J, et al. Pyrolysis kinetics and characteristics of waste tyres: products distribution and optimization *via* TG-FTIR-MS and rapid infrared heating techniques[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 482: 149106.

[34] ZHENG D, CHENG J, DAI C, et al. Study of passenger-car-waste-tire pyrolysis: behavior and mechanism under kinetical regime[J]. Waste Management, 2022, 148: 71-82.

[35] NISAR J, ALI G, ULLAH N, et al. Pyrolysis of waste tire rubber: influence of temperature on pyrolysates yield[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(2): 3469-3473.

[36] WANG H, HU H, YANG Y, 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.

[37] GONZÁLEZ-PERNAS F M, MORENO I, SERRANO D P, et al. Enhanced monoaromatic hydrocarbons production *via* pressurized catalytic pyrolysis of end-of-life tires[J]. Catalysis Today, 2024, 427: 114435.

[38] JONUSAS A, MIKNIUS L. Effect of the pressure and feedstock state on the yield and properties of waste tire thermolysis products[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(4): 2465-2471.

[39] DING K, ZHONG Z, ZHANG B, et al. Catalytic pyrolysis of waste tire to produce valuable aromatic hydrocarbons: an analytical Py-GC/MS study[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 122: 55-63.

[40] MIKULOVA Z, SEDENKOVA I, MATEJOVA L, et al. Study of carbon black obtained by pyrolysis of waste scrap tyres[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 111(2): 1475-1481.

[41] MKHIZE N M, VAN DER GRYP P, DANON B, et al. Effect of temperature and heating rate on limonene production from waste tyre pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 120: 314-320.

[42] QU B, LIU C, WANG Y, et al. Fast pyrolysis kinetics of waste tires and its products studied by a wireless-powered thermobalance[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 460: 132494.

[43] ZHANG J, WANG X, CHEN Z, et al. Regulation of volatile reactions through thermal/catalytic cracking during scrap tires pyrolysis for high-valued chemicals production[J]. Energy, 2024, 294: 130807.

[44] PANTEA D, DARMSTADT H, KALIAGUINE S, et al. Heat-treatment of carbon blacks obtained by pyrolysis of used tires, effect on the surface chemistry, porosity and electrical conductivity[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 67(1): 55-76.

[45] WANG F, GAO N, QUAN C. Effect of hot char and steam on products in waste tire pressurized pyrolysis process[J]. Energy Conversion and Management, 2021, 237: 114105.

[46] 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.
YANG C, JIAO Q Z, FENG C H, et al. Research progress on catalytic cracking of waste tires[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(7): 3877-3889.

[47] LOPEZ G, ALVAREZ J, AMUTIO M, et al. Waste truck-tyre processing by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor[J]. Energy Conversion and Management, 2017, 142: 523-532.

[48] BOWLES A J, NIEVAS Á, FOWLER G D. Consecutive recovery of recovered carbon black and limonene from waste tyres by thermal pyrolysis in a rotary kiln[J]. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2023, 32: 100972.

[49] OYEDUN A, LAM K L, FITTKAU M, et al. Optimisation of particle size in waste tyre pyrolysis[J]. Fuel, 2012, 95: 417-424.

[50] 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: 667-683.

[51] OSORIO-VARGAS P, MENARES T, LICK I D, et al. Tuning the product distribution during the catalytic pyrolysis of waste tires: the effect of the nature of metals and the reaction temperature[J]. Catalysis Today, 2021, 372: 164-174.

[52] TIAN X, HAN S, WANG K, et al. Waste resource utilization: spent FCC catalyst-based composite catalyst for waste tire pyrolysis[J]. Fuel, 2022, 328: 125236.

[53] HU H, FANG Y, LIU H, et al. The fate of sulfur during rapid pyrolysis of scrap tires[J]. Chemosphere, 2014, 97: 102-107.

[54] CZAJCZYŃSKA D, KRZYŻYŃSKA R, JOUHARA H. Hydrogen sulfide removal from waste tyre pyrolysis gas by inorganics[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 52: 785-799.

[55] CZAJCZYŃSKA D, KRZYŻYŃSKA R, GHAZAL H, et al. Experimental investigation of waste tyres pyrolysis gas desulfurization through absorption in alkanolamines solutions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 52: 1006-1014.

[56] CUMBUL A M, EROGLU S. A novel way of using pyrolytic gas derived from waste rubber: pyrometallurgical reduction of NiO[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 367: 77-82.

[57] HWANG J G, LEE B K, CHOI M K, et al. Optimal production of waste tire pyrolysis oil and recovery of high value-added D-limonene in a conical spouted bed reactor[J]. Energy, 2023, 262: 125519.

[58] JANTARAKSA N, PRASASSARAKICH P, REUBROYCHAROEN P, et al. Cleaner alternative liquid fuels derived from the hydrodesulfurization of waste tire pyrolysis oil[J]. Energy Conversion and Management, 2015, 95: 424-434.

[59] STRAKA P, AUERSVALD M, VRTIŠKA D, et al. Production of transportation fuels *via* hydrotreating of scrap tires pyrolysis oil[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 460: 141764.
[60] SALONIKIDOU E D, GIANNAKOUDAKIS D A, DELIYANNI E A, et al. Deep desulfurization of model fuels by metal-free activated carbons: the impact of surface oxidation and antagonistic effects by mono- and poly-aromatics[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 351: 118661.
[61] ZHANG Y, JI G, ULLAH F, et al. Polyoxometalate catalyzed oxidative desulfurization of diesel range distillates from waste tire pyrolysis oil [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 389: 136038.
[62] SENG-EIAD S, JITKARNKA S. Untreated and HNO_3-treated pyrolysis char as catalysts for pyrolysis of waste tire: in-depth analysis of tire-derived products and char characterization [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 122: 151-159.
[63] HOSSAIN M N, CHOI M K, CHOI H S. A review of the desulfurization processes used for waste tire pyrolysis oil [J]. Catalysts, 2021, 11(7): 801.
[64] ZHANG Q, ZHU M, JONES I, et al. Desulfurization of spent tire pyrolysis oil and its distillate *via* combined catalytic oxidation using H_2O_2 with formic acid and selective adsorption over Al_2O_3 [J]. Energy & Fuels, 2020, 34(5): 6209-6219.
[65] HUO Q, LI J, QI X, et al. Cu, Zn-embedded MOF-derived bimetallic porous carbon for adsorption desulfurization [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 378: 122106.
[66] FARZAD S, MANDEGARI M, GÖRGENS J F. A novel approach for valorization of waste tires into chemical and fuel (limonene and diesel) through pyrolysis: process development and techno economic analysis [J]. Fuel Processing Technology, 2021, 224: 107006.
[67] OKOYE C O, ZHU M, JONES I, et al. Preparation and characterization of carbon black (CB) using heavy residue fraction of spent tyre pyrolysis oil [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106561.
[68] ZHANG Y, JI G, LI C, et al. Templating synthesis of hierarchical porous carbon from heavy residue of tire pyrolysis oil for methylene blue removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 390: 124398.
[69] PYSHYEV S, LYPKO Y, KORCHAK B, et al. Study on the composition of gasoline fractions obtained as a result of waste tires pyrolysis and production bitumen modifiers from it[J]. Journal of the Energy Institute, 2024, 114: 101598.
[70] CAMPUZANO F, ABDUL J A G, ZHANG W, et al. On the distillation of waste tire pyrolysis oil: a structural characterization of the derived fractions[J]. Fuel, 2021, 290: 120041.
[71] POLAT F. Experimental evaluation of the impacts of diesel-nanoparticles-waste tire pyrolysis oil ternary blends on the combustion, performance, and emission characteristics of a diesel engine [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 160: 847-858.
[72] JONES I, ZHU M, ZHANG J, et al. The application of spent tyre activated carbons as low-cost environmental pollution adsorbents: a technical review [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 312: 127566.
[73] ZANDIFAR A, ESMAEILZADEH F, RODRÍGUEZ-MIRASOL J. Hydrogen-rich gas production *via* supercritical water gasification (SCWG) of oily sludge over waste tire-derived activated carbon impregnated with Ni: characterization and optimization of activated carbon production[J]. Environmental Pollution, 2024, 342: 123078.
[74] ACOSTA R, FIERRO V, MARTINEZ DE YUSO A, et al. Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char[J]. Chemosphere, 2016, 149: 168-176.
[75] SIRINWARANON P, SRICHAROENCHAIKUL V, VICHAPHUND S, et al. Synthesis and characterization of the porous activated carbon from end-of-life tire pyrolysis for CO_2 sequestration [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2023, 174: 106139.
[76] 孙艳芝, 孙超华, 林子杨, 等. 废旧轮胎裂解炭黑的改性及其应用进展[J]. 精细化工, 2022, 39(10): 1999-2004.
SUN Y Z, SUN C H, LIN Z Y, et al. Application progress of modified pyrolysis carbon black from waste tire[J]. Fine Chemicals, 2022, 39(10): 1999-2004.
[77] XU J, YU J, HE W, et al. Replacing commercial carbon black by pyrolytic residue from waste tire for tire processing: technically feasible and economically reasonable[J]. Science of the Total Environment, 2021, 793: 148597.
[78] WU Q, ZHANG Q, CHEN X, et al. Life cycle assessment of waste tire recycling: upgraded pyrolytic products for new tire production[J]. Sustainable Production and Consumption, 2024, 46: 294-309.
[79] CHEN C C, HUANG Y H, CHIEN H J. Waste tire-derived porous nitrogen-doped carbon black as an electrode material for supercapacitors [J]. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2021, 24: 100535.
[80] FAN B, YAN J, HU A, et al. High-performance potassium ion capacitors enabled by hierarchical porous, large interlayer spacing, active site rich-nitrogen, and sulfur Co-doped carbon [J]. Carbon, 2020, 164: 1-11.
[81] 蒋国赛. 废轮胎裂解炭黑高值化回收及其电化学性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2023.
JIANG G S. High-value recovery of pyrolytic carbon black derived from waste tires and study on the electrochemical properties [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.
[82] WANG J, LI C, RAUF M, et al. Upgrading waste tire to a carbon-based natural gas diffusion electrode for efficient H_2O_2 production [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(3): 112555.

基金项目:黑龙江省自然科学基金(LH2021B005);中央支持地方改革资金-高水平人才项目(14011202101);东北石油大学引导性创新基金(2021YDL-09)
收稿日期:2024-10-15;**录用日期**:2024-12-21
通讯作者:吴红军(1979—),男,教授,博士,研究方向为“三废”循环利用、节能减排等环境与能源低碳清洁转化,联系地址:东北石油大学新能源与材料学院(163712),E-mail:Hjwu1979@163.com

(本文责编:解　宏)