

废轮胎热解行为的研究进展

李丰超, 薛永兵*, 苏 深, 葛泽峰, 李世新

(太原科技大学 化学与生物工程学院, 山西 太原 030021)

摘要:介绍废轮胎热解行为的研究进展状况,包括废轮胎热解的技术分类、热解过程和动力学模型、影响因素以及热解产物。温度、升温速率、催化剂、载气与粒径等均会对废轮胎热解过程产生影响,其中温度是最关键的因素,在不同的温度阶段,轮胎的不同组分发生热解,表现为其各自独特的热解现象和特征,可以根据所需目标产物的不同,选择相应的热解技术及工艺条件。指出未来废轮胎热解的研究方向为开发性能更加优异的反应器、寻找更加廉价高效的催化剂、对反应机理及动力学进行进一步研究、开发热解产物的应用途径及加工技术等。

关键词:废轮胎;热解;热解产物

中图分类号:X783.3 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2014)09-0569-07

伴随着汽车保有量的增大,废轮胎的产生量日益增多,由于轮胎自身难以降解且对环境污染较大,因此如何将废轮胎进行有效处理、合理利用已经成为一个极为紧迫的世界性问题。轮胎主要由胎面、缓冲层、帘布层、胎侧、钢丝圈、胎趾以及胎踵等部分组成^[1]。其中胎面是同地面接触部分,是轮胎的主体,也是轮胎中最具转化利用价值的部分,主要由橡胶、炭黑以及多种助剂组成。目前国内胎面使用的胶种主要是天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)和顺丁橡胶(BR)等。

当前处理废轮胎的方法有轮胎翻新、原形改制、生产再生胶和胶粉以及热分解处理等。其中废轮胎热分解技术以其独特的优势受到众多研究者的青睐。废轮胎热解是在缺氧或惰性气体存在条件下废轮胎中的高聚物在适当温度下裂解为以热解气、热解油、热解炭为主的贮存性能源和原料的不完全热解过程^[2]。本文概述废轮胎热解行为的研究进展状况。

基金项目:山西省自然科学基金资助项目(2012011008-3),太原科技大学博士创新基金资助项目(200656),山西省 UIT 项目基金资助项目(2013257)

作者简介:李丰超(1988—),男,山西文水县人,太原科技大学在读硕士研究生,主要从事沥青改性及废轮胎处理方面的研究。

* 通信联系人

1 热解技术

废轮胎热解技术自 20 世纪 80 年代诞生以来,经历了长足的发展。根据热解方法,可以分为催化热解、低温真空热解、惰性气体热解、超临界热解、熔融盐热解、等离子体热解、微波热解、加氢热解、自热热解、干燥热解、过热蒸汽提气热解以及与煤共热解、与生物质共热解等。热解使用的反应器有移动床、固定床、流化床、烧蚀床、悬浮炉和回转窑等。

(1)催化热解技术是在废轮胎热解过程中添加相应催化剂(分子筛类催化剂、碱金属及其氧化物、过渡金属氧化物和碱液等)以提高热解效率的热解过程。与无催化剂热解技术相比,催化热解技术的主要优点为热解温度和反应活化能降低、反应速率提高、热解产物品质改善^[3-6]。

(2)低温真空热解技术是将橡胶置于真空的低温环境中进行热解反应。由于轮胎裂解产生的有机挥发物在反应器内的停留时间较短,副反应相对较少,热解油中芳香化合物的含量较多且收率相对较高,该方法主要适用于轮胎热解制油^[7-8]。

(3)惰性气体热解技术是指在轮胎热解的过程中向反应器内通入惰性气体对反应物进行吹扫,该方法可以大大减少挥发相产物在反应器内的停留时间,抑制了挥发相产物的二次裂解,从而

能够提高热解油的收率^[9-10]。

(4)超临界热解技术是将废轮胎置于反应釜内,改变反应釜内条件,使一些物质(甲苯和水)处于超临界状态,并以一定加热速率对反应釜进行加热,对废轮胎实现超临界萃取的过程^[11-13]。由于物质处于超临界状态时具有很高的溶解性、特殊的流动能力和较强的传递性能,因此该方法的优点在于可以降低裂解温度、产物产率高等。

(5)熔融盐热解技术是利用熔融盐作为传热介质,能够使得熔融盐和橡胶充分接触,快速反应然后收集目标产物。该方法的特点是固体产物的收率相对较高,热解油的收率在40%以上^[14-16]。

(6)等离子体热解技术是指在等离子体的高温、高能环境下,由螺旋进料器喷入的轮胎粉被迅速加热,释放出挥发物质,轮胎中的炭黑等配料则成为固体残余物质,由于轮胎反应停留时间短,反应迅速,因此并无热解油类产物出现^[17]。该方法的特点是产气率较高,适用于轮胎制气和生产炭黑。

2 热解过程及动力学特征

废轮胎热解的一般流程为:将废轮胎洗净后进行切片粉碎处理后送进反应器进行热解反应,产生的气态产物进入冷凝器,从而实现油气分离,对馏分进行分离得到汽油馏分、柴油馏分和重质油馏分等。此外,用磁选的方法处理反应器内残留固体可以得到钢丝与粗炭黑,对粗炭黑再进行加工可以得到活性炭和炭黑^[18]。热解工艺如图1所示。

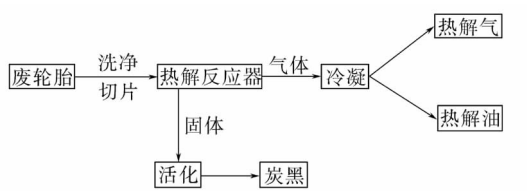


图1 废轮胎热解工艺示意

2.1 热解过程

轮胎的热解过程是一个复杂的过程:将轮胎缓慢加热,在不同的温度区段,轮胎中的相应成分先进行解聚、再进行缩聚和环化的复杂过程。刘阳生等^[19]进行了无氧常压的轮胎热解试验,结果表明:200℃以下时胶粉基本上不分解;200~300℃之间,多数油都凝结在加热管内盛样的玻璃管

上,黑且粘,即橡胶特性粘度迅速改变,低分子物质被“蒸馏”出来,剩余的固体分解不完全,因此不是纯炭黑,而是不溶性干性物质;300℃以上时,没有黑粘的油凝结在玻璃管上,收集到的油气具有很强的油味,流动性很好,上层呈淡黄色,透明,下层呈黑色,且随着温度的升高,油的产量有所提高,但流动性和色泽变化不大,此外,固体碳生成很完全,呈粉末状。

张守玉等^[20]和张义峰等^[21]利用热重(TG)/DTG方法分别对自行车新旧外胎、内胎以及载重轮胎的热解特性进行了研究,结果表明:生产轮胎时使用的原料不同,表现为TG/DTG曲线质量损失峰略有不同,加之试验条件的不同,轮胎各种组分分解处在一定的温度范围内,但仍表现出很强的规律性,在200℃以下时,主要是轮胎中的水分挥发;当温度达到200℃左右时,油类助剂和塑解剂开始分解挥发,由于其在轮胎中所占比例相对很低,因此呈现的质量损失现象不太明显,质量损失峰也较为平缓;温度继续上升至330℃左右时,轮胎中的NR组分开始分解,这个质量损失峰较为明显;当温度上升到400℃左右时,合成橡胶(SR)开始分解,形成第2个明显的质量损失峰;温度上升至500℃时,轮胎的热解过程基本结束,之后的升温会导致热解产物的二次分解。

2.2 热解动力学

在对轮胎热解过程进行探究的同时,众多学者对轮胎热解的动力学进行了研究。废轮胎热解动力学研究经历了一个漫长的探索过程,比较著名的动力学模型主要有单步模型、多步模型和多胶体模型等。

J. Bouvier等^[22]在1987年提出了轮胎热解单步模型。该模型假设轮胎热解是一步完成的分解反应,对轮胎热解过程进行描述,并根据热重分析得到活化能为 $125\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,指前因子为 $1.08\times 10^9\text{ min}^{-1}$ 。其缺点是过于简单且不能合理解释热解曲线中多个质量损失峰的出现,因此该模型未能得到推广。

P. T. Willianms等^[23]根据动力学参数的变化,提出了轮胎热解多步模型。该模型假设热解样品为成分均一的纯净物,以线性方程对热解的各个阶段的试验数据进行直线拟合,利用微分或

积分法求得各热解阶段的热解参数,不同阶段有不同的动力学参数,从而能够比较合理地解释不同质量损失阶段的热解过程。崔洪等^[1]将轮胎热解过程划分为两个主要阶段,每个阶段都为一级反应,而第 1 阶段的活化能比第 2 阶段小。J. Gonzaleiz^[24]研究认为,轮胎热解经历了三步反应,3 个温度区间分别为 150~250,200~335 和 320~500 °C,对应的活化能分别为 66.8,44.8 和 32.9 kJ·mol⁻¹。该模型只能线性地反映废轮胎热解过程,不能正确描述不同热解阶段的过渡区域,也不能很好地反映热重试验过程中出现的几个质量损失峰。

李水清等^[25]提出多胶体模型,模型包括 3 个假设:(1)热解过程中操作油和各胶体成分的析出互不影响;(2)某种胶体单独与其他胶体混合热解析出峰变化不大,即胶体单独和混合热解时指前因子和活化能变化不大,都控制在可实现一维最优搜索范围内;(3)每种胶体热解的份额与废轮胎配方有关。该模型假定废轮胎的热解过程实际上是混合橡胶以及其他材料的综合热解过程,并假定该过程是轮胎各组分[NR、BR、SBR、丁基橡胶(IIR)以及添加剂等]热解反应的线性叠加,各组分的热解过程彼此之间相互独立、互不干扰。废轮胎热解多胶体模型反应转化率(α)表达式为:

$$\alpha = \omega_{oil}\alpha_{oil} + \omega_{NR}\alpha_{NR} + \omega_{BR}\alpha_{BR} + \omega_{SBR}\alpha_{SBR}$$

式中, ω_{oil} 、 ω_{NR} 、 ω_{BR} 和 ω_{SBR} 分别为轮胎中油、NR、BR 和 SBR 的质量分数; α_{oil} 、 α_{NR} 、 α_{BR} 和 α_{SBR} 分别为油、NR、BR 和 SBR 的反应转化率。该模型的优点在于不仅能够准确预测热解反应转化率,还能准确预测瞬时反应速率,同时能用来鉴别废轮胎成分。因此该模型得到较多专家认可,之后也有相关学者对该多胶体模型进行了优化及改进。

3 影响因素

3.1 温度

温度作为化工生产中最主要的工艺条件之一,对整个试验过程都有非常重要的意义。无论是轮胎的热解还是后期热解产物的制取,热解温度都起到决定性的作用。阴秀丽等^[26]和陈汉平等^[27]的研究结果表明,温度在轮胎热解过程中的作用主要表现在以下几个方面:(1)热解温度的高

低决定了轮胎热分解所需要的时间,并呈线性关系,在一定温度范围内,热解温度越高,热解所需时间越短。(2)热解温度对热解产物的产率有一定的影响,表现为随着热解温度的上升,固体焦炭的最终产率基本保持不变,热解油产率先上升后下降,热解气体产率大幅上升。(3)热解温度对气体产物的成分和热值有一定影响,随着热解温度的上升,气体产物中氢气含量直线上升,一氧化碳和二氧化碳含量呈下降趋势,甲烷、乙炔、乙烷和丙烯含量呈先上升后下降的趋势,各成分的最大产率对应的温度不同。气体成分决定了气体热值,在热解温度为 700 °C 以下,气体热值随着温度的上升而增大;在 700~800 °C 之间,气体热值达到最大值,为 20~37 MJ·m⁻³;800 °C 以上再升高温度,气体产物热值反而降低。

以液相产物的最高产率为界将轮胎热解分为低温液化和高温汽化两个阶段。在低温液化阶段,随着温度的升高,轮胎中的橡胶大分子物质发生分解,表现为液相和气相产物的产量增大,固体残留物的质量则呈减小趋势。在高温汽化阶段,随着温度的升高,挥发分中的大分子物质发生二次裂解,宏观表现为气相产物产量持续性增加,而热解油产率则有所降低,且热解气中的甲烷、氢气以及 C₂~C₃ 等物质的含量逐渐增大。热解炭的产量表现为先减小后趋于平稳,这是由于在低温液化阶段形成的固体产物含有一定量未被分解的有机官能团,进入高温汽化阶段后有机官能团发生分解挥发,逐渐形成热解炭,质量趋于稳定。

3.2 升温速率

崔洪等^[1]和张义峰等^[21]选用不同的升温速率对轮胎进行热解,观察 DTG 曲线发现:随着升温速率的提高,其热解起始温度、一次剧烈质量损失温度、二次剧烈质量损失温度、热解终止温度都会向较高温度方向移动,两个质量损失峰靠近并向一个峰演变,但是最终质量损失率却近乎相等。结合热解终始温度的差值与热解所需时间可以发现:升温速率的加快可以缩短热解反应所需时间,加快反应速率,使两次剧烈质量损失的温差变小。产生这种规律的原因是升温速率变化,且受废轮胎胶粉导热性、化学动力学和传热介质等方面的

影响,当内层温度达到 NR 热解温度时,外层温度早已经达到 SR 的热解温度,从而使热解过程加速。苏亚欣等^[28]也得出相类似的结论,即升温速率的加快有利于轮胎热解的进行,但是从最终的质量损失率看,升温速率并不对热解产物最终产率造成影响。

3.3 催化剂

由于废轮胎热解存在反应温度较高、持续时间长和耗能较大等特点,因此众多学者研究了催化剂对轮胎热解过程的影响。结果表明,合适的催化剂不仅可以缩短反应时间,减少耗能,还能够提高目标产量和质量^[3,4,19,29-31]。

唐光阳^[29]使用 T-1 型和 T-2 型催化剂对废轮胎进行催化裂解,发现采用催化裂解的方式降低了反应活化能,使裂解反应迅速,反应温度不超过 400 ℃,且比单一裂解的出油率提高 15% 左右,达到最高出油率时,催化裂解的温度比单一热解温度降低约 100 ℃。刘阳生等^[19]研究发现,以质量分数为 0.04 的氢氧化钠溶液作为废轮胎热解催化剂,在相同温度下固态炭黑和液态油的产率均有所提高,而相应混合气的产率有所降低,氢气产率提高,一氧化碳、二氧化碳和甲烷的产率降低。分析其原因可能是氢氧化钠的加入使得脱氢作用增强,使橡胶单元结构的断裂增加,同时产生较多的碳-碳双键和氢气,产生更多相对分子质量较小的油和更多的炭黑。张兴华等^[3]以氧化钙、氧化锌分别与氧化钛共同作为催化剂进行废轮胎热解试验,结果表明:加入配比合适的催化剂能有效减少热解过程中的结焦和积炭现象,提高热解油的品质,影响热解气的组成,但是对热解残留固体产物的最终产率没有明显影响。

王文选等^[4]研究了以 5 种过渡金属氧化物和氯化物作为催化剂的废轮胎热解过程,结果表明:氯化镍的催化效果最好,可使反应终温降低 45 ℃ 左右;氯化钴和氯化铁的效果次之,可使反应终温降低 25 ℃ 左右;氧化铬和氧化钛则可使反应终温降低 15 ℃ 左右。但是催化剂的加入并不对热解产物产率产生影响,只能降低反应活化能,加快裂解反应速率。阴秀丽等^[30]以白云石和石灰石为催化剂对废轮胎热解气体产物进行催化,发现只

有当热解温度达到 900 ℃ 时,催化剂才能有效裂解焦油,提高气体产率,使热解气中氢气和一氧化碳含量增大,而甲烷、乙炔、乙烯和乙烷等含量减小,从而使气体热值降低;同时发现作为催化剂的白云石和石灰石对硫化氢也有明显的吸收作用。由此可见,催化剂的作用主要表现在:(1)降低反应活化能,加快反应速率;(2)对油品的产率与品质的影响;(3)对热解气组成的影响。然而,催化剂的使用过程中也需要考虑以下问题:(1)催化剂与废轮胎的比例;(2)催化剂与热解炭的分离;(3)催化剂的结焦失活等^[31]。

3.4 载气与载气流速

与微压真空热解相比,轮胎的热解过程中通入载气,有利于将热解气快速带离热解环境,避免了热解产物的二次裂解,有利于增大热解产物的收率。董根全等^[32]分别以氢气、氮气和水蒸气为载气,研究了在管式炉中进行轮胎热解的特性,结果表明:通入载气后,热解油的产率增加,热解炭和热解气的产率降低;同时不同流速载气(氮气)对热解产物产率不产生明显影响,说明热解过程为热反应控制;在相同温度下,不同载气对热解产品的收率没有明显影响,说明载气的作用仅为携带挥发性产物。但是不同的载气对炭黑的含硫量影响明显不同,水蒸气气氛下得到的粗炭黑的含硫量明显高于氢气和氮气气氛下得到的粗炭黑的含硫量,而氢气和氮气气氛下得到的粗炭黑的含硫量基本相同;氮气作为载气时,油品的含硫量最高,水蒸气作为载气时油品的含硫量最低。

3.5 粒径

王学通等^[33]选用不同粒径的废轮胎碎块进行热解试验。结果表明:大粒径和小粒径颗粒内部升温 and 挥发物的释放是不同的,且对油品和炭黑的收率有很大影响。在较低温度下,由于小颗粒内部升温快,热解迅速,挥发物被载气带走,因此热解油产率有所提高,气体产率不高;但在稍高温下,小颗粒间隙小,加热膨胀后粘结在一起,容易把通道堵塞,因此阻碍了挥发物的挥发;大颗粒内部升温速度较慢,温度较低时,热解过程由表面向内部推进,挥发物从内部扩散,因此油品产率较低,气体产率增大,但大颗粒间隙率较大,在稍

高温下,加热膨胀后仍有大量通道利于挥发物从内部挥发并扩散出来。温度较高时,废轮胎颗粒的大小对热解影响不太明显。

4 热解产物

4.1 热解气

热解气的主要成分为甲烷、乙烷、丙烷、丙烯、乙炔、丁烷、丁烯、1,3-丁二烯、戊烯、苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、氢气、一氧化碳、二氧化碳和硫化氢等,气体分布主要以乙烯为主,其次是丙烯、丁烯和异丁烯等。热解气热值和天然气相当,可用来为热解装置提供热量和作为能源气使用。

4.2 热解油

废轮胎热解油主要来源于胶体自身热解产物、配方中有机添加剂及其热解产物、操作油(蔡油和葱油),是一种高沸点的复杂混合物。通常认为热解油是高密度、高热值、低闪点、低粘度的重质油,热解油中轻质、中质馏分含量较高,重质馏分较低;热解油的芳香性很强,同时存在大量的烯烃,如DL-柠檬烯等。轮胎热解油既可以作为类似柴油等能源,也可以从中提炼有价值的化工产品,目前对热解油的利用已引起大量学者的兴趣。

王慧等^[34]研究了热解油中烃类和非烃类化合物的分布,结果表明:热解油中的芳烃、烯烃含量高,饱和烃含量低,属于高硫高氮高酸油。热解油中硫主要以噻吩形式存在,硫醇硫主要集中于低于300℃的馏分中;硫醚硫主要集中于低于150℃和高于500℃的馏分中,热解油中碱性氮含量占1/3,非碱性氮含量占2/3;酸性组分主要集中于200~400℃的馏分中。严建华等^[35]从热解石脑油中检出的主要脂肪烃近50种、芳香烃31种,其中脂肪烃多为不饱和烃,烷烃种类和含量相对都较少,在脂肪烃中烯烃占75%以上,多以环烯烃和双烯烃的形式存在,烷烃中以环烷居多。芳香烃的生成途径主要有裂解产生的共轭双键直接环化、链烯烃的Diels-Alder反应、DL-蒎烯的降解及其他环烯烃的脱氢环化等。

此外,也有研究者将热解油分为轻质、中质和重质3种馏分加以利用,可从轻质馏分中提取苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯以及分离DL-蒎烯等,中质以上的馏分可用作橡胶生产中的操作油和工业芳

香油等,重质油一般用作石油沥青改性剂和延迟焦化制取炭黑和重柴油等。

4.3 热解炭

热解炭作为废轮胎热解产物的主要产物之一,是一种含碳量丰富的固体物质,有刺激性气味。热解炭源于橡胶生产过程中加入的炭黑,含碳率一般在80%以上,热值约为30 MJ·kg⁻¹。考虑到热解炭的特殊性质,很多学者认为热解炭制备活性炭前景很大。

王琼等^[36]发现热解炭主要以中孔为主,未经活化不能作为活性炭使用,经过活化的热解炭的比表面积可达到300 m²·g⁻¹以上。闫大海等^[37]以X射线光电子光谱对热解炭表面组分进行分析发现:与商用炭黑相比,热解炭本体中含有更多的锌、硅、硫、镁等杂质元素,杂质元素的种类和质量分数与热解温度没有明显的相关性。张兴华等^[38]在真空条件下用热解炭制取活性炭,发现真空热解炭相比于常压热解炭有比较明显的优势:在试验范围内,随着温度的升高,反应时间延长,活化剂流量增大,热解炭的烧蚀率和比表面积也随之增大,活性炭比表面积可达664.9 m²·g⁻¹;然而,制取的多孔活性炭孔径主要以分布在20~40 nm的中孔为主,微孔体积占孔总体积的2.83%,微孔表面积占孔总表面积的49.52%。阳永荣等^[39]和沈伯雄等^[40]用硝酸和硬脂酸-硝酸对热解炭进行酸洗,发现通过硝酸酸洗可以减少热解炭表面的碳质沉积物,使得碳质沉积物覆盖的表面活性位暴露出来,但硝酸酸洗也会引入其他官能团,使热解炭表面极性增大,出现团聚现象。在此基础上,再加入硬脂酸,则可以减少炭黑颗粒间的团聚现象,使经过处理的热解炭可以满足作为NR填料的要求。周洁等^[41]发现热解炭对水溶液中铬(IV)具有吸附-催化作用,且吸附率高,吸附时间短。

5 结语

废轮胎热解技术作为一种轮胎资源化利用有效途径,可以用来对废轮胎进行处理,使资源得到再次利用。废轮胎热解过程受到诸多因素的影响,如反应器、热解温度及升温速率、催化剂、载气和反应时间等。在实际轮胎热解工业生产中,应

根据目标产物的需要选取相关的热解工艺。与国外已经成熟的废轮胎热解技术相比,我国的废轮胎热解技术相对落后,大多只停留在试验和中试阶段,还未实现工业化生产。废轮胎热解技术的未来发展主要集中在以下几个方面:(1)开发性能更加优异的反应器,以满足目标产物的需要;(2)寻找更加廉价、高效的催化剂;(3)对反应机理及动力学进行进一步研究,从更微观的层面清晰地认识热解过程;(4)开发热解气、热解油、热解炭的应用途径及加工技术,以增加轮胎热解的经济效益。在以上方面形成突破后,废轮胎热解技术将拥有更广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 崔洪,杨建丽,刘振宇.废轮胎热解行为的 TG/DTA 研究[J].化工学报,1999,50(6):826-833.
- [2] 杨春宇,张卫华.废轮胎热解动力学多胶体优化模型[J].橡胶工业,2009,56(6):333-337.
- [3] 张兴华,常杰,王铁军,等.真空条件下金属氧化物催化废旧轮胎的热解[J].能源工程,2006(1):41-46.
- [4] 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(增刊):331-336.
- [5] Williams P T, Brindle A J. Catalytic Pyrolysis of Tyres: Influence of Catalyst Temperature[J]. Fuel, 2002, 81: 2425-2434.
- [6] 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.
- [7] Chaala A, Roy C. Production of Coke from Scrap Tires Vacuum Pyrolysis Oils [J]. Fuel Processing Technology, 1996, 46: 227-239.
- [8] 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.
- [9] 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]. Fuel, 1990, 69(12): 1474-1482.
- [10] Berruero 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.
- [11] Kershaw J R. Supercritical Fluid Extraction of Scrap Tyres [J]. Fuel, 1998, 77(9/10): 1113-1115.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Lawson J W, Cheng B. Scrap Tyres Pyrolyzed in Molten Salts[J]. Chemical Engineering News, 1976, 54(21): 26-28.
- [15] Stelmachowski M. Conversion of Waste Rubber to the Mixture of Hydrocarbons in the Reactor with Molten Metal[J]. Energy Conversion and Management, 2009, 50(7): 1739-1745.
- [16] 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.
- [17] 唐兰,黄海涛,赵黛青.射频等离子体热解废旧轮胎的研究[J].燃料化学学报,2006,34(3):373-376.
- [18] 王学峰,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.
- [19] 刘阳生,白庆中,李迎霞,等.废轮胎的热解及其产物分析[J].环境科学,2000,21(6):85-88.
- [20] 张守玉,周敏,向银花,等.轮胎热解特性的研究[J].燃料化学学报,2006,34(6):717-720.
- [21] 张义烽,薛勇,蒋东燕,等.粒径、升温速率及催化剂对废轮胎胶粉热解特性的研究[J].西南科技大学学报,2013,28(1):65-69.
- [22] Bouvier J M, Charbel F, Gelus M. Gassolid Pyrolysis of Tyre Wastes: Kinetics and Material Balance of Batch Pyrolysis of Used Tyres Resources Conserve[J]. Resources and Conservation, 1987, 15(3): 205-214.
- [23] William P T, Besler S. Pyrolysis Thermogravimetric Analysis of Tyres and Tyre Components[J]. Fuel, 1995, 74(9): 1277-1283.
- [24] Gonzalez J. Pyrolysis of Automobile Tyre Waste: Influence of Operating Variables and Kinetics Study[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 58/59(1): 349-359.
- [25] 李水清,姚强,池涌,等.废轮胎小试和中试规模热解研究的实验方法[J].燃料科学与技术,2004,10(1):42-49.
- [26] 阴秀丽,赵增立,徐冰燕,等.废轮胎快速热解实验研究[J].燃料化学学报,2000,28(1):76-79.
- [27] 陈汉平,隋海清,王贤华,等.废轮胎热解多联产过程中温度对热解产品品质的影响[J].中国电机工程学报,2012,32(23):119-125.
- [28] 苏亚欣,张先中,赵兵涛.废胶粉的热重实验及与神华煤粉热解的比较[J].安全与环境学报,2008,8(5):59-62.
- [29] 唐光阳.废橡胶轮胎制备燃料油和活性炭[J].云南民族大学学报,2003,12(3):186-188.
- [30] 阴秀丽,赵增立,徐冰燕,等.白云石和石灰石对废轮胎热解产物的影响[J].燃料化学学报,2001,29(3):283-285.
- [31] 鲁锋,沈伯雄,张增辉,等.废轮胎热解催化剂研究初探[J].精细石油化工,2009,26(4):64-67.
- [32] 董根全,崔洪,杨建丽,等.废轮胎热解过程及产物研究[J].石油化工,1999,28(11):756-760.
- [33] 王学通,张敏卿.废轮胎热解条件的分析与优化[J].广东化工,2008,35(1):34-37.

- [34] 王慧, 邹滢, 余锋, 等. 废轮胎热解油的化学组成分布[J]. 化工进展, 2011, 30(3): 656-661.
- [35] 严建华, 高雅丽, 池涌, 等. 废轮胎热解石脑油馏分的组成分析[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(2): 165-170.
- [36] 王琼, 严建华, 池涌, 等. 废轮胎热解炭的分析及其活化特性的研究[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(3): 301-306.
- [37] 闫大海, 严建华, 池涌, 等. 废轮胎回转窑中试热解炭表面组分 XPS 分析[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(4): 487-491.
- [38] 张兴华, 马隆龙, 王铁军, 等. 废轮胎真空热解炭活化制取多

孔活性炭的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29(4): 36-38.

- [39] 阳永荣, 王靖岱, 颜丽红. 废轮胎热解再生炭黑表面活性[J]. 化工学报, 2005, 5(4): 720-726.
- [40] 沈伯雄, 鲁锋, 刘亭. 废轮胎热解炭的改性[J]. 化工学报, 2009, 60(9): 2327-2331.
- [41] 周洁, 李静, 谢正苗, 等. 热解炭黑对水溶液中 Cr(IV) 的吸附-催化过程机理的研究[J]. 工业催化, 2007, 15(7): 47-51.

收稿日期: 2014-07-10

橡胶硫化促进剂 N-叔丁基-2-苯并噻唑

次磺酰胺(NS)制备方法

中图分类号: TQ330.38⁺5 文献标志码: D

由濮阳蔚林化工股份有限公司申请的专利(公开号 CN 103073521A, 公开日期 2013-05-01)“橡胶硫化促进剂 N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(NS)制备方法”, 提供了促进剂 NS 的制备方法, 即: 向反应釜中投入 30~60 mL 氨水, 在 0.2~0.8 MPa 气压下, 将 33.25 g 二硫代二苯并噻唑、0.10~0.25 g 铜氨催化剂及极少量表面活性剂投入反应釜中, 使用计量泵缓慢注入 15.36~19.02 g 叔丁胺, 在合理的反应温度下生成目标产物, 然后经离心、洗涤、烘干等工序制得产品。该方法有效降低了有机废水处理量, 综合成本降低, 同时兼具原料品种少、反应选择性高、目标产物收率高和周期短的优点, 产品能极好地满足高端市场的需求。

(本刊编辑部 赵敏)

一种耐磨损的电容外壳橡胶包裹料

中图分类号: TQ336.4⁺2 文献标志码: D

由铜陵亿亨达电子有限责任公司申请的专利(公开号 CN 103102672A, 公开日期 2013-05-15)“一种耐磨损的电容外壳橡胶包裹料”, 涉及的耐磨损电容外壳橡胶包裹料由氯醚橡胶(T3100)、氯丁橡胶(CR121)、聚己酸内酯、氧化锌、纳米凹凸棒土、纳米海泡石、防老剂 RD、防老剂 MB、聚酰胺蜡微粉、防焦剂 CTP、促进剂 CZ、N-2-(氨乙基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷、异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯、抗氧剂 168、抗氧剂 1010、炭黑 N339 和 N660、复合铅盐稳定剂、邻苯二甲酸酯、环氧化甘油三酯、马来酸二辛酯、二

亚硝基五次甲基四胺、二茂铁以及改性粉煤灰组成。其中, 改性粉煤灰的制备方法为: 粉煤灰用质量分数为 0.10~0.15 的盐酸浸泡 3~4 h, 去离子水洗涤, 再用质量分数为 0.10~0.12 氢氧化钠溶液浸泡 3~4 h, 再用去离子水洗涤至中性, 烘干; 将烘干后的粉煤灰放入水中, 再加入粉煤灰质量 2%~3% 的月桂醇硫酸钠、1%~2% 的平平加 O、2%~3% 的柠檬酸三丁酯、3%~5% 的氢氧化铝, 高速(1 200~1 500 r·min⁻¹)搅拌, 得到分散液, 分散液烘干粉碎成超细粉末制得改性粉煤灰。该胶料具有良好的综合性能, 与金属粘结性强, 物理性能、抗疲劳性能和耐老化性能等均较高, 为电容提供了高强度的保护作用。

(本刊编辑部 赵敏)

一种高性能耐寒阻燃氯丁橡胶护套料

中图分类号: TQ333.5 文献标志码: D

由安徽龙庵电缆集团有限公司申请的专利(公开号 CN 103113640A, 公开日期 2013-05-22)“一种高性能耐寒阻燃氯丁橡胶护套料”, 涉及的高性能耐寒阻燃氯丁橡胶(CR)护套料由 CR(牌号 3221)、炭黑 N550、氧化锌、氧化镁、硬脂酸、微晶石蜡、滑石粉、促进剂 TMTD、促进剂 DM、促进剂 NA-22、防老剂 ODA-40、三氧化二锑、磷酸三甲苯酯、癸二酸二辛酯、双(二辛氧基焦磷酸酯基)亚乙基钛酸酯、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺和改性海泡石组成。该 CR 护套料的耐寒性能高, 耐低温性能可以达到 -40℃; 而普通 CR 的耐寒性只有 -30℃, 无法适应寒冷地区移动电缆的应用。

(本刊编辑部 赵敏)