

特约专栏

废旧轮胎循环与资源化利用发展现状

田晓龙, 郭磊, 王孔烁, 汪传生

(青岛科技大学 轮胎先进装备与关键材料国家工程研究中心, 山东 青岛 266061)

摘要: 我国人口众多, 资源相对贫乏, 生态环境脆弱, 随着工业化、城镇化的持续推进, 资源供需矛盾和环境压力将越来越大, 发展循环经济已成为我国社会经济发展的必然选择。轮胎等橡胶制品是我国国民经济发展过程中必不可少的大宗制品, 其在废弃后会造成严重的“黑色”污染。如何将其变废为宝, 实现废弃物资源化利用是一个重要的课题, 对于实现“碳达峰”、“碳中和”意义重大。经过多年的研究和发展, 我国废旧轮胎循环与资源化利用产业已形成了轮胎再制造、再生橡胶、胶粉以及废旧轮胎裂解 4 大业务板块, 大大缓解了我国橡胶资源短缺的困境, 形成了独具特色的废旧轮胎循环利用之路。在此基础上, 系统地总结了我国废旧轮胎循环与资源化利用现状及发展趋势, 以及存在的主要问题, 希望为相关领域的研究与发展提供参考。

关键词: 循环经济; 废旧轮胎; 黑色污染; 循环与资源化利用

中图分类号: TQ336.1; X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)01-0022-08

引用格式: 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.

TIAN X L, GUO L, WANG K S, *et al.* Development Status of Recycling and Resource Utilization of Waste Tires[J]. Materials China, 2022, 41(1): 22-29.

Development Status of Recycling and Resource Utilization of Waste Tires

TIAN Xiaolong, GUO Lei, WANG Kongshuo, WANG Chuansheng

(National Engineering Research Center for Advanced Tire Equipment and Key Materials, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: China has a large population, relatively poor resources and fragile ecological environment. With the continuous promotion of industrialization and urbanization, the contradiction between resource supply and demand and environmental pressure will become greater and greater. The contradiction between resource utilization and environmental protection is becoming more and more prominent. Developing circular economy has become an inevitable choice for China's social and economic development. Rubber products such as tires are essential bulk products in the process of China's national economic development, which will cause serious "black" pollution after being discarded. How to turn waste into treasure and realize the resource utilization of waste is an important topic, which is of great significance to realize "carbon peak" and "carbon neutralization". After years of research and development, China's waste tire recycling and resource utilization industry has formed a complete industrial chain of four business segments: tire remanufacturing, recycled rubber, rubber powder and waste tire cracking, which has greatly alleviated the plight of the shortage of rubber resources in China and formed a unique road of waste tire recycling. On this basis, this paper systematically summarizes the current situation and development trend of waste tire recycling and resource utilization in China, as well as the main existing problems, hoping to provide reference for the research and development of related fields.

Key words: circular economy; waste tire; black pollution; recycling and resource utilization

收稿日期: 2021-12-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(52103117, 52173101); 山东省自然科学基金项目(ZR2020KE037, ZR2021021806 25); 山东省博士后创新项目(202103024)

第一作者: 田晓龙, 男, 1989 年生, 博士后

通讯作者: 汪传生, 男, 1960 年生, 教授, 博士生导师,
Email: wcsmta@qust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202112002

1 前言

随着我国工业化、城镇化的持续推进, 经济的快速发展对资源的依赖及需求将呈刚性增长, 同时也面临资源瓶颈约束的严峻挑战。与此同时, 经济的快速发展也

伴随着大量的固体废弃物的产生。预计我国每年产生的固体废弃物数量将从 2004 年的 1.9 亿吨增长到 2030 年的 4.8 亿吨,造成严重的环境污染^[1]。“垃圾围城”、“黑色污染”、“白色污染”等环境问题普遍存在,经济增长与资源循环、环境保护之间的矛盾日益突出。

面对上述困境,亟需加快推进循环经济发展,实现资源高效和循环利用,从源头上减少资源的消耗和废弃物的排放。循环经济的核心是资源的循环利用,废旧轮胎兼具经济、资源和污染三重属性^[2,3],是一种特殊的资源,如何变废为宝,实现废弃物资源化利用,是我们面临的一个重要课题。

我国废旧轮胎存量巨大,已成为一个严重的环境问题,这一问题已经引起了国家的高度重视,2006 年,《国家中长期科学和技术发展规划纲要》将综合治污与废弃物循环利用列为重点领域优先主题。废旧轮胎的资源化利用也已列入国家战略性新兴产业发展规划,属于“重要资源循环利用重点工程”。同时,有关部门也制定了废旧轮胎回收利用的重大实施方案,包括“城市矿产、再制造、产业废弃物资源化利用和废弃商品回收体系建设”等 4 大领域,重点集中在“技术推广和装备产业化”方面。

废旧轮胎的循环与资源化利用也是贯彻落实“绿水青山就是金山银山”的绿色发展理念,成为向节约资源、发展循环经济、实现废弃物综合利用、保护环境提供物质基础和技术保障的产业,对调整经济结构,转变发展方式,推动节能减排和生态文明建设,实现绿色、循环、低碳的健康发展具有重要意义。

2 我国废旧轮胎循环与资源化利用现状

橡胶是事关国计民生和国防安全的重要战略物资,与煤炭、钢铁、石油并称为 4 大基础工业原料,广泛应用于工业、农业、国防、航天、运输等各个领域。我国橡胶消耗量约占世界消耗总量的 30% 左右,连续多年来稳居世界首位,其中 70% 左右的橡胶用于轮胎的生产制造,已成为世界轮胎生产和消费第一大国。我国橡胶工业年产值已过万亿元,轮胎约占 70%,中国轮胎产量约占世界的 40%,其中 40% 用于出口,成为名副其实的橡胶工业大国。与此同时,也产生了大量的废旧轮胎。

轮胎是安全性能要求极高的产品,废弃后长期(几百甚至上千年的时间)不能自然降解,露天堆放不仅会占用大量土地,而且极易滋生蚊虫、传播疾病,也容易引发火灾。2021 年科威特火灾已为人们敲响警钟,如何处理废弃轮胎已经成为全球性的环境问题。

我国橡胶资源极度匮乏,橡胶制品工业所需的天然橡胶和合成橡胶主要依赖进口,橡胶资源短缺对国民经

济发展的影响日益显现。因此,提高废旧轮胎的综合利用水平,实现废旧轮胎循环和资源化利用,使轮胎生命周期由“资源—产品—废物”线性模式向“资源—产品—再生资源”循环模式转变,形成健康发展的废旧轮胎循环和资源循环利用产业,对于缓解橡胶资源匮乏、改善生态环境、发展循环经济、建立节约型和友好型社会意义重大。

3 我国废旧轮胎循环与资源化利用的常用方式

废旧轮胎的处理方式很多,大致可分为循环利用和最终处理两大方式,其具体分类方法如图 1 所示。我国废旧轮胎综合利用行业经过多年的发展,已形成了轮胎再制造、再生橡胶、胶粉及废旧轮胎裂解 4 个业务板块,大大缓解了我国橡胶资源短缺的困境。

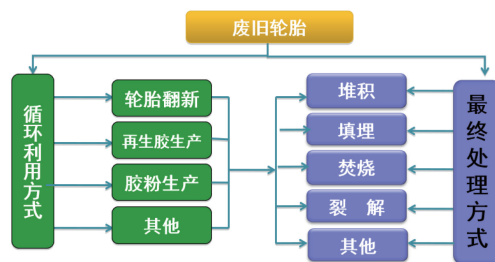


图 1 废旧轮胎循环及资源化利用常用方法

Fig. 1 Common methods of recycling and resource utilization of waste tires

3.1 废旧轮胎循环利用方法

3.1.1 轮胎再制造

轮胎再制造,即轮胎翻新,是在胎体完好的情况下,将已经磨损的胎面或者因为其它原因而损坏导致失去使用性能的轮胎,经翻修加工使之重新具有使用性能的一种加工过程,是旧轮胎实现循环利用的价值最高、成本最低的途径^[4]。在使用、保养良好的理想条件下,一条轮胎可以被翻新多次,每翻新一次,可重新获得相当于新胎 60%~90% 的使用寿命,从而延长轮胎的使用时间,最大限度地提升旧轮胎的使用价值。与此同时,打磨下来的胎面胶粉可以制成高性能再生橡胶,这种再生橡胶能够恢复原胶性能的 50%~70% 左右,具有很好的经济和社会效益。

目前,常见的轮胎翻新工艺主要有热硫化翻新法(热翻法)和预硫化翻新法(冷翻法)这 2 种^[5]。热硫化翻新法通常是将打磨好的胎体包覆上胎面胶后一起在硫化模具中进行高温硫化。该方法硫化温度高,能耗大,胎体经历二次硫化,老化速度加快,一般情况下每条轮胎只能翻新一次。预硫化翻新法是将预先硫化而成的花纹胎

面胶粘贴在经过处理的旧轮胎胎体上,并将成型好的胎体在模具和包封套系统进行低温硫化。该方法硫化温度较低,节约能量,同时减轻了胎体因二次硫化产生的老化,更好地维持了胎体品质,延长了轮胎使用寿命,使翻新轮胎的行驶里程可以与新胎媲美,甚至超过新胎,经济效益显著,是国内外轮胎翻新的主流方法。

我国轮胎翻新技术的使用主要以工程胎和载重胎为主,这 2 种轮胎翻新的附加值较高、利润较好。其中青岛天盾橡胶有限公司研发的废旧特种工程轮胎高值化再制造成套技术较有代表性,他们研发了可调周长的预硫化环状胎面技术、可多次再制造的港机专用轮胎成型装备技术、预硫化环状胎面注射成型装备技术等特种工程轮胎再制造关键技术,实现了港口用特种工程轮胎再制造技术与装备的产业化应用。作者团队也将短纤维增强轮胎胎面技术应用于旧轮胎翻新胎面的生产中,在翻新胎面挤出成型过程中,通过机头流道和压力的突变,使胶料中的短纤维在机头特定区域内改变流动方向,实现径向取向,可以显著增强翻新轮胎的耐磨性能和抗崩花掉块性能^[6,7]。

经过多年的发展,目前国内轮胎翻新工艺技术水平与国外相差不大,但国内的轮胎翻新率一直处于较低水平,这主要是因为我国超载、超时使用轮胎的现象较为普遍,胎体损坏更严重,可供翻新的胎体数量较少,导致轮胎翻新企业面临没有稳定合适的胎体来源的困境,再加上公众的翻新意识淡薄,并且对翻新轮胎安全性存在质疑,使我国废旧轮胎翻新产业一直未有较大的发展。此外,我国 2012 年出台的《机动车运行安全技术条件》(GB7258—2012)规定,公路客车、旅游客车和校车的所有车轮及其他机动车的转向轮不得装用翻新轮胎,使我国轮胎翻新行业从此跌入谷底。

3.1.2 再生橡胶

再生橡胶是指废旧硫化橡胶经过粉碎、加热、机械处理等物理化学过程,使其从弹性状态变成具有塑性、能够再硫化的橡胶。再生橡胶以一定比例与天然橡胶和合成橡胶并用,不仅能达到较好的物理性能,而且具备良好的工艺性能。我国的橡胶资源十分匮乏,再生橡胶与天然橡胶、合成橡胶并列成为橡胶工业的主要原材料,是橡胶原料的重要资源,也是我国废旧轮胎加工利用的主力军。我国每年再生胶产量约为 400~500 万吨,占全世界再生胶产量的 80%左右,大部分再生胶在国内使用,逐渐形成了中国特色的再生橡胶生产制备及使用工艺技术。

橡胶再生技术发展至今已有 170 多年的历史,从最初的碱液蒸煮法以及后续的油法、水油法、动态高温蒸汽法,再到现在的绿色环保橡胶再生技术^[8],都是追求

废橡胶再生过程中化学键的选择性断裂,旨在使硫化橡胶网络中的 S—S 和 C—S 化学交联键断裂,而不破坏 C—C 键,尽可能地减少橡胶主链的降解,实现废橡胶最大程度恢复其原有性能的解交联再生。

目前废橡胶再生主要采用高温高压动态脱硫法,依赖高温氧化裂解作用和添加的大量助剂油的浸润溶胀作用,无选择性地使硫化橡胶主链(CEC)和交联键(S—S 键(SES)或 C—S 键(CES))断裂,再生工艺需要 4~6 h,能耗大,且高温氧化裂解会产生大量解聚气体,污染重,环保处理难度大。此外,采用高温工艺制备再生胶的过程中,由于橡胶分子主链会被破坏,再生胶综合性能指标较低,用途受到限制。为了开发废橡胶高效环保再生新技术,业内专家学者开展了一系列的研究,包括物理法、化学法、力化学法、生物法等。

物理法是依靠微波、超声波等外加能量,通过物理手段使交联橡胶的三维网状分子断裂为线性分子,从而实现橡胶再生。微波法废橡胶再生技术主要是借助微波在极性基团和分子之间产生的巨大能量,使废橡胶分子交联键 S—S 和 S—C 键断裂^[9]。微波法能源利用率高,微波能直接作用于废橡胶,不产生能源浪费,其对极性橡胶的热效应尤为显著。美国 Novotny 等^[10]首先开展了废橡胶微波再生研究,利用微波发生器产生微波场,激发废橡胶交联网络中的极性基团热运动和内摩擦,促使化学键发生断裂。Aoudia 等^[11]采用改装过的家用微波炉,研究了掺入热固性树脂的废旧轮胎橡胶的微波再生,发现废橡胶硫化交联键断裂的同时,橡胶分子主链出现断裂。超声波法废橡胶再生技术^[12,13]主要是将高能量密度的超声波用于橡胶的再生,该方法是研究价值较高的废橡胶再生技术之一。美国 Pelofsky 等^[14]、日本奥田昌幸等^[15]对超声波再生技术进行了不同的研究,而后美国阿克隆大学 Isayev 等^[16,17]将超声波装置安装在挤出机机头上,开发了多种超声波连续脱硫装置。

化学法主要是通过化学制剂辅以适当的外部条件,使橡胶中的交联键断裂,从而达到橡胶再生的目的^[18,19]。北京化工大学张立群团队研发了一种靶向解交联技术^[8,20,21],可以使硫化天然橡胶在温和的条件下通过解交联助剂的作用发生靶向解交联反应,得到了 100%线性溶胶分子的再生橡胶,且溶胶分子量与硫化前的天然橡胶分子量相近,再硫化后,力学性能也接近原胶。日本 Yamagata 大学的 Yamashita 教授团队提出了一种在高温有机溶剂中回收废橡胶的方法,发现不仅芳香族对聚合物具有增溶作用,脂肪族醇对增溶也有效。该团队的研究表明,是二硫化物-醇交换反应导致了废旧轮胎的脱硫^[22]。上海交通大学王仕峰团队提出了一种低温制备

绿色纳米再生胶的方法,采用大豆油作为绿色环保的软化剂对废旧轮胎胶粉(GTR)进行溶胀,在较低的温度(150℃)下脱硫降解再生以制备再生胶,实现了废旧橡胶资源的高效环保化再生^[23]。

力化学法主要是通过机械应力诱发化学反应和材料结构变化,产生的活性自由基与添加的化学再生剂反应,从而达到再生目的。青岛科技大学汪传生、郭磊等^[24, 25]在力化学再生方法的基础上,研发了能使废橡胶在低温下机械解联断链、化学解聚封闭链端活性、连续化再生的新型废橡胶再生装备,研制了对经机械解联断链的废橡胶可实现化学解聚作用的新型环保解联剂,从而开发了实现废橡胶节能、环保、强力再生的新工艺方法与新技术。所研发的低温力化学再生工艺技术,完成废橡胶再生工艺仅需30~45 min,再生效率和再生质量大为提升,且该新型装备可以实现废橡胶再生连续化,减少人力成本、降低工人的劳动强度。相关成果已在莒县东盛橡胶有限公司、天宇(山东)橡塑制品有限公司进行了产业化应用。

生物法主要是通过培育特定的菌株,依靠微生物代谢的方式实现硫元素的转化,从而实现废橡胶的再生过程。生物法废橡胶再生技术是目前能够从废橡胶中消除硫的最有效的方法,能够在一定程度上避免再生胶门尼反弹现象^[26, 27]。实验研究表明,经细菌处理后,材料的应力松弛性能、扯断强度和膨胀性能得到了改善。微生物脱硫法被认为是前景广阔的废橡胶再生方法,但是废橡胶再生过程中,微生物很难渗透到硫化橡胶的内部,导致脱硫不均匀,橡胶再生质量稳定性较差,限制了生物法再生技术的应用。

经过多年的发展,我国已成为再生胶第一大国,但高温技术路线仍占主导地位,生产过程中污染物排放面临较大压力,特别是部分企业生产规模较小,环保设施相应投入不足。以清洁化生产为前提,以实现废橡胶高质化再生为目标,积极研发再生橡胶绿色化制备新技术与环保型再生助剂,仍然是行业发展的目标。

3.1.3 胶粉

胶粉生产是国际公认的废旧轮胎资源化、无害化的加工利用方法。与再生胶生产技术相比,生产过程耗费能源较少,生产工艺相对简单,降低了环境污染,而且胶粉性能优异,用途极其广泛。

目前胶粉的主要生产方法有常温粉碎法、低温粉碎法和湿法或溶液法3种。各种方法有其自身的特点,在胶粉工业化生产中,常温粉碎法是胶粉生产的主要方法,具有较好的技术经济性,主要是利用辊筒或其他设备的剪切作用对废旧橡胶进行切断、粉碎,一般分为粗碎和

细碎2个工序;低温粉碎法是利用低温作用使橡胶达到玻璃化温度变脆,然后通过机械力将其粉碎;湿法或溶液法是选择合适的液体介质使橡胶变脆,然后在胶体磨上进行研磨。按其使用的液体介质,湿法粉碎分为水悬浮粉碎和溶剂膨胀粉碎2种。水悬浮粉碎是将胶粉在水中研磨后进行干燥;溶剂粉碎则采用有机溶剂使胶粉溶胀后研磨,然后除去溶剂,干燥得到胶粉。

近年来,胶粉制备的装备和工艺技术取得了长足的进步,除上述主要方法外,还出现了一些新型制备方法,如固相剪切粉碎法、超音速流体(水射流)粉碎法等。Bowles等^[28]提出利用水射流从废旧轮胎中回收橡胶,通过对水射流胶粉和其橡胶共混产物进行分析,量化不同造粒机制产生的胶粉颗粒形态,提出流体动力学模型,制备出高质化的橡胶胶粉,该胶粉具有较大的活性表面积与体积比,更适合回收应用。王泽峰等^[29]提出了一种利用超临界二氧化碳(ScCO_2)射流粉碎技术回收废旧轮胎橡胶的新方法,分析了制备胶粉的粒度分布,研究了橡胶的脱硫行为。结果表明,采用 ScCO_2 气流粉碎法可获得粒径细小、表面粗糙的胶粉。但这些新方法仍处于研发完善阶段,距离工业化推广应用还有一定的距离。

我国的胶粉产量在逐年增加,但应用渠道较窄,主要用作再生橡胶的原材料和低端防水卷材填充料,为了实现行业的绿色发展,还需要进一步推动精细胶粉节能环保制备新技术的产业化及胶粉高值化应用技术的开发,拓宽胶粉应用领域及下游产品应用市场,鼓励将胶粉作为原材料进行制品生产,促进胶粉行业健康发展。

3.2 废旧轮胎裂解资源化利用方法

现阶段,我国废旧轮胎的循环利用主要以载重胎、工程胎为主,废旧乘用车胎由于配方和结构的原因循环利用率极低,而其产量已超过废旧轮胎的一半;同时,经过2~3次循环利用后的轮胎等橡胶制品,从安全角度而言,已不能再循环使用,故每年也会产生大量的废旧轮胎。这些废旧轮胎只能通过堆积、填埋、焚烧、裂解等方式进行处理。

裂解能够将废旧轮胎转换成富含芳烃的油、高燃值的燃气以及可回收再利用的炭黑和钢丝,能够实现能源的最大化回收和废旧轮胎的资源再利用,是目前废旧轮胎资源化处理最有效的方式。与其它最终处理方法相比,裂解具有处理量大、经济效益高、污染小等诸多优点。从2014年1月开始,美国和欧洲一些国家开始禁止焚烧、填埋、堆积废旧轮胎,只允许裂解,认为裂解是最有效、最彻底的处理方式。

废旧轮胎裂解是指在缺氧或者无氧的环境和适当高温的条件下,废旧轮胎中的有机组分发生分解,生成相

对质量较小的气态、液态和固态组分的化学转化过程。裂解产物主要是裂解油、裂解炭黑和不凝可燃气,其中裂解油和裂解炭黑是能够重新使用的资源;裂解气的燃值

较高,可以为废旧轮胎的裂解提供热源。废旧轮胎的裂解产物都具有较高的附加值,能够做到物尽其用(如图 2),因此裂解已经成为废旧轮胎资源化处理的有效方法。

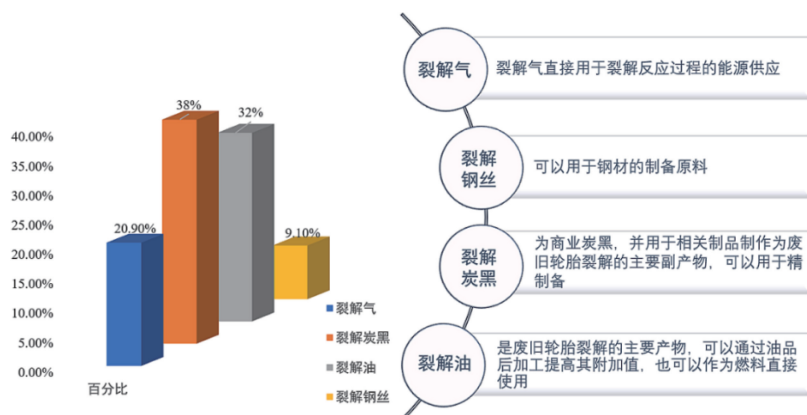


图 2 废旧轮胎裂解产物及应用

Fig. 2 Waste tire cracking products and their application

裂解产物高值化应用是实现废旧轮胎资源化利用的关键,如何提升裂解产品品质,提高其经济附加值,拓展其应用范围,使其发挥出最大的使用价值,是目前废旧轮胎裂解技术亟待解决的关键问题,也一直是国内外裂解行业的研究焦点。国内外研究现状及发展趋势主要可分为以下几个阶段:

(1)对废旧轮胎裂解机理进行系统的研究,在此基础上通过调控裂解工艺,有效调控裂解油、气比例,增加裂解油品产量,提高废旧轮胎裂解收益。

国外对废旧轮胎裂解机理的研究起步较早, Midgley 等^[30]在 20 世纪 20 年代末、30 年代初的多篇论文中最早提及橡胶的破坏性蒸馏的概念,发现橡胶在破坏性蒸馏过程中,异戊二烯和二戊烯是主要产品,同期 Dodds 等^[31]报道了废旧轮胎裂解的实质是在热的作用下碳键断裂形成高活性自由基,自由基重新组合反应生成新的化学物质的过程,这些研究开启了废旧轮胎裂解技术研究的开端。经过多年的发展, Groves 等^[32]在 1991 年提出了 Diels-Alder 机理可能是自由基重组成二聚体的重要机制;随后, Leung 等^[33]提出废旧轮胎的热解顺序依次分为 3 个阶段:低沸点添加剂的分解、天然橡胶的分解、合成橡胶的分解; Senneca 等^[34]于 1999 年将上述机理进行归纳,提出废旧轮胎两段热解机理; Gonzaleiz 等^[35]于 2001 年提出轮胎热解过程经历了三步反应;经过众多研究学者的共同努力,比较系统的废旧轮胎裂解理论体系逐步建立起来。浙江大学岑可法团队^[36-42]较早地开展了相关研究,在废旧轮胎裂解机理、裂解过程中物料运动、产物应用等方面进行了初步的探究,并且建立了废旧轮胎裂解的实验室中试装置,取得了大量的科

研成果。青岛科技大学汪传生团队^[2, 43-47]在 20 世纪 90 年代初期开展了废旧轮胎裂解技术的系统性研究,并与济南恒誉环保科技股份有限公司合作研发了工业连续化废橡胶、废塑料低温裂解资源化利用成套技术及装备,率先在国际上实现了产业化应用,装备排放指标达到欧盟排放标准,取得了欧盟 Conformity with European (CE)、Technischer Überwachungs-Verein (TUV) 认证及欧盟环保准入证,先后被美国、德国、芬兰、澳大利亚、加拿大等国外公司采用,开创了国内大型橡胶回收成套环保技术装备销售到欧盟的先例,该技术装备在 2011 年获得国家科技进步二等奖。

在工艺研究方面,众多的研究学者开展了废旧轮胎裂解工艺探索实验, Mkhize 等^[48]、Hu 等^[49]、Pan 等^[50]探究了裂解温度对废旧轮胎裂解产物分布及组成的影响规律,指出随着裂解温度的升高,液相裂解产物收率降低,液相产物中氮、硫等元素含量降低,液相产物品质有所提高; Senneca 等^[51]和 Wang 等^[52]探究了加热速率对废旧轮胎裂解产物分布及产物品质的影响规律,指出升温速率几乎不会改变油品中的碳链结构分布特征,但在较高温度条件下,较快的升温速率会使油品中芳香族化合物增多,并使油品中的硫含量降低。众多的裂解工艺探究实验结果对调控裂解油、气比例具有重要的指导作用。

该阶段主要聚焦于裂解油品的产量,以提高裂解油品收率为主要目的,通过对裂解温度、压力、停留时间等工艺参数的摸索,最大限度地提高裂解油品的产量,以期达到提高废旧轮胎裂解收益的目的(如图 3)。但由于裂解油品成分复杂、闪点较低、硫氮元素及多环芳烃含量较高,导致其附加值较低,严重制约了裂解油品的

应用渠道。为此,通过有效的技术提高裂解油品的附加值已成为裂解领域亟需解决的难题。

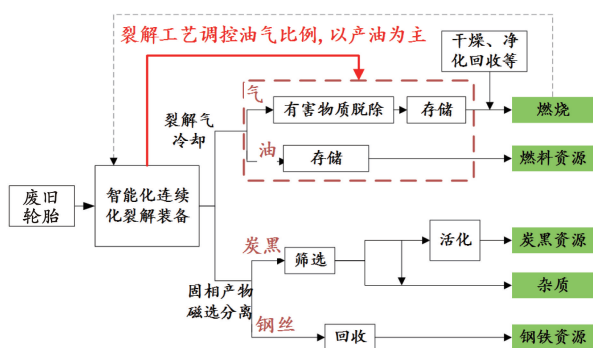


图3 传统废旧轮胎裂解产物应用

Fig. 3 Application of conventional pyrolysis products from waste tires

(2)调控废旧轮胎裂解产物的生成过程,改善裂解油品品质,提高裂解产物附加值。

催化裂解能够有效调控废旧轮胎裂解产物生成过程, 这已成为公认的事实。华中科技大学于洁团队探索了废旧轮胎催化裂解过程中有机硫化物与催化剂和特征主体组分交互作用机制^[53-57], 探索了硫元素在催化裂解过程中的迁移规律和转化过程。李超等^[58]制备了生物炭催化剂用于废旧轮胎的催化裂解, 提高了裂解产物中柠檬烯的含量。王建等^[59]利用 ultra-stable Y (USY 型) 分子筛催化裂解丁苯橡胶, 显著提高了裂解产物中苯及苯衍生物的含量。近年来, 废旧轮胎催化裂解相关的研究成果层出不穷, 虽然该方法能显著改善产物品质, 但催化剂的价格限制了其工业化应用, 低成本催化剂亟待开发。

将废旧轮胎与其他生物质材料协同裂解也能够起到改善裂解油品质的目的。太原理工大学曹青团队探究了生物质与废旧轮胎共热解对液体燃料的影响^[60-63], 揭示了生物质和废旧轮胎共热解从而有效抑制多环芳烃形成的相关机理, 并探究了不同催化裂解工艺条件对混合热解产物性能的影响规律。高宁波等^[64]探索了废旧轮胎与油泥的协同资源化利用, 改变了裂解油、气比例, 提高了油品产率。虽然废弃物之间的协同裂解能够改善裂解产物品质, 但废弃物之间的比例及裂解工艺条件都需要严格把控, 这也限制了其工业化应用的进程。

该阶段主要聚焦于提高裂解产物的附加值，通过特定的技术调控裂解产物的生成过程，从而改善裂解产物的品质。虽然废旧轮胎裂解产物调控方法众多，但往往需要严苛的裂解工艺条件、研发新型催化剂等，从而抬高了成本，限制了废旧轮胎裂解技术的工业化应用。

(3) 裂解油单独处理, 实现其高值化再利用

近年来,废旧轮胎裂解领域的研究逐渐聚焦于裂解油的高值化利用,国内外已有众多的文献提及通过流化

催化裂化(FCC)技术将轮胎裂解油制备成商业燃料或高价值的产品,有着良好的前景^[65-67]。但由于废旧轮胎裂解工艺方法众多,裂解产物批次间质量参差不齐,导致无法形成稳定的后续加氢催化工艺。此外,裂解油中的硅、氟等元素极易使催化剂中毒,而新型催化剂的研发成本昂贵,限制了裂解油的后续催化。

废旧轮胎裂解领域虽然取得了众多的研究成果，但大多尚处于实验室研究阶段，工业化裂解产物依然存在质量差、附加值低、再利用困难等问题，究其原因，主要是传统裂解工艺无法改善油品品质，催化裂解又存在成本高、催化剂无法回收利用的难题，使得废旧轮胎裂解行业一直处于高投资、低收益的窘境。随着国家政策的支持以及更多科研人员和环保企业的加入，有望推动裂解技术不断规范化，持续提升连续自动化裂解装备水平，继而带动我国废旧轮胎裂解技术和产业的快速发展。

4 我国废旧轮胎循环与资源化利用存在的主要问题

(1)回收政策体系不够完善、废旧轮胎利用率低:我国废旧轮胎的回收利用还未完全形成有效的政策和机构体系,生产者责任衍生制还有待于进一步推广应用。亟需理清生产、使用和处理3者之间的关系,有关部门应尽快提出相关技术标准,研究配套政策,推动建立相关法规,以制度为支撑,形成废旧轮胎裂解资源化利用产业链可持续发展的新模式。

(2)行业技术水平普遍不高、回收利用的企业生产经营规模小：我国废旧轮胎再利用的主要形式有生产再生胶、生产翻新轮胎、生产硫化胶粉等，从事相关经营的企业中，中小企业数量占比较高，规模小，市场竞争能力低。

(3)相关企业包袱沉重，经济效益差：废旧轮胎的回收利用属于半公益事业，较低的经济效益不足以吸引投资者的目光。另外，受制于材料属性以及现阶段处理工艺，该行业的产品附加值较低。再加上废旧轮胎资源零星分散，回收、加工、运输成本相对较高，导致行业的发展水平低。

(4) 国家政策倾斜使得大量企业参与，潜在存在“僧多粥少”风险：国家对废旧轮胎循环与资源化利用非常重视，尤其是废旧轮胎裂解行业，近年来引起了大量研究人员的关注，参与的单位也慢慢由之前的个体户、民营企业向大企业、国有企业过渡，参与的单位实力越来越强，推动了裂解装备的转型升级。但是废旧轮胎收集、托运等前期工序耗时费力，过多的企业投入到废旧轮胎裂解行业中，将来会存在“僧多粥少”的风险。

(5)相关技术和装备有待突破：废旧轮胎循环与资

源化利用技术虽然已经较为成熟,但绿色、高效、智能的连续化处理装备都有待于进一步研发。以废橡胶热裂解为例,目前国内裂解行业仍然存在较大比例的间歇式生产,效率较低;裂解温度较高,对设备运行的安全性能有较大的考验;高温导致的裂解能耗升高,企业利润降低;裂解产物的产率及质量差异较大,无法形成稳定的后处理工艺等,这些问题都需要进行技术突破。

5 展 望

废旧轮胎综合利用作为国家战略性新兴产业,是再生资源综合利用的重要组成部分,是利国利民的朝阳产业。近年来,我国废旧轮胎循环领域虽然取得了一些发展,但仍然存在回收体系不完善、行业发展水平较低、技术落后、相关政策实施效果不理想等问题。因此,仍然需要不断规范废旧轮胎循环利用行业准入,建立健全绿色低碳循环发展的制度体系,落实轮胎领域生产者责任承担主体,细化责任种类,强化回收目标管理,推进制度建设,强化技术研发水平,切实推进行业的转型升级,这对于推动我国废旧轮胎行业绿色发展、循环发展和低碳发展具有重要意义。

参考文献 References

- [1] 赵洋. 环保行业“政策机遇”逐渐显现[N]. 金融时报, 2008-11-06 (006).
ZHAO Y. “Policy Opportunities” in the Environmental Protection Industry are Gradually Emerging [N]. Financial Times, 2008-11-06 (006).
- [2] WANG C S, TIAN X L, ZHAO B S, *et al.* Processes [J], 2019, 7 (6): 335.
- [3] 杨超, 矫庆泽, 冯彩虹, 等. 化工进展 [J/OL], (2021-12-03). <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2021-1910>.
YANG C, JIAO Q Z, FENG C H, *et al.* Chemical Industry and Engineering Progress [J/OL], (2021-12-03). <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2021-1910>.
- [4] 肖九梅. 中国轮胎资源综合利用 [J], 2017, 31(1): 26-28.
XIAO J M. China Tire Resources Recycling [J], 2017, 31(1): 26-28.
- [5] 晁夫奎, 王玉. 再生资源与循环经济 [J], 2021, 14(9): 27-29.
CHAO F K, WANG Y. Recyclable Resources and Circular Economy [J], 2021, 14(9): 27-29.
- [6] LI L, WANG C S, ZHANG D W. Journal of Donghua University (English Edition) [J], 2014, 31(3): 249-255.
- [7] WANG C S, LIU C J, BIAN H G. Journal of Donghua University (English Edition) [J], 2009, 26(6): 666-672.
- [8] 吴张民. 硫化天然橡胶靶向断链再生机理及应用研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
WU Z M. Study on Target Regeneration Mechanism and Application of Vulcanized Natural Rubber [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.
- [9] FORMELA K, HEJNA A, ZEDLER L, *et al.* Express Polymer Letters [J], 2019, 13(6): 565-588.
- [10] NOVOTNY D S, MARSH R L, MASTERS F C, *et al.* Microwave De-Vulcanization of Rubber; USA. 4104205 [P]. 1978-08-01.
- [11] AOUDIA K, AZEM S, HOCINE N A, *et al.* Waste Management [J], 2016, 60(12): 471-481.
- [12] MOLANOROUZI M, MOHAVED S O. Polymer Degradation and Stability [J], 2016, 128: 115-125.
- [13] KARABORK F, PEHLIVAN E, AKDEMIR A. Journal of Polymer Engineering [J], 2014, 34(6): 543-554.
- [14] PELOFSKY A. Rubber Reclamation Using Ultrasonic energy; USP 3725314 [P]. 1973-04-03.
- [15] 奥田昌幸, 渡多野保夫. 橡胶超声波脱硫方法; JP: 62121714 [P]. 1987-06-03.
OKUDA M, HATANO Y. Rubber Ultrasonic Desulfurization Method; JP: 62121714 [P]. 1987-06-03.
- [16] ISAYEV A, CHEN J, TUKACHINSKY A. Rubber Chemistry and Technology [J], 1995, 68(2): 267.
- [17] ACHINSKY, SCHWORM D, ISAYEV A. Rubber Chemistry And Technology [J], 1996, 69(1): 92.
- [18] SABZEKAR M, CHENAR M P, MORTAZAVI S M, *et al.* Polymer Degradation and Stability [J], 2015, 118: 88-95.
- [19] ZHANG X X, LU C H, LIANG M. Journal of Polymer Research [J], 2009, 16(4): 411-419.
- [20] 张立群, 任冬云, 史金炜, 等. 中国轮胎资源综合利用 [J], 2019, 33(9): 35.
ZHANG L Q, REN D Y, SHI J W, *et al.* China Tire Resources Recycling [J], 2019(9): 35.
- [21] SHI J, ZOU H, DING L, *et al.* Polymer Degradation and Stability [J], 2014, 99: 166-175.
- [22] YAMASHITA D, USUI K, TAKAHASHI T, *et al.* Journal of Material Cycles and Waste Management [J], 2020, 22(4): 1249-1257.
- [23] SONG P, WAN C, XIE Y, *et al.* Waste Management [J], 2018, 78: 238-248.
- [24] GUO L, LV D, REN D, *et al.* Journal of Cleaner Production [J], 2021, 297: 126620.
- [25] GUO L, WANG C, LV D, *et al.* Journal of Cleaner Production [J], 2021, 279: 123266.
- [26] LI Y, ZHAO S, WANG Y. Polymer Degradation & Stability [J], 2011, 96(9): 1662-1668.
- [27] CHU Y, ZHAO S, WANG Y, *et al.* Polymer Degradation and Stability [J], 2013, 98(9): 1724-1730.
- [28] BOWLES A J, FOWLER G D, O'SULLIVAN C, *et al.* Sustainable Materials and Technologies [J], 2020, 25: e00173.
- [29] WANG Z, ZENG D. Materials Letters [J], 2021, 282: 128878.
- [30] MIDGLEY T, HENNE A L, RENOIL M W. Journal of the American Chemical Society [J], 1929, 51(4): 1215-1226.
- [31] DODDS J, DOMENICO W F, EVANS D R, *et al.* Scrap Tyres: a Re-

- source and Technology Evaluation of Tyre Pyrolysis and Other Selected Alternative Technologies[R]. US Department of Energy Report. Idaho Falls, USA: EG and G Idaho, Inc., 1983.
- [32] GROVES S A, LEHRLE R S, BLAZSÓ M, *et al.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis[J], 1991, 19: 301–309.
- [33] LEUNG D Y C, WANG C L. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis[J], 1998, 45(2): 153–169.
- [34] SENNECA O, CHIRONE R, SALATINO P. Fuel[J], 1999, 78(13): 1575–1581.
- [35] GONZÁLEZ J F, ENCINAR J M, CANITO J L, *et al.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis[J], 2001, 58(2): 667–683.
- [36] 陆王琳. 废轮胎回转窑热解油油品分析及加氢精制研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- LU W L. Analysis and Hydrotreating of Waste Tire Rotary Kiln Pyrolysis Oil[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007.
- [37] 严建华, 闫大海, 池涌, 等. 浙江大学学报(工学版)[J], 2006, 40(10): 1805–1810.
- YAN J H, YAN D H, CHI Y, *et al.* Journal of Zhejiang University (Engineering)[J], 2006, 40(10): 1805–1810.
- [38] 闫大海. 废轮胎回转窑中试热解产物应用及热解机理和动力学模型研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- YAN D H. Study on Application and Mechanism of Pyrolysis and Kinetic Model of Waste Tire Rotary Kiln[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [39] 闫大海, 严建华, 池涌, 等. 燃料化学学报[J], 2006, 34(3): 353–358.
- YAN D H, YAN J H, CHI Y, *et al.* Journal of Fuel Chemistry[J], 2006, 34(3): 353–358.
- [40] 严建华, 闫大海, 池涌, 等. 化工学报[J], 2006, 57(1): 109–114.
- YAN J H, YAN D H, CHI Y, *et al.* Journal of Chemical Industry[J], 2006, 57(1): 109–114.
- [41] 裴宜星. 废轮胎回转窑热解油的应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- PEI Y X. Application of Pyrolysis Oil in Waste Tire Rotary Kiln[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [42] 闫大海, 严建华, 池涌, 等. 环境科学学报[J], 2005, 25(8): 1058–1065.
- YAN D H, YAN J H, CHI Y, *et al.* Journal of Environmental Science[J], 2005, 25(8): 1058–1065.
- [43] TIAN X L, ZHUANG Q X, HAN S, *et al.* Journal of Cleaner Production[J], 2021, 280: 124460.
- [44] WANG C S, ZHAO B S, TIAN X L, *et al.* Polymers[J], 2020, 12(4): 810.
- [45] 汪传生, 田晓龙, 温南南, 等. 一种用于废塑料连续裂解过程中的高效脱水干燥方法: CN108611116A[P]. 2018–10–02.
- WANG C S, TIAN X L, WEN N N, *et al.* The Invention Relates to an Efficient Dehydration and Drying Method for Waste Plastics in Continuous Cracking Process: CN108611116A[P]. 2018–10–02.
- [46] 汪传生, 田晓龙, 肖家伟, 等. 高分子化合物裂解过程中裂解油组分自动划分等级的方法: CN108410500A[P]. 2018–08–17.
- WANG C S, TIAN X L, XIAO J W, *et al.* A Method for Automatic Classification of Cracking Oil Components in the Cracking Process of Polymer Compounds: CN108410500A[P]. 2018–08–17.
- [47] 汪传生, 田晓龙. 一种废橡胶或废塑料的裂解残渣连续输出装置: CN208266118U[P]. 2018–12–21.
- WANG C S, TIAN X L. The Utility Model Relates to a Continuous Output Device for Cracking Residue of Waste Rubber or Plastic: CN208266118U[P]. 2018–12–21.
- [48] MKHIZE N M, VAN DER GRYP P, DANON B, *et al.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis[J], 2016, 120: 314–320.
- [49] HU H Y, FANG Y, LIU H, *et al.* Chemosphere[J], 2014, 97: 102–107.
- [50] PAN Y H, YANG D C, SUN K, *et al.* Fuel[J], 2020, 276: 118095.
- [51] SENNECA O, SALATINO P, CHIRONE R. Fuel[J], 1999, 78(13): 1575–1581.
- [52] WANG H, HU H Y, YANG Y H, *et al.* Waste Management[J], 2020, 118: 9–17.
- [53] HAN Y, YU J, CHEN T, *et al.* Journal of the Energy Institute[J], 2021, 94: 210–221.
- [54] JIN W, PASTOR-PEREZ L, YU J, *et al.* Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry[J], 2020, 23: 1–9.
- [55] MA C, YU J, CHEN T, *et al.* Fuel[J], 2018, 230: 390–396.
- [56] MA C, YU J, YAN Q, *et al.* Polymer Degradation and Stability[J], 2017, 146: 1–12.
- [57] YU J, LIU S, CARDOSO A, *et al.* Energy[J], 2019, 188: 116117.
- [58] CHAO L, ZHANG C T, ZHANG L J, *et al.* Waste Management[J], 2020, 116: 9–21.
- [59] WANG J, JIANG J C, WANG X B, *et al.* Fuel[J], 2020, 278: 118322.
- [60] LI X, LIU X, LIU S, *et al.* RSC Advances[J], 2013, 3(37): 16549–16557.
- [61] CAO Q, JIN L E, BAO W R, *et al.* Fuel Processing Technology[J], 2009, 90(3): 337–342.
- [62] CAO Q, ZHOU C M, ZHONG C G, *et al.* International Journal of Oil Gas and Coal Technology[J], 2014, 8(2): 235–250.
- [63] JIN L E, WANG L L, SU L, *et al.* International Journal of Green Energy[J], 2012, 9(8): 719–730.
- [64] GAO N B, KAMRAN K, MA Z Z, *et al.* Fuel[J], 2020, 285: 119036.
- [65] LI W, HUANG C, LI D, *et al.* Chinese Journal of Catalysis[J], 2016, 37(4): 526–532.
- [66] RODRIGUEZ E, PALOS R, GUTIERREZ A, *et al.* Waste Management[J], 2020, 105: 18–26.
- [67] RESTREPO E, VARGAS F, LOPEZ E, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2020, 40(15): 6162–6170.

(编辑 张雨明)