废轮胎回转窑中试热解产物特性

张志霄[1,2],池 涌[1],阎大海[1],高雅丽[1],岑可法[1]
(1. 浙江大学 热能工程研究所,能源洁净利用与环境工程教育部重点实验室,浙江 杭州 310027;
2. 杭州电子科技大学 机电工程学院,浙江 杭州 310018)

摘 要: 热解反应在中温段(450～650 ℃)进行,油产率可达 42.7 %～45.0 %. 对热解油进行了实沸点蒸馏和红外光谱(FT-IR)分析. 热解油品质较轻,200 ℃以下轻馏分质量分数高达 33 %～40 %,热解温度的升高有助于增加轻馏分质量分数. 在较高热解温度下热解油具有较强的芳香性. 热解油 FT-IR 分析结果体现了芳烃类物质生成的 Diels-Alder 反应途径. 热解炭产率约为 39 %～44 %,并具有高灰分(> 12 %)和高硫特性. 热解炭具有较发达的中、大孔. 在 550 ℃前,热解炭比表面积随热解温度升高而增大;温度继续升高,比表面积变化不大. 热解炭孔容积随热解温度升高而增大,并在 550 ℃时达到最大值. 在孔径约为50 nm处,热解炭比孔容积具有最大值.

关键词: 废轮胎;回转窑;热解;热解油;热解炭
中图分类号: X705 **文献标识码**: A **文章编号**: 1008-973X(2005)05-0715-07

Characteristics of pyrolytic products derived from pilot-scale pyrolysis of scrap tires in rotary kiln

ZHANG Zhi-xiao[1,2], CHI Yong[1], YAN Da-hai[1], GAO Ya-li[1], CEN Ke-fa[1]
(1. *Clean Energy and Environment Engineering Key Laboratory of Ministry of Education, Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou* 310027, *China*;
2. *College of Mechanical Electronic Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou* 310018, *China*)

Abstract: Scrap tires were pyrolyzed at 450—650 ℃, and the oil yield was 42.7 %—45.0 %. The complete distillation curves of oil were acquired. The light fraction below 200 ℃ amounted to as much as 33 %—40 % and increased with pyrolysis temperature. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) analysis of the pyrolytic oil showed that higher pyrolytic temperature yielded more aromatics in the oil. This phenomenon could be explained by the Diels-Alder route of the primary oil vapor to secondary aromatic compounds. The yield of pyrolytic char was about 39 %—44 %. Pyrolytic char contained relatively high content of ash (> 12 %) and sulfur. The char had fairly developed mesopores and macropores. The surface area of the pyrolytic char increased with pyrolysis temperature before 550 ℃, while it was relatively stable at higher temperature. The pore volume of pyrolytic char increased with pyrolysis temperature and reached the maximum at 550 ℃. The maximum specific pore volume of char occurred at 50 nm pore diameter.

Key words: scrap tire; rotary kiln; pyrolysis; pyrolytic oil; pyrolytic char

我国废轮胎年产量接近 100 万 t,居世界第二位. 随着汽车工业的发展,废轮胎数量的增长已成为日益严重的环境问题. 在诸多废轮胎处理方法中,热解法以其较高的能源回收率和较低的二次污染而引起广泛关注. 近年来,对废轮胎热解的研究逐渐由小型试验向中试及大型化研究发展,如 Roy 等人[1]的

收稿日期: 2004-05-17. **浙江大学学报(工学版)网址**: www.journals.zju.edu.cn/eng
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50076037).
作者简介: 张志霄(1975—),女,河北邯郸人,博士,从事固体废物无害化处理与资源化利用研究. E-mail: zhixiaozh@yahoo.com.cn

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

移动床真空热解装置等.

热解油和热解炭是两种最主要的热解产品.热解油可直接作为替代燃料使用[2],亦可蒸馏后按不同馏分利用,从而提升其价值.如低馏分可用来提取 BTX(苯、甲苯、二甲苯)、柠檬烯等化工原料[3];中间馏分可用作橡胶稳定剂或增塑剂[1,4];重馏分可用于炼焦或作为铺路材料[1].对热解油进行实沸点蒸馏分析不仅可以从馏分分布角度对轮胎热解油的质量作出评价,也使得深入地研究各馏分性质成为可能,从而为确定热解油进一步加工利用方案,提高其经济价值提供最根本的依据.国内外研究者们逐渐认识到蒸馏分析的重要性,也曾就轮胎热解油蒸馏后的石脑油馏分、中间馏分和重质馏分的进一步加工利用展开过探讨[1,5],但目前关于废轮胎热解油的实沸点蒸馏的完整数据却很少.

热解炭经除灰处理后可用作炭黑,进而作为橡胶生产中的补强剂[1];热解炭经 H_2O/CO_2 气化处理后制得的活性炭可用于城市垃圾焚烧排放烟气中 SO_2、NO_x、二噁英等以及污水处理等的活性吸附[6~8].因此热解炭的品质高低直接影响到热解处理方式的经济性和工业应用前景.

回转窑是广泛采用的一种热解反应炉型,具有进料尺寸适应性强,物料混和良好等优点.本文的中试回转窑废轮胎热解研究是在大量的小型试验研究基础上发展起来的.利用自行设计的 20 kg/h 连续式回转窑热解中试装置,开展废轮胎的中温热解试验.在常压和减压下对热解油进行实蒸馏分析,得到热解油的完整实蒸馏曲线,然后采用 FT-IR 等方法进一步分析各馏分的性质.详细分析热解炭的成分,并利用压汞仪研究热解炭的孔隙结构.

1 试验装置与方法

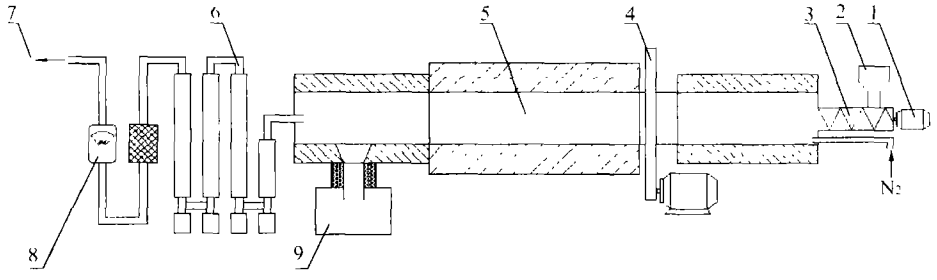
热解所用原料为去除钢丝后的各种废汽车轮胎混合物.破碎后的轮胎碎片平均尺寸约为 13 mm × 13 mm.原料的工业分析和元素分析结果见表 1.废轮胎的热解采用了连续性回转窑中试热解装置,如图 1 所示.回转窑在升温过程中通过持续通入氮气以保持窑体内的还原性气氛.达到设定温度后,物料由螺旋给料机送入反应器内,给料速率约为 10~15 kg/h.试验过程中通过调节引风机使反应器出口始终保持微负压状态.热解炭产物随窑体转动而行进,最后由排渣口排出至收集器.热解产生的油蒸气流经冷凝系统后,液体油收集于油罐,非凝性气体经二燃室燃烧后排空.选取 450~650 ℃内 5 个温度点开展热解试验,每次工况都控制足够长的物料停留时间以保证初次热解反应的完全.

热解油的实沸点蒸馏采用抚顺石油化工设计院设计的 FY-II 型原油实沸点蒸馏装置,参照 GB/T 17280-1998 标准进行.热解油中的 C、H、N 元素通过元素分析仪测得,S 元素依照 GB388-64 标准测得,O 元素由差减法得到.热解油的密度、黏度及闪点分别依据 GB2540-81、GB11137-89、GB261-83 方法分析得到.热解油的官能团分析采用 Nicolet 公司生产的 Nexus670 型傅立叶变换红外光谱仪.

表 1 废轮胎原料的工业和元素分析

Tab.1 Proximate and ultimate analysis of scrap tires

元素分析 / %					工业分析 / %				$Q_{b,ad}$
C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	S_{ad}	O_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	A_{ad}	M_{ad}	/ (MJ·kg^{-1})
84.35	6.73	0.39	1.61	1.54	62.24	32.28	4.34	1.14	34.9



1-传动电机;2-料斗;3-螺旋给料器;4-传动齿轮;5-回转窑筒体;6-冷凝器;7-接采气器;8-流量计;9-炭收集箱

图 1 回转窑废弃物热解中试试验台简图

Fig.1 Schematic diagram of pilot-scale rotary kiln reactor

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

废轮胎原料及热解炭工业分析方法参照 GB/ T212－1991. 发热量按 GB/ T213－1996 方法确定. C、H、N 元素按 GB/ T476－1991 方法确定; S 元素按 GB/ T 214－1996 方法测定;热解炭中的其他元素由 FANDER1000 型 X 射线能谱分析仪测定. 热解炭的孔隙特征利用 Quantachrome 公司 Pore Master－60 压汞仪测定.

2　试验结果及讨论

2.1　热解温度对热解产物产率的影响

热解油和热解炭的产率随热解温度的变化如图 2所示. 可以看出,在 450 ℃时热解油产率稍低,在500 ℃油产率达到最大值 45.1 %,之后随热解温度升高而略有下降. 这表明回转窑反应器中轮胎裂解的一次反应在 500 ℃左右已接近完全,此后随热解温度的进一步升高,部分一次热解产物将通过二次裂解反应生成小分子气态产物,从而使热解油产率降低.

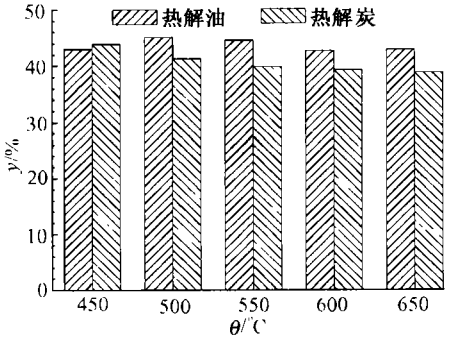


图 2　温度对热解产物产率的影响

Fig. 2　Influence of pyrolysis temperature on product yield

热解炭主要来源于橡胶及轮胎生产过程加入的炭黑,此外热解过程中焦油蒸气将会发生二次反应,生成小分子气态烃和少量焦炭状物质沉积在炭黑表面[1]. 除 450 ℃时具有较高产率以外,其余各温度下热解炭产率相对稳定,变化不大. 这是由于挥发分在 500～550 ℃已基本完全析出,对热解炭产率不再产生明显影响. 此后随着温度进一步升高,虽然存在少量焦油蒸气二次反应,但在本试验温度范围内(低于 650 ℃),二次反应还不足以对热解炭产率产生明显影响. 所以,在本试验条件下完全热解温度为 500～550 ℃,进一步提高反应温度对热解产物的产率没有明显影响.

2.2　热解油的特性分析

2.2.1　FT-IR 分析　采用 FT-IR 对热解油进行了官能团结构的定性分析. 图 3 为不同热解温度下热解油的红外谱图. 2 960、2 869、2 926、1 460、1 380 cm^{-1} 处

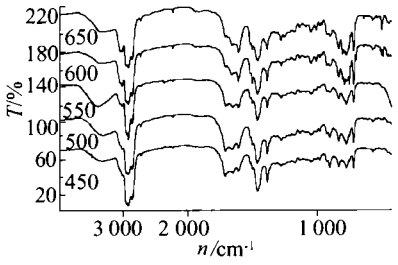


图 3　废轮胎热解油的 FT-IR 谱图

Fig. 3　FT-IR spectrum of pyrolytic oil

的强吸收峰说明热解油中甲基、亚甲基大量存在,故而热解油中含有大量长链烃;而 1 650 cm^{-1} 处的吸收峰表征了 C = C 双键的伸缩振动,991、965、906、887 cm^{-1} 等处的吸收峰也进一步确认了烯烃化合物的存在. 热解油中芳烃类物质的存在可从 3 025、1 605、1 495 cm^{-1} 处的吸收峰得到验证. 根据 675～900 cm^{-1} 区域内吸收峰的强度,芳烃类物质在热解油中应有较高的质量分数. 1 650～1 750 cm^{-1} 处的吸收峰表征了 C = O 的伸缩振动;2 229 cm^{-1} 处为氰基(C ≡N)的吸收峰;在 3 200～3 500 cm^{-1} 区域还存在着一条很强且很宽的吸收带,应为 O —H 和 νN —H 吸收峰的缔合,这除了说明热解油中可能含有极性物外,也不能排除是其中少量水分产生的干扰. 总之,随热解温度的升高,表征长链烃的吸收峰强度相对减弱而芳烃的吸收峰强度明显增加,说明热解油的芳香性逐渐增强. 这一结果说明较高热解温度下轮胎热解油中芳香烃的增加遵循 Diels－Alder 反应途径[9],即轮胎的热解过程先是橡胶中聚合链的解聚,断裂为小分子的烯烃类物质,而在较高的热解温度或较长的停留时间条件下烯烃类物质又通过 Diels－Alder 途径,发生环化、芳香化反应而使芳香烃质量分数增加.

2.2.2　废轮胎热解油的实沸点蒸馏　图 4 所示为 500 ℃和 600 ℃热解油的实沸点蒸馏曲线. 600 ℃热解油要轻于 500 ℃热解油,200 ℃以下的轻馏分质量分数为 40.5 %,而 500 ℃热解油则为 33.9 %. 相应地,500 ℃热解油的中质馏分和重馏分质量分数偏高,如表 2 所示. 这是因为在较高的热解温度下,由于碳链断裂、消侧基、芳香化等二次反应的发生,热解油中的长链烃减少,而小分子物质质量分数则相对增加. 图 4 中,500 ℃真空热解油[1]与本文的常压回转窑热解油相比明显偏重,这主要也是由于二次反应程度的不同造成的. 真空热解反应器内的低压使一次热解产物快速离开反应区,二次反应受到强烈抑制,因而油中含有较多的大分子物质,350 ℃以上的重馏分质量分数达 42.5 %. Williams 等

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

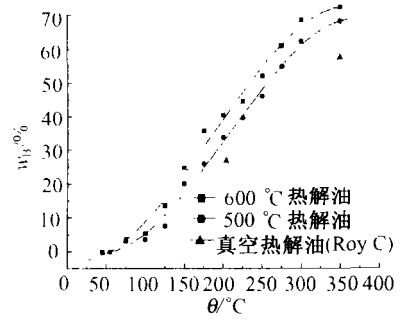


图 4 热解油实沸点蒸馏曲线

Fig. 4 Distillation curves of pyrolytic oil

人[10]通过对热解油相对分子质量的研究也得到类似的结论,发现提高二次热解温度使轮胎热解油中低相对分子质量物质增加,虽然重聚、重缩合反应的发生会生成高相对分子质量的多环芳香族物质,但热解油的平均相对分子质量仍随热解温度的升高而下降. 二次反应的发生使得热解油产率下降,但是其轻馏分份额却有所增加. 此外,100～175 ℃及 225～300 ℃为馏出量较大的温度区间,这样的馏分分布对热解油蒸馏切割后作为汽油或轻柴油使用是有利的.

表 2 还给出了轮胎热解油三种典型馏分的分布与不同种类原油的比较. 与原油相比,轮胎热解油明显偏轻. 其轻质馏分质量分数为原油的 3 或 4 倍,而重质馏分质量分数仅为原油的 1/2 左右. 因此,从蒸馏角度来看,废轮胎热解油的品质要超过我国普通原油.

2.2.3 热解油的理化特性 热解油的理化特性如表 3 所示. 随热解温度的升高,热解油的 C 质量分数增加而 H 质量分数下降. 碳氢比在 500～550 ℃有较大幅度的增加,说明这是一个挥发分大量析出的温度区间. 热解油的 N 质量分数较高,且随热解温度升高而显著增加,表明较高热解温度会促进 N 从轮胎中析出,形成热解油中的多种含氮杂原子化合物. 热解油中 S 质量分数为 1.11 %～1.55 %,并随热解温度升高而下降. 热解油中较高的 N、S 质量分数对其作为燃料油的使用会有一定影响,但 S 质量分数仍满足重柴油的标准,如 30 号重柴油要求 S 不高于 1.5 %. 为减少热解油的 N、S 质量分数,可以采取加氢精制等方法除去热解油中的含 S、N 的化合物,从而使热解油的品质得到提升.

热解油的密度比柴油高(0# 柴油约为 850 kg/m^3),API 重度低于 20,属于高密度油. 但其黏度值却只有 2×10^{-6}～4×10^{-6} m^2/s (40 ℃),已接近轻柴油的水平(1.8×10^{-6}～7.0×10^{-6} m^2/s,20 ℃),这是由于热解油中含有相当高份额的低沸点物质. 但其中一些沸点很低的烃类物质的存在也降低了热解油的闪点,低闪点对热解油的储存和运输带来了不利. 热解油具有同轻燃料油接近的热值. 热解油的低黏度和高热值都是其作为替代燃料或与石油衍生燃料混合使用的有利因素. 可以发现,在较高的热解温度下,由于较多的低沸点物质的生成,使热解油的黏度和闪点有所下降,脱氢反应的发生则使得热解油的密度增大而热值略有降低.

表 2 热解油各馏分质量分数与原油的比较

Tab. 2 Comparison of distillation between pyrolytic oil and crude oil %

油 样	轻质馏分(i.b.p.～200 ℃)	中质馏分(200～350 ℃)	重质馏分(>350 ℃)
600 ℃热解油	40.48	31.79	23.39
500 ℃热解油	33.89	34.37	26.92
大庆原油	9.89	18.97	69.68
胜利原油	10.45	23.47	66.08

表 3 热解油的特性分析

Tab. 3 Characteristics of pyrolytic oil

θ/℃	w(C)/%	w(H)/%	w(N)/%	w(S)/%	w(O)+其他/%	w(C)/w(H)	ρ (kg·m^{-3})	API 重度	γ(40 ℃)/(10^{-6} m^2·s^{-1})	闪点/℃	GCV/(MJ·kg^{-1})	w_w/%
450	84.32	10.92	0.42	1.55	2.73	0.64	941.2	18.2	3.69	27.5	41.93	1.57
500	84.26	10.39	0.48	1.54	3.39	0.68	961.9	15.0	3.06	17.0	41.63	2.65
550	84.55	9.59	0.64	1.26	3.96	0.74	986.9	11.3	3.29	20.0	41.03	3.98
600	86.14	9.54	0.70	1.27	2.35	0.75	955.0	16.1	2.35	11.0	41.55	0.91
650	86.10	9.06	0.84	1.11	2.89	0.79	982.7	11.9	2.50	13.5	41.05	2.54

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.3　热解炭特性

2.3.1　热解炭成分分析　由表 4 可以看出,在450～500 ℃热解炭中挥发分高达 16 %,这是由于在较低反应温度下轮胎热解反应不完全,仍有部分未分解的碳氢化合物残留在热解炭中. 随着温度升高,挥发分逐渐析出,降至 6 %左右,使得固定碳和灰分质量分数相对升高. 热解炭中灰分主要来源于橡胶及轮胎生产过程中加入的添加物以及轮胎使用过程中混入的杂质,各试验工况灰分质量分数均较高,在 12 %以上. Roy 等人[11]利用真空热解装置得到的热解炭灰分也高达 11.4 %. 热解炭热值为 30～31.5 MJ/kg. 热解炭中元素成分很复杂,除了 C、H、N、S 外,热解炭中还包含多种元素成分,它们主要存在于灰分中. 利用 X 射线能谱分析仪对热解炭中其他化学元素组成的分析如表 5 所示. 热解炭中质量分数最高的两种金属元素是 Zn 和 Fe,分别来自于轮胎生产中加入的 ZnO 和轮胎中的钢丝. 质量分数较高的其他金属元素还有 Cu、Ca 等.

2.3.2　轮胎中主要元素在热解炭中的分布　图 5 显示热解温度对原料中各元素在热解炭中的残留量的影响. 热解炭中 S 元素残留量随热解温度升高无明显变化. N 元素占原料中 N 的比例在 550～650 ℃内随着热解温度升高明显下降,这是由于原料中 N 元素主要存在于橡胶生产中加入的少量矿物油和防老剂等,在较低温度下不易分解,仅附着在热解炭表面. 当温度较高时,才逐渐发生分解. 原料中 C、H 元素大部分转移到以碳氢化合物为主的热解油和热解气中,而热解炭中的 C 元素约为 38 %～42 %. 热解炭中 H 元素仅占原料 H 的 8 %～14 %.

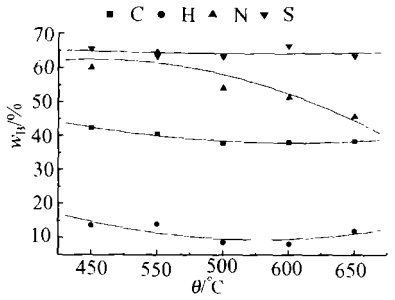


图 5　废轮胎中主要元素在热解炭中的分布

Fig. 5　Residue of main element of scrap tires in pryolytic chars

热解炭中的 S 元素主要来源于轮胎生产过程中加入的硫磺等硫化剂,硫化剂的硫化作用使橡胶大分子间形成交联结构. 一般轮胎中的 S 为 1.0 %～2.5 %,因此在废轮胎热解反应过程中,含硫化合物的排放量是热解反应工艺污染物排放中关注的主要内容之一. 由图 5 可以看出,废轮胎中的 S 主要残留在热解炭中,热解炭中的 S 元素约占废轮胎原料中 S 元素总量的 63 %～66 %. 热解油中也含有相当数量的 S,在本文的试验条件下,热解油中的 S 约占废轮胎中 S 的 30 %～40 %. 因此,热解过程中以气体形式(如 H_2S 等)排放的 S 仅为废轮胎中 S 质量分数的 2 %～7 %. 这是由于本试验的中温热解条件尚不足以大规模破坏交联结构中的 S 而形成 H_2S. Teng 等人[6]在氮气气氛下对废轮胎的热解研究中也得出相近的结果,热解气中的 S 质量不到轮胎中 S 的 13 %,而热解油中的 S 约为轮胎中 S 的 10 %,这主要是由于在惰性气体的通入使由含 S 气体生成含 S 芳烃(PSA H)等的二次反应的程度较弱,因此

表 4　热解炭工业分析和元素分析

Tab. 4　Proximate and ultimate analysis of pyrolytic chars

θ ℃	工业分析/ %					元素分析 / %			
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	Q_{ad}/(MJ·kg^{-1})	C	H	N	S
450	3.40	12.51	16.61	67.47	31.2	81.36	2.08	0.53	2.26
500	2.35	12.32	16.14	69.19	31.5	82.93	2.28	0.64	2.32
550	1.28	14.58	6.92	77.22	30.0	80.28	1.46	0.53	2.40
600	1.98	14.30	5.86	77.93	30.4	95.41	1.73	0.63	2.85
650	1.48	13.94	6.27	78.32	30.1	81.73	1.39	0.51	2.55

表 5　热解炭中灰成分分析

Tab. 5　Ash composition of pyrolytic chars　　%

θ ℃	Na	Cu	Si	Al	Fe	Zn	Ca
550	0.03	0.41	0.18	0.10	3.66	6.47	0.28
600	0.01	0.23	0.28	0.11	3.09	5.80	2.42

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

热解油中的 S 质量分数也较低.

由以上分析可见,采用适当的热解温度,一方面能保证热解反应的完全进行,更为重要的是能将反应尾气中的硫化物控制在较低水平,实现低污染处理.就本文试验条件来看,热解处理方法所需的脱硫处理设备和费用都较少,是一种低污染的废轮胎处理方法.

2.3.3 热解炭比表面积及孔容积分析 利用压汞仪得出的热解炭比表面积和孔容积如图 6、7 所示.热解炭的比表面积为 18～28 m^2/g,在 450～550 ℃,比表面积随温度升高而增大;在 550～650 ℃,比表面积基本上比较稳定,随温度变化较小.这是因为随着温度升高,轮胎中的挥发分已经分解析出完全,此时炭黑为热解炭的主要成分.

图 7 (a) 所示为热解炭的孔容积分布,其中,V 为细孔容积,d 为孔径.随热解温度升高,热解炭的孔容积也随之增大,并在 550 ℃时达到最大值,热解温度进一步升高,孔容积反而下降.热解炭孔容积的这一变化趋势与前文所述热解炭的成分变化是一致的.在较低温度下,由于热解反应不完全,挥发分未完全析出,因而此时热解炭的孔结构尚未充分发展;随温度升高挥发分析出,形成热解炭表面和内部的孔结构,孔容积也相应增大.热解温度达到 550 ℃时,热解反应已较完全,而由于温度进一步升高带来的二次反应,产生的部分焦炭状物质沉积在热解炭表面,使得热解炭的部分孔结构被掩盖,因而孔容积反而有所减小.图 7 (b) 为粒径 0.355 和 2.5 mm 的 600 ℃热解炭的孔容积.不同粒径热解炭比孔容积的最大值均出现在孔径 50 nm 附近,且 2.5 mm 热解炭的最大比孔容积是 0.355 mm 粒径热解炭的近两倍.热解炭具有较发达的中、大孔,这使它有可能直接用来吸附某些大分子有机污染物[12].

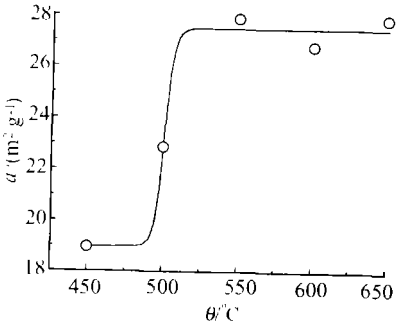


图 6 热解温度对热解炭比表面积的影响

Fig. 6 Influence of pyrolysis temperature on surface area of pyrolytic chars

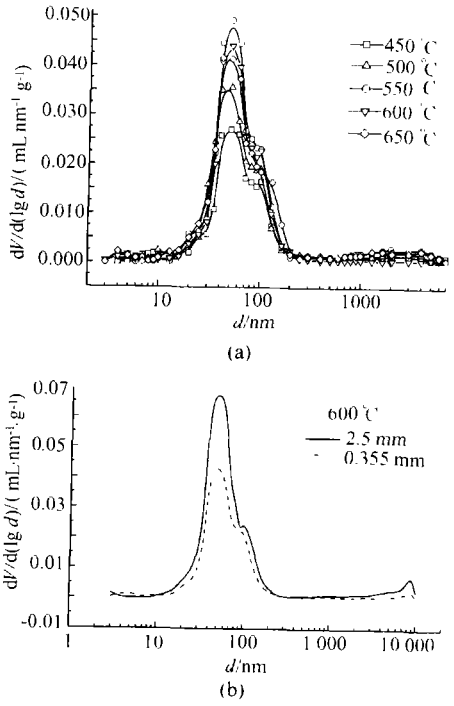


图 7 热解炭孔容积

Fig. 7 Pore volume of pyrolytic chars

3 结 论

(1) 在本文试验范围内,热解油产率为 43 %～45 %,热解炭产率约为 39 %～44 %.挥发分在 500～550 ℃基本上完全析出,热解反应完全.

(2) 热解油品质较轻,轻馏分和中质馏分可达热解油总量的 70 %左右.随热解温度升高,二次反应的发生在一定程度上提高了热解油的轻馏分收率.这使热解油具有高热值低黏度等有利的燃料特性.

(3) 热解油中含有大量芳香族物质.热解温度升高使热解油的芳香性增强,体现了热解二次反应中芳烃类物质生成的 Diels-Alder 反应途径.

(4) 热解炭含碳率达 80 %以上,具有约 30 MJ/kg 的较高热值.热解炭中灰分和硫质量分数均较高.

(5) 废轮胎中的 S 主要残留在热解炭中,热解过程中排放出的含硫气体量很少.就本试验条件来看,热解处理是一种低污染的废轮胎处理方法.

(6) 热解炭比表面积为 18～28 m^2/g.热解炭孔容积随热解温度升高而增大.不同粒径热解炭的比孔容积均在 50 nm 处有最大值.热解炭具有较为发达的中孔,有可能用于某些大分子有机污染物的吸附处理.

参考文献(References) :

[1] ROY C, CHAALA A, DARMSTADT H. The vacuum

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

pyrolysis of used tires : End uses for oil and carbon black products [J]. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,** 1999 , 51(1 - 2) : 201 - 221.

[2] PAKDEL H , PANTEA D M , ROY C. Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires [J]. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,** 2001 , 57 (1) :91 - 107.

[3] BENALLAL B , ROY C , PAKDEL H. Characterization of pyrolytic light naphatha from vacuum pyrolysis of used tyres : Comparison with petroleum naphatha [J]. **Fuel** ,1995 , 74(11) : 1589 - 1594.

[4] 黄发荣 ,陈涛 ,沈学宁. 高分子材料的循环利用[M]. 北京 : 化学工业出版社 ,2000.

[5] 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.
DONG Gen-quan , YANG Jian-li , LIU Zhen-yu. Composition and sulfur content of oil derived from tire pyrolysis [J]. **Journal of Fuel Chemistry and Technology,** 2000 , 28(6) : 537 - 541.

[6] TENG H , SERIO M A , WOJTOWICZ M A , *et al*. Reprocessing of used tires into activated carbon and other products [J]. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** 1995 , 34 : 3102 - 3111.

[7] SAN MIGUEL G , FOWLER G D , SOLLARS C J. Pyrolysis of tire rubber : Porosity and adsorption characteristics of the pyrolytic chars [J]. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** 1998 , 37 : 2430 - 2435.

[8] ALLEN-JAN L , GATZ J L , EKLUND P C. Application for activated carbons from used tires : Butane working capacity [J]. **Carbon** , 1999 , 37(9) : 1485 - 1489.

[9] CYPRES R , BETTENS B. Production of benzoles and active carbon from waste rubber and plastic materials by means of pyrolysis with simultaneous post-cracking [A]. **Pyrolysis and Gasification** [C]. London : Elsevier , 1989.

[10] WILLIAMS P T , TAYLOR D T. The molecular weight range of pyrolytic oils derived from tyre waste [J]. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,** 1994 , 29 : 111 - 128.

[11] ROY C. Physicochemical properties of carbon blacks from vacuum pyrolysis of used tires [J]. **Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications,** 1995 , 23(1) : 21 - 30.

[12] HELLEUR R , POPOVIC N , IKURA M , *et al*. Characterization and potential applications of pyrolytic char from adaptive pyrolysis of used tires [J]. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,** 2001 , 58 - 59 : 813 - 824.

(上接第 704 页)

[5] ZHANG K. Threshold proxy signature schemes [A]. **Proceedings of 1st International Information Security Workshop, LNCS 1396** [C]. Berlin : Springer-Verlag , 1997 : 191 - 197.

[6] LEE B , KIM H , KIM K. Strong proxy signature and its application [A]. **The 2001 Symposium on Cryptography and Information Security** [C]. Oiso : [s. n.] , 2001 : 603 - 608.

[7] 谭作文 ,刘卓军 ,唐春明. 基于离散对数的代理盲签名[J]. 软件学报 , 2003 ,14(11) : 1931 - 1935.
TAN Zuo-wen , LIU Zhuo-jun , TANG Chun-ming. A proxy blind signature scheme based on DLP [J]. **Journal of Software ,** 2003 ,14(11) : 1931 - 1935.

[8] ElGAMAL T. A public-key cryptosystem and signature scheme based on discrete logarithms [J]. **IEEE Transaction of Information Theory ,** 1985 , 31(4) : 469 - 472.

[9] SCHNORR C P. Efficient identification and signatures for smart cards [A]. **Advances in Cryptology-Crypto'89 , LNCS 1435** [C]. Berlin : Springer-Verlag , 1990 : 239 - 252.

[10] CAMENISCH L J , PIVETEAU M J , STADLER A M. Blind signatures based on the discrete logarithm problem [A]. **Advances in Cryptology'92** [C]. Berlin : Springer-Verlag , 1995 : 428 - 432.

[11] CHAUM D. Blind signatures for untraceable payments [A]. **Advances in Cryptology Crypto'82** [C]. New York : Springer-Verlag ,1982 : 199 - 203.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net