

综述

## 废旧轮胎裂解炭黑的改性及其应用进展

孙艳芝<sup>1</sup>, 孙超华<sup>1</sup>, 林子杨<sup>2</sup>, 张彤<sup>3</sup>, 邓文忠<sup>3</sup>, 潘军青<sup>1,2</sup>

(1. 北京化工大学 新危险化学品评估及事故鉴定基础研究实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029; 3. 中国化学工业桂林工程有限公司, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 废旧轮胎作为对环境有害的固体废弃物, 其组成包括炭黑、白炭黑和胶粉等多种有价值的资源。在现有回收技术中, 废轮胎热裂解技术可有效回收裂解油、炭黑和钢丝等, 在国内获得了广泛应用。相对于已经普遍利用的热解油和钢丝来说, 热解炭黑含有质量分数 14%~21% 的灰分和胶质层, 它的高价值利用是实现废旧轮胎循环回用的关键。很多研究者开展了热解炭黑不同的改性处理工艺研究, 改性后的热解炭黑可被应用于多个领域。主要概括了热解改性炭黑在橡胶补强、改性活性炭吸附剂、电池材料、沥青和油墨填料等方面的应用, 综述了上述应用领域内热解炭黑的处理和改性方法, 并指出今后热解炭黑高价值回用的方向和改性方法。

**关键词:** 废旧轮胎; 回收; 热解; 炭黑改性; 橡胶制品; 活性炭

**中图分类号:** X77 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 10-1999-07

### Application progress of modified pyrolysis carbon black from waste tire

SUN Yanzhi<sup>1</sup>, SUN Chaohua<sup>1</sup>, LIN Ziyang<sup>2</sup>, ZHANG Tong<sup>3</sup>, DENG Wenzhong<sup>3</sup>, PAN Junqing<sup>1,2</sup>

(1. National Fundamental Research Laboratory of New Hazardous Chemicals Assessment and Accident Analysis, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 3. China Chemical Guilin Engineering Co., Ltd., Guilin 541004, Guangxi, China)

**Abstract:** The waste tire is a harmful solid waste to the environment. Pyrolysis technology has been widely used among the existing recycling technologies, which can effectively recover pyrolysis oil, carbon black (CBp), steel wire, etc. Compared with the commercially used pyrolysis oil and steel wire, pyrolysis carbon black contains mass fraction 14%~21% ash and gum layer and its high-value utilization is the key to realize the recycling of waste tires. Many researchers have investigated different modification treatment processes of pyrolysis carbon black, demonstrating that the modified CBp can be applied in many fields. Herein, this work reviews the recent research progress of modified CBp, including the reinforcement application of pyrolysis in rubber production, the activated carbon-based adsorbents, battery materials, and asphalt and ink fillers, and summarizes the treatment of pyrolysis carbon black in the above application fields. The research trends of modification methods for high-value recycling of pyrolytic CBp are also discussed.

**Key words:** waste tires; recovery; pyrolysis; modification of carbon black; rubber production; activated carbon

社会经济的快速发展极大地推动了汽车的普及。据统计, 2021 年中国汽车产量为 2608.2 万辆, 累计各类汽车保有量高达 3.95 亿辆。由于轮胎磨损老化, 需要定期更换, 据测算, 中国每年产生废旧轮胎将达到 2000 万 t, 这些废旧轮胎包括大量的橡胶、炭黑、白炭黑以及多种有机、无机助剂等有价

值的资源。由于废轮胎自然降解缓慢且对环境有害。因此, 如何清洁利用废轮胎并回收有价值的资源具有重要意义<sup>[1]</sup>。

为了消除废旧轮胎的黑色污染并实现相关资源的回用, 大量研究者相继开展了废旧轮胎原型或者部分改制重新利用、作为燃料提供能量、翻新以及

生产再生胶粉等工艺研究<sup>[2]</sup>,但仍无法彻底解决废轮胎造成的环境污染。废旧轮胎的热解技术工艺连续、成本较低,且生产过程裂解气可循环回用,成为广为采用的工业化处理工艺。废轮胎热解可以得到固(钢丝和热解炭黑)、液(裂解油)、气(裂解气)3种不同产物。热解炭黑的形成过程如图1所示<sup>[3]</sup>,它主要由在轮胎生产过程中添加的炭黑和其他无机填料,以及部分沉积在热解炭黑表面的焦炭物质等组成,热解炭黑的主要元素组成如表1所示<sup>[4]</sup>。

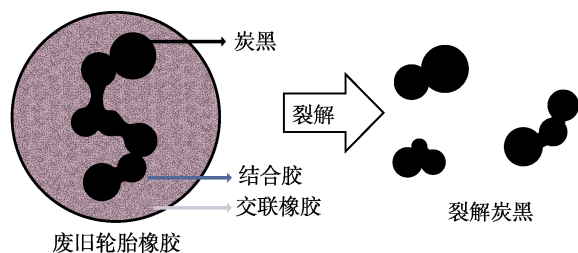


图1 热解炭黑形成过程示意图<sup>[3]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of the formation process of pyrolytic carbon black<sup>[3]</sup>

废轮胎热解制备炭黑的主流技术主要有:低温真空热解、微波热解、等离子体热解、催化热解、熔融盐热解、共热解等<sup>[5-7]</sup>。不同的热解技术在热解反应特性和热解产物方面也有所不同。低温真空热解是在600℃以下的低温及隔绝空气的环境下对废旧轮胎进行热解,制备的热解炭黑较纯净,但热解炉的传热效率较低。微波热解是反应物通过将吸收的微波转化为内能,为自身热解反应提供能量,热解效率高,但是炭黑品质受热解工艺及装置的影响较大。等离子体热解通过放电产生高温电弧、辐射热对固体废弃物进行降解,二次污染小,可应用于制备具有高价值的热气体和工业炭黑,但所需温度过高易造成炭黑表面烧结。在热解过程中添加催化剂称为催化热解,催化剂能够降低反应活化能,提高热解速率和热解反应的目标产物的产率,但是灰分含量较高。熔融盐热解技术是指将液态的熔融盐与废旧轮胎充分接触,因其较高的传热系数,使热解反应加速进行,有研究表明,熔融盐热解产物中灰分含量较低,但该技术对设备的稳定性要求较高。共热解是指将废轮胎与其他物质按照一定比例混合后形成新的热解原料再进行热解,很好地改善了热解油的品质,但制备的炭黑组分不纯。

热解炭黑具有潜在的应用价值。由于废轮胎热解炭黑的粒径不均匀、灰分含量高、裂解过程产生的胶质层覆盖原有的活性部位以及空隙容积较小等问题,热解炭黑在实际应用中受到很多限制。因此,可针对热解炭黑的应用进行不同的改性处理以提高

热解炭黑的利用价值。目前,有较多文献报道了热解炭黑的特性和改性方法,但有关热解炭黑在不同应用领域内改性方法的详细报道相对较少。本文综述了热解炭黑在橡胶补强、改性活性炭吸附剂、电池材料、沥青和油墨填料等领域的应用情况,以及针对这些应用领域的不同改性方法。热解炭黑的主要应用领域如图2所示。

表1 热解炭黑的元素组成<sup>[4]</sup>

Table 1 Elemental composition of pyrolytic carbon black<sup>[4]</sup>

元素成分	C	O	Si	Zn	S	Ca	Fe	Al	Cl
质量分数/%	87.73	7.65	1.47	1.50	1.08	0.20	0.14	0.13	0.08
摩尔分数/%	92.38	6.05	0.66	0.29	0.43	0.06	0.03	0.06	0.03

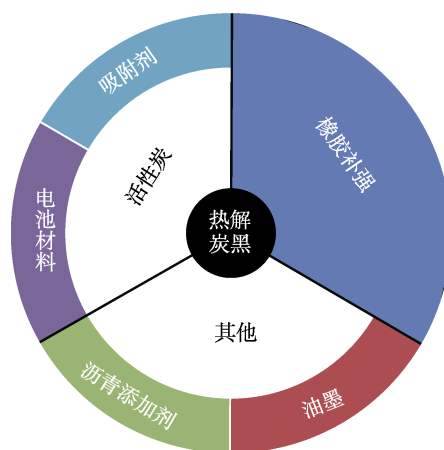


图2 热解炭黑的主要应用领域

Fig. 2 Different application fields of pyrolytic carbon black

## 1 热解炭黑在橡胶补强领域的应用及其改性

炭黑是橡胶工业中重要的补强填充剂,决定炭黑补强橡胶效果的是炭黑的粒径、比表面积、结构度(用来表征炭黑聚集体的链枝结构的发达程度)以及表面活性等因素。通过低温真空热解得到的炭黑与商业炭黑的基本性能指标如表2所示<sup>[8-9]</sup>。

从表2可以看出,热解炭黑的灰分含量明显高于其他几种商品炭黑,除此之外,还存在邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收值较小、吸碘值较小等缺点,这些都制约了热解炭黑的商业化应用。周作艳等<sup>[9]</sup>通过研究废旧轮胎热解炭黑对天然橡胶胶料性能的影响,并与商品炭黑进行对比,发现热解炭黑与商品炭黑虽然在组成和结构上基本相似,但热解炭黑对于橡胶的补强性能明显弱于商品炭黑,因此可以对热解炭黑进行改性以提高其补强性能,从而部分替代商品炭黑。

表 2 热解炭黑和商业炭黑的基本性能<sup>[8-9]</sup>Table 2 Basic properties of pyrolytic carbon black and commercial carbon black<sup>[8-9]</sup>

项目	炭黑品种				热解炭黑
	N220	N330	N660	N774	
粒径/nm	158	219	452	490	800~1200
吸碘值/(g/kg)	121	82	36	29	56
DBP 吸收值/ ( $\times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ )	114	102	90	72	77
加热减量 (125 °C)/%	2.5	1.0	1.5	1.5	0.8
灰分质量分数/%	0.5	0.5	0.7	0.7	14.4

炭黑与橡胶之间的物理吸附和化学吸附是炭黑补强橡胶的主要原因。物理吸附是指炭黑和橡胶以分子间作用力的形式进行结合, 这种物理吸附的强弱取决于炭黑的比表面积大小。炭黑表面活性的大小代表其化学吸附能力的大小<sup>[10]</sup>。热解炭黑中的灰分会覆盖其表面的活性位点, 大大降低炭黑和橡胶之间的接触面积, 使其吸附能力变弱, 导致其较差的补强性能。因此, 去除热解炭黑的灰分, 降低炭黑粒径, 并进行表面活化可以提高其比表面积和表面活性。热解炭黑的改性主要包括酸处理改性和改性剂复合改性等方法。

### 1.1 酸处理改性热解炭黑

酸处理本质上是热解炭黑除灰和表面部分氧化的过程, 在酸溶降低灰分含量的同时, 改变其多孔结构, 增加羧基官能团数量, 从而改善热解炭黑在水中的分散性。

MARTÍNEZ 等<sup>[11]</sup>采用盐酸处理热解炭黑, 其灰分降至 4.9% (质量分数), 比表面积增大, 实际密度和孔隙度也和商业炭黑 N375 相近, 将盐酸处理后的炭黑用到丁苯橡胶(SBR)中, 部分力学性能与 N550 补强 SBR 的性能相当, 证明改性后的热解炭黑具有较好的补强作用。刘英俊<sup>[12]</sup>分别采用盐酸、硝酸以及盐酸/硝酸处理热解炭黑, 其灰分含量大幅度下降。应用到天然橡胶/顺丁橡胶(NR/BR)中, 发现盐酸酸洗热解炭黑对 NR/BR 硫化胶的补强效果最好, 应用到轮胎中, 轮胎的耐磨性提高, 滚动阻力下降。王永军等<sup>[13]</sup>将热解炭黑经过浓硝酸和浓氢氟酸依次处理得到改性热解炭黑, 去除热解炭黑中的无机填料, 炭黑的成分和表面活性增加, 增强了炭黑粒子与橡胶之间的相互作用。进一步将改性热解炭黑用于补强 SBR 硫化胶, 硫化胶的力学性能和耐磨性均有提高。ZHANG 等<sup>[14]</sup>研究发现, 使用盐酸和氢氟酸联合酸洗处理热解炭黑, 灰分去除率可达 98.33%。对改性后的热解炭黑进行表征, 其表

面性能、孔隙率和形貌特征均与 N326 接近。因此, 改性后的热解炭黑可以成为 N326 的潜在替代品。

综上所述, 不同酸洗方式对炭黑改性的效果不同, 表 3 显示了不同酸洗方式对热解炭黑灰分含量和比表面积的影响<sup>[12-14]</sup>。从表中可以看出, 采用单一的酸进行酸洗时, 硝酸酸洗脱除灰分效果较好, 酸洗之后炭黑的比表面积略大。联合酸洗要比使用单种酸达到的效果更好, 其中, 去除灰分最高的是硝酸/氢氟酸的联合酸洗, 这可能是由于氢氟酸可以脱除热解炭黑表面存有的二氧化硅, 使得炭黑中的灰分降至较低的水平<sup>[15]</sup>。但是酸洗过程会产生腐蚀设备和废液污染等问题, 经济效益较低<sup>[16]</sup>, 所以寻找一种合理有效且有一定经济效益的酸洗方法迫在眉睫。

表 3 不同酸洗方式对热解炭黑的处理效果对比

Table 3 Comparison of treatment effects of different pickling methods on pyrolytic carbon black

改性热解炭黑	减少灰分 质量分数/%	增加比表 面积/( $\text{m}^2/\text{g}$ )
盐酸酸洗	8.02	4.10
硝酸酸洗	8.57	5.93
盐酸/硝酸联合酸洗	8.55	4.58
硝酸/氢氟酸联合酸洗	13.82	9.00
盐酸/氢氟酸联合酸洗	13.74	22.10

### 1.2 改性剂复合改性热解炭黑

在一定粒径范围内, 热解炭黑越细越能呈现出接近于较高品质炭黑的性能。实验中通常采取机械研磨、超细粉碎等方法减小炭黑的粒径, 但是研磨之后的炭黑易团聚, 会降低其在橡胶中的分散性, 为了更好地将废轮胎热解炭黑应用于橡胶, 可与偶联剂接枝进一步优化热解炭黑<sup>[17-18]</sup>。

偶联剂属于界面改性剂, 如硅烷偶联剂、铝酸酯偶联剂等<sup>[19]</sup>。由于偶联剂分子结构中存在性质截然不同的两个官能团, 采用界面改性剂对热解炭黑表面进行改性, 能够改善热解炭黑与橡胶基质之间的界面相容性, 而且可明显改善炭黑粒子分散性, 进一步增强橡胶与补强填充剂之间的结合能力, 提高轮胎和橡胶制品的综合性能<sup>[20-22]</sup>。

孙阿彬等<sup>[23]</sup>采用研磨和硅烷偶联剂乙烯基三乙氧基硅烷(VTEO)对热解炭黑进行改性处理, 并应用到 SBR 中, 其门尼黏度(衡量橡胶平均相对分子质量及可塑性的重要指标, 可以反映橡胶的加工性能)和硫化胶的物理性能均有提高。徐世传等<sup>[24]</sup>用增黏型改性剂改性热解炭黑, 在热解炭黑研磨过程中利用机械力化学反应, 在热解炭黑表面原位接枝功能性基团。经过改性的热解炭黑, 力学性能有明

显提升。ZHOU 等<sup>[25]</sup>先将热解炭黑用硝酸酸洗,之后采用钛酸酯偶联剂接枝,得到最终的改性热解炭黑。两步处理方法的结合弥补了炭黑粒径减小带来的分散性不足的缺点,强化了热解炭黑与橡胶的相互作用,可提供橡胶的拉伸强度,替代工业半补强炉黑。

改性剂在一定程度上可以提升热解炭黑的性能,但由于改性剂的选择比较复杂,耗费资金高的缺点使偶联剂改性热解炭黑的方法在竞争中优势微弱,在市场中的应用前景受到阻碍。采用酸洗、研磨以及偶联剂等方法共同对热解炭黑的微结构进行改进,可使其在橡胶工业中的应用更具吸引力。

### 1.3 其他方式改性热解炭黑

除上述改性方法以外,还可以在炭黑加工方法上进行探究。马立成等<sup>[26]</sup>在热解炭黑中添加脂肪酸和金属氧化物,并通过机械研磨混合均匀制得改性热解炭黑,或在热解炭黑中添加脂肪酸和树脂研磨改性,改性后的热解炭黑可替代一定比例的炭黑 N375 用于轮胎的侧胶,以降低生产成本。采用湿法混炼的方法,可以将橡胶与各种原材料混合均匀,以改善热解炭黑的分散性,提高整体补强性能<sup>[27]</sup>。TIAN 等<sup>[28]</sup>采用雾化分散和高温溅射干燥(ADSD)法协同湿混方法来改性热解炭黑,使热解炭黑在胶乳状态的橡胶中分散均匀,进一步证实了热解炭黑制备橡胶复合材料的技术可行性。

## 2 热解炭黑在活性炭领域的应用及其改性

活性炭一般是由优质煤或果壳等含碳物质为原料,经过加工成型、炭化、活化等工艺流程制成一种多孔的碳素物质。而热解炭黑是一种主要由碳元素(质量分数 70%以上)组成的固体物质,可以通过将热解炭黑改性转化为活性炭进行高附加值利用<sup>[29]</sup>。

### 2.1 热解炭黑用作吸附剂及其改性方法

选用热解炭黑为主要原料通过改性可制备具有良好吸附性能的活性炭吸附剂。决定吸附性能的因素主要有活性炭的孔径、孔容分布、比表面积及表面是否存在酚羟基、羧基官能团<sup>[30-32]</sup>。未经处理的轮胎热解得到的热解炭黑具有不发达的多孔结构和较低的内比表面积,而且表面的碳质沉积物以及一些灰分将炭黑原有的活性部位覆盖,降低了表面活性,所以可以根据需要采取物理和化学的方法处理原始热解炭黑,改变其吸附行为来获得高质量的活性炭<sup>[12]</sup>。

采用搅拌磨、超音速气流粉碎等机械方法可使粉体材料细化,减小炭黑粒径;或者采用酸洗/碱洗改性,洗涤碳质沉积层,减少灰分含量,增大比表面积;也可以使用活化剂扩散孔道<sup>[33]</sup>,使孔的大小、

分布和比表面积达到商用标准。刘俊等<sup>[34]</sup>分别用  $H_2SO_4$  和  $NaOH$  对经研磨粒径小于 0.28 mm 的热解炭黑进行处理,用制备的活性炭吸附废水中的染料,脱色率可达到 90%,且反应十分迅速。热解炭黑也可在高温下利用水蒸气或  $CO_2$  气体进行物理活化获得多微孔活性炭<sup>[35]</sup>。TRUBETSKAYA 等<sup>[36]</sup>研究发现,经水蒸汽和烟道气活化的热解炭黑形成了更大的比表面积和更多的大孔,能够有效去除有毒化学物质(苯酚和氯),过滤效率高达 95%,有望作为可以清洁废水的活性炭的廉价替代品。

采用化学试剂浸渍热解炭黑可去除炭黑中无机物灰分、扩大热解炭黑的孔径<sup>[37]</sup>。GUPTA 等<sup>[38]</sup>通过微波诱导化学浸渍技术对废旧轮胎中的炭黑进行改性,明显改善了热解炭黑的孔隙率和总孔体积。通过化学法或机械法对热解炭黑进行活化可以得到孔径较小、多孔结构比例较高以及比表面积增大的改性炭黑。SHAHRAKI 等<sup>[39]</sup>通过化学活化技术对热解炭黑进行改性,以  $KOH$  作为活化剂处理的热解炭黑在吸附重金属方面具有与标准活性炭相似的性能。

多种方法共同改性热解炭黑的效果更理想。LIN 等<sup>[40]</sup>采用热处理、盐酸酸洗处理和  $CO_2$  活化 3 步处理热解炭黑,将其转变为具有多孔结构的高性能活性炭,比表面积可达  $1048 m^2/g$ 。测试发现,制备的活性炭吸附能力较好,可以有效脱除亚甲基蓝,是一种高效、低成本的活性炭。

### 2.2 热解炭黑用作电极材料及其改性方法

将热解炭黑与化学活化剂反应,可以改善热解炭黑内部的孔隙结构、更好地引入含氧官能团及增大材料的比表面积,进行改性处理后的热解炭黑可用作电极材料<sup>[41]</sup>。现阶段普遍使用的活化剂有碱性活化剂,如  $KOH$ 、 $NaOH$ ;酸性活化剂磷酸及盐类试剂氯化锌等。ZHI 等<sup>[42]</sup>以废旧轮胎热解炭黑作为活性炭前驱体,用磷酸进行活化,可在碳材料里产生多孔的结构体,从而调整活性炭电极的电化学性能。BELLO 等<sup>[43]</sup>对碎裂的轮胎进行酸处理之后再行热解,产生的热解炭黑作为活性炭的原材料,使用  $K_2CO_3$  进行活化制成活性炭电极,在 0.25 A/g 电流密度下的比电容为 90 F/g,具有较好的电化学性能。

废旧轮胎制备的热解炭黑也可通过掺入其他材料得到符合要求的电极材料。在纺丝溶液中直接引入多孔纳米炭作为电纺掺杂剂,可以制备出具有高孔隙率和高比表面积的电纺纳米炭纤维。武立强<sup>[44]</sup>采用浓硝酸对热解炭黑表面进行改性,加入到聚乙烯吡咯烷酮(PVP)/乙醇体系中配成纺丝原液,进行静电纺丝、预氧化及炭化后,制备出富含改性炭黑的纳米炭纤维,比表面积为  $624 m^2/g$ 。将其用作超级电容器的电极材料,最大比电容为 166 F/g,倍率性

能达到 54%。

杂原子掺杂是提高钾或二次电池中碳材料容量和倍率性能的有效途径。例如, GONG 等<sup>[45]</sup>将磷酸加到轮胎橡胶碎片中, 并将其置于氮气气氛中于 800 °C 下煅烧 2 h 获得中孔碳。该碳材料得益于磷掺杂和介孔结构的共同作用, 缩短了  $K^+$  的输运路径, 显著提高了钾电池的电化学反应活性。

除了制备高性能超级电容的电极材料以外, 热解炭黑也可以通过改性用作氧还原反应(ORR)催化剂。PASSAPONTI 等<sup>[46]</sup>将热解炭黑在 450 °C 下热处理后, 采用硫酸和硝酸混合溶液进行酸处理, 使其转化成高效的 ORR 催化剂, 其  $O_2$  转化为  $H_2O$  的效率超过 85%, 而且在恒电位下很稳定。这项技术表明, 热解炭黑可通过便捷高效的方法转化为高性能的 ORR 电催化剂, 促进了热解炭黑在电化学领域的应用。

这些研究表明, 通过适当的手段对热解炭黑进行处理, 可以获得符合要求的活性炭材料。其中, 酸洗/碱洗改性方法可有效洗涤热解炭黑表面的灰分、增大比表面积、增加介孔结构, 进而提升活性炭的吸附性能以及电化学方面的性能, 有利于热解炭黑的高价值利用。

### 3 热解炭黑在其他领域的应用及其改性

#### 3.1 热解炭黑用作油墨及其改性方法

热解炭黑的粒径、表面活性显著影响着油墨的质量, 未处理的热解炭黑表面的胶质层沉积物将会覆盖其活性基团, 导致表面活性降低, 阻碍了其在连络料中的润湿和分散效果<sup>[47]</sup>。研究发现, 通过偶联剂在热解炭黑表面进行接枝改性, 可有效提高热解炭黑在基体中的分散性, 减少团聚, 改善界面相容性。ZHOU 等<sup>[48]</sup>先用硝酸去除热解炭黑表面的大量无机物和碳质沉积物, 使其表面原来被灰分覆盖的活性位点充分暴露, 然后用钛酸偶联剂对其表面进行接枝。结果表明, 改性后的热解炭黑在树脂中的分散性、流动性和热稳定性得到一定程度的提高, 有望应用于印刷油墨行业。

#### 3.2 热解炭黑用作沥青添加剂及其改性方法

热解炭黑可以作为改性剂添加到沥青中, 制备热解炭黑改性沥青, 提高沥青材料的路用性能。田泉<sup>[49]</sup>将废旧轮胎热解炭黑掺入基质沥青中制备了热解炭黑改性沥青, 发现改性沥青的高温稳定性和抗老化性得到了改善。

### 4 结束语与展望

开展废轮胎热解炭黑改性和应用研究有利于提

高中国废旧轮胎的综合利用水平, 实现炭黑资源的循环利用, 从而化害为利、变废为宝。当前, 热裂解工艺得到的热解炭黑存在灰分高、组分复杂等缺点, 通常灰分质量分数在 14%~21%之间, 不同轮胎配方组分差异较大, 生产回用时, 配方需频繁调整, 应用不方便; 另外, 热解炭黑表面除了存在白炭黑和氧化锌等灰分以外, 还有裂解过程产生的沉积在炭黑表面的残留橡胶大分子、结焦炭和胶质层, 影响了热解炭黑和新橡胶分子之间的相互作用, 导致其补强性能较差。目前, 热解炭黑在生产回用时大多用在要求不高的部位, 且使用比例小, 应用范围受限, 替代后降低成本的作用不突出。目前, 市场上有部分企业通过深加工技术来提高热解炭黑价值, 但未从根本上解决上述问题。这些因素导致大量废旧轮胎裂解产生的炭黑不能得到广泛的应用, 成为黑色污染。相比其他废轮胎处理方法, 废旧轮胎的热裂解工艺是轮胎再生的最终途径, 如何推动裂解行业的健康可持续发展, 需要加强热解炭黑的高值化开发, 重点在于以下 3 个方面。

(1) 开发清洁高效的热解炭黑纯化工艺。一方面使热解炭黑的灰分从现有的质量分数 14%~21% 降低到国家标准(GB/T3780.10—2017)要求的 0.7% 以下, 从而克服不同来源、不同配方热解炭黑性能的不稳定问题, 得到纯度和补强性能相对稳定的纯再生炭黑, 满足轮胎工艺制造的要求; 二是高纯度的热解炭黑有利于满足其在电解氧化铝石墨阳极和着色剂等行业对低灰分炭黑的需求, 从而拓宽热解炭黑的应用领域。

(2) 开发热解炭黑的高效活化工艺。与 N660 和 N330 等商业炭黑相比, 热解炭黑的灰分含量高和胶质层限制了其在各种领域的应用, 因此, 开发低成本的物理、化学以及其他方式对热解炭黑进行活化, 去除其表面胶质层和残留橡胶大分子, 并减少活化过程热解炭黑结构的石墨化转变, 最大程度保留其无定型炭黑结构和恢复其表面活性, 使再生炭黑的 300%定伸强度和拉伸强度等指标接近 N330 或者达到 N660 的水平, 可最大程度实现再生炭黑在轮胎制造上的回用, 构成相对完整封闭的循环工艺。

(3) 开发新型热解炭黑的研磨、改性和造粒工艺, 从而优化提升热解炭黑聚结体的形状及其分布, 强化热解炭黑表面粗糙度和表面多孔结构, 改善其表面化学吸附特性、分散性和工艺加工性, 进一步提升热解炭黑在全钢或者半钢轮胎中的应用比例。

#### 参考文献:

- [1] HEJNA A, KOROL J, ROMATOWSKA M P. Waste tire rubber as low-cost and environmentally-friendly modifier in thermoset polymers—A review[J]. Waste Management, 2020, 108(1): 106-118.

- [2] LI J X (李继秀). Study on zinc removal from waste tire rubber powder[D]. Beijing: China University of Mining and Technology (中国矿业大学), 2019.
- [3] CHEN Y Z (陈义中), LUO Y F (罗远芳), LI N (黎宁), *et al.* The domestic research progress of pyrolysis carbon black[C]/Wanli Cup—Proceedings of the 20th China Tire Technology Symposium. China: Chemical Industry and Engineering Society of China (万力杯-第 20 届中国轮胎技术研讨会论文集), 2018: 57-59.
- [4] HU J (胡洁), KONG Z Q (孔政清), SUN C (孙翀), *et al.* Progress in modification and application of carbon black from waste tire pyrolysis[J]. Comprehensive Utilization of Resources (中国轮胎资源综合利用), 2019, (3): 39-42.
- [5] UNDRI A, MEINI S, ROSI L, *et al.* Microwave pyrolysis of polymeric materials: Waste tires treatment and characterization of the value-added products[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 103(9): 149-158.
- [6] XU J Q, YU J X, XU J L. High-value utilization of waste tires: A review with focus on modified carbon black from pyrolysis[J]. Science of the Total Environment, 2020, 742: 140235.
- [7] KAR T, KELES S, KAYGUSUZ K. Comparison of catalytic and noncatalytic pyrolysis and product yields of some waste biomass species[J]. International Journal of Energy Research, 2019, 1: 1-12.
- [8] LIU C L (刘成龙), XU A H (许爱华), XIA J P (夏举佩), *et al.* Process optimization and performance analysis for preparation of silica from coal gangue leaching residue[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(11): 2177-2184.
- [9] ZHOU Z Y (周作艳), ZHOU L J (夏琳件), WANG J X (王军晓), *et al.* Study on the application of waste tire pyrolysis carbon black in natural rubber[J]. Comprehensive Utilization of Resources (中国轮胎资源综合利用), 2018, (11): 40-42.
- [10] GONG T T (宫亭亭). Study on the reinforcing property of carbon black to nature rubber[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology (青岛科技大学), 2020.
- [11] MARTÍNEZ J D, URIBE N C, MURILLO R, *et al.* Carbon black recovery from waste tire pyrolysis by demineralization: Production and application in rubber compounding[J]. Waste Management, 2019, 85(1): 574-584.
- [12] LIU Y J (刘英俊). The further processing and application of scrap tire pyrolysis carbon black[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology (青岛科技大学), 2016.
- [13] WANG Y J (王永军), CHEN C H (陈春花), XIN Z X (辛振祥). Structural characterization of modified pyrolysis carbon black and its application in styrene butadiene rubber[J]. China Rubber Industry (橡胶工业), 2018, 65(1): 64-69.
- [14] ZHANG X, LI H X, CAO Q, *et al.* Upgrading pyrolytic residue from waste tires to commercial carbon black[J]. Waste Management & Research, 2018, 36(5): 436-444.
- [15] ZHOU J (周洁). Study on surface properties of pyrolytic carbon black and its recycling application[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2006.
- [16] GE H W (葛瀚文), DONG H X (董慧欣), SU G R (苏冠蓉), *et al.* Experience and enlightenment of the pilot carbon market in China[J]. Renewable Resources and Circular Economy (再生资源与循环经济), 2019, 12(10): 24-27.
- [17] WU T P (吴挺培). Review on the production of carbon black by pyrolysis of waste tires[J]. Comprehensive Utilization of Tire Resources in China (中国轮胎资源综合利用), 2017, (9): 41-48.
- [18] XIAO G L (肖国良), PENG X Q (彭小芹), GAI G S (盖国胜). Ultrafine grinding and surface modification of carbon black from waste tire pyrolysis and its application in NR[J]. China Rubber Industry (橡胶工业), 2004, 51(2): 78-82.
- [19] CHENG Q K (程庆魁), YAN C (闫闯), BAI P X (白鹏翔), *et al.* 4A zeolite/lysobutadiene rubber composite modified by coupling agent[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science edition) (青岛科技大学学报: 自然科学版), 2020, 41(2): 69-74.
- [20] LIU D D (柳丹丹), CUI J L (崔静磊), FANG L (方莉), *et al.* Preparation of white carbon black from fly ash modified with silane coupling agents and its dispersion properties[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(4): 588-594.
- [21] LI X T (李祥婷), SONG X C (宋学超), SUN A C (孙阿超). Coupling agent modified reinforcement filler and its application in rubber[J]. Tire Industry (轮胎工业), 2020, 40(8): 458-464.
- [22] LIU Q (刘权), TAN L Y (谭莲影), CHEN X Y (陈晓艳). Effect of silane coupling agent KH550 on the properties of carbon black filled natural rubber[J]. China Rubber Industry (橡胶工业), 2018, 65(1): 51-55.
- [23] SUN A B (孙阿彬), LIU X C (刘勋聪), WANG Q (王琦). Study on grinding and coupling modification of pyrolysis carbon black and its strengthening effect on styrene butadiene rubber[J]. China Rubber Industry (橡胶工业), 2020, 67(12): 924-928.
- [24] XU S Z (徐世传), YIN J F (殷俊风). Study on reinforced modification of carbon black from thermal cracking of tires[J]. China Rubber (中国橡胶), 2019, 35(12): 51-54.
- [25] ZHOU J, YU T M, WU S J, *et al.* Inverse gas chromatography investigation of rubber reinforcement by modified pyrolytic carbon black from scrap tires[J]. Industry & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(4): 1691-1696.
- [26] MA L C (马立成), HAN L L (韩理理), WANG B B (王贝贝), *et al.* Application of waste tire pyrolysis carbon black in tire side rubber of truck tire[J]. Tire Industry (轮胎工业), 2020, 40(11): 666-669.
- [27] WANG Y J (王永军). The compound modification of waste tire's pyrolytic carbon black and its application in tire research[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology (青岛科技大学), 2016.
- [28] TIAN X L, ZHUANG Q X, HAN S. A novel approach of reapplication of carbon black recovered from waste tyre pyrolysis to rubber composites[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 280: 124460.
- [29] ZHANG Z X (张志霄), CHI Y (池涌), YAN J H (严建华), *et al.* Conversion of pyrolytic chars from used tires to activated carbon[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science) (浙江大学学报: 工学版), 2004, 38(6): 124-127.
- [30] LI H H (李海红), YANG P (杨佩), XUE H (薛慧), *et al.* Preparation and characterization of activated carbon from cotton woven waste with potassium hydroxide[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(1): 174-180.
- [31] WANG L (王露), DING X T (丁小婷), CHEN K (陈凯). Review on adsorption mechanism of activated carbon[J]. Science for the Masses (Science Education) (科学大众: 科学教育), 2018, (12): 30-68.
- [32] MA H X (马红霞), ZHANG J J (张菁菁), ZHENG Y J (郑艳军), *et al.* Application of activated carbon in dyeing wastewater treatment and its recovery status[J]. Progress in Textile Science & Technology (纺织科技进展), 2017, (5): 34-38.
- [33] LIU M X (刘沐鑫), ZHAO J J (赵建军), LU H B (陆胡彪), *et al.* Study on the preparation of activated carbon from carbon black[J]. Journal of Bengbu College (蚌埠学院学报), 2020, 9(5): 14-17.
- [34] LIU J (刘俊), CHEN Y N (陈云嫩), NIE J X (聂锦霞). Preparation of activated carbon from waste tire pyrolysis carbon black and its treatment of dyeing wastewater[J]. China Environmental Science (中国环境科学), 2018, 38(10): 3795-3800.
- [35] MUJE L K, CHEUNG W H, VALIX M. Mesoporous activated carbon from waste tyre rubber for dye removal from effluents[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 130(1): 287-294.
- [36] TRUBETSKAYA A, KLING J, ERSHAG O, *et al.* Removal of phenol and chlorine from wastewater using steam activated biomass soot and tire carbon black[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 365(1): 846-856.
- [37] WANG F C (王凤超), GAO N B (高宁博), QUAN C (全翠). Progress on pyrolysis technology of waste tire and upgrade and recycle utilization of carbon black product[J]. CIESC(化工学报), 2019, 70(8): 2864-2875.
- [38] GUPTA V K, NAYAK A, AGARWAL S. Potential of activated carbon from waste rubber tire for the adsorption of phenolics: Effect of pre-treatment conditions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 417(1): 420-430.