

废轮胎炭黑的改性及其在锌回收与Cr(VI)吸附中的应用

胡方圆, 李爱民*

大连理工大学环境学院, 辽宁 大连

收稿日期: 2026年2月22日; 录用日期: 2026年5月11日; 发布日期: 2026年5月18日

摘要

废轮胎热解炭黑的高灰分限制了其高值化应用, 且传统酸浸工艺常导致二次污染与资源浪费。本研究以HCl酸洗与NaOH水热法对废轮胎热解炭黑(waste tire pyrolysis carbon black, CBp)进行联合改性, 优化除灰工艺并实现锌回收。结果表明, 最佳除灰条件为HCl浓度 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 4 h 、液固比 $12\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 随后经 20% NaOH在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下水热处理 10 h , 灰分降至 1.73% ; 在酸浓度 $\geq 2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Zn^{2+} 在酸洗液中实现高效富集, 酸洗液循环使用7次后 Zn^{2+} 达到饱和, 可有效减少酸耗与废液排放; 改性炭黑(CBp-OH)在 $\text{pH} = 2$ 、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下, 通过静电吸引、还原与络合作用吸附Cr(VI), 吸附容量为 $80.43\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸附容量相较于原始CBp提升2.7倍。本研究通过“除灰-富锌-吸附”协同策略, 实现了废轮胎热解炭黑的高值化利用与重金属废水治理的结合, 为固废高值化与环境修复提供了新的技术思路。

关键词

废轮胎热解炭黑(CBp), 锌回收, Cr(VI)吸附

Modification of Waste Tire Carbon Black and Its Application in Zinc Recovery and Cr(VI) Adsorption

Fangyuan Hu, Aimin Li*

School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning

Received: February 22, 2026; accepted: May 11, 2026; published: May 18, 2026

Abstract

The high ash content of waste tire pyrolysis carbon black severely restricts its high-value applications,

*通讯作者。

文章引用: 胡方圆, 李爱民. 废轮胎炭黑的改性及其在锌回收与Cr(VI)吸附中的应用[J]. 化学工程与技术, 2026, 16(3): 220-233. DOI: 10.12677/hjct.2026.163022

and traditional acid leaching processes often lead to secondary pollution and resource wastage. In this study, waste tire pyrolysis carbon black (CBp) was used as the raw material for a combined modification process involving HCl acid washing and NaOH hydrothermal treatment to optimize ash removal and achieve zinc recovery. The results showed that the optimal ash removal conditions were achieved with an HCl concentration of $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, a reaction temperature of 60°C , a reaction time of 4 hours, and a liquid-to-solid ratio of $12 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$. This was followed by hydrothermal treatment with 20% NaOH at 180°C for 10 hours, which reduced the ash content to 1.73%. When the acid concentration was $\geq 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Zn^{2+} was efficiently enriched in the acid washing solution, and after seven cycles of solution reuse, Zn^{2+} reached saturation, effectively reducing both acid consumption and waste liquid discharge. The modified carbon black (CBp-OH) exhibited a significantly improved adsorption capacity of $80.43 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for Cr(VI) at $\text{pH} = 2^\circ\text{C}$ and 25°C , 2.7 times higher than that of pristine CBp. The adsorption mechanisms involved electrostatic attraction, reduction, and complexation. Through the synergistic strategy of “ash removal—zinc enrichment—adsorption”, this study achieved an effective integration of high-value utilization of waste tire pyrolysis carbon black and heavy metal wastewater treatment, providing a novel technical approach for solid waste valorization and environmental remediation.

Keywords

Waste Tire Pyrolysis Carbon Black (CBp), Zinc Recovery, Cr(VI) Adsorption

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着汽车和交通运输行业的快速发展,全球每年产生数量巨大的废旧轮胎。据报道,全球废轮胎年产量达 15 亿条,重量约 1700 万吨[1]。废旧轮胎成分复杂,主要包括橡胶、炭黑和各种添加剂[2],大量堆积造成的“黑色污染”会对土壤和水体环境造成破坏、引发火灾,对环境和人体健康构成严重威胁[3][4]。因此,寻找一种可持续的废轮胎处理方法是当前的研究热点之一。目前,废旧轮胎的处理方式主要包括填埋、翻新、气化、焚烧和热解等[5]。其中,热解作为一种典型的循环经济模式,从废轮胎中回收热解油、热解气与热解炭黑等具有经济价值的产品[6],兼具经济效益与环境效益。

热解炭黑是废轮胎热解的主要产物之一,碳是其主要组成元素,含量在 75%以上[7],其次是来自硫化促进剂和橡胶补强填料的 ZnO 和 SiO_2 ,这些无机成分和其他少量的添加剂共同组成灰分,导致其灰分含量远高于商业炭黑。灰分的存在会覆盖 CBp 表面的活性位点[6],严重限制了其在轮胎炭黑回用、吸附及电极等方面的高值化应用。目前,针对热解炭黑的提纯主要采用酸液浸出法,相关研究多聚焦于灰分的脱除,对酸液的循环利用及其中有价金属的资源化回收关注不足。作为热解炭黑中含量最高的金属元素,全国每年可从废轮胎中回收的 ZnO 达 7000 吨[8],因此在提纯过程中实现锌等金属资源的协同回收具有重要意义。

虽然酸浸可以回收锌,但处理后的炭黑残渣仍需高值化利用。鉴于改性炭黑表面官能团的特性,将其应用于重金属吸附(如 Cr(VI))是实现全流程资源化的有效途径。铬作为危害性最强的重金属之一,主要来源于采矿、金属加工、皮革鞣制、颜料生产、电镀、木材防腐等行业[9][10]。自然界中铬通常以两种常见价态存在: Cr(VI)和 Cr(III)。研究表明,通过口服途径摄入时, Cr(VI)的毒性约为 Cr(III)的 10 至 100 倍,且可在人体内永久蓄积[10],长期接触 Cr(VI)会因其致癌性和致突变性导致皮肤过敏、肺癌、呼吸道腐蚀、染色体异常及 DNA 损伤[11]。废水中 Cr(VI)的去除方法主要包括化学还原、吸附、电化学沉积、

膜过滤和光催化等技术[12][13]。其中, 吸附法因其高效、成本效益高、环境友好等优点, 成为应用最广泛的技术之一。虽然利用炭黑吸附重金属已有报道, 但大多数研究仅关注物理吸附, 鲜有研究利用脱灰过程中产生的特定表面官能团(如-OH, -COOH)来实现对 Cr(VI)的还原-吸附协同去除, 从而限制了吸附效率的进一步提升。

酸碱联合处理可以有效去除废轮胎热解炭黑中的灰分, 暴露更多活性位点, 并增加表面官能团含量, 从而显著提升其作为吸附材料的潜力。因此, 本研究以废轮胎热解炭黑为原料, 通过 HCl 酸洗和 NaOH 水热对炭黑进行改性处理, 探究浸出条件对废轮胎热解炭黑灰分脱除的影响, 并同步回收裂解炭黑中高附加值 Zn 元素。进一步将改性后的热解炭黑作为吸附剂用于含铬废水处理, 系统评价其对 Cr(VI)的吸附性能, 既可实现废轮胎热解产物的高值化利用, 又拓展了其在污染吸附领域中的应用潜力, 具有重要的研究意义与应用前景。

2. 实验部分

2.1. 原料与试剂

以废轮胎热解炭黑为主要原料, 其初始灰分含量为 20.8%。所有化学试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水。

2.2. 实验方法

2.2.1. 材料制备

将定量 CBp 与设定浓度的盐酸溶液于两颈烧瓶中混合, 置于恒温水浴磁力搅拌器中反应, 将反应后的产物过滤、洗涤、干燥, 得到酸洗炭黑(CBp-H)。将 CBp-H 与一定质量分数的 NaOH 溶液在聚四氟乙烯内衬中混合, 磁力搅拌 30 min 后将内衬放入不锈钢高压反应釜中, 置于恒温鼓风干燥箱内, 在指定温度下反应特定时间。反应结束后, 待反应釜自然冷却至室温, 取出产物。经过抽滤、洗涤至中性后于 60℃ 下干燥至恒重, 得到最终改性炭黑, 命名为 CBp-OH。

2.2.2. 酸液循环浸出

在最优酸洗条件下, 将首次使用后的废酸液补加少量浓盐酸至初始体积与浓度, 用于下一批次相同质量 CBp 的酸洗, 记录每次循环后的灰分含量及酸液中 Zn^{2+} 的累积浓度, 直至脱灰效率显著下降, 以探究酸液的最大可循环次数。

2.3. 吸附实验

用 500 mg·L⁻¹ 的 Cr(VI)储备液稀释后进行吸附实验, 采用紫外可见光光度计依据国家标准 GB7467-1987《水质六价铬的测定——二苯碳酰二肼分光光度法》测定吸附溶液中的 Cr(VI)浓度。

2.4. 性能表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对样品官能团进行表征, X 射线光电子能谱仪(XPS)测定材料吸附前后表面元素价态变化, 采用氮气吸附脱附技术对样品的比表面积和孔道结构进行分析。

3. 结果与讨论

3.1. 热解炭黑的纯化与 Zn^{2+} 富集特性

3.1.1. 酸碱联合浸出对热解炭黑灰分含量的影响

一般来说, 试剂体积和浓度越高, 灰分去除率越高, 为减少能耗和试剂用量, 本研究采用单因素变

量法考察酸洗阶段(盐酸浓度、反应温度、反应时间和液固比)和水热反应条件(NaOH 质量分数、水热温度、水热时间)对炭黑品质的影响。HCl 浸出工艺条件对 CBp 灰分含量的影响如图 1 所示, 从图中可以看出, HCl 浓度低于 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 灰分去除率较低, 当 HCl 浓度提高至 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 继续增加盐酸浓度, 灰分去除率不再显著提高。最佳酸洗条件为: HCl 浓度 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应温度 60°C , 反应时间 4 h, 液固比 $12 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 在最佳反应条件下, 灰分最低可降至 9.26%。

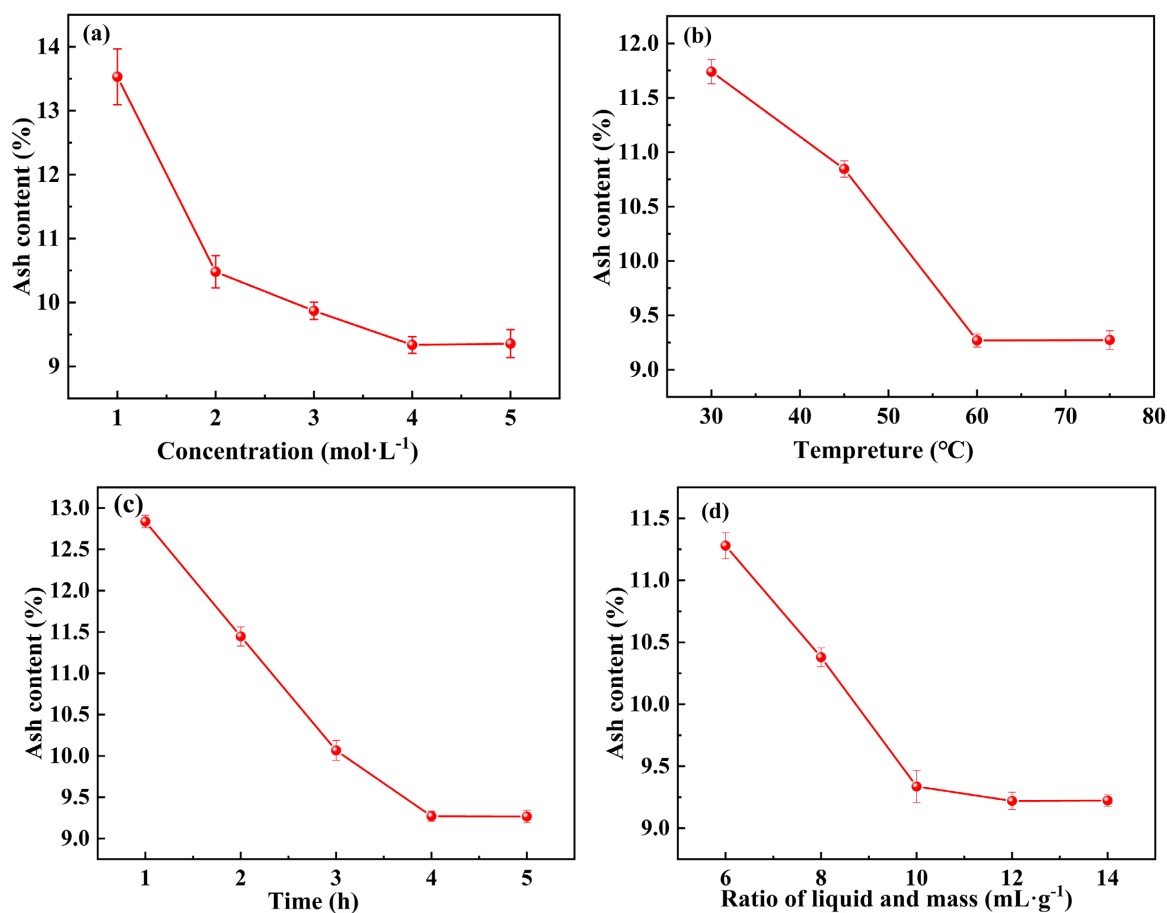


Figure 1. Effect of HCl leaching process conditions on ash content. (a) HCl concentration, (b) reaction temperature, (c) reaction time, (d) liquid-to-solid ratio

图 1. HCl 浸出工艺条件对灰分含量的影响。(a) HCl 浓度, (b) 反应温度, (c) 反应时间, (d) 液固比

NaOH 水热对灰分去除的影响如图 2 所示, 从图中可以看出, 随着 NaOH 质量分数的提高, 灰分含量逐渐下降, 但当 NaOH 质量分数提高到 25% 时, 灰分含量提高, 这可能是因为当 NaOH 质量分数超过 20% 时, 高浓度、高 pH 会促进 SiO_3^{2-} 聚合成胶体或凝胶, 影响传质过程。因此, NaOH 水热的最佳反应条件为: 质量分数 20%, 水热温度 180°C , 反应时间 10 h, 在最佳反应条件下, 灰分最低可降至 1.73%, 接近商业炭黑标准。

3.1.2. 酸液循环浸出与 Zn^{2+} 富集

为了降低酸性废液的产生、提取其中的二次金属资源, 提高环境可持续性, 对盐酸溶液进行循环浸出, 并探究 Zn^{2+} 富集规律, 结果如图 3 所示。图 3(a) 可以看出, $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液循环至第 5 次时, 灰分去除效果明显下降, 此时 HCl 浓度降至 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 这与图 1(a) 中 HCl 浓度从 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高至 2

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 灰分去除率有较大提升相对应。因此, 为保持较高的除灰效率, HCl 浓度至少保持在 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上。同时, HCl 浓度的下降与循环次数近似呈线性关系, 表明同批次的灰分含量和组成一致, 这种线性关系有利于工艺控制。

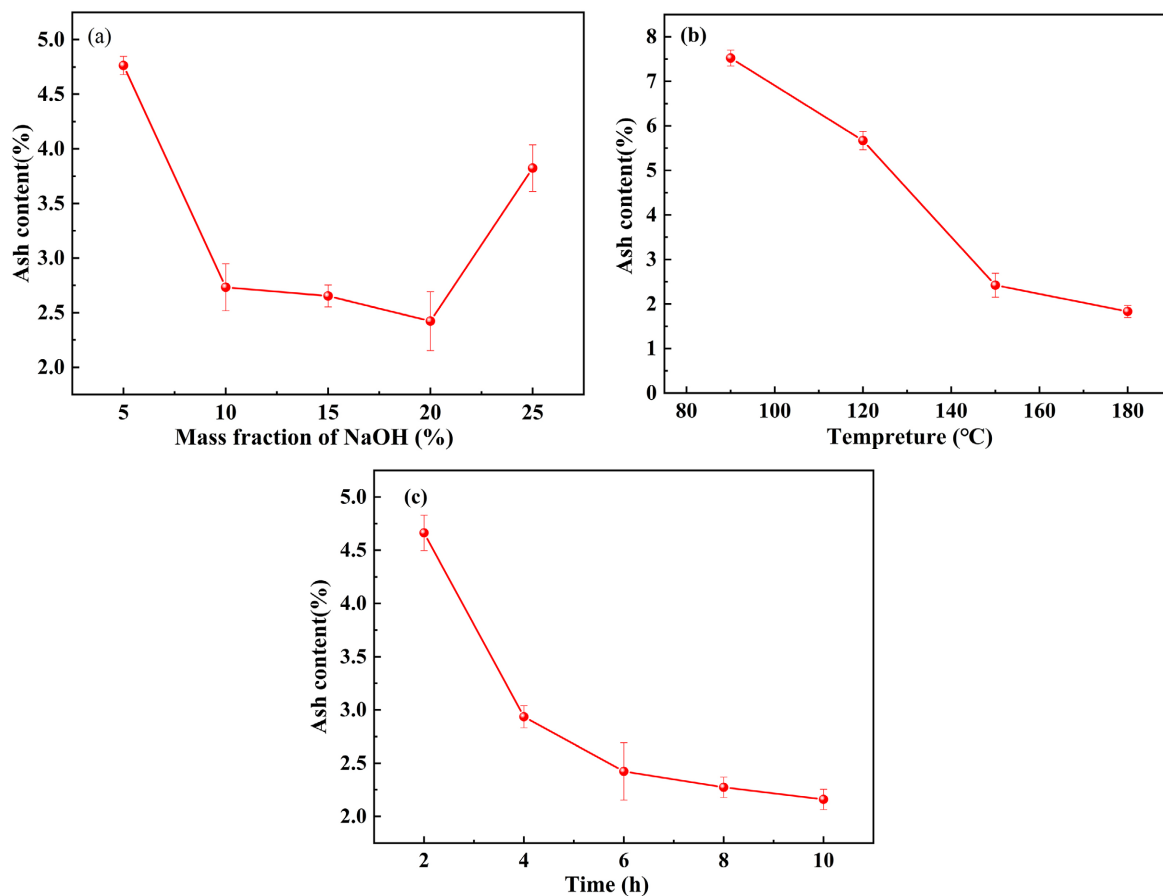


Figure 2. Effect of NaOH hydrothermal treatment on ash content. (a) NaOH mass fraction, (b) hydrothermal temperature, (c) hydrothermal time

图 2. NaOH 水热对灰分含量的影响。(a) NaOH 质量分数, (b) 水热温度, (c) 水热时间

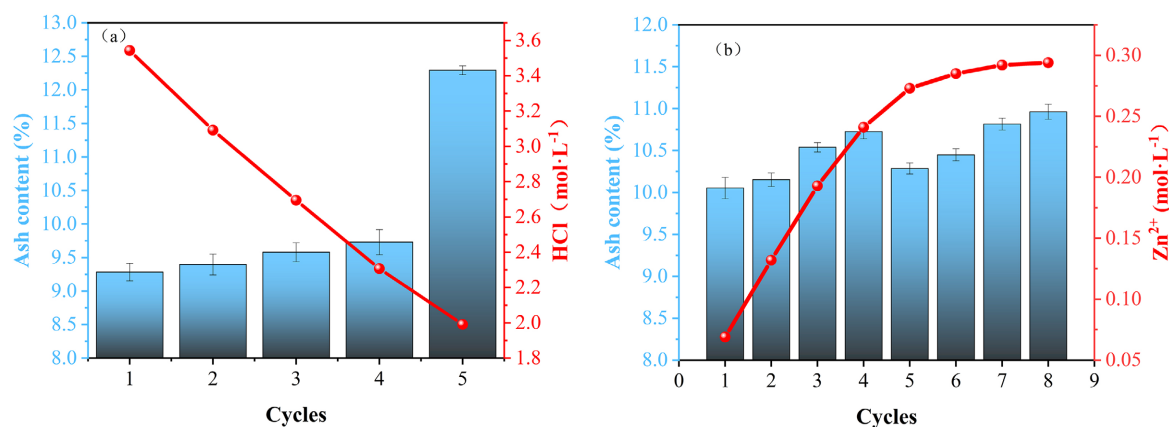


Figure 3. (a) Effect of leaching cycles on ash content and HCl concentration, (b) Relationship between leaching cycles and the enrichment concentration of Zn^{2+} in relation to ash content

图 3. (a) 循环浸出次数对灰分含量和 HCl 浓度的影响, (b) 浸出循环次数对灰分含量和 Zn^{2+} 富集浓度的关系

为减少固液分离中酸液损失, 以 $2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液作为初始浸出液进行 Zn^{2+} 富集, 每次浸出实验结束后, 将浸出液浓度调节至初始浓度。图 3(b) 可以看出, Zn^{2+} 浓度随浸出液循环次数的增加不断提高, 在前 4 次循环过程中, Zn^{2+} 浓度增加量与循环次数近似呈线性关系, 当浸出液循环至 7 次时, Zn^{2+} 浓度达到饱和, 此时灰分含量为 10.81%。因此, $2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 浸出液最多可循环 7 次, 超过该循环次数后需更换浸出液。

3.1.3. 材料表征

图 4(a) 为 CBp、CBp-H 和 CBp-OH 吸附前后的表面官能团变化的 FT-IR 图, 在 3429 cm^{-1} 附近出现的宽峰属于 O-H 的伸缩振动; 在 1625 cm^{-1} 附近处出现的特征峰来自芳香环 C=C 振动; HCl 酸洗后在 1386 cm^{-1} 附近出现了新的峰, 对应 C-S-O 的伸缩振动[14], 这是因为酸碱联合处理可以去除炭黑表面的胶质层和杂质, 使得炭黑中的官能团更易于暴露[15], 并引入新的表面官能团; 1102 cm^{-1} 处的红外吸收峰来自 Si-O-Si 的伸缩振动, 来自 SiO_2 , 经 NaOH 水处理后该峰消失, 说明该步可有效脱除硅质灰分[16]。吸附后, O-H、C-O 振动峰发生偏移或减弱, 表明材料表面的含氧官能团与 Cr(VI) 离子通过还原、配位络合参与了 Cr(VI) 的吸附。

图 4(b) 为 CBp 和 CBp-OH 的氮气吸脱附等温线和孔径分布图, 根据 IUPAC 分类, CBp 和 CBp-OH 的吸脱附等温线均呈现为典型的 IV 型等温线, 并伴有 H3 型回滞环, 等温线在低压区($P/P_0 < 0.1$) 的吸附量较低, 表明样品中微孔含量较少, 即材料的孔道结构以介孔和大孔为主。CBp 和 CBp-OH 的比表面积分别为 $52.68 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $74.32 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 表明酸碱联合处理使比表面积略有提升, 这主要归因于处理过程清除了炭黑表面的灰分、杂质或无定形碳, 暴露了更多的孔隙结构, 但并未显著改变其本征的孔隙骨架, 处理前后样品在小孔径范围内的分布基本一致, 但大孔数量提高, 有利于传质过程和活性位点的利用。

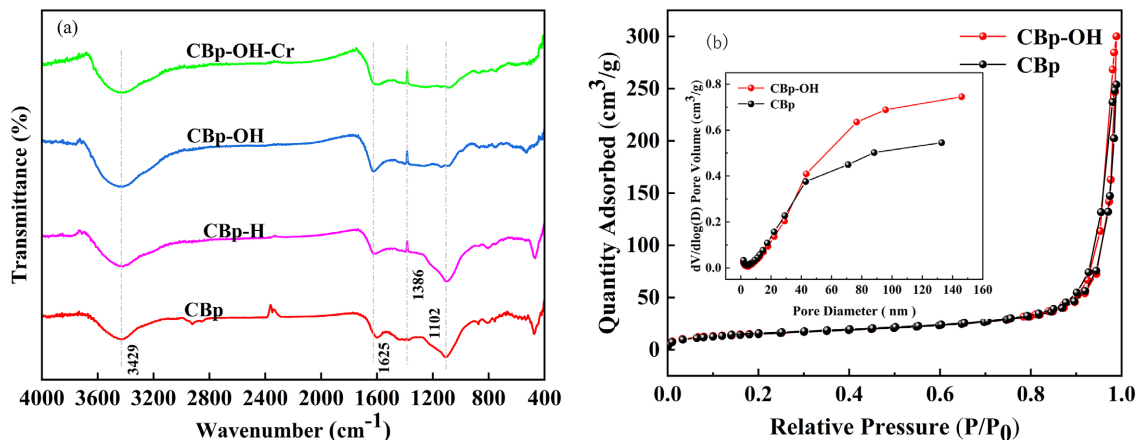


Figure 4. Material characterization before and after ash leaching: (a) FT-IR, (b) Nitrogen adsorption-desorption isotherms (Inset: Pore size distribution curve)

图 4. 灰分浸出前后的材料表征。(a) FT-IR, (b) 氮气吸脱附曲线(插图: 孔径分布图)

3.2. 材料吸附性能分析

3.2.1. pH 对吸附性能的影响

溶液 pH 是控制吸附过程的关键参数, 不同的 pH 不仅会影响 Cr(VI) 在溶液中的电离程度和存在形态[17]; 而且会改变吸附材料表面官能团的离子化状态及其表面电荷[18], 二者共同决定了材料对 Cr(VI) 的吸附行为与效率。在反应温度为 25°C , Cr(VI) 初始质量浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, 考察了不同初始 pH 值对 Cr(VI) 去除效果的影响, 结果如图 5 不同 pH 对 Cr(VI) 吸附效果的影响所示。

由图 5(a)可知, 在实验 pH 范围内, CBp-OH 对 Cr(VI)的吸附量维持在 CBp 的 2.5~3.0 倍之间, 表明改性显著拓宽了材料的适用 pH 窗口。酸性条件下材料表现出更优的吸附性能, 且吸附量随着 pH 值的升高而下降, pH = 2 时, CBp-OH 的吸附性能最佳, 吸附量达 $80.43 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这种 pH 依赖性与 CBp-OH 表面的电荷和铬酸盐存在形式(H_2CrO_4 、 HCrO_4^- 和 CrO_4^{2-})有关[19]。

为进一步揭示其吸附机理, 对 CBp-OH 在不同 pH 下进行 Zeta 电位分析, 结果如图 5(b)所示, 从图中可以看出, CBp-OH 的等电点 $\text{pH}_{\text{pzc}} = 5.72$ 。在较低 pH 时, 大量 H^+ 在材料表面形成正表面, 质子化的含氧官能团会吸引带负电荷的 HCrO_4^- 和 CrO_4^{2-} , 而随着 pH 值的升高, 材料表面去质子化, 在静电斥力的作用导致材料吸附量下降[20]。

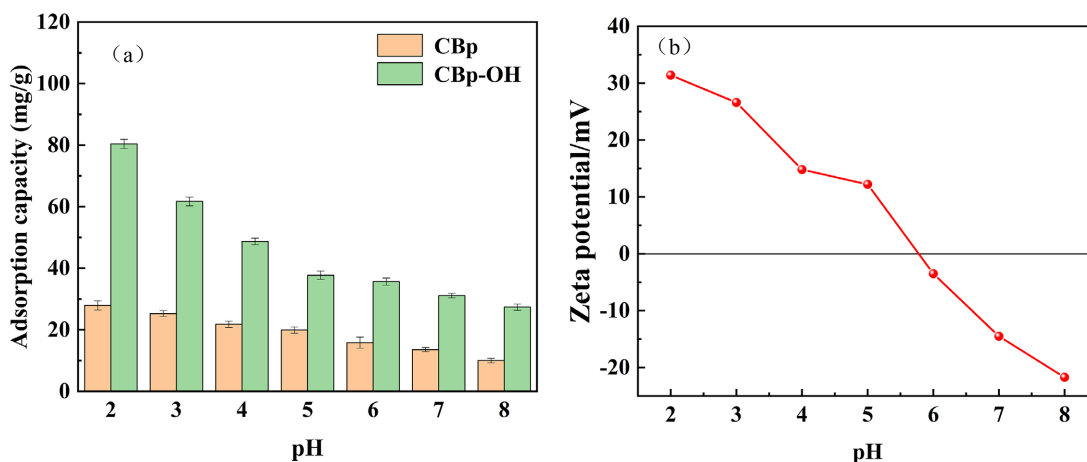


Figure 5. (a) Effect of pH on the adsorption efficiency of Cr(VI), (b) Zeta potential as a function of pH
图 5. (a) 不同 pH 对 Cr(VI)吸附效果的影响, (b) Zeta 电位-pH

3.2.2. Cr(VI)初始浓度对吸附效果的影响

为探究 Cr(VI)初始浓度对吸附过程的影响, 在反应温度为 25°C , pH = 2 的条件下, 系统考察了初始浓度在 $50\sim 300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内的变化规律, 结果如图 6 所示。由图可知, CBp-OH 对 Cr(VI)的吸附量在 $50\sim 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内随着溶液初始浓度的升高而升高, 这是因为较高的初始浓度提供了更大的传质驱动力, 促进了 Cr(VI)离子向吸附剂表面及孔隙内的扩散和结合, 但由于固定投加量的 CBp-OH 所能提供的吸附位点有限, 继续提高溶液初始浓度, 材料吸附量不再明显增加, 吸附剂达到饱和吸附量 $106.52 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

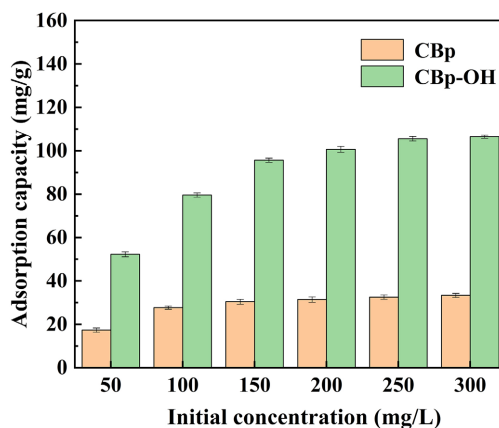


Figure 6. Effect of initial Cr(VI) concentration on adsorption performance
图 6. Cr(VI)初始浓度对吸附效果的影响

3.2.3. 共存离子对吸附性能的影响

考虑到实际废水水质的复杂性,本研究进一步考察了共存阴离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 NO_3^-)对 CBp-OH 吸附 Cr(VI)性能的影响,各阴离子浓度均为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,结果如图 7 所示。共存离子对 Cr(VI)的吸附均表现出不同程度的抑制作用,其抑制顺序为 $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。这种抑制效应主要归因于阴离子与吸附剂表面以及 Cr(VI)物种之间不同的作用机制。 Cl^- 和 NO_3^- 作为单价阴离子,主要通过弱静电作用与 CBp-OH 表面质子化的官能团形成外层络合物[21],而 SO_4^{2-} 与 CrO_4^{2-} 具有相近的离子半径,会直接与 Cr(VI)竞争相同的特异性吸附位点,从而抑制 Cr(VI)的吸附。而 HCO_3^- 的加入提高了水溶液的 pH 值,改变了 Cr(VI)的存在形态,pH 的升高不仅促使溶液中的 Cr(VI)从吸附亲和力较高的 HCrO_4^- 向 CrO_4^{2-} 转化,也会导致 CBp-OH 表面官能团(如-COOH、-OH)去质子化,使吸附剂表面负电性增强,从而对 Cr(VI)阴离子产生强烈的静电排斥作用。

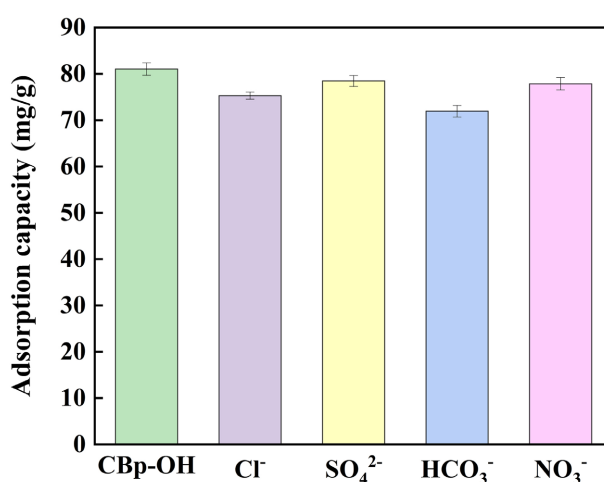


Figure 7. Effect of coexisting ions on adsorption performance
图 7. 共存离子对吸附效果的影响

3.2.4. CBp-OH 吸附 Cr(VI)动力学分析

材料对污染物的吸附随时间的变化趋势可以通过动力学实验来研究。对 CBp-OH 进行准一级动力学和准二级动力学方程拟合,如图 8 所示,CBp-OH 对 Cr(VI)的吸附量在最初的 30 分钟内急剧上升,吸附位点被 Cr(VI)迅速占满,随后吸附量缓慢增加,并在 480 分钟内达到吸附平衡。准一级动力学和准二级动力学方程拟合结果如表 1 所示,从表中可知,准二级动力学拟合的相关系数($R^2 = 0.993$)更高,表明该吸附过程更符合准二级动力学模型,化学吸附(络合、离子交换)为主要作用机制[22],通过准二级反应动力学方程计算得出 CBp-OH 对 Cr(VI)的平衡吸附量为 $86.789 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

图 9 和表 2 是颗粒内扩散模型拟合图和拟合参数,从图中可以看出,拟合曲线可以分为三段且不经原点,表明该吸附过程不是由单一的内扩散步骤控制,而是经过快速的边界层扩散、颗粒内扩散到达最终的吸附平衡阶段。

3.2.5. 吸附等温线

利用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型对实验数据进行拟合,拟合图和拟合参数分别见图 10 和表 2,表 3。为定量评估模型的拟合优度,除相关系数(R^2)外,本研究还引入了均方根误差(Root Mean Square Error, RMSE)和卡方检验(Chi-square, χ^2)作为误差评价指标,一般而言,较高的 R^2 值(接近 1)以及较低的 RMSE 和 χ^2 值表明模型的拟合效果更好。对比表 3 中两种模型的 R^2 、RMSE 和 χ^2 值可知,Langmuir 模型

在各温度下的 R^2 均高于 Freundlich 模型, 且具有更低的 RMSE 和 χ^2 值, 表明 Langmuir 模型能更好地拟合该吸附过程, 该吸附过程属于单分子层吸附[23], 25°C 时的理论最大吸附量 q_{max} 为 $128.18 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。同时, 在 Freundlich 模型中, 吸附容量因子 K_F 与温度呈正相关关系, 表明升高温度有助于该吸附反应发生, 吸附常数 $1/n$ 均小于 1, 表明在研究的浓度范围内, 吸附过程易于进行。

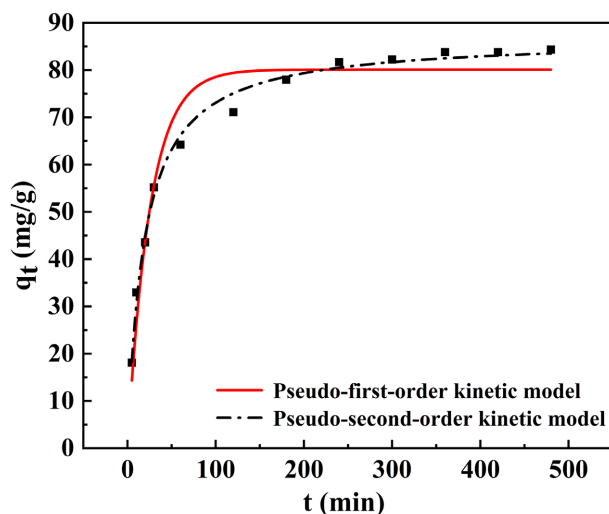


Figure 8. Fitting plots of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models
图 8. 准一级动力学和准二级动力学方程拟合

Table 1. Adsorption kinetic parameters fitted by pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models
表 1. 准一级动力学和准二级动力学方程拟合吸附动力学参数

动力学	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/min^{-1}	$k_2/\times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	R^2
准一级动力学	80.106	0.039	--	0.950
准二级动力学	86.789	-	0.617	0.993

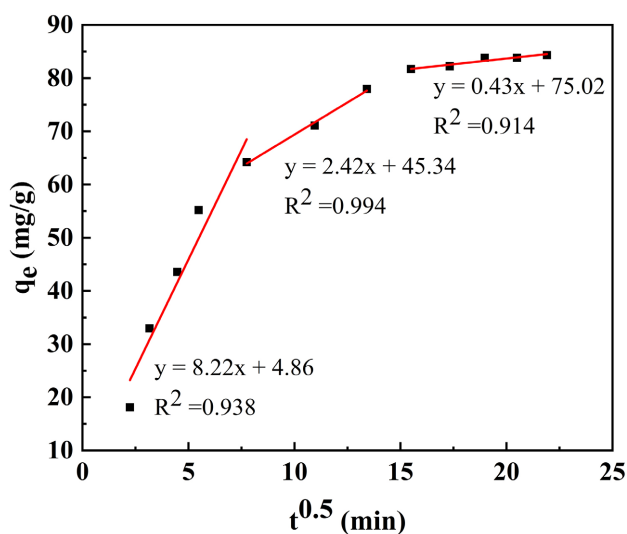


Figure 9. Fitting of the intra-particle diffusion model
图 9. 颗粒内扩散模型拟合

Table 2. Fitting parameters of the intra-particle diffusion model
表 2. 颗粒内扩散模型拟合参数

吸附剂	$K_{1d}/$ $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$	C_1	R^2	$K_{2d}/$ $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$	C_2	R^2	$K_{3d}/$ $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$	C_3	R^2
CBp-OH	8.22	4.86	0.938	2.42	45.34	0.994	0.43	75.05	0.914

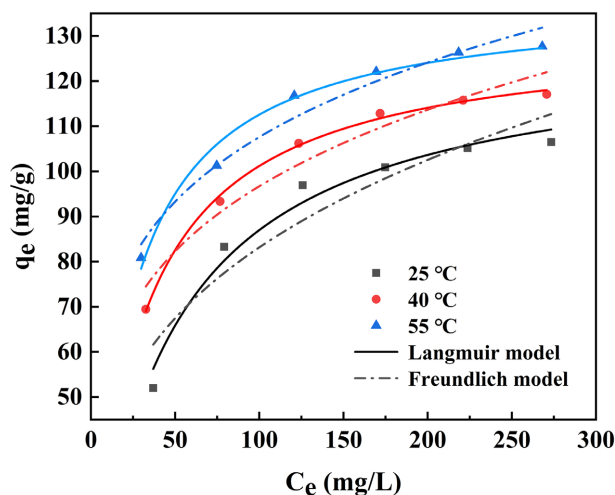


Figure 10. Langmuir and Freundlich adsorption isotherm fitting
图 10. Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线拟合

Table 3. Fitting parameters of adsorption isotherms
表 3. 吸附等温线拟合参数

T/°C	Langmuir 模型					Freundlich 模型				
	$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	RMSE	χ^2	1/n	K_F	R^2	RMSE	χ^2
25	128.18	0.0211	0.971	6.04	36.46	0.3021	20.695	0.865	7.63	58.15
40	130.73	0.0343	0.997	4.02	16.13	0.2330	33.070	0.935	4.67	21.78
50	138.25	0.0441	0.978	2.71	7.37	0.2060	41.673	0.958	3.72	13.86

3.2.6. 吸附热力学

焓(ΔH^0)、熵(ΔS^0)和吉布斯能(ΔG^0)的变化可以反映吸附过程的热力学特征,不同温度下的吸附热力学参数如表 4 所示。 $\Delta G < 0$ 且其绝对值随温度升高而增大,表明 CBp-OH 对 Cr(VI)的吸附过程是自发进行的, $\Delta H > 0$ 表明该吸附过程为吸热过程,升高温度有利于吸附反应的进行,与上述吸附等温线结论一致, $\Delta S > 0$,表明吸附过程伴随着固液界面混乱度的增加,熵增过程是主要驱动力。

3.2.7. 吸附机理分析

为探究 CBp-OH 在吸附 Cr(VI)前后元素组成和表面化学状态的变化,对材料进行 XPS 分析,结果如图 11 所示。图 11(a)为 XPS 全谱图,位于 284.8 eV、532.4 eV 和 168.5 eV 的结合能位置,分别对应于 C 1s、O 1s、和 S 2p 的特征光电子峰。对于吸附 Cr(VI)后的 CBp-OH-Cr,在约 577.6 eV 处检测到明显峰位,对应 Cr 2p 能级,图 11(b)为 Cr 2p 谱图,反应后 CBp-OH 表面以 Cr(III)为主(占比 84.91%),并伴有少量 Cr(VI),表明 Cr(VI)主要通过被还原成较低毒性的 Cr(III)去除[13] [24]。

Table 4. Adsorption thermodynamic parameters**表 4.** 吸附热力学参数

T/°C	$\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^0/\text{J}\cdot\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$
25	-2.45		
40	-3.84	25.00	92.12
55	-5.21		

图 11(c)为 C 1s 谱图, 当 Cr(VI)吸附到 CBp-OH 上后, C-C/C-H 的相对含量从 78.32%下降至 70.88%, 而 O-C=O 的相对含量从 8.14%增加至 9.02%, 这可能是因为 CBp-OH 表面的还原性基团 C-C/C-H 能将吸附的 Cr(VI)还原为 Cr(III), 而自身被氧化。在强酸性实验条件(pH = 2)下, Cr(VI)和 Cr(III)主要分别以 HCrO_4^- 和 Cr^{3+} 形式存在[24] [25]。因此, 推断上述氧化还原反应按以下反应式(1)、(2)、(3)进行

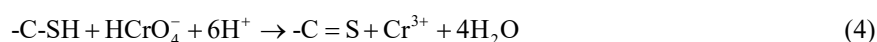
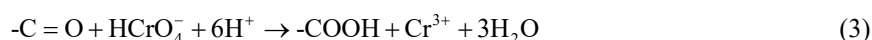
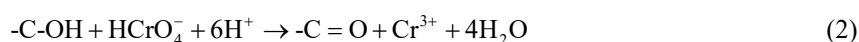
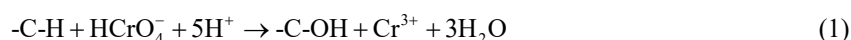
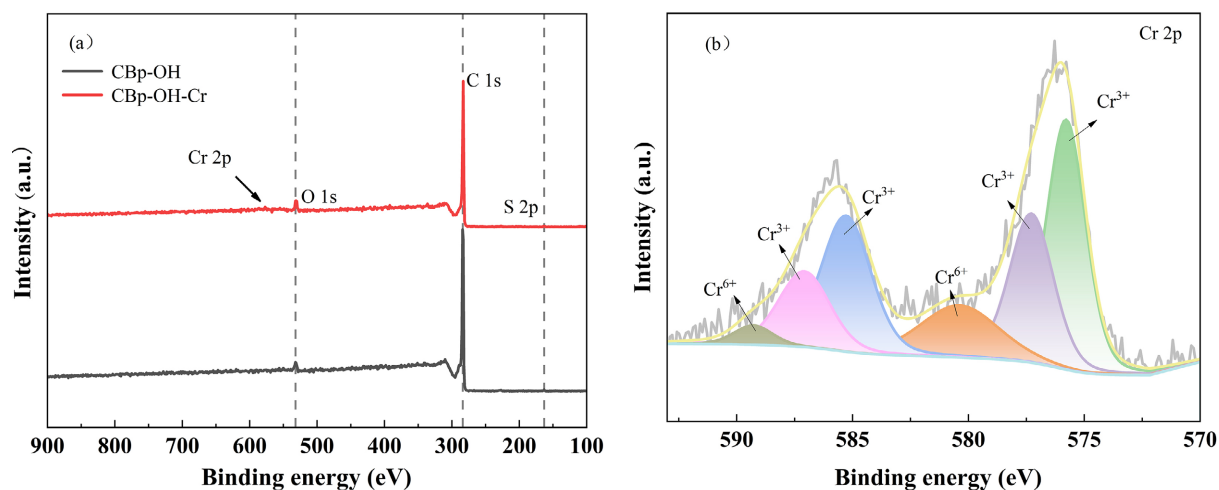


图 11(d)为 O 1s 谱图, 吸附后 CBp-OH-Cr 的 O 1s 结合能发生偏移, 这表明 CBp-OH 表面的含氧基团与 Cr(VI)之间发生了氧化还原反应和/或配位相互作用[25]。图 11(e)为 S 2p 谱图, 在 162.78 eV 和 163.98 eV 的峰分别属于 C-SH 和 C=S, 吸附 Cr(VI)后的 CBp-OH, C-SH 的相对含量从 52.48%下降至 47.19%, -C=S 的相对含量从 29.45%升高至 35.97%, 表明 C-SH 按反应式(4)参与了 Cr(VI)的还原反应[26]。

3.2.8. 再生性能分析

再生性能是评估吸附剂实际应用经济性的关键指标, 本研究通过连续 4 次的吸附 - 脱附循环实验考察了 CBp-OH 的重复使用性能, 结果如图 12 所示。从图中可以看出, CBp-OH 对 Cr(VI)的吸附容量随循环次数的增加逐渐下降, 反复的吸附 - 再生过程可能导致炭黑表面参与 Cr(VI)还原的含氧官能团发生不可逆的消耗, 降低材料的化学吸附能力。第 4 次循环后, 其吸附量仍可达初始值的 75%, 表明该材料具有一定的循环利用潜力。



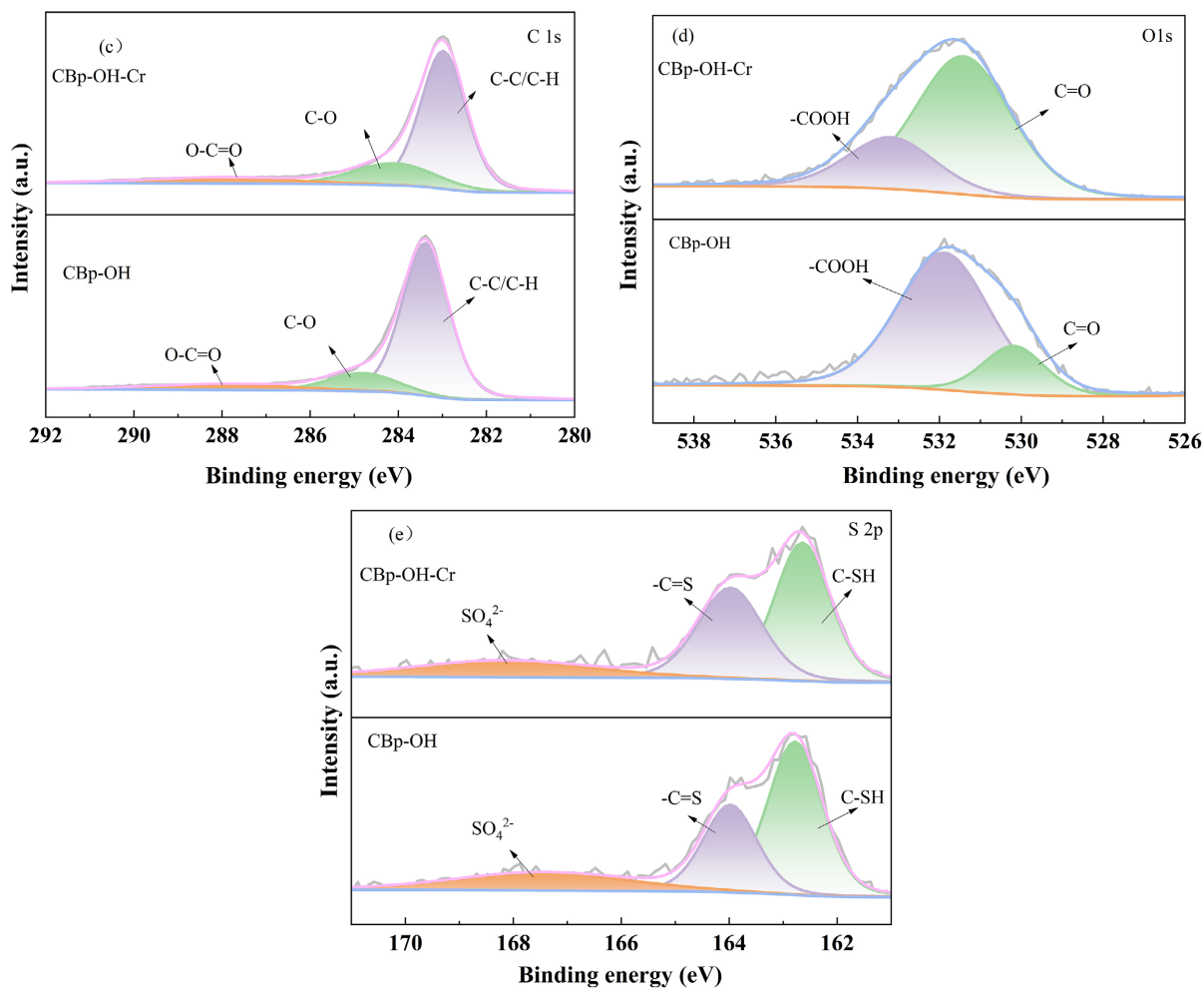


Figure 11. XPS spectra of CBp-OH before and after adsorption. (a) Survey spectrum, (b) Cr 2p, (c) C 1s, (d) O 1s, (e) S 2p
图 11. CBp-OH 吸附前后 XPS 谱图。(a) 全谱图, (b) Cr 2p, (c) C 1s, (d) O 1s, (e) S 2p

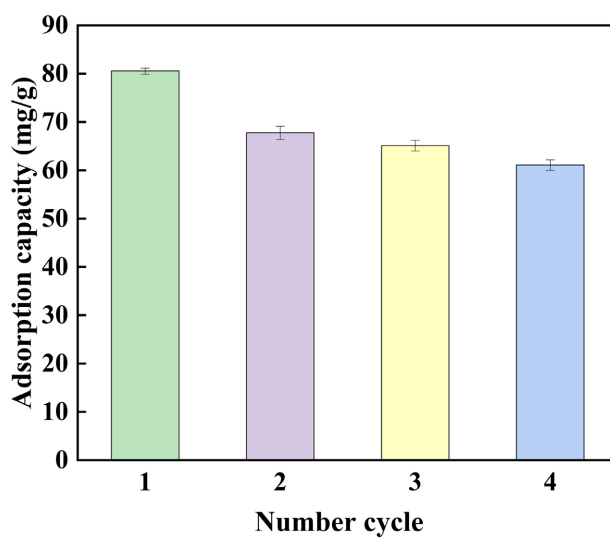


Figure 12. The removal efficiency of Cr(VI) by CBp-OH in different cycles
图 12. CBp-OH 在不同循环中去除 Cr(VI) 的效率

4. 结论

(1) 本研究证实, 酸洗 - 水热联合改性策略能有效突破废轮胎炭黑高灰分的瓶颈, 将灰分显著降低至 1.73%, 使其理化性质接近商业炭黑标准, 为后续的高值化应用奠定了物质基础。

(2) 控制 HCl 浓度 $\geq 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 可实现灰分去除与锌富集; 酸洗液循环 7 次后 Zn^{2+} 达饱和, 该过程减少了酸耗与废液排放, 并有助于锌的回收利用。

(3) 改性后的 CBp-OH 展现出优异的 Cr(VI) 去除能力, 其吸附容量较原始炭黑提升了 2.7 倍。机理研究表明, 材料表面丰富的含氧/含硫官能团主导了‘吸附 - 还原’协同机制, 证明了该材料在以废治废领域的巨大潜力。

(4) 尽管本研究在实验室条件下验证了工艺的可行性, 但针对富锌酸液的下游回收和吸附饱和后的含铬炭黑的最终无害化处置(如固化/稳定化)仍需在未来进一步开展。

参考文献

- [1] Jiang, H., Shao, J.A., Zhu, Y., *et al.* (2023) Production Mechanism of High-Quality Carbon Black from High-Temperature Pyrolysis of Waste Tire. *Journal of Hazardous Materials*, **443**, Article 130350. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130350>
- [2] Bowles, A.J. and Fowler, G.D. (2022) Assessing the Impacts of Feedstock and Process Control on Pyrolysis Outputs for Tyre Recycling. *Resources, Conservation and Recycling*, **182**, Article 106277. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106277>
- [3] Zhang, X., Tang, J. and Chen, J. (2022) Behavior of Sulfur during Pyrolysis of Waste Tires: A Critical Review. *Journal of the Energy Institute*, **102**, 302-314. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.04.006>
- [4] Abbas-Abadi, M.S., Kusenbergh, M., Shirazi, H.M., Goshayeshi, B. and Van Geem, K.M. (2022) Towards Full Recyclability of End-of-Life Tires: Challenges and Opportunities. *Journal of Cleaner Production*, **374**, Article 134036. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134036>
- [5] Kim, J.K. and Lee, S.H. (2015) New Technology of Crumb Rubber Compounding for Recycling of Waste Tires. *Journal of Applied Polymer Science*, **78**, 1573-1577.
- [6] Martínez, J.D., Cardona-Urbe, N., Murillo, R., García, T. and López, J.M. (2019) Carbon Black Recovery from Waste Tire Pyrolysis by Demineralization: Production and Application in Rubber Compounding. *Waste Management*, **85**, 574-584. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.01.016>
- [7] Nunes, L.J.R., Guimarães, L., Oliveira, M., Kille, P. and Ferreira, N.G.C. (2022) Thermochemical Conversion Processes as a Path for Sustainability of the Tire Industry: Carbon Black Recovery Potential in a Circular Economy Approach. *Clean Technologies*, **4**, 653-668. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol4030040>
- [8] Kinoshita, T., Yamaguchi, K., Akita, S., Nii, S., Kawaizumi, F. and Takahashi, K. (2005) Hydrometallurgical Recovery of Zinc from Ashes of Automobile Tire Wastes. *Chemosphere*, **59**, 1105-1111. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.015>
- [9] Zhou, L.L., Zhang, G.L., Tian, J., *et al.* (2017) Functionalized Fe_3O_4 @C Nanospheres with Adjustable Structure for Efficient Hexavalent Chromium Removal. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, **11**, 11042-11050.
- [10] Xing, J.Y., Zhu, C.Z., Chowdhury, I., *et al.* (2017) Electrically Switched Ion Exchange Based on Polypyrrole and Carbon Nanotube Nanocomposite for the Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **57**, 768-774.
- [11] Wang, Z., Wang, Y., Cao, S., Liu, S., Chen, Z., Chen, J., *et al.* (2019) Fabrication of Core@shell Structural Fe_2O_3 @PHCP Nanochains with High Saturation Magnetization and Abundant Amino Groups for Hexavalent Chromium Adsorption and Reduction. *Journal of Hazardous Materials*, **384**, Article 121483. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121483>
- [12] Sahoo, S.K. and Hota, G. (2019) Amine-Functionalized GO Decorated with $\text{ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4$ Nanomaterials for Remediation of Cr(VI) from Water. *ACS Applied Nano Materials*, **2**, 983-996. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b02286>
- [13] Han, J., Zhang, G., Zhou, L., Zhan, F., Cai, D. and Wu, Z. (2018) Waste Carton-Derived Nanocomposites for Efficient Removal of Hexavalent Chromium. *Langmuir*, **34**, 5955-5963. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00225>
- [14] Hood, Z.D., Cheng, Y., Evans, S.F., Adhikari, S.P. and Parans Paranthaman, M. (2020) Unraveling the Structural Properties and Dynamics of Sulfonated Solid Acid Carbon Catalysts with Neutron Vibrational Spectroscopy. *Catalysis Today*,

- 358, 387-393. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.10.033>
- [15] Kong, D., Wang, S., Shan, R., Gu, J., Yuan, H. and Chen, Y. (2024) Characteristics and Chemical Treatment of Carbon Black from Waste Tires Pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **178**, Article 106419. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106419>
- [16] Zeng, S., Tang, P., Song, Y., Chen, P., Nie, W., Xu, Y., et al. (2022) Cationic Polyelectrolyte-Assisted Synthesis of Silica Nanochains for Enhancing Mechanical Properties of Sodium Alginate Composite Films. *Composites Science and Technology*, **221**, Article 109357. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109357>
- [17] Laiju, A.R. and Sarkar, S. (2022) A Novel Hybrid Ferrous Sulfide Impregnated Anion Exchanger for Trace Removal of Hexavalent Chromium from Contaminated Water. *Chemosphere*, **305**, Article 135369. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135369>
- [18] Li, H., Kong, W.Q., Liu, J., et al. (2015) Fluorescent N-Doped Carbon Dots for Both Cellular Imaging and Highly-Sensitive Catechol Detection. *Carbon*, **91**, 66-75.
- [19] Norouzi, S., Heidari, M., Alipour, V., Rahmani, O., Fazlzadeh, M., Mohammadi-moghadam, F., et al. (2018) Preparation, Characterization and Cr(VI) Adsorption Evaluation of NaOH-Activated Carbon Produced from Date Press Cake; an Agro-Industrial Waste. *Bioresource Technology*, **258**, 48-56. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.106>
- [20] Wang, W., Hu, B., Wang, C., Liang, Z., Cui, F., Zhao, Z., et al. (2020) Cr(VI) Removal by Micron-Scale Iron-Carbon Composite Induced by Ball Milling: The Role of Activated Carbon. *Chemical Engineering Journal*, **389**, Article 122633. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122633>
- [21] Dong, L., Liang, J., Li, Y., Hunang, S., Wei, Y., Bai, X., et al. (2018) Effect of Coexisting Ions on Cr(VI) Adsorption onto Surfactant Modified Auricularia Auricula Spent Substrate in Aqueous Solution. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **166**, 390-400. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.09.097>
- [22] 刚恺悦, 张宝浩, 马宁, 等. 基于静电作用选择性吸附染料的超分子凝胶剂[J]. 精细化工, 2022, 39(11): 2328-2336.
- [23] Qu, J., Yuan, Y., Zhang, X., Wang, L., Tao, Y., Jiang, Z., et al. (2022) Stabilization of Lead and Cadmium in Soil by Sulfur-Iron Functionalized Biochar: Performance, Mechanisms and Microbial Community Evolution. *Journal of Hazardous Materials*, **425**, Article 127876. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127876>
- [24] Yao, Y., Zhang, J., Chen, H., Yu, M., Gao, M., Hu, Y., et al. (2018) Ni0 Encapsulated in N-Doped Carbon Nanotubes for Catalytic Reduction of Highly Toxic Hexavalent Chromium. *Applied Surface Science*, **440**, 421-431. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.123>
- [25] Yuan, Z., Cheng, X., Zhong, L., Wu, R. and Zheng, Y. (2019) Preparation, Characterization and Performance of an Electrospun Carbon Nanofiber Mat Applied in Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solution. *Journal of Environmental Sciences*, **77**, 75-84. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.06.016>
- [26] Saha, D., Barakat, S., Van Bramer, S.E., Nelson, K.A., Hensley, D.K. and Chen, J. (2016) Noncompetitive and Competitive Adsorption of Heavy Metals in Sulfur-Functionalized Ordered Mesoporous Carbon. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 34132-34142. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12190>