

低温粉碎精细胶粉的生产技术及应用研究进展

王大伟, 龚硕锴

[中海油能源发展股份有限公司(珠海)冷能利用分公司, 广东 珠海 519000]

摘要: 低温粉碎生产精细胶粉的工艺过程环保、可最大化地保留胶料特性, 产品适用领域广泛, 是具有发展潜力的废旧轮胎绿色回收方式。本工作介绍低温粉碎技术和精细胶粉应用进展, 针对推进精细胶粉的规模化应用提出建议。改性精细胶粉具有更广泛的应用前景, 政府和行业协会的支持可加快精细胶粉生产技术开发和产品应用。

关键词: 废旧轮胎; 精细胶粉; 低温粉碎; 冷媒

中图分类号: TQ335; TQ330.9

文献标志码: A

文章编号: 2095-5448(2022)05-0213-04

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2022.05.0213



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

废旧轮胎属高分子弹性体材料, 在自然条件下极难降解, 由于其热固性特点, 不能像废旧塑料通过熔融或溶解方式回收利用^[1], 焚烧或填埋还会产生严重的二次污染。大量废旧轮胎长期露天堆放或掩埋土地中, 不仅占用大量土地, 还破坏农作物生长, 影响人类健康, 危害生态环境, 而且堆放的废旧轮胎极易引起火灾, 带来巨大的灾害。如何将废旧轮胎无害化、高值化利用是世界各国普遍面临的课题。目前, 除部分原型利用以外, 粉碎、翻新、生产再生胶、热裂解和热能利用是回收处理废旧轮胎的主要方式^[2]。将废旧轮胎粉碎制备胶粉, 然后直接使用或与其他材料掺混使用是公认的最佳绿色处理途径。低温粉碎制备胶粉可以最大化保留胶料的性能, 但实际投产和应用的还不多。

本工作从废旧轮胎的低温粉碎技术和精细胶粉的应用方面进展梳理, 为推进深冷粉碎工艺精细胶粉(以下简称深冷精细胶粉)产品的规模化应用提出建议, 以期缓解我国天然橡胶资源短缺和促进废旧轮胎的绿色回收和利用提供参考。

作者简介: 王大伟(1984—), 男, 辽宁朝阳人, 中海油能源发展股份有限公司(珠海)冷能利用分公司工程师, 学士, 主要从事液化天然气冷能利用及新能源研究。

E-mail: wangdw6@cnooc.com.cn

1 低温粉碎技术的发展

废旧橡胶是高交联密度的材料, 具有高弹性和高储能性。在常温条件下直接通过机械粉碎废旧轮胎的过程中会产生大量的热量, 采用普通的水冷等降温方式, 一般只能得到粒径为250 μm 的胶粉; 再经反复研磨可得到粒径为180 μm 的胶粉; 若再进一步研磨可以减小胶粉的粒径, 但在研磨过程中产生的高温容易使胶粉部分碳化甚至引起火灾, 且生产效率较低。因此, 一般粒径小于180 μm 的胶粉需要通过低温冷冻粉碎法生产。

废旧橡胶的低温冷冻粉碎是使用冷媒将橡胶材料冷却至脆化温度, 在低温环境下再通过机械粉碎方式得到粒径较小的精细胶粉。低温粉碎技术的优点是工艺简单, 精细胶粉产率较高、粒径小、表面光滑、热氧化程度低、性能较好, 而且冷媒已具备成熟的工艺和设备。

国外自20世纪70年代起开展精细胶粉的研究。目前冷媒主要为液氮, 欧美等发达国家已实现精细胶粉工业化生产, 如美国联合碳化物公司、日本环境开发株式会社和德国INTEC公司等均采用低温冷冻粉碎法生产精细胶粉。其中, 德国INTEC公司建立了整胎粉碎生产线, 生产过程由整胎投入、粉碎、液氮冷却、研磨、橡胶与钢丝和纤

维分离等环节组成,技术达世界先进水平^[3]。

美国TSI Supercool公司使用液化天然气作为冷媒,其温度低至 $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$,在气化升温过程中可释放出大量的冷量,将冷量直接用于低温粉碎可有效实现能源的综合利用。与液氮作为冷媒相比,液化天然气作为冷媒可以大大降低生产成本,但因天然气具有易燃、易爆的特性,对粉碎设备、生产工艺和运行管理等方面提出了更为严格的安全要求,在国内尚没有应用案例,但其仍是一种具有良好发展前景的废旧轮胎处理技术。

另外,液氮、液氧和二氧化碳等也被考虑作为冷媒,但因在经济性、安全性和制冷效果等方面不具备优势而未被使用。低温冷冻粉碎技术因为投资大、液氮使用成本高、安全设施投入高,在生产中的应用受到一定的限制,目前主要在发达国家应用,在发展中国家尚难以进行推广。

国内的废旧橡胶低温粉碎技术研究始于20世纪90年代。南京飞利宁深冷工程有限公司开创性地使用航空涡轮膨胀制冷技术,通过空气降温进行低温粉碎,最低可以降温至 $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$,冷冻效果和胶粉质量良好,但是制冷过程需要消耗大量的电能,最终因生产电费过高而未能推广。青岛绿叶橡胶有限公司等单位用液氮作为冷媒,研发出液氮冷冻法微细胶粉生产线,虽电能消耗有所降低,但液氮消耗成为主要生产成本,当时液氮、液氧、液氩等行业尚未发展成熟,加之运输距离远等因素,液氮生产成本仍偏高,不利于推广应用^[4-5]。2013年,中国海洋石油集团有限公司在福建投产年处理2万t废旧轮胎和精细胶粉的生产线,依托公司产业资源,以液氮为冷媒,创新性地采用深冷低温粉碎工艺,利用气固两相流即气体中夹带有固体颗粒物料状态下的流动原理,有效地降低了液氮消耗,在国内首次工业化生产出粒径为 $75\sim 180\text{ }\mu\text{m}$ 的精细胶粉产品,填补了国内高端精细胶粉的空白,进一步拓宽了胶粉的应用范围。

2 胶粉的种类和应用

2.1 胶粉的种类

胶粉是一种具有弹性的粉体材料。胶粉根据生产工艺不同可分为常温胶粉和深冷精细胶粉,

直接添加使用可以更好地利用其本身特性。与常温胶粉相比,深冷精细胶粉的粒径更小,更容易分散到基体中,对新橡胶的替代量也更大,具有更加广泛的应用范围和更高的附加值。

2.2 胶粉的应用

胶粉的应用已有几十年历史,胶粉生产和应用技术都趋于成熟,广泛应用于橡胶、塑料、建筑材料、公路建设和机场跑道等领域,并且应用范围还在不断地扩大。胶粉的粒径不同,其应用领域也不同。一般来说,胶粉越细,其利用的附加值越高。粒径为 $590\sim 2\,000\text{ }\mu\text{m}$ 的粗胶粉主要应用于生产再生胶、铺路沥青改性混合料、塑胶跑道和地砖等;粒径为 $250\sim 420\text{ }\mu\text{m}$ 的细胶粉应用于橡胶制品的填充材料;粒径为 $180\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ 的微细胶粉主要应用于轮胎、橡胶和塑料制品的填充材料以及改性沥青涂料和建筑材料等;粒径为 $75\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ 的超微细胶粉主要应用于特种橡胶制品和热塑性弹性体方面。其中,用于塑料改性和生产热塑性弹性体的精细胶粉占胶粉总消耗量的23%左右。

胶粉还可用于通用塑料和聚氨酯弹性体的改性,及防水卷材、屋顶缓冲隔音、高速公路挡音板、垫毯、道路铺设、油田管道保护、供农田水用微灌灌溉管等。采用精细胶粉制备的热塑性弹性体主要用于制鞋、电线电缆包覆材料、文体用品(如登山靴和运动器材的包覆层)等方面,产生了显著的经济效益。

近年,国内在胶粉主要应用领域的研究取得了一定的进展。

(1) 轮胎。以废旧钢丝轮胎作为原料,将生产的深冷精细胶粉直接掺入轮胎胶料是最直接的应用方式。于森等^[6]研究了深冷精细胶粉在载重轮胎胎面胶中的应用,在不改变轮胎胶料配方和工艺条件的情况下掺入深冷精细胶粉,有效地改善了胎面胶的物理性能,胶料的动态性能有所提高,滚动阻力和生热均略低于掺入常温胶粉的胶料。中海油(福建)深冷精细胶粉有限公司开展了轮胎试制,对添加深冷精细胶粉的轮胎性能进行测试,结果表明:深冷精细胶粉在加工性能及安全性上均可满足轮胎生产的要求;随着胶粉用量的增大,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率下降,但精细胶粉的加入有助于降低硫化胶的压缩疲劳温升和滚

动阻力;胶粉的粒径越小,硫化胶的抗刺扎和耐磨性能越好。另外,粒径为125 μm 的精细胶粉可部分替代炭黑添加到胎冠胶和胎面胶中,在不影响胎冠胶和胎面胶主要性能的情况下,减小了炭黑的用量,可降低轮胎生产成本^[7-8]。

(2) 改性沥青。在沥青中添加胶粉生产改性沥青是国内外胶粉的主要应用途径。用改性沥青铺设的路面具有更好的弹性,且维护费用低,可降低行车噪声,提高车辆乘坐舒适度,提高行驶的安全性和可靠性,一般用于高等级公路^[9]。就胶粉改性沥青而言,与常温胶粉相比,深冷精细胶粉与沥青的反应时间有所缩短,但粘度明显降低,其主要原因是深冷精细胶粉颗粒表面光滑,比表面积小,其与沥青反应迅速但结合度不好。在不同粒径的胶粉中,粒径为420 μm 的胶粉对沥青的性能影响最大,改性沥青的耐高温疲劳性能最佳。深冷精细胶粉的粒径一般小于180 μm ,在沥青改性方面无法体现出其独特的性能优势,改性沥青不应作为其主要应用方向。

(3) 油田化学。崔云海等^[10]对深冷精细胶粉在钻井液方面的应用进行了研究,因胶粉本身的疏水性,若应用在油田化学品领域,必须先进行改性。将深冷精细胶粉表面改性后添加至钻井液中,在一定的胶粉用量范围内,胶粉粒径越小,其降失水效果越好;在相同用量下,深冷精细胶粉的降失水效果优于超细碳酸钙和油溶性树脂;表面活化后的胶粉在改善降失水效果的同时使钻井液的流变性能得到一定的提高,能降低使用成本。精细胶粉在钻井液降失水和储层保护方面的应用可行,具有较广阔的应用前景,不过这主要取决于油田的具体地质情况。

3 深冷精细胶粉行业发展建议

我国是橡胶消费大国,尤其是天然橡胶资源相对匮乏,废旧橡胶高效再利用对缓解橡胶的资源紧张非常重要,深冷精细胶粉可作为新型的再利用橡胶原料,对橡胶工业是有益的补充。从新产品开发成功到突破性地使用有很长的路要走,建议从以下几个方面推进深冷精细胶粉的应用。

(1) 应用方向。对深冷精细胶粉改性,进行产

品的深加工及产业链延伸。深冷精细胶粉因其本身性质,碳-硫键处于饱和状态,不易与其他材料发生化学反应,未改性的胶粉主要起到填充、封堵作用。通过对胶粉进行表面改性、活化、辐照等方式,能够打开碳-硫键或引入其他官能团^[11-13],可极大地拓宽胶粉应用领域。

(2) 研发模式。从企业主导改为由政府或行业协会主导,企业参与共同研发。国内的胶粉生产企业一般单纯以胶粉生产为主,在下游产品应用研发方面的力量相对不足,大多与科研院所和院校等单位联合开展研究;胶粉应用的行业广泛,应用研发涉及多领域、多学科和系统性,通过企业自身单独推动研发的难度较大。建议政府部门和行业协会统一组织,发挥组织协调、资源调配和政策引领方面的权威性,形成政企合力模式,对胶粉的应用研究发挥更大的推动作用。

(3) 政策支持。推动废旧轮胎回收利用体系建设,降低胶粉生产成本。废旧轮胎回收利用属于循环经济,有利于环境保护和资源再利用。目前从事废旧轮胎处理的企业需要以原料采购方式获得废旧轮胎,建议按照“谁生产、谁负责”的原则或者政府补贴处理费用的方式,降低废旧轮胎处理企业的原料采购费用,使成本降低,这更有利于低温粉碎技术的推广和精细胶粉在多个行业的应用。

参考文献:

- [1] 薛志宏,刘鹏,高叶玲.废旧塑料回收与再利用现状研究[J].塑料科技,2021,49(4):107-110.
- [2] 王玉伟,潘劲松,苏俊杰,等.废旧轮胎高值化利用进展及建议[J].山东工业技术,2020(4):25-31.
- [3] 巩雨注,王小萍,贾德民.废旧轮胎粉碎技术及其应用进展[J].橡胶工业,2021,68(1):66-72.
- [4] 纪奎江.胶粉工业的发展和应用[J].中国橡胶,2007,23(5):12-16.
- [5] 李琳.废旧橡胶胶粉低温粉碎技术研究进展及趋势[J].再生资源与循环经济,2011,4(10):38-41.
- [6] 于森,廖万林,吕志榕,等.深冷精细胶粉在胎面胶中的应用研究[J].轮胎工业,2015,35(4):224-227.
- [7] 程安仁,张艳霞,汪文昭,等.120目精细轮胎胶粉在轮胎胎冠中应用研究[J].合成材料老化与应用,2015,44(6):46-52.
- [8] 张艳霞,程安仁,汪文昭,等.炭黑N234和深冷精细胶粉对天然橡胶/顺丁橡胶轮胎胎面胶性能的影响[J].橡胶科技,2017,15(5):24-27.

- [9] 李周强. 橡胶沥青混合料性能研究[J]. 交通世界, 2021(26): 26-27.
- [10] 崔云海, 唐善法, 姚逸风, 等. 废旧轮胎精细胶粉改性及在钻井液中的应用研究[J]. 长江大学学报(自然科学版), 2015, 12(1): 37-40.
- [11] 杨建波, 倪志军, 王怀才, 等. 胶粉改性沥青及胶粉改性方法概述[J]. 青海交通科技, 2019(5): 81-84.

- [12] 崔亚楠, 邢永明, 王岚, 等. 废胶粉改性沥青改性机理[J]. 建筑材料学报, 2011, 14(5): 634-638.
- [13] 刘延军, 刘朝辉, 张玉贞. 橡胶粉改性沥青反应过程规律[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2017, 41(3): 154-160.

收稿日期: 2021-12-13

Research Progress on Production Technology and Application of Fine Rubber Powder by Pulverization at Low Temperature

WANG Dawei, GONG Shuokai

[CNOOC CenerTech Cryogenic Energy Utilization (Zhuhai) Company, Zhuhai 519000, China]

Abstract: The production process of fine rubber powder by low temperature pulverization was environmentally friendly, which could also maximize the retention of the characteristics of rubber materials. The product was suitable for a wide range of applications and was a green recycling method for waste tires with development potential. This work introduced the progress of low-temperature pulverization technology and the application of fine rubber powder, and put forward some suggestions for promoting the large-scale application of fine rubber powder products. Modified fine rubber powder had a wider application prospect. The support of the government and industry associations could speed up the production technology development and product application of fine rubber powder.

Key words: waste tire; fine rubber powder; low temperature pulverization; refrigerant

多方共建千吨级废轮胎裂解炭黑装置

2022年3月14日, 中国化学工业桂林工程有限公司(简称桂林工程公司)、北京化工大学、湖北中硕环保有限公司(简称中硕环保)、浦林成山(山东)轮胎有限公司(简称浦林成山)和东华工程科技股份有限公司(简称东华科技)以线上和线下相结合的方式, 签署废轮胎裂解炭黑高值化成套技术合作开发协议。根据协议, 五方将共同出资在湖北省天门市建设1 000 t·a⁻¹中试装置。

据介绍, 桂林工程公司与北京化工大学潘军青教授研发团队合作, 率先开发废轮胎裂解炭黑高值化关键工艺技术, 前期已建成5 t·a⁻¹实验室试验装置和100 t·a⁻¹小试试验装置, 小试研究取得阶段性成果。

桂林工程公司和北京化工大学为该项目牵头方及技术提供方, 东华科技负责项目工程化开发, 浦林成山为项目的验证和应用方, 中硕环保为中试项目依托和运营方。此次合作将充分发挥各方优势, 通过产学研用相结合, 实现中试装置成果直接应用于合作单位工业化装置的目标, 解决橡胶

领域废旧轮胎的减量化、无害化、绿色化、资源化等难题。

东华科技党委书记、董事长李立新表示, 作为本项目的工程技术开发方之一, 东华科技将充分发挥在中试工程设计、关键设备设计和工艺包编制等方面的经验优势, 与合作伙伴共同建设千吨级中试装置, 共同开发工业化成套技术工艺包, 助力解决废轮胎的“黑色污染”问题。

桂林工程公司党委书记、董事长巩峰表示, 在当前推进“双碳”战略、发展循环经济、原材料价格和油价上涨等大环境下, 废旧轮胎综合利用市场空间大、经济效益好。目前该项目已作为中国化学工程集团科技专项立项, 下一步将依托该项目申请国家课题。

据介绍, 桂林工程公司在橡胶装备及工程领域实力强大; 浦林成山专注于轮胎研发、制造和销售; 中硕环保专注于废轮胎循环(裂解)利用, 并已经具备年处理6万t废旧轮胎的处理能力。各方均表示将全力推进项目建设。

(摘自《中国化工报》, 2022-03-18)