

废旧轮胎裂解炭黑在V带中的应用

魏玉山¹,陈晓燕²,周平²,马立成¹,孟德营¹,裴宝民¹

(1. 青岛伊克斯达再生资源有限公司,山东 青岛 266400;2. 青岛伊克斯达智能装备有限公司,山东 青岛 266400)

摘要:研究裂解炭黑(CBp)替代炭黑N660在V带压缩层胶中的应用。结果表明:CBp的理化性能与炭黑N660相当;使用CBp替代全部炭黑N660后,V带压缩层胶的硫化特性、物理性能和耐老化性能与未使用CBp替代炭黑N660的胶料相当,满足V带压缩层胶的技术要求,同时可降低生产成本。

关键词:废旧轮胎;裂解炭黑;V带;物理性能

中图分类号:TQ330.38⁺1;TQ336.2

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2024)04-0205-03

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2024.04.0205



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

废旧轮胎被称为黑色污染,其治理已成为全球性难题。废旧轮胎回收再利用主要有3种方式。一是生产再生胶,该方式可以缓解橡胶资源短缺,但生产过程中排放大量废水、废气,严重污染环境;二是用机械粉碎的方法生产硫化胶粉,这种方式不会产生废水、废气;三是将废旧轮胎在热裂解炉中分解,生成裂解炭黑(CBp)、燃料油、可燃气体和钢丝等,其中CBp通过深加工工艺除杂提质后可以应用于橡胶制品中,该方式实现了废旧轮胎100%回收再利用,且对环境的污染较小^[1-3]。

本工作研究CBp替代炭黑N660在V带压缩层胶中的应用,以期降低生产成本。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR-20,马来西亚产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化齐鲁石化公司产品;再生胶,山东忠诚橡胶有限公司产品;炭黑N330和炭黑N660,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;CBp,青岛伊克斯达科技有限公司产品;芳烃油

V500,宁波汉圣化工有限公司产品;轻质碳酸钙,河北宁宇化工有限公司产品;氧化锌,石家庄志亿锌业有限公司产品;硬脂酸,杭州油脂化工有限公司产品;硫黄,青岛城阳双埠硫磺加工厂产品;促进剂NOBS和CBS,科迈化工股份有限公司产品。

1.2 试验配方

V带压缩层胶试验配方见表1。

| 组分 | 配方编号 | | |
|--------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] |
| 炭黑N660 | 15 | 6 | 0 |
| CBp | 0 | 9 | 15 |

配方其他组分和用量分别为NR 62, BR 38, 再生胶 90, 炭黑N330 56, 碳酸钙 50, 氧化锌 9, 硬脂酸 3, 防老剂RD 1.5, 防老剂4020 2, 古马隆树脂 5, C, 石油树脂 1.5, 芳烃油 3, 硫黄 3.8, 促进剂NOBS 0.8, 促进剂CBS 2.6。

1.3 主要设备和仪器

BB-1600IM型密炼机,日本株式会社神户制钢所产品;BL-6175-AL型高低温开炼机,东莞宝轮精密检测仪器公司产品;XLB-D 500×500×2型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;PREMIER MV型门尼粘度仪和PREMIER MDR 2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;WAH17A型邵尔A型硬度计,英国Wallace仪器有限公司产品;5965型电子万能材料试验机,美

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2018YFC1902605)

作者简介:魏玉山(1978—),男,山东青岛人,青岛伊克斯达再生资源有限公司工程师,学士,主要从事橡胶配方设计和废旧轮胎裂解产物的应用研究。

E-mail:775822089@qq.com

国英斯特朗公司产品;DigitestII型高低温回弹试验机,德国博锐仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

采用两段混炼工艺。一段混炼在密炼机中进行,混炼工艺为:生胶和小料→混炼45 s→炭黑和碳酸钙→混炼65 s或达到130 °C→提压砣→压压砣→混炼60 s或达到150 °C→提压砣→压压砣→混炼60 s或达到160 °C→提压砣、排胶→在开炼机上包辊,打三角包,薄通3次,调整辊距,下片,停放4 h。

二段混炼在密炼机中进行,混炼工艺为:一段混炼胶→混炼20 s→硫黄和促进剂→混炼20 s→提压砣→压压砣→混炼40 s或达到115 °C→提压砣、排胶→在开炼机[辊温为(70±5) °C,辊距为0.6~0.8 mm]上包辊,打三角包,薄通3次,按2.2 mm厚度下片。

混炼胶停放8 h后在平板硫化机上硫化,硫化条件为151 °C/10 MPa×10 min。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

CBp和炭黑N660的理化性能见表2。

表2 CBp和炭黑N660的理化性能

| 项 目 | CBp | 炭黑N660 | 指标 ¹⁾ |
|--|-------|--------|------------------|
| 外观 | 黑色粒状 | 黑色粒状 | |
| 吸碘值/(g·kg ⁻¹) | 113.0 | 39.3 | ≥90 |
| 吸油值×10 ⁵ /(m ³ ·kg ⁻¹) | 74.5 | 93.0 | ≥60 |
| 统计厚度表面积/(m ² ·g ⁻¹) | 64.9 | 36.2 | |
| 灰分质量分数/% | 16.8 | 0.3 | |
| 加热减量(125 °C)/% | 0.9 | 0.4 | ≤2.0 |
| pH值 | 8.6 | 8.8 | |
| 45 μm筛余物含量/(mg·kg ⁻¹) | 287 | 213 | ≤500 |
| 单个粒子破碎强度/cN | 37 | 39 | |

注:1)HG/T 5459—2018。

由表2可以看出:与炭黑N660相比,CBp的吸碘值较大,统计厚度表面积偏小,说明CBp的原生粒径较大;吸油值略小,这可能是因为在生产过程中,CBp聚集体的结构空隙被部分灰分和碳质沉积物堵塞;灰分质量分数较大,这是因为炭黑N660由煤焦油经不完全燃烧制得,杂质含量较低,而CBp

是废旧轮胎热裂解的产物,含有氧化锌、白炭黑、碳酸钙等杂质^[4-5];加热减量、45 μm筛余物含量、单个粒子破碎强度差别不大,满足行业标准要求;pH值相当,呈弱碱性^[6]。综上所述,CBp的理化性能与炭黑N660相当。

2.2 标准配方胶料

由于CBp的结构度低,灰分质量分数远大于炭黑N660,按照GB/T 3780.18—2017《炭黑 第18部分:在天然橡胶(NR)中的鉴定方法》,试验采用标准配方,分别使用CBp替代60%和100%炭黑N660进行研究。

标准配方胶料的物理性能见表3。

表3 标准配方胶料的物理性能

| 项 目 | CBp替代炭黑N660比例 | | |
|----------------------------|---------------|-------|-------|
| | 0 | 60% | 100% |
| 密度/(Mg·m ⁻³) | 1.126 | 1.128 | 1.128 |
| 邵尔A型硬度/度 | 68 | 68 | 64 |
| 300%定伸应力/MPa | 15.2 | 14.5 | 9.8 |
| 拉伸强度/MPa | 21.5 | 21.4 | 21.3 |
| 拉断伸长率/% | 496 | 525 | 586 |
| 撕裂强度/(kN·m ⁻¹) | 49 | 48 | 47 |
| 回弹值/% | 64 | 68 | 71 |

由表3可以看出,与未使用CBp替代炭黑N660胶料相比,使用CBp替代60%和100%炭黑N660胶料的邵尔A型硬度和300%定伸应力略有减小,密度、拉伸强度和撕裂强度相差不大,拉断伸长率较大,这与CBp中含有一定量SiO₂、Al₂O₃等杂质有关。综上所述,CBp在NR中的补强效果较好,但因其粒径偏大,表面活性位点被灰分及碳质沉积物覆盖,活性较低,与炭黑N660的补强效果仍有差距^[7-8]。

2.3 V带压缩层胶性能

V带压缩层胶的硫化特性见表4。

表4 V带压缩层胶的硫化特性

| 项 目 | 配方编号 | | |
|--|----------------|----------------|----------------|
| | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] |
| 门尼粘度[ML(1+4)100 °C] | 64 | 64 | 64 |
| 门尼焦烧时间t ₅ (127 °C)/min | 20.22 | 21.07 | 21.61 |
| 硫化仪数据(151 °C) | | | |
| F _L /(dN·m) | 2.64 | 2.94 | 2.83 |
| F _{max} /(dN·m) | 27.11 | 27.53 | 27.38 |
| F _{max} -F _L /(dN·m) | 24.47 | 24.59 | 24.55 |
| t ₁₀ /min | 4.72 | 4.84 | 4.91 |
| t ₉₀ /min | 8.52 | 8.58 | 8.53 |

由表4可以看出,使用CBp替代60%和100%炭黑N660后,胶料的门尼粘度、 F_L , F_{max} , $F_{max} - F_L$, t_{10} 和 t_{90} 相差不大,门尼焦烧时间延长,说明加工安全性提高。

V带压缩层胶的物理性能见表5。

表5 V带压缩层胶的物理性能

| 项 目 | 配方编号 | | |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] |
| 邵尔A型硬度/度 | 78 | 78 | 78 |
| 100%定伸应力/MPa | 4.97 | 3.62 | 3.35 |
| 拉伸强度/MPa | 12.00 | 11.93 | 11.79 |
| 拉伸伸长率/% | 277 | 296 | 282 |
| 撕裂强度/(kN·m ⁻¹) | 31 | 29 | 26 |
| 100℃×72h老化后 | | | |
| 邵尔A型硬度/度 | 83 | 83 | 83 |
| 拉伸强度/MPa | 10.91 | 10.71 | 10.67 |
| 拉伸伸长率/% | 164 | 181 | 166 |

由表5可以看出,使用CBp替代60%和100%炭黑N660后,硫化胶的邵尔A型硬度、拉伸强度、拉伸伸长率以及耐老化性能变化不大。

综上所述,使用CBp完全替代炭黑N660对V带压缩层胶的影响不大。

2.4 成本分析

根据当前CBp和炭黑N660市场价格计算,使用CBp替代全部炭黑N660后,每千克混炼胶成本可减小0.184元。中型V带工厂按照日产量5 t计算,年节约成本约为28.7万元,可产生较大的经济效益。

3 结论

(1) CBp的理化性能与炭黑N660相当。

(2) 使用CBp替代全部炭黑N660,V带压缩层胶的硫化特性、物理性能和耐老化性能与未使用CBp替代炭黑N660的胶料相当,满足V带压缩层胶的技术要求。

(3) CBp可替代部分或全部炭黑N660用于V带压缩层胶中,降低生产成本,具有一定的经济效益。

参考文献:

- [1] 刘英俊,乔慧君,杜爱华.废轮胎热裂解研究进展[J].世界橡胶工业,2015(42):41-46.
- [2] 季炫宇,林伟坚,周雄,等.废轮胎热裂解技术研究现状与进展[J].化工进展,2022,41(8):4498-4512.
- [3] 谷志杰,杜一凡,金深波,等.三元乙丙橡胶(EDPM)对废旧轮胎橡胶脱硫的影响[J].塑料科技,2023,51(7):39-43.
- [4] 刘宗良,郭庆民.废轮胎热解炭黑的深加工与综合利用[J].再生资源与循环经济,2017,10(8):28-32.
- [5] ZABANIOTOU A A, STAVROPOULOS G. Pyrolysis of used automobile tires and residual char utilization[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2003,70(2):711-722.
- [6] 张翠,梁秀清,张轩,等.废轮胎热解炭黑表面性质的研究[C].中国工程院化工、冶金与材料工学部第七届学术会议论文集.天津:中国工程院,2009:2075-2077.
- [7] 张兆红,杜爱华.废橡胶热裂解的应用研究进展[J].中国资源综合利用,2011,29(3):36-38.
- [8] 裴宝民,王慧鑫,陈晓燕,等.废旧轮胎裂解炭黑/炭黑N660并用于轮胎溴化丁基橡胶气密层胶中应用的研究[J].橡胶工业,2023,70(4):283-287.

收稿日期:2023-12-02

Application of Pyrolysis Carbon Black from Waste Tire in V-belt

WEI Yushan¹, CHEN Xiaoyan², ZHOU Ping², MA Licheng¹, MENG Deying¹, PEI Baomin¹

(1. Qingdao Ecostar Renewable Resources Co., Ltd, Qingdao 266400, China; 2. Qingdao Ecostar Intelligent Equipment Co., Ltd, Qingdao 266400, China)

Abstract: The application of pyrolysis carbon black (CBp) replacing carbon black N660 in V-belt compression layer compounds was studied. The results showed that the physical and chemical properties of CBp were equivalent to those of carbon black N660. After replacing all carbon black N660 with CBp, the vulcanization characteristics, physical properties and aging resistance of V-belt compression layer compounds were comparable to those of compounds without CBp replacing carbon black N660, meeting the technical requirements of V-belt compression layer compounds and reducing production costs.

Key words: waste tire; CBp; V-belt; physical property