

不同废旧轮胎裂解炭黑的性能研究

孟德营,陈晓燕,王贝贝,周士峰,冷 帅,张倩倩,陆永高

(双星集团有限责任公司,山东 青岛 266400)

摘要:研究废旧半钢和全钢轮胎裂解炭黑的基本性质及其在天然橡胶中的应用,并与炭黑N330和N660进行对比。结果表明:全钢轮胎裂解炭黑的基本性质指标优于半钢轮胎裂解炭黑,吸碘值较大,其填充胶料的拉伸强度与炭黑N660填充胶料相当,损耗因子小,可部分替代炭黑N330或N660使用。

关键词:废旧轮胎;裂解炭黑;吸碘值;拉伸强度

中图分类号:TQ330.38⁺1

文章编号:2095-5448(2021)12-0591-04

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2021.12.0591



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

目前,废旧轮胎回收处理方法主要有翻新、生产再生胶以及裂解处理等^[1]。翻新对轮胎的完整性有要求,且翻新次数有限制;生产再生胶存在能耗大、污染环境等问题^[2];废轮胎热裂解技术由于其“吃干榨净”的特点而成为当前处理废旧轮胎的有效手段。废旧轮胎在高温缺氧条件下经热裂解后得到的裂解气、裂解油、裂解炭黑等均可以循环利用^[3],具有较高的经济效益和社会效益。

目前市场上主要采购废轮胎破碎胶块进行热裂解,但其成分复杂,甚至可能掺有输送带、胶管等破碎胶块,严重影响了裂解产品质量的稳定性。裂解炭黑的生产工艺、改性方法及其应用是该领域的热点^[4],但对生产企业来说原材料的稳定才是保证质量的关键,外购破碎胶块质量不好控制,采用整胎裂解是较好的办法。目前不同废轮胎经整胎热裂解制得的裂解炭黑的基本性质及其应用研究还未见报道。

本工作对比研究半钢轮胎和全钢轮胎废旧轮胎经整胎热裂解所得裂解炭黑的基本性质及其在

天然橡胶中的应用,以期下游企业原材料的选择、生产工艺的制定提供试验依据。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶,1[#]标准胶,中昊黑元化工研究设计院有限公司提供;半钢轮胎裂解炭黑(PCR-CBp)和全钢轮胎裂解炭黑(TBR-CBp),青岛伊克斯达环境集团产品;炭黑N330和N660,市售品。

1.2 试验配方

天然橡胶 100,炭黑(变品种) 50,氧化锌 5,硬脂酸 3,硫黄 2.5,促进剂MBTs 0.6。

1.3 主要设备和仪器

1.5L 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,宝轮精密检测仪器有限公司产品;XLB-D 500×500×2型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;Vario MACRO cube型元素分析仪,德国元素公司产品;LAMBDA 365型紫外可见分光光度计,美国珀金埃尔默公司产品;PREMIER MDR型无转子硫化仪,Disper GRADER α view炭黑分散度仪和RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;5965型电子万能材料试验机,美国Instron公司产品;WAH17A型邵尔A型硬度计,英

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1902604)

作者简介:孟德营(1983—),男,山东济宁人,双星集团有限责任公司工程师,硕士,主要从事裂解炭黑应用研究与橡胶配方开发工作。

E-mail: mengdeying@doublestar.com.cn

国Wallace仪器有限公司产品。

1.4 试验制备

胶料采用一段混炼工艺。在密炼机(初始温度为60℃,转子转速为70 r·min⁻¹)中进行,加料顺序为:天然橡胶→促进剂→硬脂酸→氧化锌和1/2炭黑→剩余炭黑→硫磺→排胶(120℃)。混炼胶在开炼机[辊距为0.80 mm,温度为(70±5)℃]上薄通6次,辊距调至6 mm打卷4次。按2.2 mm厚度下片,在温度(23±3)℃、湿度50%±5%条件下停放12 h。胶料在平板硫化机上硫化后于(23±3)℃下停放48 h,硫化条件为145℃×30 min。

1.5 性能测试

使用元素分析仪测试裂解炭黑中C,H,N,S元

素含量,吸碘值按GB/T 3780.1—2015进行测试, DBP吸收值按GB/T 3780.2—2017进行测试,加热减量按GB/T 3780.8—2019进行测试,甲苯抽出物透光率按GB/T 3780.15—2016进行测试,氮吸附表面积按GB/T 10722—2014进行测试,灰分含量按GB/T 3780.10—2017进行测试,胶料拉伸强度按GB/T 528—2009进行测试。

2 结果与讨论

2.1 炭黑的表征

2.1.1 元素含量分析

裂解炭黑的元素含量分析结果如表1所示。

从表1可以看出:PCR-CBp和TBR-CBp中C

表1 裂解炭黑的元素含量分析

炭黑	N	C	H	S	MgO	ZnO	CaCO ₃	Cu	Co	Pb	Fe	Cd
PCR-CBp	0.27	78.3	0.91	2.62	0.03	1.70	0.71	28.55	74.35	28.05	302.49	未检出
TBR-CBp	0.40	78.4	0.89	3.22	0.08	2.05	0.64	113.98	163.49	23.39	492.42	未检出

注:N,C,H,S,MgO,ZnO和CaCO₃含量为质量分数,%;Cu,Co,Pb,Fe和Cd含量单位为μg·g⁻¹。

与H含量基本一致,TBR-CBp中N和S含量较PCR-CBp分别高48.1%和22.9%。N与S含量差异主要是源于半钢轮胎和全钢轮胎各部位配方的差异。元素S主要是以ZnS形式存在。由于轮胎配方中有氧化锌、白炭黑、碳酸钙、防老剂、促进剂等,所以

裂解炭黑中含有Zn,Cu,Ca,Pb,Fe等元素^[5-6],但Pb含量低于60 μg·g⁻¹,Cd则未检出。

2.1.2 基本性质

几种炭黑的基本性质如表2所示。

从表2可以看出,与炭黑N330和N660相比,两

表2 几种炭黑的基本性质

炭黑	吸碘值/(g·kg ⁻¹)	DBP吸收值×10 ⁵ /(m ³ ·kg ⁻¹)	加热减量/%	甲苯抽出物透光率/%	氮吸附表面积/(m ² ·g ⁻¹)	灰分质量分数/%
炭黑N330	82	102	2.0	94.0	73	0.7
炭黑N660	40	90	1.5	90.0	31	0.7
PCR-CBp	101	80	1.2	88.4	63	18.7
TBR-CBp	116	86	1.1	89.8	76	16.8

种裂解炭黑的吸碘值较大,DBP吸收值偏小,甲苯抽出物透光率接近,氮吸附表面积与炭黑N330接近但远大于炭黑N660,灰分含量偏大。其中TBR-CBp的各指标均优于PCR-CBp。一般吸碘值越大,比表面积越大,粒径越小。DBP吸收值表征粒子结构度高低,DBP吸收值越大,结构度越高。炭黑N330和N660中的灰分主要是由原材料和设备引入的。

2.2 裂解炭黑在天然橡胶中的应用

2.2.1 门尼粘度和硫化特性

几种炭黑填充胶料的门尼粘度和硫化特性如表3所示。

门尼粘度主要反映胶料的加工性能和相对分

表3 几种炭黑填充胶料的门尼粘度和硫化特性

炭黑	门尼粘度[ML (1+4) 100℃]	硫化特性(151℃)			
		F_L /(dN·m)	F_{max} /(dN·m)	t_{10} /min	t_{90} /min
炭黑N330	56	3.17	20.09	1.30	13.60
炭黑N660	67	2.24	17.72	1.43	11.99
PCR-CBp	71	2.25	13.96	1.22	11.79
TBR-CBp	73	2.33	13.89	1.24	11.86

子质量分布。在相同配方、工艺条件下评估不同炭黑时,门尼粘度是炭黑粒径、比表面积和结构度的综合表现。从表3可以看出,添加两种裂解炭黑胶料的门尼粘度比添加炭黑N330和N660的胶料大,说明两种裂解炭黑填充胶料的加工性能略差,但可以正常加工且不影响其使用。从 $F_{max}-F_L$ 来

看,两种裂解炭黑填充胶料的交联程度偏低。几种胶料的 t_{10} 差别不大,说明4种炭黑的抗焦烧性能相当。两种裂解炭黑填充胶料的 t_{90} 略短(可能与裂解炭黑中的Zn,S含量有关),在生产中可缩短生产周期,降低成本。

2.2.2 物理性能

几种炭黑填充胶料的物理性能如表4所示。

表4 几种炭黑填充胶料的物理性能

炭黑	邵尔A型 硬度/度	300%定伸 应力/MPa	拉伸强 度/MPa	拉断伸 长率/%	回弹值/ %
炭黑N330	71	16.0	25.6	490	56.5
炭黑N660	64	15.0	22.0	431	62.0
PCR-CBp	57	7.8	18.7	427	67.2
TBR-CBp	58	8.4	23.2	566	67.5

从表4可以看出,TBR-CBp填充胶料的拉伸强度达到炭黑N660填充胶料的水平并接近炭黑N330填充胶料,PCR-CBp填充胶料的拉伸强度偏小。这是因为TBR-CBp中S含量比PCR-CBp高,吸碘值大,且灰分含量小。两种裂解炭黑填充胶料的300%定伸应力明显比炭黑N330和N660填充胶料小,可用于农业轮胎和低速轮胎。废旧轮胎在热裂解过程中,有部分有机碳化物、氧化锌、白炭黑等覆盖在裂解炭黑表面,导致其结构度降低^[7],从而降低了胶料的交联密度,所以裂解炭黑填充胶料的邵尔A型硬度偏小,回弹值较大。

2.2.3 炭黑分散性

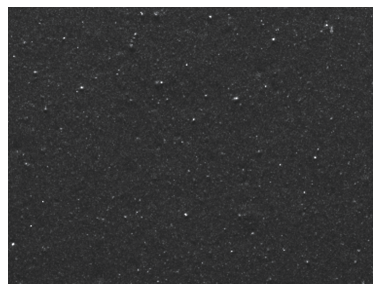
几种炭黑在胶料中的分散情况如图1所示,图中亮点为未分散的炭黑团块。

从图1可以看出,两种裂解炭黑在胶料中的分散效果弱于炭黑N330和N660,说明裂解炭黑易团聚或含有原生大粒径颗粒,混炼后这些团聚物或大颗粒分散到橡胶中。TBR-CBp填充胶料中未分散的炭黑团块比PCR-CBp填充胶料中略少,分散效果稍好。

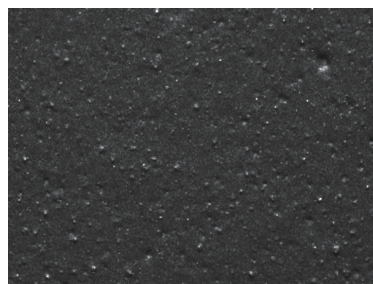
2.2.4 动态力学性能

几种炭黑填充胶料在60℃、60 Hz剪切频率下的储能模量(G')和损耗因子($\tan\delta$)随应变的变化曲线分别如图2和3所示。

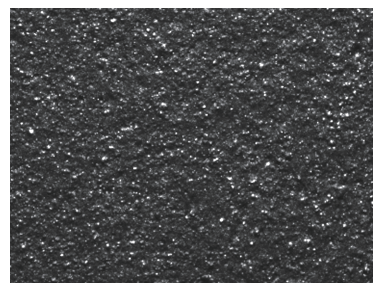
从图2可以看出,胶料的 G' 从大到小的顺序为炭黑N330、炭黑N660、TBR-CBp、PCR-CBp,说明两种裂解炭黑的补强性能低于炭黑N330和N660。两种裂解炭黑的 $\Delta G'$ 均较小,Payne效应不



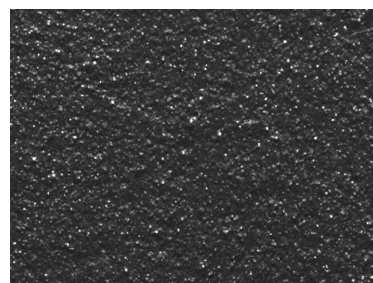
(a) 炭黑N330



(b) 炭黑N660



(c) PCR-CBp

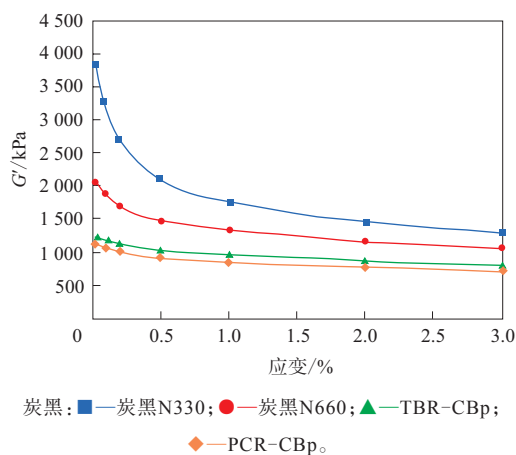
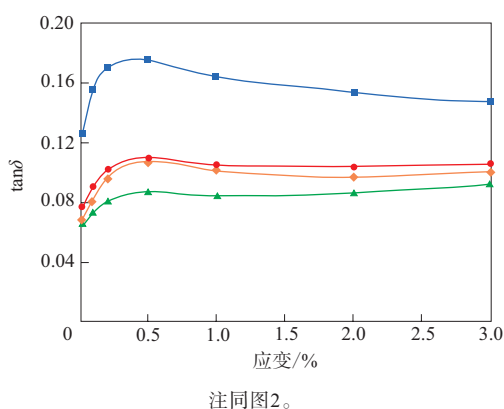


(d) TBR-CBp

图1 几种炭黑在胶料中的分散情况

明显,这是因为裂解炭黑在胶料中分散性较差或交联度较低。

从图2和3可以看出,在0~0.5%应变之间, G' 大幅下降, $\tan\delta$ 一定程度增大,说明剪切形变引起橡胶分子链断裂,产生热量。TBR-CBp填充胶料的 $\tan\delta$ 较小,滞后引起的能量损耗小,生热小。

图2 几种炭黑填充胶料的 G' -应变曲线图3 几种炭黑填充胶料的 $\tan \delta$ -应变曲线

3 结论

(1) 与炭黑N330和N660相比,两种裂解炭

黑的吸碘值较大,结构度偏低,灰分含量较大。

TBR-CBp的基本性质优于PCR-CBp。

(2) 两种裂解炭黑填充胶料的门尼粘度比炭黑N330和N660填充胶料高,交联程度偏低, t_{90} 缩短。

(3) TBR-CBp填充胶料的拉伸强度达到炭黑N660填充胶料水平,且接近炭黑N330填充胶料,可以部分替代炭黑N330或N660使用。

(4) 在相同应变下,TBR-CBp填充胶料的 $\tan \delta$ 较其他3种炭黑填充胶料低,生热较小。

参考文献:

- [1] 丛晓民,冯涛,盖国胜,等.废轮胎热解技术的现状及发展趋势[J]. 轮胎工业,2008,28(1):10-14.
- [2] 吴挺培.废轮胎热解生产炭黑综述[J]. 中国轮胎资源综合利用, 2017(9):41-48.
- [3] LEE W H, KIM J Y, KO Y K, et al. Surface analysis of carbon black waste from tire residues[J]. Applied Surface Science, 1999, 141(2): 107-113.
- [4] ZHOU J, WANG J D, REN X H, et al. Surface modification of pyrolytic carbon black from waste tires and its use as pigment for offset printing ink[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006, 14(5): 654-659.
- [5] 孔美,刘志鹏,李培军. 炭黑N660/裂解炭黑并用轮胎气密层胶中的应用研究[J]. 橡胶工业,2020,67(4):282-286.
- [6] 沈伯雄,鲁锋,刘亭. 废轮胎热解炭黑的改性[J]. 化工学报,2009, 60(9):2327-2331.
- [7] 魏玉山,韩理理,王贝贝,等. 废轮胎裂解炭黑在普通棉帆布芯输送带覆盖层胶中的应用[J]. 中国轮胎资源综合利用,2019(3):46-48.

收稿日期:2021-06-10

Properties of Pyrolysis Carbon Black from Different Waste Tires

MENG Deying, CHEN Xiaoyan, WANG Beibei, ZHOU Shifeng, LENG Shuai, ZHANG Qianqian, LU Yonggao

(Doublestar Group Co., Ltd, Qingdao 266400, China)

Abstract: The basic properties of the pyrolysis carbon black from waste steel-belted and all-steel tires and its application in natural rubber were studied, and compared with carbon black N330 and N660. The results showed that, the basic properties of the pyrolysis carbon black from all-steel tires were better than those of pyrolysis carbon black from steel-belted tires, and had a larger iodine absorption value. The tensile strength of all-steel tire pyrolysis carbon black filled compound was equivalent to that of carbon black N660 filled compound, and the loss factor was smaller. The all-steel tire pyrolysis carbon black could partially replace carbon black N330 or N660.

Key words: waste tire; pyrolysis carbon black; iodine absorption value; tensile strength