

不同裂解温度对废旧轮胎裂解炭黑性能的影响

孟德营,陈晓燕,周士峰,赵金平,裴宝民,魏玉山

(双星集团有限责任公司,山东 青岛 266400)

摘要:研究不同裂解温度下废旧轮胎裂解炭黑的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:与炭黑N330和N660相比,裂解炭黑的吸碘值大,结构度偏低,灰分含量偏高;裂解温度越高,裂解炭黑的理化性能越好;裂解炭黑填充胶料的门尼粘度比炭黑N330填充胶料略高, t_{90} 缩短;裂解炭黑填充胶料的拉伸强度与炭黑N660填充胶料相当,略小于炭黑N330填充胶料;对比3种裂解炭黑,裂解炭黑S1填充胶料的拉伸强度最大,裂解炭黑S3填充胶料的300%定伸应力最大;在相同应变范围内,裂解炭黑S3填充胶料的损耗因子较小,生热较低。

关键词:废旧轮胎;裂解炭黑;天然橡胶;裂解温度;物理性能

中图分类号: TQ330.38⁺¹

文章编号: 2095-5448(2023)06-0282-04

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2023.06.0282



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

热裂解技术是当前处理废旧轮胎污染的有效手段,符合“碳达峰、碳中和”目标。废旧轮胎在高温缺氧条件下进行热裂解,得到裂解气、裂解油、裂解炭黑等^[1-2]。

近年来,废旧轮胎裂解炭黑的研究热点主要有以下3个方面:降灰分、改性处理、应用配方开发^[3]。废旧轮胎在不同温度下裂解后制得的裂解炭黑性质不同,出油率也不一样。考虑到产品的稳定性和投入产出比,优选出合适的裂解温度有利于降低生产成本,提高经济效益。

本工作研究不同裂解温度下裂解炭黑的性质及其在天然橡胶(NR)中的应用,以期对裂解炭黑生产工艺的制定提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,1[#]标准胶,中昊黑元化工研究设计院有限

基金项目:国家重点研发计划资助项目(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轮胎配方开发的工作。

E-mail:mengdeying@doublestar.com.cn

公司提供;全钢轮胎裂解炭黑,河南伊克斯达再生资源有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100,炭黑(变品种) 50,硬脂酸 3,氧化锌 5,硫黄 2.5,促进剂MBTS 0.6。

1.3 主要设备和仪器

1.5 L 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;LAMBDA 365型紫外可见分光光度计,美国铂金埃尔默公司产品;5965型电子万能材料试验机,美国Instron公司产品;Vario MACRO cube型元素分析仪,德国元素分析系统公司产品;WAH17A型邵尔A型硬度计,英国Wallace仪器有限公司产品;PREMIER MDR型无转子硫化仪、Disper GRADER α view和RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

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)中加入生胶、促进剂、硬脂酸、氧化锌和1/2炭黑,混炼均匀后加入

剩余1/2炭黑和硫黄,混炼至120℃排胶;混炼胶在开炼机(辊距为0.80 mm,温度为70℃)上薄通6次,然后将辊距调整至6 mm打卷4次,调节辊距,下片(胶片厚度为2.2 mm),室温下停放12 h。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为145℃×30 min。

1.5 性能测试

(1) 裂解炭黑的性质。采用元素分析仪测试裂解炭黑中C、H、N和S的质量分数;加热减量按GB/T 3780.8—2019进行测试;DBP吸收值按GB/T 3780.2—2017进行测试;吸碘值按GB/T 3780.1—2015进行测试;灰分质量分数按GB/T 3780.10—2017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。

(2) 胶料性能。各项性能按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 炭黑的性质

2.1.1 元素分析

不同裂解温度裂解炭黑的元素质量分数如表1所示。

裂解炭黑	裂解温度/℃	元素质量分数/%			
		C	H	N	S
S1	420	78.6	0.92	0.45	3.10
S2	450	78.4	0.84	0.39	2.94
S3	480	78.3	0.82	0.34	3.20

注:裂解时间均为1 h。

从表1可以看出,随着裂解温度的升高,裂解炭黑中C、H和N的含量略有降低,S含量变化不大,在3%左右。S主要是以ZnS形式存在^[4]。由于轮胎配方中有氧化锌、白炭黑、碳酸钙、防老剂、促进剂等,所以裂解炭黑中还含有Zn、Si、Ca、Al和Fe等元素,本试验未对比分析。

2.1.2 理化性能

几种炭黑的理化性能如表2所示。

从表2可以看出:与炭黑N330和N660相比,3种裂解炭黑的吸碘值较高,DBP吸收值偏小,氮吸附表面积与炭黑N330接近并远大于炭黑N660,灰

表2 几种炭黑的理化性能

项 目	炭黑 N330	炭黑 N660	裂解炭黑		
			S1	S2	S3
吸碘值/(g·kg ⁻¹)	81	36	117	120	122
DBP吸收值×10 ⁵ /(m ³ ·kg ⁻¹)	105	90	53	70	77
加热减量/%	1.8	1.4	1.5	1.2	1.3
甲苯抽出物透光率/%	94	90	39	70	90
氮吸附表面积/(m ² ·g ⁻¹)	72	30	60	67	72
灰分质量分数/%	0.7	0.7	17.8	18.2	16.5

分含量偏大;随着裂解温度的升高,吸碘值、DBP吸油值、甲苯抽出物透光率、氮吸附表面积均增大。综上所述,升高裂解温度有利于提高裂解炭黑的结构度和比表面积。

2.2 不同裂解温度裂解炭黑在NR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。

项 目	炭黑 N330	炭黑 N660	裂解炭黑		
			S1	S2	S3
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	56	67	67	71	73
硫化仪数据(151℃)					
<i>F_i</i> /(dN·m)	3.17	2.24	2.27	2.25	2.32
<i>F_{max}</i> /(dN·m)	20.09	17.72	14.03	13.89	13.68
<i>t</i> ₁₀ /min	1.30	1.43	1.30	1.22	1.24
<i>t</i> ₉₀ /min	13.60	11.99	11.95	11.82	11.86

在相同的配方、工艺条件下,门尼粘度是炭黑粒径、比表面积和结构度的综合表现^[5]。从表3可以看出:3种裂解炭黑填充胶料的门尼粘度比炭黑N330填充胶料大,说明3种裂解炭黑填充胶料的加工性能略差,但仍可以正常使用;3种裂解炭黑填充胶料的交联程度偏低;5种胶料的*t*₁₀差别不大,说明抗焦烧性能相当;3种裂解炭黑填充胶料的*t*₉₀略短,有利于提高生产效率。

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。

项 目	炭黑 N330	炭黑 N660	裂解炭黑		
			S1	S2	S3
邵尔A型硬度/度	70	65	58	59	60
300%定伸应力/MPa	16.2	15.6	8.2	9.1	10.4
拉伸强度/MPa	25.4	22.8	23.2	21.7	20.5
拉断伸长率/%	485	440	546	509	461
回弹值/%	56.2	61.0	67.9	66.5	65.7

从表4可以看出:3种裂解炭黑填充胶料的拉伸强度与炭黑N660填充胶料相当,略小于炭黑N330填充胶料;对比3种裂解炭黑,裂解炭黑S1填充胶料的拉伸强度最大,裂解炭黑S3填充胶料的300%定伸应力最大;随着裂解温度的升高,裂解炭黑填充胶料的拉伸强度、拉断伸长率和回弹值等减小,邵尔A型硬度和300%定伸应力增大,说明低裂解温度有利于裂解炭黑在胶料中分散,高裂解温度有利于提高裂解炭黑的结构度。

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,3种裂解炭黑在胶料中的分

散效果弱于炭黑N330和N660,说明裂解炭黑仍含有团聚块或原生大粒径颗粒^[6-8],混炼后这些团聚块或大颗粒无法打开,只能随机分散到橡胶基体中。对比3种裂解炭黑在胶料中的分散情况可知,裂解炭黑S1分散较好,裂解炭黑S2次之,裂解炭黑S3最差,这表明裂解温度越低,裂解炭黑分散性越好。这是因为在废旧轮胎低温裂解过程中,有一部分裂解油吸附在裂解炭黑表面不易除去,如裂解炭黑S1的裂解温度最低,其甲苯抽出物透光率仅为39%,而甲苯抽出物透光率越低,裂解油残留物越多,这些油类残留物起到了分散、润滑、增塑的作用,有利于提高裂解炭黑在胶料中的分散性。

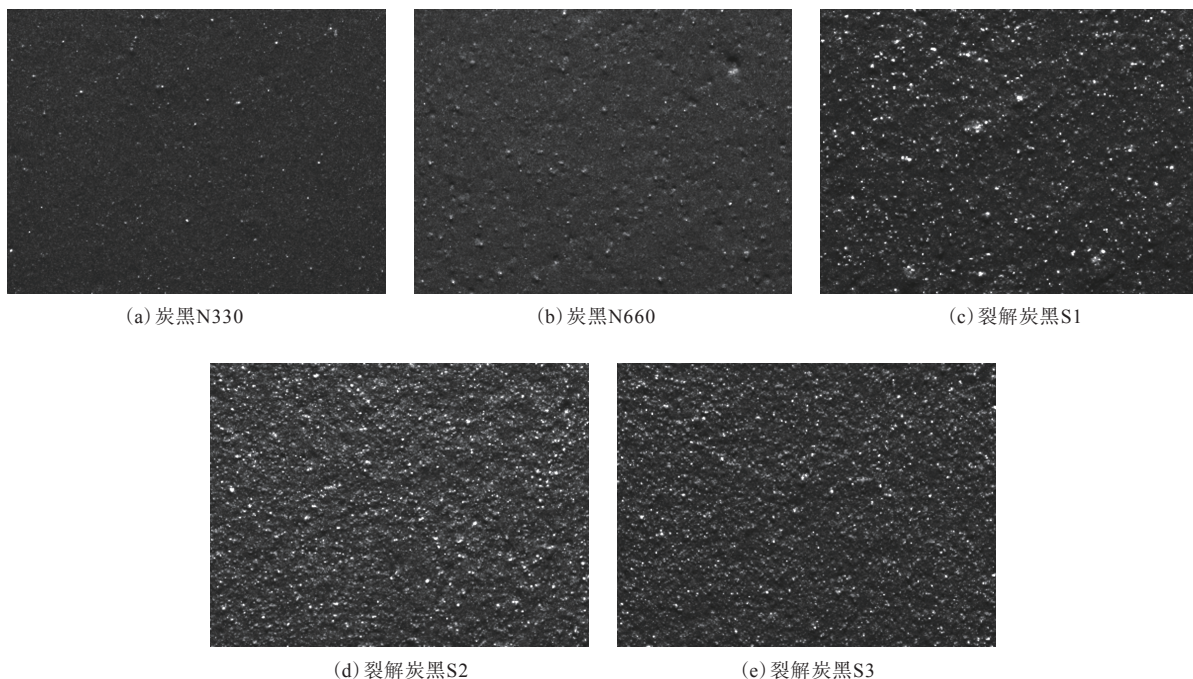


图1 几种炭黑在胶料中的分散情况

2.2.4 动态力学性能

几种炭黑填充胶料在60℃、1 Hz剪切频率下的损耗因子($\tan\delta$)随应变的变化曲线如图2所示。

从图2可以看出,对比3种裂解炭黑,在0~0.5%应变范围内,裂解炭黑S1填充胶料的 $\tan\delta$ 增大明显,裂解炭黑S2填充胶料次之,裂解炭黑S3填充胶料最小^[9]。裂解炭黑S3填充胶料的 $\tan\delta$ 较小,由滞后引起的能量损耗小,生热也低。

3 结论

(1) 与炭黑N330和N660相比,废旧轮胎裂解炭黑的吸碘值大,结构度偏低,灰分含量偏高。裂解温度越高,裂解炭黑的理化性能越好。

(2) 裂解炭黑填充胶料的门尼粘度比炭黑N330填充胶料略高,但可正常使用, t_{90} 缩短,有利于提高生产效率。

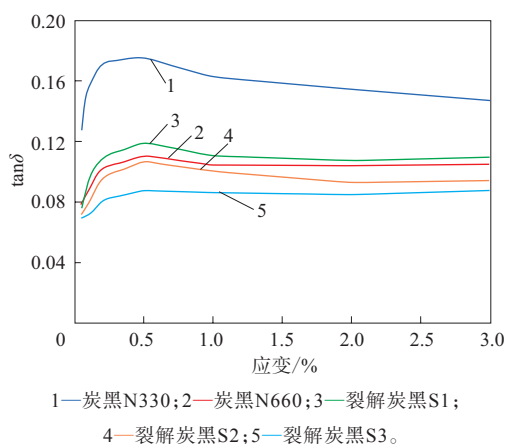


图2 几种炭黑填充胶料的 $\tan \delta$ -应变曲线

(3) 裂解炭黑填充胶料的拉伸强度与炭黑N660填充胶料相当,略小于炭黑N330填充胶料。对比3种裂解炭黑,裂解炭黑S1填充胶料的拉伸强度最大,裂解炭黑S3填充胶料的300%定伸应力最大。

(4) 在相同应变范围内,裂解炭黑S3填充胶料的 $\tan \delta$ 较小,生热较低。

参考文献:

- [1] 周作艳,夏琳,王军晓,等. 废旧轮胎热解炭黑在天然橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业,2018,65(1):56-59.
- [2] 丛晓民,冯涛,盖国胜,等. 废旧轮胎热解技术的现状及发展趋势[J]. 轮胎工业,2008,28(1):10-14.
- [3] 孔美,刘志鹏,李培军. 炭黑N660/裂解炭黑并用轮胎胎气密层中的应用研究[J]. 橡胶工业,2020,67(4):282-286.
- [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] 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.
- [6] 沈伯雄,鲁锋,刘亭. 废旧轮胎热解炭黑的改性[J]. 化工学报,2009,60(9):2327-2331.
- [7] 孙艳芝,孙超华,林子杨,等. 废旧轮胎裂解炭黑的改性及其应用进展[J]. 精细化工,2022,39(10):1999-2004,2015.
- [8] 轩召民,崔兆民,王峰. 废旧轮胎热解炭黑应用研究[J]. 山东化工,2020,49(20):96-97,99.
- [9] 乔慧君,杜爱华. 工程轮胎裂解炭黑的表征与应用[J]. 特种橡胶制品,2015,36(2):27-31.

收稿日期:2023-01-05

Effect of Different Pyrolysis Temperatures on Properties of Pyrolysis Carbon Black from Waste Tires

MENG Deying, CHEN Xiaoyan, ZHOU Shifeng, ZHAO Jinping, PEI Baomin, WEI Yushan

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

Abstract: The properties of pyrolysis carbon black from waste tires at different pyrolysis temperatures and its application in natural rubber were studied, and compared with carbon black N330 and carbon black N660. The results showed that, compared with carbon black N330 and N660, pyrolysis carbon black had a higher iodine absorption value, a lower structural degree, and a higher ash content. The higher the pyrolysis temperature was, the better the physical and chemical properties of pyrolysis carbon black was. The Mooney viscosity of pyrolysis carbon black filled compound was slightly higher than that of carbon black N330 filled compound, and t_{90} was shortened. The tensile strength of pyrolysis carbon black filled compound was equivalent to that of carbon black N660 filled compound, but slightly lower than that of carbon black N330 filled compound. Among three types of pyrolysis carbon black, the tensile strength of pyrolysis carbon black S1 filled compound was the highest, and the modulus at 300% elongation of pyrolysis carbon black S3 filled compound was the highest; within the same strain range, the loss factor of pyrolysis carbon black S3 filled compound was smaller and the heat build-up was lower.

Key words: waste tire; pyrolysis carbon black; natural rubber; pyrolysis temperature; physical property