

氯胺脱硫：为报废轮胎的炭黑和橡胶回收制定新标准

随着汽车工业的不断发展和汽车保有量的不断增加，对轮胎的需求量也越来越大。预计到2025年，全球轮胎需求量将超过30亿条，增长率为4%，销售额预计将达到2580亿美元。由于报废轮胎会造成严重的土地、水和空气污染，因此进一步管理和回收报废轮胎仍然是全球亟待解决的重大挑战。开发低成本、无害环境和工业规模的轮胎回收方法越来越受到人们的关注，为解决这一问题，正在进行大量研究。然而，由于轮胎的三维结构复杂且多变，能有选择地回收轮胎主要成分（如轮胎黑和橡胶）的高效工业规模脱硫技术还很少见。

轮胎是由钢材（14~23.5wt.%）、帘布、天然和合成橡胶（47~49wt.%）、炭黑和二氧化硅等橡胶助剂（22~25wt.%）、添加剂（6~8.5wt.%）、硫化剂（2.5~3wt.%）和纺织品（1~10wt.%）等不同材料制成的产品。轮胎的成分因用途而异，在轮胎制造过程中添加的每种成分都有其独特的重要性。然而，填充剂（主要是炭黑和白炭黑）在轮胎生产的橡胶混炼过程中添加比例较高，因此也是主要影响因素。

填料可改善机械性能、硬度、抗撕裂性，并可用于控制导热性、磁性和热膨胀。它们可分为非功能性或非补强性填料，以及功能性或补强性填料。在橡胶中添加非补强填料是为了降低成本。在聚合物材料中加入填料可提高复合材料的密度和模量。在橡胶基体中加入填料还可改变其他特性，如流动性和热阻特性。迄今为止，炭黑是橡胶复合材料中最常用的填充剂。2017年，全球炭黑产能约为每年1600万吨，其中约93%用于橡胶工业。

目前回收ELT的方法包括：将整个轮胎用于安全屏障、蓄水池或回填；通过焚烧回收能源；以及通过热解或脱硫回收炭黑和橡胶等材料。传统上，由于ELTs具有较高的热值，因此通过控制不当的焚烧进行能源回收被广泛采用。然而，这种方法会导致大量

碳排放，不符合循环经济原则。从循环经济的角度来看，回收ELT的主要成分（如炭黑和橡胶）至关重要。

热裂解是回收ELT的常见做法，同时以炭黑和轮胎衍生热解油的形式回收一些价值。热裂解是一种热分解过程，其中橡胶等高分子量分子在惰性气体中分解为较低分子量的分子。当硫化橡胶化合物热解时，基础橡胶（如天然橡胶INR）、丁苯橡胶[SBR]、丁基橡胶[IIR]或其他橡胶会与延伸的油一起分解和蒸发。这会留下炭黑、无机化合物（如锌、钢、二氧化硅和钙）和少量碳质残留物。

从轮胎热解中回收的低分子量油通常价值较低，热解生产商通常将其用作热解炉的燃料。轮胎热解回收的炭黑很有价值，但在橡胶应用中，其补强能力低于原炭黑（VCB）。轮胎热解通常在工业窑炉中完成，温度较高（500°C~800°C），会促进多环芳烃（PAHs）的形成，众所周知，多环芳烃具有致癌性。全球正在努力减少这些化合物的生产和排放。此外，炭黑粒度分布不均匀、增强性能较差以及聚集体尺寸较大也是通过热解产生的炭黑的主要局限性。由于这些限制，与原始炭黑相比，断裂伸长率和模量性能较差。除了性能和制造方面的挑战外，热解法的另一个缺点是炭黑产量相对较低，这是由于热解法的操作温度较高、转化率较低所导致的。

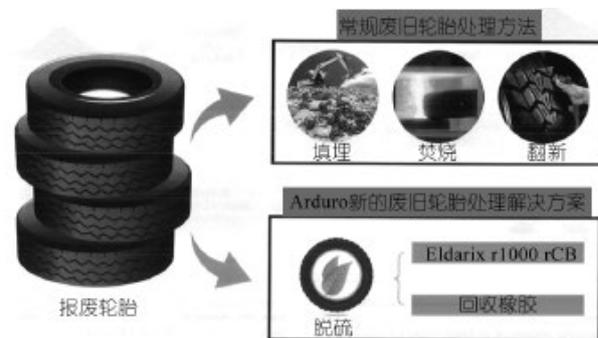


图1 Arduro的ELT可持续发展方法与传统做法的对比

如图1所示, Arduro可持续橡胶公司专有的专利回收工艺采用了一种新颖的环保方法, 对ELT中的炭黑和橡胶进行再覆盖。与热解工艺不同, Arduro的专利氯胺脱硫化工艺在相对较低的温度(低于100℃)下运行, 不使用有害化学品。

1 背景

2012年, 路易斯维尔大学的研究人员(包括现任Arduro首席技术官Patrick Kroeger博士)对城市水处理设施中橡胶部件的加速降解进行了调查。结果发现, 氯转化为氯胺是造成橡胶部件降解的原因。

2016年, 路易斯维尔大学申请并获得了一项临时专利。此后不久, Arduro公司首席执行官Ian Lowe与Kroeger联系, 表示有兴趣成立一家公司, 围绕氯胺脱硫化技术回收报废轮胎。2019年, Arduro团队开发出一种可扩展的工艺, 利用氯胺对ELT中的橡胶进行脱硫。与其他方法相比, 这种新型、创新的脱硫化方法具有明显的优势。

Arduro的氯胺工艺与所有脱硫方法一样, 旨在选择性地断开橡胶基体中的硫碳交联, 同时保留构成橡胶聚合物骨架的碳碳键。与其他方法不同, Arduro的工艺在低温(低于100℃)和低压下进行。此外, 它使用的化学物质既不会对环境造成危害, 也不会对人体产生毒性。

许多其他化学脱硫方法使用的都是对环境有害的化学物质, 而Arduro基于氯胺的水解回收工艺使用的是一种易于分解的良性反应物, 在水流中留下的是无害的溶解盐。美国的许多城市都使用氯胺作为水消毒剂, 而像路易斯维尔这样的许多其他城市也正在根据美国环保局的建议开始使用氯胺。

脱硫反应的低温(低于100℃)和低压对ELT回收产品的性能至关重要。这些条件有利于选择性地裂解硫交联, 同时保持由碳-碳键组成的聚合物结构骨架。与其他炭黑回收工艺相比, 这些操作条件为Eldarixr1000rCB提供了另一个竞争优势: 热解。通过保持低温暴露, 炭黑保留了更多的表面活性。这可能是炭黑在橡胶中混炼时具有补强性能的原因, 尤其是模量性能。不过, 聚合物残留物的存在及其对炭黑性能的影响仍有待评估。

氯胺水溶液工艺的操作条件允许分离橡胶、填料和添加剂。这就为一次加工生产多种产品提

供了机会。Arduro通过该工艺开发的第一种产品是Eldarixr1000再生炭黑(rCB)。Eldarixr1000是Arduro的注册商标。

Eldarixr1000rCB的原始炭黑替代率为25%, 其性能与N660原生炭黑相当。该产品可供制造商添加到其产品中, 以限制对化石燃料提取的原炭黑的依赖, 同时保持加固性能。

与热解不同的是, ELTs的高效脱硫方法可用于炭黑的后续回收, 从而有机会减少有害的副产品, 如多环芳烃(PAHs)。多环芳烃是高度致癌的化合物, 对人类和环境都有危害。减少这些化合物的生产对橡胶使用的可持续性至关重要。

2 Eldarixr1000rCB: Arduro工艺

路易斯维尔大学化学工程系就氯胺对硫化橡胶影响所做的初步工作显示出其具有明显的潜力。然而, 这些结果需要在更大的试验规模上进行验证。2014年至2022年期间开展了大量工作, 以开发一种使用氯胺回收炭黑和橡胶的可扩展生产工艺。这项工作由路易斯维尔大学和Arduro可持续橡胶公司的试验工厂共同完成。

图2展示了Arduro公司的专有再回收工艺。在Arduro的工艺中, 在温度低于100℃的脱硫化反应器中对橡胶屑进行氯胺水溶液脱硫化。脱硫过程结束后, 通过一系列特定的分离过程将回收的炭黑和橡胶从水反应物中分离出来。然后对回收的炭黑进行干燥和研磨, 将其转化为Eldarixr1000rCB产品, 如图3所示。

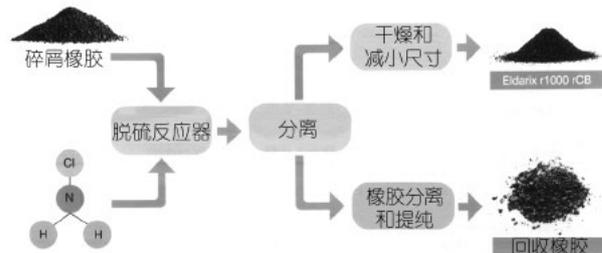


图2 Arduro从ELT回收Eldarixr1000rCB的流程

3 Eldarixr1000rCB产品测试

Eldarixr1000rCB测试由第三方认可实验室进行, 以验证产品性能。第一轮测试提供了分析指标, 而第二轮测试则评估了含有25%Eldarixr1000rCB和75%VirginN660炭黑的SBR试品的性能。作为对照, 还对含有100%N660原生炭黑的SBR进行了评估。

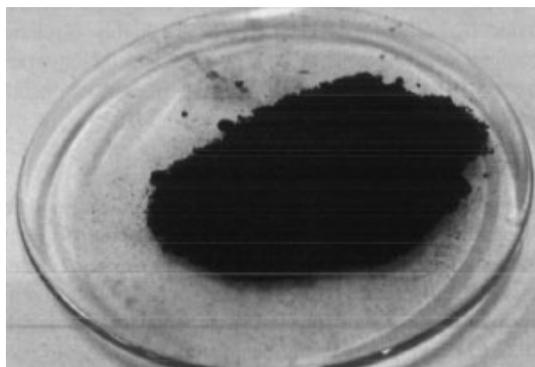


图3 从ELT中回收的炭黑(Eldarixr1000rCB)在干燥和研磨前的情况

表1列出了一系列分析测试的结果。分析结果通常显示了原生炭黑和回收炭黑的分散性，提示了炭黑在橡胶混合物中的性能。值得注意的是，Eldarixr1000rCB的灰分含量低于目前市场上的回收炭黑产品。此外，还使用完全符合ISO标准的贝克曼库尔特LS13320激光粒度仪测量了粒度。

表1 Eldarixr1000rCB的分析测试结果

| 测试 | ASTM方法 | 单位 | 结果 |
|-----------------|--------|-------------------|-------|
| FP粒度, D50 | - | μm | 3.6 |
| 粒度, D90 | - | μm | 8.4 |
| 粒度, D97 | - | μm | 12.4 |
| 筛余物, 325目 | D1514 | ppm | 230.0 |
| 氮表面积 (NSA) | D6556 | m ² /g | 14.4 |
| 统计厚度表面积 (STSA) | D6556 | m ² /g | 13.9 |
| 灰分含量 | D1506 | % | 6.1 |
| 加热损失 | D1509 | % | 2.2 |
| 甲苯萃取物透射率 (可萃取物) | D1618 | % | 45.0 |

表2 PAHs和6PPD的分析测试结果

| 目标分析物 | 报告限值 | 检测结果 |
|-----------------|-----------|------|
| 2-甲基萘 | 5.19mg/kg | 未检测到 |
| 萘 | 5.19mg/kg | 未检测到 |
| 苊烯 | 5.19mg/kg | 未检测到 |
| 蒽 | 5.19mg/kg | 未检测到 |
| 苯并蒽 | 5.19mg/kg | 未检测到 |
| 苯并芘 | 5.19mg/kg | 未检测到 |
| 苯并[b]荧蒽 | 5.19mg/kg | 未检测到 |
| 苯并[g, h, i]芘 | 5.19mg/kg | 未检测到 |
| 菊烯 | 5.19mg/kg | 未检测到 |
| 二苯并蒽 | 5.19mg/kg | 未检测到 |
| 荧蒽 | 5.19mg/kg | 未检测到 |
| 芴 | 5.19mg/kg | 未检测到 |
| 茚并[1, 2, 3-cd]芘 | 5.19mg/kg | 未检测到 |
| 萘 | 5.19mg/kg | 未检测到 |
| 菲 | 5.19mg/kg | 未检测到 |
| 芘 | 5.19mg/kg | 未检测到 |
| 6PPD | 10ppm | 未检测到 |

如表2所示，这一轮检测包括分析产品中的PAHs

和6PPD含量。在17种目标分析物中，没有检测到超过报告限值的物质。这表明，尽管Eldarixr1000rCB是用含有6PPD的原材料生产的，但产品完全与添加剂分离。此外，Eldarixr1000rCB与普通的回收炭黑不同，不产生多环芳烃，而多环芳烃在热解油中很容易发现。

将添加25%Eldarixr1000rCB和75%N660原生橡胶的SBR试品与完全添加N660原生橡胶的对照试品进行比较。表3列出了每种橡胶试品的成分。

表3 对照组和使用Eldarixr1000rCB的SBR的配置细节

| 原材料 | 对照组 | 使用Eldarixr1000rCB的试品 |
|-----------------|--------|----------------------|
| 丁腈橡胶1502 | 100 | 100 |
| 炭黑N660 | 100 | 75 |
| Calsol8240 | 40 | 40 |
| 硬质粘土75 | 30 | 30 |
| 氧化锌 | 5 | 5 |
| 硬脂酸 | 2 | 2 |
| 6PPD | 1 | 1 |
| Akrochem5073 | 1 | 1 |
| 硫磺 | 2.5 | 2.5 |
| TBBS | 1.1 | 1.1 |
| TMTD | 0.3 | 0.3 |
| Eldarixr1000rCB | 0 | 25 |
| 总份数 | 282.90 | 282.90 |

表4 对照组和使用Eldarixr1000rCB的SBR的流动特性对比

| 流动特性 | ASTM方法 | 单位 | 结果 | 对照组 |
|------------------------|--------|------|-------|-------|
| 门尼粘度, UML1+4(100°C) | D1646 | MU | 48.24 | 49.68 |
| 焦烧时间(t ₂) | D5289 | min | 0.85 | 0.96 |
| 硫化时间(t ₉₀) | D5289 | min | 2.98 | 2.92 |
| 最大扭矩(M _H) | D5289 | daNm | 12.61 | 14.28 |
| 最小扭矩(M _L) | D5289 | daNm | 1.21 | 1.23 |

这些试品按照ASTM方法进行了一系列测试，以确定混合物的流动特性和物理特性。图4概括了Eldarixr1000rCB混合物与对照组相比的流动特性，表4则提供了定量数据。

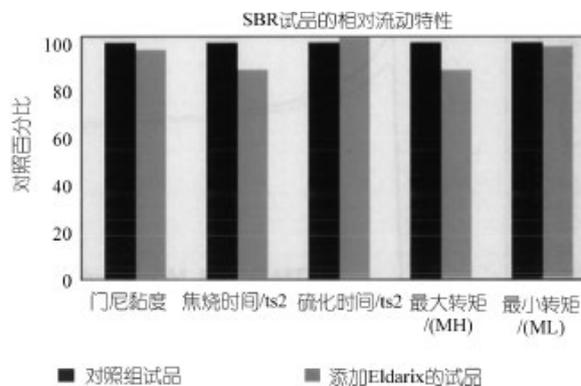


图4 使用Eldarixr1000rCB的SBR与对照组流动特性的相对比较

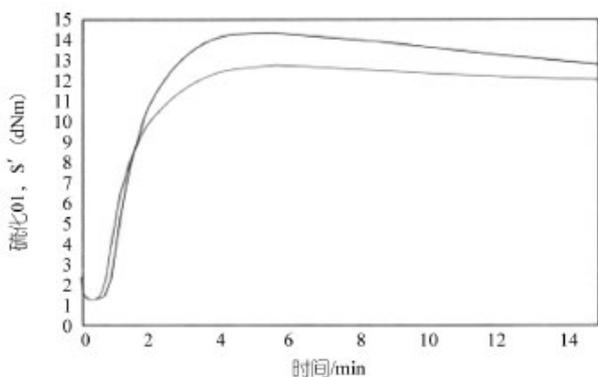


图5 使用Eldarixr1000rCB的SBR与对照组的流变曲线比较

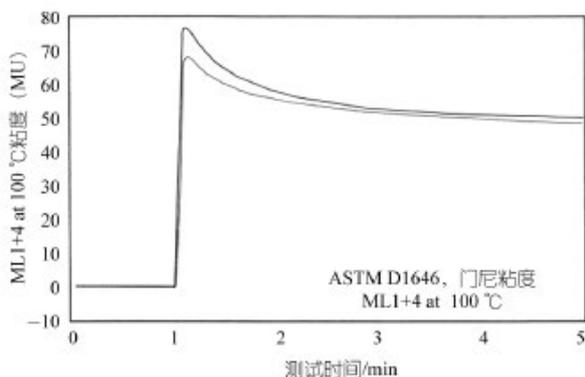


图6 使用Eldarixr1000rCB的SBR与对照组的门尼粘度曲线比较

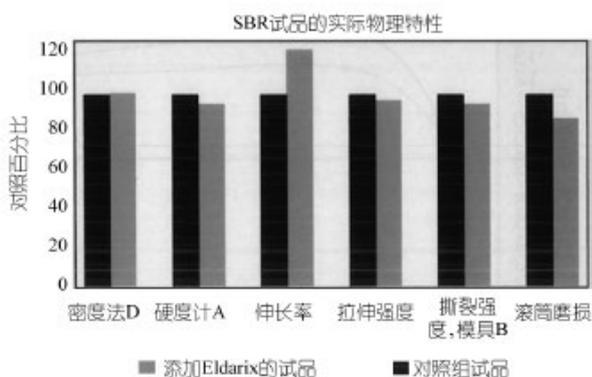


图7 使用Eldarixr1000rCB的SBR与对照组的物理特性比较

直接比较这两种试样可以发现，装有Eldarixr1000rCB的产品的流动特性非常相似。这表明，用Eldarixr1000rCB替代25%的传统原生N660炭黑产品的工艺将导致有限的生产成本差异。图5和图6显示了由第三方认可实验室提供的完整流变曲线和门尼粘度曲线。图7显示了两种试品的物理特性。表5列出了与物理特性有关的定量数据。

表5 对照组和使用Eldarixr1000rCB的SBR物理特性定量结果对比

| 物理特性 | ASTM方法 | 单位 | 结果 | 对照组 |
|-----------|--------|-------------------|-------|--------|
| 密度, 方法D | D297 | g/cm ³ | 1.26 | 1.25 |
| 硬度计A | D2240 | - | 65.4 | 68.8 |
| 伸长率 | D412 | % | 257.1 | 208.54 |
| 拉伸强度 | D412 | MPa | 9.7 | 10.0 |
| 撕裂强度, 模具B | D624 | kN/m | 53.2 | 56.0 |
| 滚筒磨损 | D5963 | ARI | 131.0 | 149.9 |

值得强调的是，使用Eldarixr1000rCB的试品的整体性能与对照组相当。在密度、硬度、拉伸强度和撕裂强度方面的差异不到10%。此外，尽管两种试品的撕裂强度几乎相同，但使用Eldarixr1000rCB的试品的伸长率高于对照组。性能下降最大的是耐磨性。尽管如此，这一下降幅度仍小于对照试品的13%。

Eldarixr1000rCB产品为制造商提供了一个机会，在保留现有加工工艺的同时，用不含PAHs和6PPD的回收炭黑替代25%使用原生N660炭黑的产品，且不会降低最终产品的性能。在橡胶补强混合物中加入Eldarixr1000rCB是减少温室气体和有害化学物质进入环境的一种可持续方法，也是橡胶市场实现可持续发展的关键。

4 结论

Arduro已成功开发出一种从报废轮胎中回收炭黑的可靠工艺，并将其商业化，其品牌名称为Eldarixr1000rCB。从性能和可持续发展的角度来看，该产品都表现出了卓越的特性。Eldarixr1000rCB在性能上与原始N660炭黑具有竞争力，它的灰分含量低、结块小、不含多环芳烃（PAH）。从生命周期分析（LCA）数据的角度来看，与传统的橡胶处理方法相比，Arduro的回收炭黑生产工艺最多可减少75%的碳足迹。流动特性和物理性能数据显示，Eldarixr1000rCB复配丁苯橡胶的性能与对照组相似。总之，Eldarixr1000rCB有潜力在不影响性能的情况下取代25%的原生炭黑。

译者：章羽

原文：RUBBERWORLD No.2/2024, by Patrick Kroeger; Niravkumar Kosamia, Michael LaRoche and Ian Byberg, Arduro