

可持续的碳质材料在橡胶工业中实现规模化循环利用

章羽 编译

(全国橡塑机械信息中心, 北京 100143)

数十年来, 热解技术一直是回收废弃轮胎及其它工业和/或消费后橡胶制品的有效方法。该工艺能够产生多种宝贵的二次原材料, 为循环经济的发展提供助力。在这些原材料中, 可持续碳质材料(SCM)尤为引人注目, 它在许多传统上使用原始炭黑的领域中, 展现出了作为炭黑可持续替代品的潜力。尽管过去人们普遍认为SCM仅适用于低价值应用, 但近期的技术进步已经使得SCM能够应用于更广泛的高价值产品领域。这些技术进步有助于橡胶制品生产商和原始设备制造商实现其可持续发展目标, 因为它们能够在配方中增加更高比例的可持续材料, 同时只需进行最小的调整或几乎不损失性能。

本文的目的是深入探讨可持续碳质材料的生产流程、核心特性以及性能指标, 旨在向用户展示如何最大限度地发挥这一创新材料的潜力。此外, 文章还将介绍在软管模型配方中减少的碳足迹的估算值。

十多年来, 可持续发展一直是BirlaCarbon公司业务的一个重要方面, 这在其年度可持续发展报告中有所体现。这些努力涵盖了许多联合国可持续发展目标, 而非传统的环境目标。通过可持续运营(SOE), BirlaCarbon公司致力于减少其运营地区的碳足迹, 包括温室气体、用水和其他环境影响。这些努力促使公司在2014年对炭黑产品进行了首次全生命周期评估(图1)。

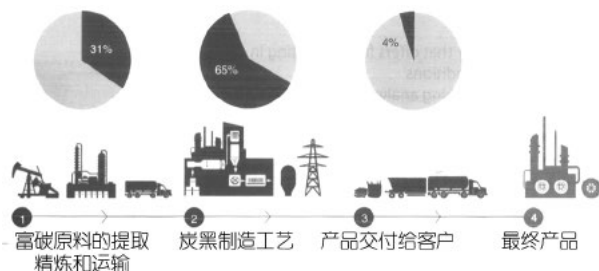


图1 炭黑生产过程各阶段的环境排放比例

BirlaCarbon公司将其二氧化碳排放视为浪费或未被利用的碳, 并一直努力通过SOE改善其在该领域的表现。然而, 这种持续改进的战略不足以将这些排放水平降低到未来所需的水平, 从而使公司进入可持续发展旅程的下一阶段: 到2050年实现净零碳排放。

1 循环性和可持续性碳质材料

在决定实现净零排放的第一步之前, BirlaCarbon公司调查了客户、原始设备制造商以及最终用户, 以确定需要什么类型的产品。这项调查表明, 市场需要大量高质量的循环产品, 并需要证明其环境足迹低。根据这项调查的结果, 决定通过引入Continua可持续碳质材料(SCM)系列产品来大规模启动循环。Continua是BirlaCarbon公司的注册商标。

BirlaCarbon公司目前通过每月150 t的小型工业设施(欧洲最大的商用单体材料设施)向客户供应初始数量的Continua单体材料。目前, BirlaCarbon公司正与其合作伙伴Circotec一起, 着手建设世界上最大、最具可持续性的热解生产基地之一, 该基地每年可生产超过70 000 t的ContinuaSCM。一期工程将于2024年底投产, 初期产能为10 kt ContinuaSCM。工厂满负荷运转后, 将回收超过200 kt的报废轮胎。该工厂的示意图如图2所示。

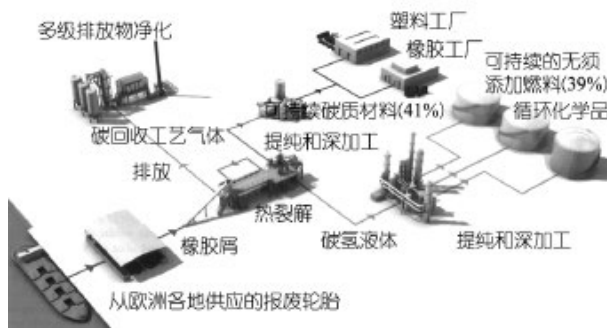


图2 Circotec荷兰生产基地示意图

可持续碳质材料(SCM)来自于报废轮胎的热解。这种100%的圆形材料为胶料生产商提供了传统炭黑的可持续替代品。传统上,炭黑被称为回收炭黑(rCB),BirlaCarbon公司的研究表明,人们无法从报废橡胶产品的热解中回收炭黑。尽管表面上相似,但生产出的材料并不符合单一的ASTM等级。欧洲化学品管理局(ECHA)和美国化学文摘社(CAS)都承认,由此产生的单体材料应被视为自己的一类材料,并赋予该材料独特的EINICS和CAS编号(化学注册号)。

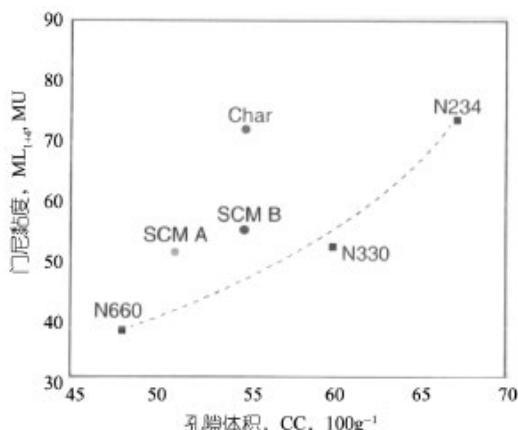


图3 炭黑和SCM的结构与门尼粘度之间的关系

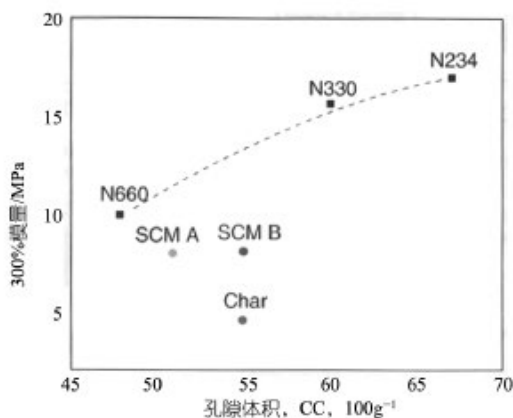


图4 炭黑和SCM的孔隙体积和模量之间的关系

单体材料在橡胶中的性能进一步证明了其与炭黑在特性上的区别。对于炭黑而言,结构与粘度和拉伸模量之间存在一致的关系,两者都会随着结构的增加而增加。图3和图4比较了两种研磨成不同粒度的单体材料以及起始炭(来自热解反应器的原材料[参见ASTMD8178])与炭黑的性能。这些数据表明,对于给定的结构,门尼粘度高于预期值(通过动态空隙体积[ASTMD7854]测量),但300%模量较低。虽然这里没有显示,但表面积效应也是如此。因此,为炭黑

测量的传统胶体特性并不能很好地预测单体材料在橡胶中的性能,而且ASTM也不建议用它来表征这一系列材料(ASTMD8466,用于测试rCB的炭黑测试方法)。

熔炉炭黑与单体炭黑的区别之一在于灰分含量,因为回收的不仅仅是轮胎中的碳。在热解过程中,轮胎内的所有无机成分(例如二氧化硅、锌和粘土)同样会被回收,这导致灰分含量上升。这些无机物与单体材料不可分割,如果不增加生产成本,碳足迹和工艺中的废物,就无法轻易去除,这就违背了最初的循环目标。虽然精心选择原料可以降低灰分含量,但此类原料需求量大且价格昂贵。



图5 SCM生产流程示意图

图5显示了典型的单体材料生产流程示意图以及流程中的关键步骤。典型的热解过程有四种产出:生炭(通过研磨转化为单体材料)、轮胎热解油、合成气和钢。轮胎热解油通常出售给石化工业,用于循环化学品、生产可持续炭黑或制造可再生燃料。合成气既可用于生产过程,也可用于发电。钢材则出售用于回收利用。

由于传统的炭黑胶体特性不能很好地预测单体材料(SCM)的性能,因此BirlaCarbon公司对涉及产品性能的关键参数进行了研究。这些参数被确定为:

- (1) 碳质残留物;
- (2) 熔融结块尺寸;
- (3) 透射率;
- (4) 灰分;
- (5) 颗粒特性。

下面将对这些参数逐一进行详细研究。

1.1 碳质残渣

在热解过程中,有机混合物成分通常会裂解并以油气形式回收。然而,其中一些有机分子会在炭黑和其他填料表面重新凝结,并在原地结焦,形成碳质残留物。这层新碳包裹着炭黑、二氧化硅和其他无机物,将它们融合在一起,形成难以分散的大型融合

团块。在高倍放大的TEM显微照片中可以看到这层碳。图6显示了碳质残留物的区域，这些残留物包裹着SCM试品中的炭黑。

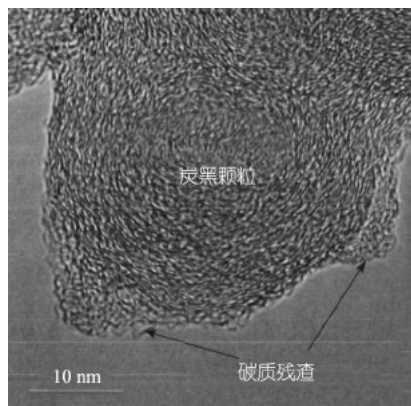


图6 SCM的高倍TEM显微照片，显示碳质残留物区域

这层碳质残留物保护了单体材料中炭黑和二氧化硅聚集体的活性表面。这削弱了填料与聚合物之间的相互作用，与炭黑相比，降低了单体材料加固胶料的

表1 团聚体尺寸对橡胶内性能的影响(eSBR, 含60份SCM和10份油, 硫黄硫化)

测试	单位	试品1	试品2	试品3	方法
团粒大小 (D97)	μm	9.5	15.0	22.2	PSADrv
分散指数 (IFM)	-	72.8	20.6	0.0	ASTMD2663-14
粘度, ML1+4	MU	69.2	70.8	72.4	(MethodD)
硬度	邵A	53.7	54.2	54.4	ASTMD1646-19a
300%模量	MPa	7.6	7.4	7.1	ASTMD2240-15
拉伸强度	MPa	17.9	15.3	14.6	ASTMD412-16

应该注意的是，为测量分散度而开发的方法（ASTMD2663）是针对最小可分散单位（团聚体）在几百纳米范围内的材料而设计的，而这正是炭黑的典型特征。对于方法D，该技术假定任何大于5μm的物质都是未分散的炭黑团聚体。该表中的SCM是微米级的，如D97凝聚体尺寸所示，这导致SCM的分散指数值被人为抑制，即使在完全分散的情况下也是如此。

1.3 透射率 (ASTMD1618)

SCM试品的透射率与热解程度有关。与炭黑一样，透射率值低表示材料表面存在残余碳氢化合物，尽管这些碳氢化合物的性质与炭黑不同。为了满足许多客户对低多环芳烃的要求，Continua8000SCM具有极高的透光值。这也最大程度地减少了因材料热解不良而产生的气味。

1.4 灰分含量 (ASTMD1506)

由于典型轮胎配方中含有无机物，SCM的灰分含量明显高于炭黑。这种无机物不易从炭黑中分

能力。这种新碳还会人为地降低试品中的测定灰分含量，从而误导性评估。在撰写本文时，碳质残留物无法直接测量，但可以从橡胶性能数据中推断。

1.2 熔融团聚体粒度 (ASTM测试方法正在制定中)

虽然通常被称为“粒度”，但从技术上讲，SCM的颗粒是由各种材料组成的熔聚体。这些熔融团聚体的尺寸是SCM最重要的参数之一，可通过研磨热解反应器中的生炭来控制。如表1所示，这些团聚体是SCM的最小可分散单元，直接影响应用性能。在撰写本文时，还没有正式的ASTM测试方法来测量SCM的团聚体大小，但正在开发一种使用激光衍射粒度分析（PSA）对干粉试品进行测试的方法。单体材料的粒度与炭黑的粒度没有关系。

从表1中可以看出，增大团聚体尺寸会略微增加粘度，但会降低模量和拉伸强度。不过，至少在此处测量的范围内，它对硬度的影响可以忽略不计。

离出来，因此这种材料不应被视为混合物，而更接近于合金。特定SCM的灰分含量会因使用的原料而异。例如，为降低滚动阻力而优化设计的轮胎，由于胎面材料中使用了二氧化硅，因此灰分含量较高。相反，针对重型卡车等使用寿命进行优化的轮胎灰分含量较低，因为使用的二氧化硅较少。在开发Continua8000SCM的过程中，对所使用的原料进行了精心挑选，以确保当Circotec的荷兰工厂全面运营时，能够提供所需的轮胎数量，从而确保灰分含量保持一致。

表2 列出了SCM中常见的元素及其可能的来源。

表2 SCM中通常存在的元素及其可能的来源

元素	来源
铝	用于内衬的黏土
铜	用于钢丝加固涂层的黄铜
硅	主要来自胎面使用的沉淀二氧化硅；部分来自黏土（硅酸铝）
锌	作为硫化体系的一部分；大部分以硫化锌的形式存在

1.5 颗粒特性 (ASTMD5230)

与炭黑一样，颗粒特性对于运输储存和混炼非常重要。在开发Continua8000SCM时，BirlaCarbon公司利用其供应炭黑的经验确保新SCM产品的颗粒特性适合客户应用。

2 Continua8000SCM的性能

Continua8000SCM循环型产品的设计在成本、性能和碳足迹之间取得了平衡。用于热解原料的专有技术最大限度地减少了碳残留物的形成，最大限度地提高了强化潜力。轮胎原料也经过精心挑选，以确保70kMT工厂的可持续供应，确保现在和将来的质量和灰分水平保持一致。从Continua8000SCM的性能特点中可以看出这些精心的产品和工艺设计选择所产生的效果。

2.1 生命周期评估(LCA)

在推出ContinuaSCM产品系列之前，有必要量化与BirlaCarbon公司传统炭黑产品系列（平均每公吨炭黑2.4吨二氧化碳当量）相比所节省的碳足迹。在对Continua8000SCM生产流程进行生命周期评估时，采用了国际公认的ISO方法。分析结果如图7所示。



图7 Continua8000SCM的生命周期评估

图7中的黄框勾勒出了仅Continua8000SCM生产过程的系统边界，包括粉碎、生产和装运。这表明，每生产1吨Continua8000SCM，就会排放1.47 t二氧化碳，与普通炭黑产品相比，可减少约0.9 t二氧化碳。不过，在生产Continua8000SCM的同时，还回收了轮胎中的钢材，并生产了可再生燃料。通过系统扩展原理，这两种额外的循环产出可以被包含在内。每生产一公吨Continua8000单体材料，就会产生0.73 t二氧化碳的负碳足迹。当Continua8000SCM的供应达到满负荷时，与普通炭黑生产工艺相比，每年将减少超过220 000 t的直接和间接二氧化碳排放量。

2.2 丁苯橡胶性能

在丁苯橡胶(SBR)基本配方中，在等量添加的情况下，Continua8000SCM与N660相比的主要性能特征

见图8。

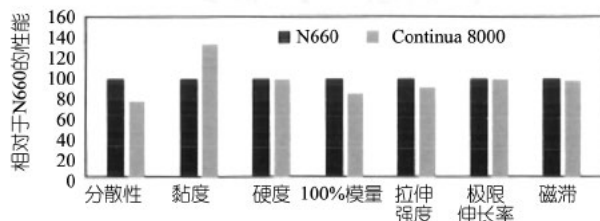


图8 Continua8000SCM与N660的性能比较(eSBR含有60份SCM/N660和10份油，硫黄硫化体系)

分散指数较低是由于采用了测量橡胶中未分散碳面积分数的方法。由于Continua8000SCM是微米长度尺度的产品，而炭黑骨料的长度尺度为纳米，因此即使完全分散，分散指数也总是低于炭黑。

还可以看出，含有Continua8000SCM的胶料的硬度等于N660，这也是其他聚合物和配方的一个特点。对于高负载配方，可能需要增加Continua8000SCM的负载量，以补偿灰分含量，从而保持等硬度。黏度增加和低应变模量降低也是含有Continua8000SCM和其他SCM的胶料的共同特征。

2.3 天然橡胶/丁二烯橡胶共混模型配方的性能

由于轮胎和传送带等许多应用都使用天然橡胶和丁二烯橡胶的混合物来提高产品的耐用性和性能，图9显示了混合物配方的结果。在该配方中，部分替换N660会略微降低胶料硬度，并略微减少胶料滞后性。由于较低的佩恩效应（填料与填料之间的相互作用），胶料滞后性的减少随替代率的增加而增加。

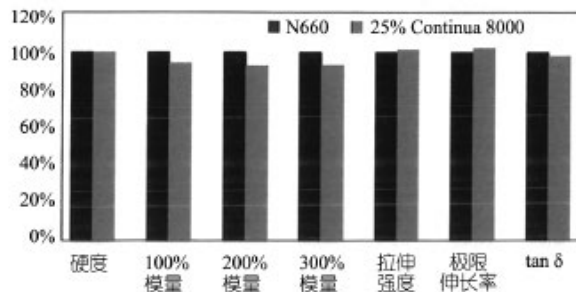


图9 Continua8000SCM在NR/BR模型配方中的性能 (80/20NR/BR，含60份SCM/CB和4份油，硫黄硫化体系)

2.4 模型溴丁基内衬轮胎配方的性能

图10显示了溴化丁基气密层模型配方的结果。在该配方中，部分替换N660会略微增加胶料硬度，并导致透气性略微降低。Continua8000SCM的加入也会显著减少滞后现象，随着替代率的增加，滞后现象也会

逐渐减少。

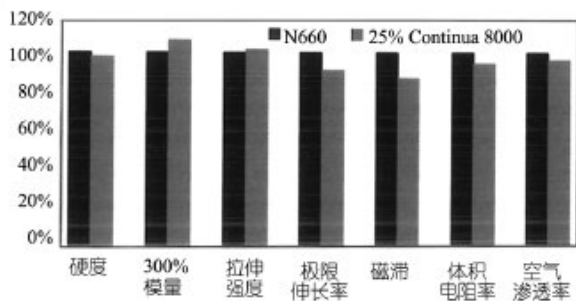


图10 Continua8000SCM在模型内衬配方中的性能(溴丁基, 60份SCM/CB, 硫磺硫化体系)

2.5 三元乙丙橡胶 (EPDM) 汽车软管配方的性能

在汽车软管应用中,所使用的胶料必须能够承受发动机舱内的高温,并对机油和冷却液具有良好的耐化学性。汽车冷却液软管的另一项要求是耐电化学降解(ECD)。这种复杂的失效机制被认为是由不同材料(金属和橡胶)和冷却液化学性质共同造成的,可能导致组件过早失效。部件设计人员可使用专门的胶料设计来降低ECD风险,包括使用旨在降低ECD风险的炭黑,如BirlaCarbon公司的BC1004。

汽车行业也开发了相关测试,以预测用于该应用的橡胶的失效模式。

由于Continua8000SCM的导电率较低,因此我们评估了在过氧化物硫化的抗ECD汽车冷却液软管配方(表3)中使用Continua8000SCM的效果。测试结果见图11。

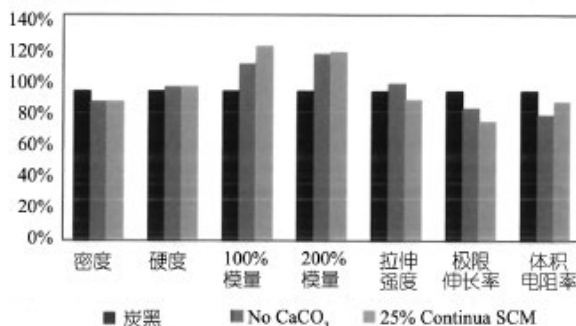


图11 Continua8000SCM在模型软管配方中的性能(具有可变水平SCM/CB和CaCO₃过氧化物硫化体系的EPDM)

表3 三元乙丙橡胶(EPDM)软管模型配方

成分	炭黑对照组, 份	无CaCO ₃ , 份	25%共混, 份
三元乙丙橡胶	100	100	100
耐ECD炭黑	80	80	60
CaCO ₃	40	-	-
Continua8000SCM	-	15	35
油类	50	50	50
化学品	18.8	18.8	18.8

Continua8000SCM的导电率低,因此可以重新添加碳酸钙等白色填料,以降低胶料密度,尽管要保持较低的添加量。虽然更换白色填料会使胶料的导电性提高,但胶料仍具有抗ECD的性能,在汽车冷却液中加速老化后性能也不会发生变化。与非增强型白色填料相比,Continua8000SCM的增强特性还能提高胶料的拉伸强度和模量。

也可以用Continua8000SCM取代任何传统的耐ECD炭黑。这种填料再次增强了硬度,降低了胶料密度,但其他性能与原始配方更加一致。

2.6 在软管配方中使用Continua8000SCM的潜在节碳效果

表4显示了替换碳酸钙和炭黑对EPDM汽车软管配方碳足迹的影响(详见表3)。

使用配方中所用成分的典型排放系数,基础配方的估计排放系数为1.87(即每公斤胶料排放1.87 kg CO₂e)。

使用Continua8000SCM替代配方中的碳酸钙,由于最终胶料的密度较低,估计排放系数会增加到2(即每公斤胶料排放2公斤CO₂e)。不过,由于车辆质量降低,使用中(范围3)的碳排放量将减少。就运输应用而言,使用阶段的碳排放量通常会超过部件生产的碳足迹;在车辆的使用寿命期间,这一微小的增加将得到充分补偿。

如果在配方中同时替换碳酸钙和炭黑,排放系数就会降低。再加上胶料的密度较低,部件碳足迹的减少将在部件的整个生命周期内(包括生产过程和车辆使用过程)显著减少碳排放。

3 结论

BirlaCarbon公司,凭借其长达一个世纪的炭黑生产经验,成功研发出一种新的可持续产品——ContinuaSCM。这些产品专为满足客户对循环产品在数量和稳定质量方面的需求而设计。

在评估过程中发现,可持续碳质材料具有独特的化学和性能属性,与炭黑相比,其在特定应用中具有独特的性能。这些与众不同的特性使其在EINECS和CAS中获得了独特的化学注册。

应用测试表明,在许多应用中,Continua8000SCM为客户提供了炭黑的可持续替代品。在某些应用中,还观察到了潜在的性能优势,如更低的滞后。对

