

嘉南藥理科技大學專題計畫成果報告

以甲殼質化學改質廢輪胎回收炭質物

計畫編號：CNIS 92-13

執行期限：92 年 01 月 01 日至 92 年 12 月 31 日

主持人：許錦明

共同主持人：

嘉南藥理科技大學職業安全衛生系

一、摘要

本研究探討利用甲殼質化學改質廢輪胎經熱裂解後之炭質物，藉以改變炭質物表面結構與化學活性，使之活化成有用碳黑。利用酸減法處理國內由廢胎經大氣熱裂解條件下所得炭質物之灰份及表面化學變化。

關鍵詞：熱裂解、炭質物、碳黑、甲殼質

Abstract

The surface acidic functional groups of chars by pyrolysis of used tires, at atmospheric was used. Char obtained under vacuum has the highest amount of acidic groups, while char obtained at atmospheric pressure has similar surface and carboxyl content after extraction with toluene for eight hours. Char contains higher ash than that of commercial black. This study try to use Chitin to modify the surface of the char. After treating, the surface and the total acid content of the char was reducing till a plateau was reached. The optimum content of the chitin was determined at 0.2 gram.

Keywords: Pyrolysis, Char, Carbon black, Chitin

二、前言

碳黑是由天然氣與石油經不完全燃燒而得。全球碳黑年產量約 720 萬噸，超過 90% 的碳黑都應用在輪胎及其它橡膠工業製造[1]。碳黑主要用來增加橡膠產品之抗拉強度、抗撕裂強度、彈性模數和耐磨耗等性質。這些補強現象與碳黑之(1)粒徑，表面積；(2)集聚結構 (aggregate structure) 及(3)表面特性(表面活性與表面官能基)有關[2-5]。補強的效應與橡膠分子在碳黑表面上形成物理與化學作用有關，即所謂之橡膠-碳黑作用 (rubber-filler interaction)。碳黑表面活性與表面官能基是主宰此作用的重要因素[6-8]。

輪胎基本上添加數種不同碳黑，其佔輪胎總重量約 30%。每噸廢胎在裂解後可得 375 公斤的炭質物 [9]。廢輪胎在熱裂解過程中經過複雜的物理與化學變化後所得之炭質物是一種由不同碳黑、無機灰份與橡膠分子裂解殘餘物之混合物；炭質物的粒徑及粒徑分佈和灰份都比碳黑高，其表面結構與原來碳黑不同，補強效果受到限制，因此整體應用上仍無法取代傳統碳黑[10, 11-13]。由於

熱裂解法的利基深受炭質物的品質影響，在橡膠產品的應用上，要利用炭質物來取代碳黑則必須使炭質物具有與碳黑相近的基本特性特別是表面特性。根據研究[14]炭質物表面酸性官能機數量比傳統碳黑高。炭質物在物性及其表面活性的劣勢下若要取代傳統碳黑則需利用其表面官能基來改善品質以提升炭質物之應用。

甲殼質因化學結構具有螯合作用為典型陽離子凝集劑，可應用於污水處理[15,16]。本計畫將使用國內熱裂解廠生產的炭質物，利用甲殼質化學改質法處理廢輪胎經熱裂解後之炭質物，改變炭質物表面結構與化學活性，使之活化成有用碳黑。改質後之炭質物若能成功再生回用於橡膠產品製造或充當瀝青改質劑。除了可解決廢胎所造成的污染外，更可將廢棄物再資源化及節省能源與天然資源。

三、實驗方法

材料

由廢輪胎在大氣壓下和熱裂解後之炭質物由齊華科技公司與榮積公司所提供。傳統碳黑 N330, N660 和 N774 屬中國合成橡膠產品，作為對照組。

樣品處理

炭質物先以丙酮粗洗、乾燥後研磨。炭質物研磨後被置於篩選機上分篩。為了取樣與分析測定方便，所有分析用之樣本均使用粒徑為 60 號篩炭質物。最適研磨時間(45 分鐘)和最適分篩時間(60 分鐘)的決定是為取得最適量的 60 號篩炭質物。為了減少炭質物表面油份影響表面活

性之測定，表面測定用之炭質物都先用甲苯萃取。炭質物 pH 值依據 ASTM-D1512 測定。表面羧酸量測定依據 Rivin 方法[17]；總酸量測定依據 Lyon 等人方法[18]。總酸量與羧酸量間之差為表面含酚量。pH 值；總酸量與羧酸量之滴定曲線由 Corning pH Meter 測之。甲殼質分別以 0.2 克 0.3 克和 0.4 克添加之並撤定炭質物之表面性質變化作為改質依據。

四、結果與討論

大氣與減壓熱裂解炭質物和碳黑的一些物性與表面含酸量如表一所述。兩種炭質物表面積相當且炭質物表面積雖明顯低於 N330 但仍高於 N660 和 N774。大氣與減壓熱裂解炭質物仍具有相當量之表面酸性基且其含量均高於碳黑。炭質物灰分含量則高於碳黑。減壓熱裂解炭質物因含酸量高，因此 pH 較低。本文主要以大氣熱裂解炭質物為樣本。

表二為經添加不同甲殼質量後炭質物之物性與化性變化。隨甲殼質量增加，炭質物的表面積下降；總酸量與羧酸量下降。由表二可知改質最適添加量為 0.2 克。

表一、一般碳黑與熱裂解炭質物之物理與化學性質

	表面積		pH	COOH	總酸量	含酚量	灰份 (%)
	(N ₂)	(I ₂)					
大氣	45	64.1	7.2	29±4	151±8	122	12.5
減壓	40	65	6.9	92±5	353±0	261	11-12
N330	80	82	7.5	63±6	71±5	8	<1%
N660	36	36	8.0	37±1	65±0	28	<1%
N77	33	29	8.0	25±3	111±0	86	<1%

4							

表二、炭質物經添加不同量之甲殼質後之物理與化學性質變化

	表面積		pH	COOH	總酸量	含酚量
	(N ₂)	(I ₂)				
CBp,0	45.0	64.1	7.2	29±4	151±8	122
CBp,0.2	34.3	43.3	8.7	7±5	32±0	25
CBp,0.3	21.0	24.2	9.0	----	5±3	5
CBp,44	23.2	20.2	9.1	----	6±4	6

CBp,0：未萃取之炭質物，CBp,0.24 經添加 0.2 克之甲殼質炭質物

五、參考文獻

- [1] G. Kuhner and M. Voll, "Manufacture of Carbon Black", in Carbon Black, 2nd Ed., (1993)。
- [2] A.M.Gassler, W.Hess, and A.Z. Medalia, *Plastics & Rubber: Processing*, March,1 (1978)。
- [3] W.F. Watson, *Ind. Eng. Chem.*, 47, p1281 (1955)。
- [4] G. Kraus, *Rubber Chem. & Tech.*, 51, p297 (1978)。
- [5] A.M. Gessler, W.M. Hess, and A.I. Medalia, *Plastics & Rubber: Processing, Part IV*, p141 (1978)。
- [6] G. Kraus, "Reinforcement of Elastomer", Ed., Hohn Wiley, N.Y. (1972)。
- [7] J. B. Donnet and A. Voet, "Carbon Black", Marcel Dekker, N.Y. (1993)。
- [8] D. Rivin, *Rubber Chem. & Tech.*, 44, p307 (1978)。
- [9] N. Ross, *Tire Technology International*, Dec. p37 (2000)。
- [10] G.Crane, R.Elefritz, E.L.Kay, and R.Laman, *R.C.T.* 51, 577 (1978)。
- [11] J.A. Beckman, G. Grane, E.L. Kay, and J.R. Laman, *Rubber Age*, April, p43 (1973)。
- [12] J.A. Beckman, G. Grane, E.L. Kay, and J.R. Laman, *Rubber Chem. & Techn.*, 47, 597 (1974)。
- [13] R.W.Soffel in M. Grayson, ed., *Encyclopedia*

of Chemical Technology, 3rd. Ed., 4, Wiley Interscience, N.Y., 561, (1978)。

- [14] 許錦明, 蔡百豐 國科會計劃 報告【廢輪胎熱裂解後炭質回收物之再生利用】, NSC 89-2626-E-041
- [15] 江晃榮、林玉媛合著：生物技術的健康結晶—甲殼質的療效；世茂出版社；(2000)
- [16] 江晃榮、林玉媛合著；生物科技的奇蹟—甲殼質的強效；世茂出版社；(初版一刷 1998.7，二刷 1999.3)
- [17] D. Rivin, *Rubber Chem. & Tech.*, 49, p410 (1963)。
- [18] B. Schubert, F. Ford, and F. Lyon, in "Ency. of Industrial Chemical Analysis", Vol 8, p179 (1969)。

六、致謝

本文作者感謝嘉南藥理科技大學給予經費補助，使本研究得以順利進行。感謝齊華科技公司提供炭質物，特別是齊華科技公司的參與與援助。特別感謝中國合成橡膠公司 林建宏博士在測試上的協助。

