

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

※

※

※

廢輪胎熱裂解後炭質回收物之再生利用

※

※

I. 炭質回收物之表面特性標定

※

※

※

※

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 89-2626-E-041-001-

執行期間：89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

計畫主持人：許錦明

共同主持人：莊依文、蔡百豐

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：嘉南藥理科技大學工業安全衛生系

中華民國 90 年 10 月 25 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

廢輪胎熱裂解後炭質回收物之再生利用

I. 炭質回收物之表面特性標定

計畫編號：NSC 89-2626-E-041-001

執行期限：89年08月01日至90年07月31日

主持人：許錦明

共同主持人：莊依文、蔡百豐

計畫參與人員：陳國糧、周佳正、林廉享

嘉南藥理科技大學工業安全衛生系

一、摘要

本研究探討國內兩種由廢胎經不同熱裂解條件下(大氣與減壓)所得炭質物之表面化學特性。減壓熱解炭質物之表面酸性官能基(羧酸及酚基)之量含量最高,但大氣熱解炭質物在萃取8小時後之表面羧酸基量與表面積與炭黑 N330 相當。大氣熱解炭質物(100、300、500 篩在 3、6、9%),對瀝青性質除針入度外對瀝青軟化點和粘滯度無明顯改變,且粒徑越小對延展性有利。

關鍵詞：熱裂解、炭質物、碳黑、瀝青、軟化點、粘滯度、延展性

Abstract

The surface acidic functional groups of chars by pyrolysis of used tires, at atmospheric and under reduced pressure, and of commercial blacks were investigated. Char obtained under reduced pressure 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. The particle size and content of char obtained at atmospheric pressure used in this study (100, 300, 500 mesh each with 3, 6, 9%) shows little or no effect on softening point and viscosity. This suggested that char could be used as filler in asphalt with at least 9% char blends.

Keywords: Pyrolysis, Char, Carbon black, Asphalt Softening point, Viscosity, Ductility

二、前言

輪胎成為廢棄物後仍殘存相當量的化學物質與熱值。熱裂解方法是在缺氧或控制氧量的條件下將廢輪胎分解成一些有

用附屬產品,如含煙氣體(hydrocarbon gas)、裂解油(pyrolytic oil)與炭質物(char)[1],在環保及廢棄物再資源化的觀點上最被接受[2,3]。熱裂解可在大氣壓下[4,5]或減壓下進行[6,7]。後者所得炭質物的表面據稱較前者乾淨,結構較為接近碳黑[8]。

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[9]。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[10-13]。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[14-16]。

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[17]。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[18, 19-21]。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。Roy 和 Chaala 等人曾利用逆相氣相層析(Inverse gas chromatography, IGC)研

究炭質物與碳黑的表面活性[22,23]，並用酸鹼法來降低灰份含量[24]。另外，Hsu 及 Hamed 曾利用碳黑表面之酸性官能基(羧酸與酚基)與脂肪胺產生現位改質來改善橡膠之抗拉強度[25]。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。

本研究主要目的是利用炭質物表面酸性官能基與適當的改質劑反應後作為橡膠產品之填充劑或瀝青之改質劑。先期研究重點是標定廢輪胎經熱裂解後炭質物表面酸性官能基的量以作為日後表面改質的依據。本研究使用的兩種炭質物分別是廢輪胎在大氣壓下和在減壓下熱裂解後之產物。炭質物先經研磨、分篩、萃取、酸鹼洗後作標定與物性測定。傳統碳黑 N330, N660 和 N774, 用來比較炭質物之各項性質。最後將未萃取之炭質物加入瀝青以初探炭質物對瀝青基本物性之影響。

三、實驗方法

材料

兩種由廢輪胎在大氣壓下和在減壓下熱裂解後之炭質物分別由齊華科技公司與榮積公司所提供。傳統碳黑 N330, N660 和 N774 為中國合成橡膠產品。瀝青採用中國石油化學公司產品其針入度為 85/100; 軟化點 40-60°C; 延展性(25°C) 高於 100 公分。

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裝有 ASTM 20、40、60、80、100、200、300、500 等號篩之篩選機上分篩。以上各號篩孔徑大小相對應於公制單位分別為 0.84、0.42、0.25、0.177、0.149、0.074、0.050、和 0.031mm。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。灰份依據 Roy 和 Chaala 等人所提之酸

炭質物分析與測試

炭質物含水量、灰份、表面積和集聚結構，分別依據 ASTM- D1509; D1506; D1510(I₂)和 D3037(N₂)與 D3849 測定之。炭質物 pH 值依據 ASTM-D1512 測定。表面羧酸量測定依據 Rivin 方法[26]; 總酸量測定依據 Lyon 等人方法[27]。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。針入度試驗依 ASTM-D5 操作之。黏滯度依 ASTM-D88 操作之。軟化點依 ASTM-D36 行之。延展性依 ASTM-D113 行之。

四、結果與討論

小粒徑碳黑如 N110, N220 和 N330 可提供輪胎硬度與補強性故常應用於胎面配方，較大粒徑碳黑如 N550, N660 和 N774 對輪胎硬度影響較小，因此常用於胎肩及其他部位以提供避震效果[28]。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。炭質物灰份含量則高於碳黑。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。

大氣壓熱裂解後之炭質物因其表面含油份比減壓熱裂解炭質物高[29]，為了不影響炭質物表面酸基之測定，炭質物都先用甲苯將油份萃取之。表二為經不同萃取時間後炭質物之物性與化性變化。萃取之後，炭質物的表面積增加; 總酸量與羧酸量改變，但對 pH 值與灰份幾無影響。改變萃取時間並未進一步改變表面積; pH 值與灰份，卻改變炭質物之表面酸性官能基特性。炭質物的表面積增加是因為炭質物表面經萃取後油份減少所致。改變萃取時間對炭質物總酸量與羧酸量之影響如圖一所示。隨萃取時間增加，炭質物羧酸量上升速度比總酸量明顯但 pH 值無明顯下降。依文獻[27]定義，一般總酸量為表面

羧酸量與含酚量之和，因此增加羧酸量必然減少含酚量。含酚量在萃取過程中如何減少亦或由其他鹼性基出現，有待進一步探討。另由表二可知，萃取時間 8 小時與 24 小時所得之表面積與羧酸量和 N330 碳黑相似。因此，大氣熱裂解之炭質物以萃取 8 小時為最適時間。

由表二得知，萃取目的在降低油份雜質但並未減低灰份含量。一般碳黑的含灰量都在 1% 下[15]。本文使用 Roy 等人所提方法處理灰份[24]。炭質物未處理前與分別用硫酸；氫氧化鈉和硫酸/氫氧化鈉處理後之灰份量分別為 12.5%；8.32%；9.27% 和 7.7%。顯示硫酸/氫氧化鈉處理可明顯降低灰份，但與一般傳統碳黑低於 1% 的含灰標準仍有很大差距。本研究使用之炭質物由工廠直接生產與 Roy 等人所用之實驗室產物不同，因此灰份之處理方法與過程仍有待修正。炭質物使用酸鹼試劑處理後之表面酸性官能基測定，因重複性不穩定，測定方法仍需改善。經酸鹼處理及未處理之炭質物和碳黑 N330 之結構型態可利用穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy)觀測之。如圖二。顯示經酸鹼處理及未處理之炭質物仍保有與碳黑近似之結構，惟炭質物整體集聚結構比碳黑大。

本研究另將 100、300、500 篩的大氣熱裂解炭質物分別以 3、6、9 重量百分率之量加入瀝青中，以初探炭質物不同粒徑及不同添加量對瀝青基本物性如針入度、軟化點與延展性之影響。

瀝青針入度反映瀝青之硬度，不同粒徑炭質物對瀝青針入度影響如圖三所示。增加不同粒徑之量，瀝青之針入度下降即硬度上升。軟化點反映瀝青達到流動狀態之溫度。不同粒徑炭質物對瀝青軟化點影響如表三所示。結果顯示粒徑與添加量對瀝青軟化點影響不大。粘滯度決定瀝青混凝土拌合、鋪設、滾壓之時機與溫度。不同粒徑炭質物對瀝青粘滯度影響如圖四所示。不同粒徑與不同添加量對瀝青粘滯度影響不大。有無添加炭質物之瀝青，其粘滯度均隨溫度增加而下降。

延展性可以預測瀝青的彈性與韌性。在室溫下，瀝青延展性應高於 100 公分。添

加粒徑為 500 篩的炭質物可以使瀝青延展性超過 100 公分。

綜合以上結果，未改質炭質物的物理特性雖遜於一般碳黑，但在適當處理油份與灰份後仍有取代補強性較低碳黑的潛力。另外炭質物能保留相當量的表面酸性官能基，若加以適當改質應可提高炭質物的品質。在本文研究範圍內(100、300、500 篩的炭質物分別以 3、6、9%)，對瀝青性質除針入度外對瀝青軟化點和粘滯度無明顯改變，且粒徑越小越不影響其延展性。推斷在此範圍內可消化部分炭質物。其他性質如流變性等與最大添加量仍有待進一步探討。另外，因小粒徑之炭質物的獲得需消耗較多的能量，若能改質或能改善較大粒徑炭質物之利用。

五、計畫成果自評

本研究進度達成率為原計畫進度約 75%。已完成兩種國內廢胎處理廠在不同條件下熱裂解廢胎後所得炭質物之(1)表面酸性基之標定；(2)表面積；(3)油份處理與灰份處理。炭質物表面吸附能測定因需將傳統式 GC 改裝成逆相氣相層析(Inverse gas chromatography, IGC)，目前仍在測試中。IGC 可一系列探討各式物質之表面吸附能。表面酸性基的存在提供炭質物仍有再生利用的空間。表面吸附能可以提供炭質物(改質前、後)作為吸附劑等級之參考。

本研究之處理方法與結果已引起炭質物提供廠商之興趣，並擬於下一計畫繼續給予適當援助和參與。

六、致謝

本文作者感謝國科會給予經費補助，使本研究得以順利進行。感謝齊華科技公司與榮積科技公司提供炭質物，特別是齊華科技公司的參與與援助。感謝林復翎小姐的參與。特別感謝蔡光政先生的促成；高苑技術學院 黃文琛副教授協助瀝青測試；中國合成橡膠公司 林建宏博士與在美國林文淵博士在炭質物測試上的協助。

五、參考文獻

[1] H. Darmstadt, C. Roy, and S. Kalinguine, Carbon, 33, p1399 (1994) .

[2] A.G.Buckens, Conservation and Recycling, 1, p247 (1977) .

[3] Y. Sacki and G. Suzuki, Rubber Age, 108, No.2, p33 (1980) .

[4] G. Collin, in "Thermal Conversion of Solid Wastes and Biomass", J. L. Jones and S. B. Radding Ed., p479, ACS, Symposium Series 130 (1980) .

[5] P.T. Williams, S. Besler and D.T. Taylor, Fuel, 69, p1474 (1990) .

[6] C. Roy and J. Unsworth, in "Pyrolysis and Gasification", G.L. Ferrers et al., Ed., p180-189, Elsevier Applied Sci., London, UK (1989) .

[7] C. Roy, B. Labrecque, and B. Canmia, Conservation and Recycling, 4, p203 (1990) .

[8] H. Darmstadt, C. Roy, and S. Kalinguine, Carbon, 33, p1449 (1995) .

[9] G. Kuhner and M. Voll, "Manufacture of Carbon Black", in Carbon Black, 2nd Ed., (1993) .

[10] A.M.Gassler, W.Hess, and A.Z. Medalia, Plastics & Rubber: Processing, March, 1 (1978) .

[11] W.F. Watson, Ind. Eng. Chem., 47, p1281 (1955) .

[12] G. Kraus, Rubber Chem. & Tech., 51, p297 (1978) .

[13] A.M. Gessler, W.M. Hess, and A.I. Medalia, Plastics & Rubber: Processing, Part IV, p141 (1978) .

[14] G. Kraus, "Reinforcement of Elastomer", Ed., Hohn Wiley, N.Y. (1972) .

[15] J. B. Donnet and A. Voet, "Carbon Black", Marcel Dekker, N.Y. (1993) .

[16] D. Rivin, Rubber Chem. & Tech., 44, p307 (1978) .

[17] N. Ross, Tire Technology International, Dec. p37 (2000) .

[18] G.Crane, R.Elefritz, E.L.Kay, and R.Laman, R.C.T. 51, 577 (1978) .

[19] J.A. Beckman, G. Grane, E.L. Kay, and J.R. Laman, Rubber Age, April, p43 (1973) .

[20] J.A. Beckman, G. Grane, E.L. Kay, and J.R. Laman, Rubber Chem. & Tech., 47, 597 (1974) .

[21] R.W.Soffel in M. Grayson, ed., Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., 4, Wiley Interscience, N.Y., 561, (1978) .

[22] H. Darmstadt, C. Roy, S. Kalinguine and H. Cormier, Rubber Chem. & Tech., 70, p759 (1997) .

[23] C. Roy, and H. Darmstadt, Plastics, Rubber & Composites Processing & Applications, 27, No.7 p341 (1998) .

[24] A.Chaala, H. Darmstadt, C. Roy, Fuel Processing Technology, 46, p1 (1996)

[25] J.M. Hsu & G.R. Hamed, "Effect of Hydrocarbon and Amine Diluents on the Properties of DicumylPeroxide Cured SBR " Part II, Black Compositions, in Preparation .

[26] D. Rivin, Rubber Chem. & Tech., 49, p410 (1963) .

[27] B. Schubert, F. Ford, and F. Lyon, in "Ency. of Industrial Chemical Analysis", Vol 8, p179 (1969) .

[28] B. Sahouli, S. Blacher, F. Brouers, H. Darmstadt, C. Roy and S. Kalinguine, Fuel, 75, p 1244 (1996) .

[29] W.H. Waddell, R.S. Bhakuni, R.S. Barbin & P.H. Sandstorm, in "The Vanderbilt Rubber Handbook", R.O. Babbit Ed., p596, Vanderbilt Co., Inc., Norwalk, CT, USA (1990) .

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%
N774	33	29	8.0	25± 3	111± 0	86	<1%

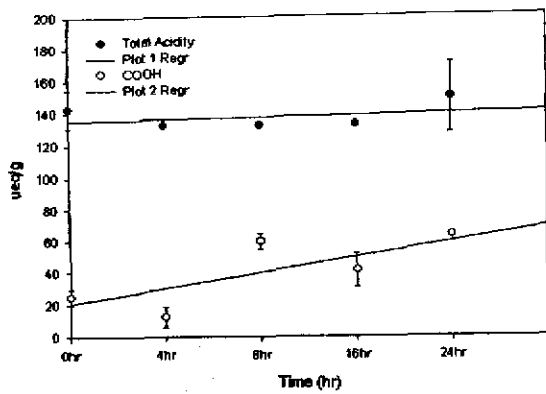
表二、炭質物經不同時間萃取後之物理與化學性質

	表面積		pH	COOH	總酸量	含酚量	灰份 (%)
	(N ₂)	(I ₂)					
CBp,0	45.0	64.1	7.2	29± 4	151± 8	122	12.5
CBp,4	62.3	85.3	7.2	13± 5	132± 0	119	11.7
CBp,8	61.0	87.2	7.1	60± 4	132± 0	72	10.9
CBp,16	63.2	88.0	7.3	41± 7	132± 0	91	11.6
CBp,24	63.5	88.3	7.3	63± 0	149± 16	86	11.3

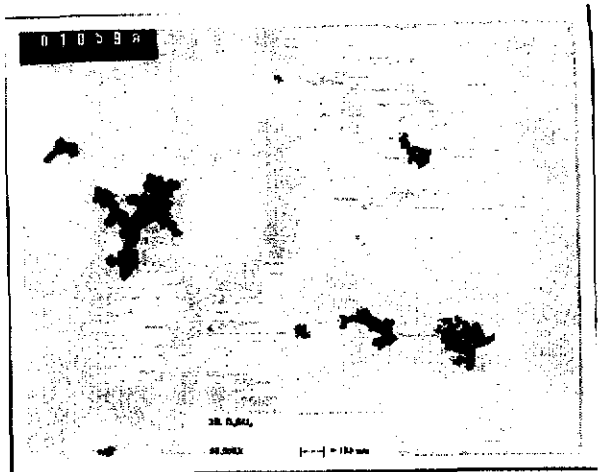
CBp,0: 未萃取之炭質物, CBp,4 經 4 小時萃取之炭質物

表三、不同粒徑炭質物與不同添加量對瀝青軟化點的影響

	100 篩	300 篩	500 篩
添加 0%	43	42	43.4
添加 3%	44	43.5	40
添加 6%	43	42.5	44
添加 9%	43	43.5	43



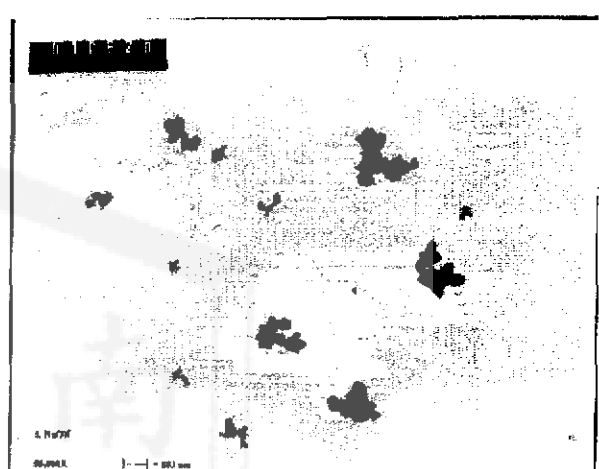
圖一、萃取時間對炭質物總酸度與羧酸質之影響



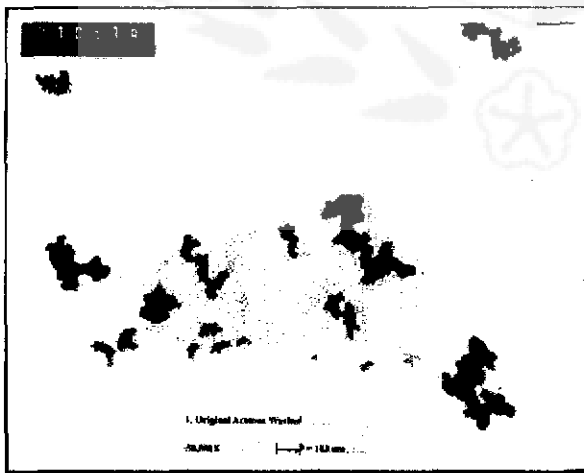
圖二、(c)炭質物用硫酸處理後之 TEM 形態圖



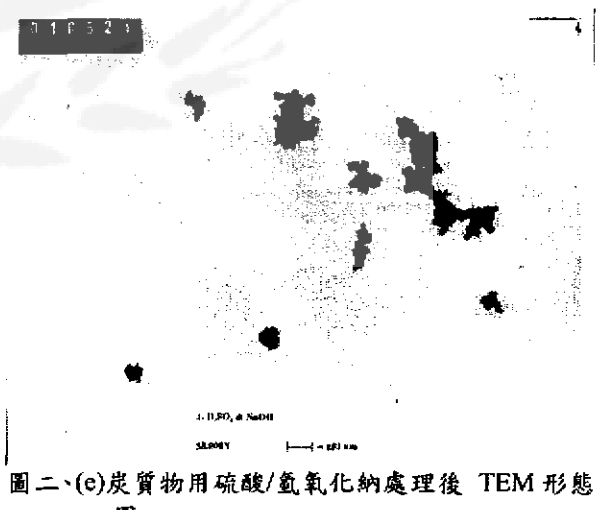
圖二、(a)N330, TEM 形態圖



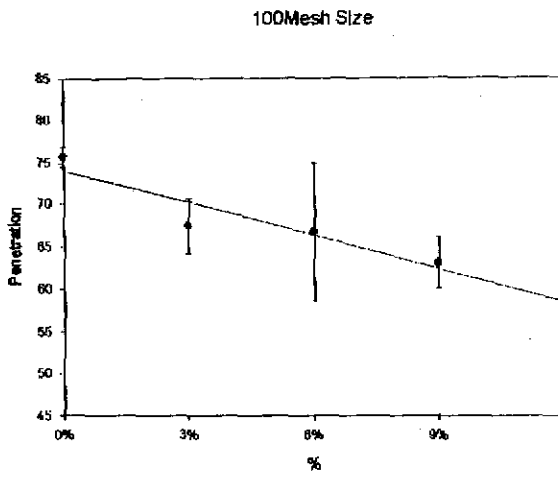
圖二、(d)炭質物經氫氧化鈉處理後之 TEM 形態圖



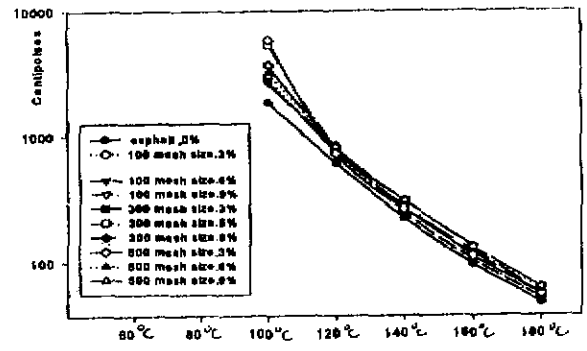
圖二、(b)炭質物 TEM 形態圖



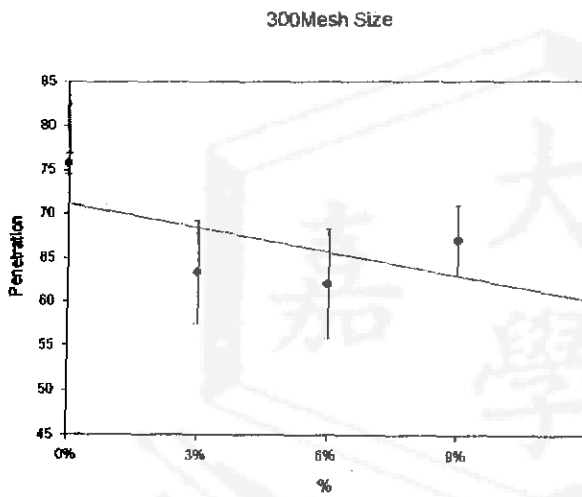
圖二、(e)炭質物用硫酸/氫氧化鈉處理後 TEM 形態圖



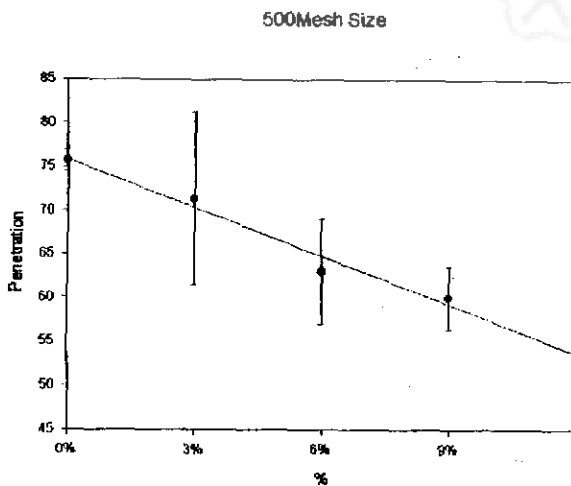
圖三、(a)100 篩炭質物不同添加量對瀝青針入度的影響



圖四、不同粒徑之炭質物與不同添加量對瀝青黏滯度之影響



圖三、(b)300 篩炭質物不同添加量對瀝青針入度的影響



圖三、(c)500 篩炭質物不同添加量對瀝青針入度的影響