



УДК 691.16

Д.А. Аюпов – инженер

А.В. Мурафа – кандидат технических наук, профессор

Ю.Н. Хакимуллин – доктор технических наук, профессор

В.Г. Хозин – доктор технических наук, профессор

E-mail: Ayupov_Damir@rambler.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ РЕГЕНЕРАЦИИ РЕЗИН И ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИХ В СТРОИТЕЛЬНОЙ ОТРАСЛИ*

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены современные способы регенерации резины. Предложен путь утилизации резиновой крошки для получения битум-полимерной композиции. Производится сравнение с аналогами.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: модификация битумов, девулканизация резин, регенерация резин.

D.A. Ayupov – post-graduate student

A.V. Murafa – candidate of technical sciences, professor

Yu.N. Khakimullin – doctor of technical sciences, professor

V.G. Khozin – doctor of technical sciences, professor

Kazan State University of Architecture and Engineering

MODERN WAYS OF AUTOMOBILE TIRES RECYCLING AND WAYS OF USING THEM IN BUILDING

ABSTRACT

Modern ways of rubber regeneration are considered. The way of a rubber crumb recycling for bitumen-polymeric composition is offered. Comparison with analogues is made.

KEYWORDS: modification of bitumens, regeneration of rubbers.

Из-за стойкости резиновых изделий к действию кислорода, озона, солнечной радиации и бактериям для их произвольного разрушения требуются долгие годы, что приводит к серьёзному загрязнению окружающей среды. Ежегодный объём образования изношенных автомобильных покрышек в России составляет, по разным оценкам, от 720 тыс. до 1 млн. т. Складирование и захоронение отходов полимеров экономически неэффективно и экологически небезопасно, т.к. при длительном хранении они могут выделять в окружающую среду вещества, способные привести к нарушению экологического равновесия. К моменту утраты автомобильными шинами эксплуатационных качеств полимерный материал претерпевает лишь незначительные структурные изменения, что обуславливает возможность их вторичной переработки [1].

По всему миру главным направлением переработки изношенных шин и некоторых других изделий является регенерация резины, осуществляемая различными физико-химическими способами. Однако уровень использования изношенных резиновых изделий для регенерации низок.

Весьма условно основной процесс регенератного производства, при котором происходит деструкция вулканизационной сетки резины и ее пластификация, называется процессом "девулканизации". Это название может быть оправдано общим характером изменений внешних (физических) свойств перерабатываемого материала, в то время как по физико-химическому механизму и конечным результатам молекулярных превращений каучукового углеводорода указанный процесс не является обратным вулканизации.

* Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы» (конкурс НК-508П(4)).

В связи с этим продукт "девулканизации" резины по составу и свойствам в определенной степени подобен, но по структуре далеко не идентичен исходной резиновой смеси.

Тем не менее, самым важным процессом в методике регенерации каучука является процесс девулканизации резины (вулканизата).

На первый взгляд кажется, что степень девулканизации резины зависит от количества отщепленной серы, химически связанной с каучуком. Однако обессеривание резины почти не удается, так как выделение химически связанной серы обычно сопровождается разрушением структуры вулканизата.

Проведенные в этом направлении опыты ряда исследователей показали, что удается достигнуть некоторого уменьшения количества связанной серы в вулканизате, но одновременно при этом имеет место сильное разрушение структуры каучукового вещества вулканизата. Это, по-видимому, вытекает из того, что сама вулканизация является не только соединением отдельных цепных молекул каучука тиоэфирными мостиками, но, вероятно, и процессом образования пространственных структур за счет конденсации и полимеризации.

Таким образом, процесс действительной регенерации каучука из резины путем обессеривания невозможен. Удаление серы из резины происходит лишь при одновременном глубоком распаде каучукового вещества, что приводит к потере практической ценности регенерата. Анализ содержания связанной серы в продуктах, подвергаемых обработке в процессе регенерации каучука, показывает, что количество связанной серы не уменьшается, а, наоборот, в некоторых случаях даже увеличивается за счет перехода свободной серы в связанную [2].

Представление о процессе регенерации каучука как о процессе обратном (реверсивном) вулканизации, как следует из сказанного, теряет смысл. Важно, чтобы каучуковое вещество резины приобрело пластические свойства, способность соединяться с сырой резиновой смесью и ее ингредиентами и было способно к повторной вулканизации. Минеральные и органические вещества, присутствующие в резине, являются так же, как и каучуковое вещество, ценными ингредиентами резиновых смесей.

Таким образом, регенерация каучука из резин (вулканизатов) является только техническим понятием. Все методы технической регенерации каучука в результате применения механического измельчения вулканизатов, термической и химической обработки, а также вальцевания и рафинирования девулканизата приводят резину в состояние с вышеуказанными свойствами. Таким образом, регенерат представляет собой материал, получаемый из резины, которая в результате обработки потеряла эластические и приобрела пластические свойства. В таком состоянии регенерат обладает рядом ценных свойств: способностью формоваться, шприцеваться, давать резиновые смеси, образовывать дисперсии, а, главное, при повторной вулканизации служить сырьем для резиновых изделий.

В мировой практике известно много методов регенерации. Однако названия этих методов в большинстве случаев не связаны с существом основного процесса девулканизации резины и отражают только некоторые различия, касающиеся частных особенностей производственных процессов.

В настоящее время основными промышленными методами производства регенерата являются: водонейтральный (нейтральный), термомеханический (риклемейтор-процесс), паровой и его модификации: паровоздушный и паровой высокотемпературный.

Паровой метод. Смесь дробленной резины с мягчителем или активатором загружается в противни или металлические короба с перфорированными стенками и перегородками.

Противни или короба устанавливают на вагонетках, закатываемых в девулканизационный котел. Давление водяного пара в котле при девулканизации шинной резины 0,8-1,0 МПа.

Длительность процесса зависит от температуры в котле, типа регенерируемой резины, а также количества и химической природы мягчителя и активатора.

После завершения девулканизации вагонетки выкатывают из котла и освобождают короба или противни от девулканизата. Последний затем отправляют в отделение механической обработки девулканизата.

Водонейтральный метод. При получении регенерата водонейтральным методом девулканизация резины происходит в автоклаве в водной среде, имеющей кислую реакцию, при непрерывном перемешивании массы. Вследствие этого улучшаются условия набухания резины в мягчителе, теплопередача от стенок автоклава к резине, полностью разрушаются остатки ткани, содержащейся в резиновой крошке, и уменьшается степень загрязнения девулканизата (песком, грязью, металлическими включениями). Из-за незначительного содержания кислорода в воде, а также

ингибирующего действия воды на процесс термоокислительной деструкции резины в этом случае значительно меньше деструкция каучукового вещества регенерируемой резины по сравнению с паровым методом.

Поэтому качество регенерата водонейтрального метода лучше по сравнению с регенератом парового метода. Кроме того, он более однороден по пластическим свойствам и содержит меньше посторонних включений.

Термомеханический метод. Резиновая крошка непрерывно подается в двухчервячный непрерывно действующий смеситель. Одновременно в смеситель подается мягчитель или, если это необходимо, раствор (суспензия) активатора в мягчителе. Аналогично в смеситель могут дозироваться также и модифицирующие добавки.

Корпус смесителя охлаждается водой с таким расчетом, чтобы выходящая из него смесь имела температуру не более 100 °С. Эта смесь затем поступает в червячный аппарат типа шприц-машины, в котором происходит девулканизация резины в тонких слоях под влиянием механических воздействий, теплоты, выделяющейся в результате деформации резины под влиянием механических усилий непосредственно в массе резины, и следов кислорода, растворенного в регенерируемой резине. Средняя длительность пребывания резины в девулканизаторе составляет не более 5-7 мин.

Температура шинного девулканизата, выходящего из головки девулканизатора, не должна превышать 190 °С.

Дальнейшее снижение температуры девулканизата достигается за счет его охлаждения водой из форсунок тонкого распыления и последующего транспортирования девулканизата с помощью шнека, охлаждаемого водой. После выхода из охлаждающего шнека температура девулканизата, направляемого на механическую обработку, не должна превышать 70-80 °С.

Радиационный метод. Под влиянием излучений высоких энергий у полимеров одновременно протекают процессы деструкции цепей и образования поперечных связей. Структурирование при этом, как правило, преобладает над деструкцией. Однако в том случае, когда основной структурной единицей является группа, содержащая четвертичный атом углерода, полимер при облучении деструктурирует. К таким полимерам относятся, например, полиизобутилен, бутилкаучук и вулканизаты бутилкаучука.

Высокотемпературный метод фирмы "Данлоп". По способу фирмы "Данлоп" поверхность резины подвергается действию высокой температуры – 2000-3000°С в течение короткого времени – менее 0,5 с (предпочтительно – 2500 °С, 0,1 с). Последнее достигается за счет движения обрабатываемой поверхности по отношению к источнику теплоты со скоростью 37-40 м/с. Одновременно с воздействием пламени поверхность резины обрабатывается специальным истирающим устройством с получением мелких частиц деструктированной резины, пригодной для использования в шинных смесях.

Разработано специальное оборудование для переработки этим способом изношенных покрышек.

Нами была отработана возможность утилизации резиновой крошки для модификации битума [3]. При этом девулканизация резиновой крошки происходит непосредственно в битуме, в результате чего получается битумно-резиновое вяжущее. Был проведен анализ содержания золь-гель фракций оптимальной композиции, композиции без девулканизирующего агента (ДА), самой резиновой крошки (РК) и композиции с известным деструктирующим агентом.

Таблица 1

Результаты золь-гель анализа

№	Составы	Гель-фракция (в пересчёте на каучук), %
1	БНД 90/130 – 100 м.ч. РК – 20 м.ч. ДА – 0,1 м.ч.	15
2	БНД 90/130 – 100 м.ч. РК – 20 м.ч.	64
3	Резиновая крошка	99
4	БНД 90/130 – 100 м.ч. РК – 20 м.ч. Каптакс – 0,5 м.ч.	67

Как видно из таблицы 1, гель-фракция в первой композиции составляет всего 15 %. Анализ геля (табл. 2) показал, что при этом плотность сшитых цепей геля уменьшается более, чем в 100 раз по сравнению с исходной крошкой.

Таблица 2

Определение плотности химически сшитых цепей сетки полимера

№	Составы	Доля эластомера в набухшем образце	Плотность химически сшитых цепей сетки, моль/см ³
1	БНД 90/130 – 100 м.ч. РК – 20 м.ч. ДА – 0,1 м.ч.	0,112	$6,23 \cdot 10^{-6}$
2	БНД 90/130 – 100 м.ч. РК – 20 м.ч.	0,183	$3,37 \cdot 10^{-5}$
3	Резиновая крошка	0,369	$5,068 \cdot 10^{-4}$
4	БНД 90/130 – 100 м.ч. РК – 20 м.ч. Каптакс – 0,5 м.ч.	0,23	$7,52 \cdot 10^{-5}$

Известные модификаторы деструкции Де-линк и Ребонд позволяют получать лишь сетку с плотностью порядка $1 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ [4]. Основные свойства разработанной композиции в сравнении с аналогами показаны в таблице 3.

Таблица 3

Основные свойства разработанной битум-полимерной композиции в сравнении с известными аналогами

№	Состав	Темп-ра разм., °С	Пенетрация, 0,1 мм	Дуктильность, см	Эластичность, %
1	БНД 90/130	42	106	72	13
2	БНД 90/130 – 100 м.ч. РК – 20 м.ч. ДА – 0,1 м.ч.	61	56.2	10	76
3	БНД 90/130 – 100 м.ч. Смесевые ТЭП – 7 м.ч.	62	52	10.4	36.8
4	БНД 90/130 – 100 м.ч. Смесевые ТЭП – 10 м.ч.	72	38.4	5.65	34
5	БНД 90/130 – 100 м.ч. Элвалой 4170 – 1 м.ч.	58	96.2	20	50

Как видно из таблицы 3, разработанный состав по свойствам – температуре размягчения, пенетрации, дуктильности близок к битум-полимерной композиции на целевых полимерах – смесевых термоэластопластах (7 м.ч.), но существенно превосходит её по эластичности. Увеличение концентрации смесевого ТЭП приводит к нежелательному ухудшению дуктильности. А битум, модифицированный добавкой «Элвалой», уступает разработанной композиции по всем показателям, хотя и обладает сравнительно высокой эластичностью.

Таким образом, разработанный способ девулканизации резины позволяет получать композицию, по свойствам превосходящую известные аналоги. Этого удаётся достичь за счёт глубокой и направленной деструкции поперечных связей резины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Петов Н.А. Оценка накопления изношенных покрышек в регионах России // Твёрдые бытовые отходы, 2008, № 11. – С. 50-52.
- Макаров В.М., Дроздовский В.Ф. Использование амортизированных шин и отходов производства резиновых изделий. – Л.: Химия, 1986. – 240 с.
- Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Хозин В.Г. Битум-полимерные композиции, модифицированные девулканизатами резин // Сб. научных трудов «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии. Т. 1». – Казань, 2010. – С. 478-482.
- Вольфсон С.И. Динамически вулканизированные термоэластопласты. – М.: Наука, 2004. – 172 с.