

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Е. И. Щербина, Р. М. Долинская

РЕЦИКЛИНГ ЭЛАСТОМЕРОВ

Рекомендовано

*учебно-методическим объединением по химико-технологическому
образованию в качестве учебно-методического пособия
для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических
веществ, материалов и изделий» специализации
1-48 01 02 05 «Технология переработки эластомеров»*

Минск 2011

УДК 678.074.02(075.8)

ББК 35.72я73

Щ64

Рецензенты:

кафедра высокомолекулярных соединений

Белорусского государственного университета (заведующий кафедрой

доктор химических наук, профессор *Л. П. Круль*);

академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор,

директор государственного научного учреждения «Институт химии

новых материалов» НАН Беларуси *В. Е. Агабеков*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Щербина, Е. И.

Щ64 Рециклинг эластомеров : учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 05 «Технология переработки эластомеров» / Е. И. Щербина, Р. М. Долинская. – Минск : БГТУ, 2011. – 83 с.

ISBN 978-985-530-094-7.

В издании рассмотрены основные и перспективные направления переработки и использования отходов, образующихся при производстве шин, резиновых технических изделий, а также методы переработки и использования изношенных шин. Показано изменение физико-механических свойств полимерной основы в процессе переработки и использования шин. Приведены некоторые рецептуры композиций, описаны технологии переработки утильной резины и изготовления изделий. В учебно-методическом пособии нашли отражение последние достижения в области технологии вторичного сырья, опубликованные в периодической литературе, в том числе в материалах ежегодной Международной конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология».

УДК 678.074.02(075.8)

ББК 35.72я73

ISBN 978-985-530-094-7

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2011

© Е. И. Щербина, Р. М. Долинская, 2011

ПРЕДИСЛОВИЕ

Во всем мире ведутся исследования, опытно-конструкторские работы по созданию совершенных способов рециклинга изношенных шин и резинотехнических изделий, так как они являются источником ценного углеводородного сырья, лома легированной стали и текстильного материала в виде натуральных и синтетических волокон.

В учебно-методическом пособии рассмотрены вопросы утилизации производственных отходов полимерной (в частности, резиновой) промышленности, представлена проанализированная периодическая и патентная научно-техническая литература последних лет по вопросам переработки использованных отходов, образующихся при производстве шин, резинотехнических изделий и материалов.

Показано изменение физико-химических свойств полимерной основы в процессе переработки утильной резины и изготовления резинотехнических изделий.

В данном издании авторы затронули практически все вопросы, связанные с рециклингом эластомеров.

Для более глубокого их изучения рекомендуется обращаться к специальной литературе, включая справочную.

При создании пособия учитывались базовые и типовые программы по дисциплинам, изучаемым студентами IV и V курсов специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 05 «Технология переработки эластомеров».

ВВЕДЕНИЕ

В мире ежегодно производится 15–20 млн. т автопокрышек и других резинотехнических изделий. Срок их эксплуатации невелик, в течение нескольких лет они превращаются в отходы. Однако резинотехнические отходы имеют определенную ценность, так как физико-механические свойства полимерной основы и других компонентов изношенного материала к концу эксплуатации существенно не отличаются от первоначальных. Следовательно, данный материал имеет определенную ценность, и поэтому вопрос о его дальнейшем использовании, а также о разработке рациональных технологических приемов переработки изношенных шин и других резинотехнических изделий является актуальным.

Однако отходы либо собираются и уничтожаются, либо выбрасываются на свалку, и лишь 10–12% перерабатываются в резиновую крошку. Это происходит потому, что многочисленные разрабатываемые в разных странах методы переработки резинотехнических изделий либо экологически небезопасны, либо неэффективны с экономической точки зрения. Причиной недостаточного применения крошки в эластомерных композициях является плохая совместимость существующих видов крошки с другими компонентами композиции и, как следствие, снижение качества шин. По данным ведущих производителей шин, допустимое применение тонкодисперсной крошки в рецептурах радиальных шин составляет 2,3%, а в диагональных – 3,2%. При этом добавки крошки допускаются только в три части из 11 для радиальных шин и в семь частей из 11 для диагональных.

Сложность переработки отходов полимерной промышленности, в том числе резиновой, заключается в том, что полимерная промышленность использует в основном синтетические материалы.

Как известно, искусственные полимеры значительно расширили ассортимент конструкционных, отделочных, упаковочных и других материалов, но надо иметь в виду, что для всех полимеров, синтезируемых живыми организмами, существуют ферменты, которые обладают способностью их разрушать.

Структура искусственных полимеров (нейлон, полиэтилен, полипропилен, синтетические каучуки и т. д.) созданы человеком и не встречаются в живых организмах.

Следовательно, синтетические полимеры не имеют своего «двойника» в армии разлагающихся ферментов, поэтому биологически синтетические полимеры разложить нельзя.

Синтетические материалы, производимые человеком, можно убрать с поверхности Земли только переработкой отходов. Следует отметить, что ведутся интенсивные исследования по созданию биоразлагающихся синтетических полимеров, имеются промышленные образцы и освоено производство биоразрушающих полимеров.

Д. И. Менделеев писал, что в «химии нет отходов, а есть неиспользованное сырье». В связи с этим химическая технология является ключевым моментом в решении таких проблем охраны природы, как комплексное использование сырья и утилизация отходов. При этом решаются две основные задачи – экономия первичных материалов и уменьшение загрязнений природы.

К настоящему времени определились четыре основных направления:

1. Внедрение различных бессточных технологических схем и водооборотных циклов на базе эффективных методов очистки.

2. Широкое использование отходов в качестве вторичного сырья.

3. Разработка и внедрение принципиально новых технологических процессов, исключающих любые виды отходов.

4. Создание комплексов, в которых реализована замкнутая структура материальных потоков сырья и отходов внутри комплексов.

Важной проблемой, имеющей большое экологическое и экономическое значение для многих развитых стран, является переработка резиновых отходов, в частности отработанных шин и резинотехнических изделий.

По данным специалистов, около 20% автомобильных шин перерабатывается, а остальные накапливаются. Причем выброшенная на свалку или закопанная шина подвергается разложению только через 100 лет.

Переработка и вторичное использование изношенных шин и старой резины не только является экологической задачей, что позволяет снизить загрязнение окружающей среды, но и имеет большое экономическое значение.

Существуют различные способы переработки утильной резины.

Наиболее широкое применение получили методы измельчения с активацией процесса токами высокой частоты, озоном, жидким азотом, нагревом СВЧ. Эти методы различаются по степени распространенности, своим достоинствам и недостаткам.

Основные методы, применяемые на практике переработки отработанных автомобильных шин, описаны ниже.

1. Механическая переработка с помощью соответствующих установок (приемов) вулканизированной резины для создания композиционных материалов. Получаемая вторичная резина не является заменителем каучука, а используется как добавка с учетом некоторых потерь в их свойствах.

2. Переработка термохимическим способом с получением регенерата, который может быть использован в качестве заменителей сырой резины.

3. Восстановление материалов посредством химической переработки – выдается продукт в виде мономеров, из которых получается новое полимерное сырье, а также химические вещества и топливо. Этот метод требует привлечения значительных ресурсов и специального оборудования.

4. Восстановление энергии позволяет полностью ликвидировать материал после извлечения его энергетического содержимого.

1. ВИДЫ И ХАРАКТЕРИСТИКА ОТХОДОВ РЕЗИНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

На предприятиях резиновой промышленности ежегодно внедряется значительное число мероприятий по экономии сырья и материалов и охране окружающей среды. Утилизация 76,2% от общего количества отходов позволила получить экономический эффект в 14 млн. руб. Лучшим вариантом является использование отходов после соответствующей переработки в основном производстве.

1.1. Отходы шинного производства

Шинная промышленность потребляет следующие виды сырья и материалов: каучуки натуральный и синтетические, регенерат, технический углерод (ТУ), химические продукты, продукты нефтепереработки и армирующие материалы (корд полиамидный, вискозный, металлокорд, латунированная проволока, ткани).

Шинная промышленность потребляет от общего расхода в стране 50% каучука, 70% ТУ, 80% текстильного корда, 100% металлокорда.

Основными видами отходов шинного производства являются:

- резиновые невулканизованные (РНВО);
- резинотканевые невулканизованные (РТНВО);
- резинометаллические (РМ);
- резиновые вулканизованные (РВО);
- текстильные (Т);
- металлические (М).

Резиновые невулканизованные отходы включают в себя резиновые смеси, не пригодные из-за несоответствия нормам контроля для использования по прямому назначению; остатки после испытаний резиновых смесей, а также выпрессовки из резиносмесителей, червячных прессов, вальцов, каландров и других машин. Наиболее ценным компонентом этих отходов является каучук, содержание которого составляет 50% и более по массе.

Резинотканевые невулканизованные отходы включают в себя остатки обрезиненного кордного полотна, образующиеся при раскрое заготовок. В этих отходах большую ценность представляют капроновый и вискозный корд, чефер, бязь, а также каучук.

Резинометаллические отходы образуются в процессе обрезаживания металлокорда и бортовой проволоки. Отходы содержат резиновую смесь, металлокорд.

Резиновые вулканизационные отходы включают выпрессовки, образующиеся при вулканизации изделий, а также покрышки, ездовые камеры, отводные ленты после испытаний. К этой группе отходов относятся также отработанные варочные камеры и диафрагмы. Содержание каучука в этих отходах достигает 50% и более.

Текстильные отходы включают остатки непропитанных и пропитанных вискозных, полиамидных и других кордных тканей, которые образуются при пропитке и термообработке текстильных кордов, а также чеферы, бязь и прокладочный материал.

Металлические отходы представляют собой различные по длине остатки латунированного металлокорда, а также вентили.

1.2. Отходы производства резинотехнических изделий

Отходы производства резинотехнических изделий (РТИ) неоднородны. Они различаются по составу, внешнему виду и другим характеристикам. В первую очередь к ним относятся отходы, связанные с особенностями технологического процесса, так называемые «технологические неизбежные отходы». Например, при изготовлении формовых изделий как компрессионным формованием, так и литьем под давлением образование выпрессовок неизбежно.

При изготовлении неформовых изделий неизбежны потери в начале работы при регулировании размера профиля, кроме того, часть резиновой смеси остается после окончания работы в червячном прессе.

При изготовлении рукавов неизбежны потери при обрезке концов рукавов, при шприцевании камер или наложении промежуточных и наружных слоев и т. д. При изготовлении конвейерных лент и плоских приводных ремней отходы получают при обрезке кромок, при каландровании тканей у заправочных концов и в месте стыка.

2. РЕЦИКЛИНГ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Для учета образующихся отходов, правильного выбора способа их переработки отходы квалифицируются по некоторым определяющим признакам.

Отходы различают:

- по источникам их образования (отходы формовых изделий, неформовых, рукавов, клиновых ремней, конвейерных лент и т. д.);
- по их составу и степени структурирования (резиновые невулканизованные и вулканизованные, резинотканевые и т. д.);
- по возможности их использования (перерабатываемые и неперерабатываемые);
- по тоннажности;
- по их действию на организм человека и окружающую среду и т. д.

При определении направления переработки отходов, рационального способа их использования правильнее классифицировать отходы по составу, физическому состоянию, степени вулканизации.

Такая классификация получила наиболее широкое распространение. Согласно этой классификации отходы делятся:

- на резиновые отходы (вулканизованные и невулканизованные);
- резинотканевые отходы (вулканизованные и невулканизованные);
- резинометаллические и текстильные отходы; эбонитовые отходы; металлические отходы; отходы клеев и растворителей и прочие отходы.

2.1. Отходы резиновых смесей и корда

Структура потерь и отходов резиновых смесей приведена на рис. 1.

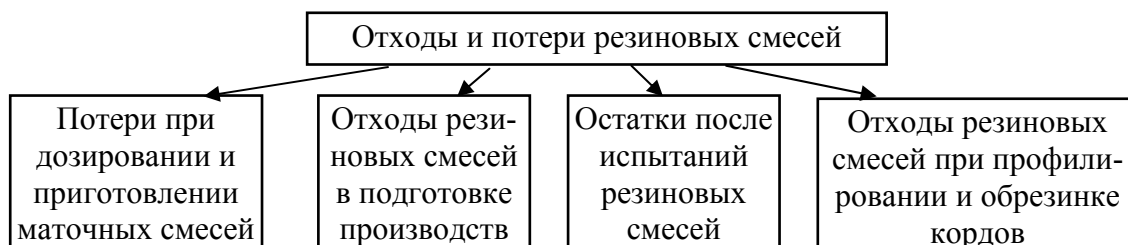


Рис. 1. Отходы и потери резиновых смесей

В общем количестве отходов большую долю составляют отходы, образующиеся непосредственно в подготовительном производстве. При удовлетворительном состоянии оборудования и уплотнений уровень этих потерь составляет, в зависимости от объема загрузки и вязкости смеси, 0,15–0,6 кг на одну заправку, т. е. 0,1–0,35%. При большой изношенности оборудования или плохом профилактическом и ремонтном обслуживании оборудования выпрессовки на некоторых заводах достигают 1,0%. Средний уровень потерь на выпрессовки по отрасли оценивается в 0,35%.

К другим отходам относятся так называемые выкрутки, образующиеся в производстве в результате чистки смесительного, гранулирующего и профилирующего оборудования в ремонтные дни, а также при переходах с одной рецептуры на другую. Эти отходы составляют 0,3–0,5% от общего количества изготавливаемых смесей.

Потери и отходы в количестве 0,05–0,06% образуются при анализе смесей на соответствие нормам контроля.

Технологические неизбежные отходы планируются по отрасли и по каждому заводу в соответствии с утвержденным сводом нормативов отходов и потерь. В настоящее время около 30% объема производства смесей приходится на смесители большой единичной емкости. Опыт промышленной эксплуатации данных смесителей показал, что выпрессовки смесей при этом практически отсутствуют или составляют не более 0,01–0,06%. К снижению потерь ведет также специализация линий для одного шифра резин и группы типоразмеров шин, что исключает рецептурные переходы в течение смены. Таким образом, суммарное снижение отраслевых отходов резиновых смесей при их изготовлении и переработке за счет ввода и действия новой линии смешения и профилирования составит 0,1–0,15% (табл. 1).

Для каждого завода также характерен определенный уровень технически необоснованных отходов. В среднем по отрасли сверхнормативные отходы составляют 0,2–0,4%.

Направление снижения отходов резиновых смесей включает разработку, освоение, внедрение и оптимизацию технологических процессов изготовления резиновых смесей на современном оборудовании большой и средней мощности. Следующим направлением является замена морально устаревшего и физически изношенного оборудования на модернизированные смесители.

Анализ основных факторов, влияющих на величину технологических отходов при производстве формовых резинотехнических изделий, показывает, что как при компрессионном, так и при литьевом способах

производства на величину отходов влияет точность изготовленных заготовок. Поэтому массовое внедрение прецизионных предформователей типа «Барвелл», обеспечивающих производство заготовок с высокой точностью, позволяет значительно сократить отходы резины.

Таблица 1

**Нормативы технологических потерь резиновых смесей
в подготовительном производстве**

Назначение смесей	Технологическая схема	Потери и отходы смесей, %				
		Изготовление смесей	Анализ	Подогрев	Шприцевание	Всего
Протекторные	Двухстадийная	1,1	0,05	–	0,20	1,35
	Трехстадийная	1,3	0,05	–	–	1,35
Обкладочные	Двухстадийная	0,9	0,05	–	–	0,95
	Трехстадийная	1,1	0,05	–	–	1,15
Камерные: на основе каучуков общего назначения	Двухстадийная	1,1	0,05	0,1	0,5	1,75
	Двухстадийная	1,6	–	–	–	1,6
Для профилирования деталей шин	Двухстадийная	1,1	0,05	0,1	0,3	1,55

Большие резервы в части сокращения отходов резины на стадиях формования и вулканизации имеются при литьевом способе производства.

Наиболее перспективным направлением работ по сокращению отходов резины следует считать инжекционно-компрессионный способ изготовления формовых РТИ. При этом способе за счет литьевого формования получают идеальные по форме и массе заготовки. Отходы резины составляют 2–5% от массы изготавливаемых деталей.

Внедрение вышеперечисленных работ приведет к значительному сокращению отходов резины и расширит объем использования литьевого оборудования в производстве формовых РТИ.

Текстильный корд в шинной промышленности подвергается следующим стадиям обработки: пропитка, сушка, термообработка (для вязкого корда исключена), обрезаживание, раскрой и стыковка. В настоящее время практически отсутствуют неразрушающие методы контроля качества обработанного кордного и резинкордного полотна.

Отходы текстильного корда можно условно разделить на две группы:

1) технологические неизбежные отходы, обусловленные наличием технологических операций (отбор образцов для анализа, стыковка рулонов, остановка каландра, раскрой, а также нарушение сплошности кордного полотна и некондиционное качество);

2) отходы, вызванные неисправностью оборудования, нарушением технологической дисциплины.

Снижение технологических неизбежных отходов корда может быть достигнуто за счет совершенствования оборудования, внедрения автоматизированных систем контроля и управления технологическими процессами обработки корда. В табл. 2 приведены нормы отходов различных типов обрезаемого корда (Р – радиальных шин, Д – диагональных шин).

Таблица 2

Нормативы отходов обрезаемого текстильного корда, %

Отходы	Корд вискозный		Корд капроновый		Корд капроновый термообработанный	
	Р	Д	Р	Д	Р	Д
Отбор образцов на анализ	1,06	0,79	0,67	0,57	0,37	0,34
Контроль толщины	9,25	6,88	5,80	4,93	3,25	2,96
Стыковка рулонов, бобин	33,13	24,65	30,59	26,00	17,14	15,60
Прохождение стыка в каландре	61,88	38,60	32,55	27,67	18,24	16,60
Остановка каландра	4,69	3,49	2,94	2,50	1,65	1,50
Раскрой корда под углом	–	20,93	–	–	–	9,0
Термообработка	–	–	27,45	23,33	15,38	14,00
Транспортировка	–	–	–	–	43,96	40,00
Норматив	100	100	100	100	100	100

В целом по промышленности отходы составляют 0,4% для вискозного и 1,15% для капронового кордов от всего объема переработанного корда.

Процесс переработки металлокорда включает следующие переделы производства: обрезаемое, раскрой, стыковка раскроенных полос, изготовление брекера. Технологические неизбежные отходы чистого и обрезаемого металлокорда образуются при следующих технологических операциях:

- протаскивание нитей через отверстия гребенок;
- стыковка металлических нитей;
- прохождение стыка через зазор валков каландра (оголение обрезаемого корда);
- остановка каландра;

– стыковка рулонов обрезаемого металлокорда.

Норматив технологических отходов при обработке металлокорда составляет 2,5% от всего количества переработанного металлокорда, в том числе остатки от отработанного шпуля и узлы от стыка – 0,3%, оголение (при обрезаемом) – 0,9%, углы, стыки при раскрое – 1,3%.

На снижение имеющегося уровня отходов при переработке металлокорда направлены следующие мероприятия: модернизация линий обрезаемого, устройства автоматического измерения толщины, механизирование подачи резиновой смеси в зазоры валков каландра, закатывание обрезаемого металлокордного полотна в рулоны максимального диаметра 1100 мм для снижения отходов от дефекта «стыковка».

2.2. Вулканизованные отходы

Вулканизованные резиновые отходы – это, в основном, выпрессовки от вулканизации формовых РТИ, обрезки вулканизационных изделий, образующиеся при обработке формовых РТИ, выравнивании длины неформовых РТИ, а также при механической обработке изделий, бракованные вулканизованные резиновые изделия.

Вулканизованные резинотканевые отходы – отходы прорезиненных вулканизованных тканей, вулканизованная кромка от приводных ремней, обрезки при производстве рукавов.

2.3. Пути снижения технологических неизбежных отходов резин при вулканизации покрышек

Основным источником неизбежных потерь резин при вулканизации являются выпрессовки, которые образуются по разьему прессформ и в воздухоотводящих отверстиях, предусмотренных для обеспечения качественной отпрессовки покрышек с помощью отвода воздуха из полости пресс-формы. Количество резины, уходящее в выпрессовки, составляет 0,3–0,4% от массы покрышек.

Основной причиной, влияющей на величину потерь резин при вулканизации, являются: отсутствие пресс-формовой оснастки, обеспечивающей оптимальную выпрессовку, или полное ее исключение.

Разработка такой оснастки позволит сократить отходы резины, уходящей в выпрессовку; исключить операцию обрезки выпрессовок; отказаться от чистки воздухоотводящих отверстий.

3. ПОЛУЧЕНИЕ РЕГЕНЕРАТА ИЗ ИЗНОШЕННЫХ РЕЗИНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Подготовка утильных покрышек к переработке. Начальная стадия получения регенерата существующими промышленными методами из изношенных резиновых изделий (покрышек, камер и др.) – это их измельчение (рис. 2).

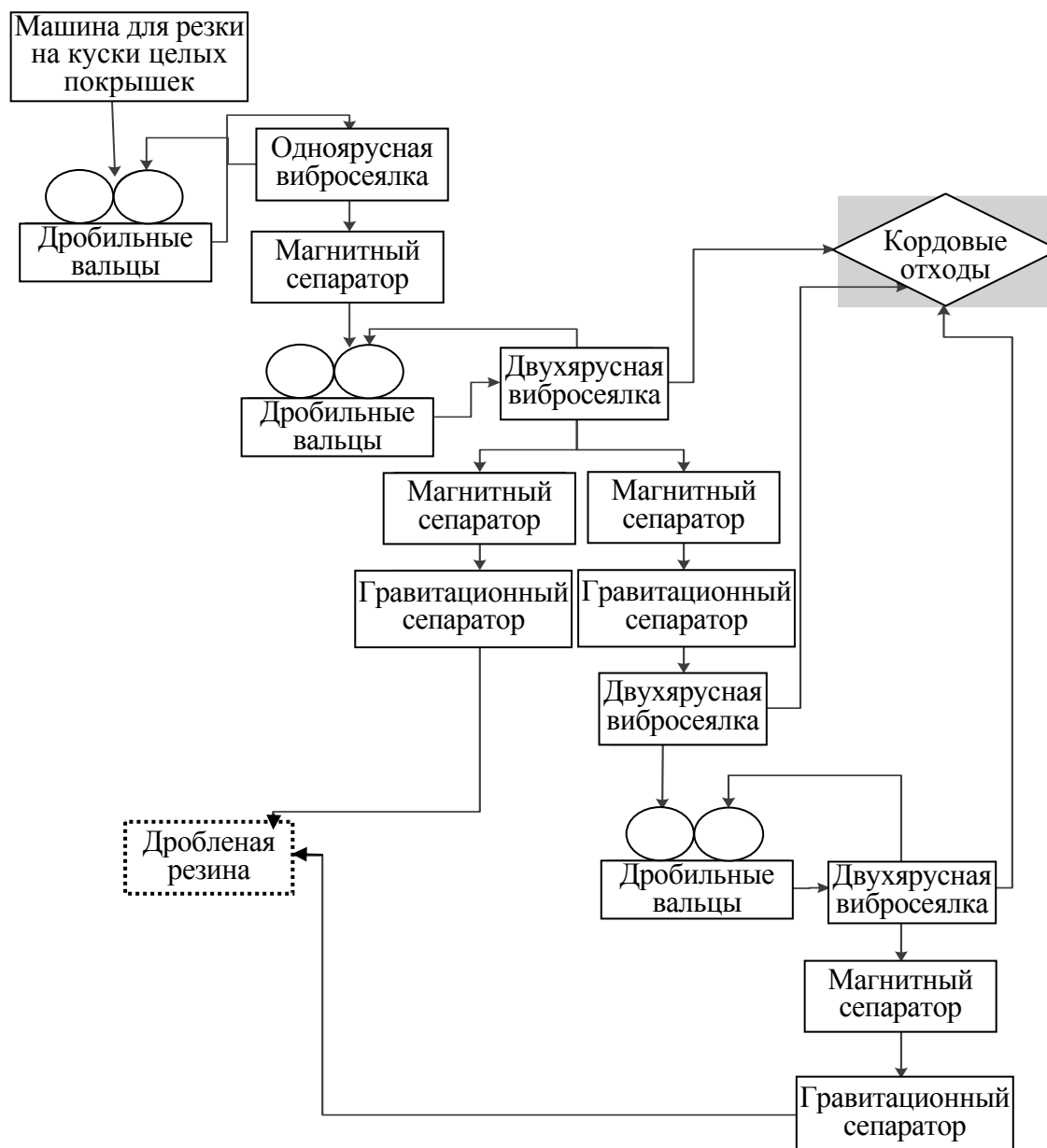


Рис. 2. Схема дробления покрышек с текстильным кордом

Измельчение шинных резин сопровождается некоторой деструкцией вулканизационной сетки резин. Одновременно происходит также деструкция углеводородных, цепочных структур и связей углерод – углерод.

Размер частиц получаемой резиновой крошки определяется методом девулканизации, типом измельчаемой резины и требованиями к качеству регенерата. Чем меньше размеры частиц крошки, тем более быстро и равномерно происходит набухание резины в мягчителях и нагрев ее до заданных температур, что приводит к получению более однородного по качеству регенерата. Однако по мере уменьшения размеров частиц резиновой крошки возрастают затраты на ее производство.

Для дробления изношенных резиновых изделий наиболее широко применяют вальцы и дисковые мельницы, ударные дробилки.

При дроблении покрышек одновременно происходит частичная очистка резины от текстиля и металла.

У покрышек на борторезательных станках вырезают бортовые кольца. При этом их одновременно режут в продольном направлении на сегменты шириной 20–40 мм и подают на дробильные вальцы первой стадии дробления. После вальцов кромка поступает на двухъярусную вибросялку. С верхнего сита непрерывно отбирается кордное волокно, просев направляется на размалывающие вальцы с рифлеными валками. Выход резиновой крошки с массовой долей текстиля до 5% составляет 64–65%, количество кордных отходов, содержащих до 40% резины – 13–14%; бортовых колец – 17–18%, потери – 4–5%. Ожидаемый размер резиновой крошки – 0,5–0,8 мм, в действительности – 2–3,5 мм.

Дробление покрышек с металлическим кордом. Существующая технология получения резиновой крошки из покрышек с текстильным кордом непригодна для изготовления крошки из покрышек с металлокордом. так как в этом случае требуются значительные затраты на резку, дробление и магнитную сепарацию.

Выход резиновой крошки из покрышек с металлокордом в брекере составляет около 50% массы шин. Отходы бортовых колец, металлокорда, имеющего большое количество резины, и текстильного корда составляют соответственно 23, 15 и 11% от массы шин.

Дробление камер и диафрагм. Ездовые камеры измельчают на вальцах, предварительно вырезают вентиля. После вальцов материал поступает на одноярусную сеялку. Материал, сходящий с сита, возвращается на вальцы, просев подвергается магнитной и гравитационной сепарации.

Варочные камеры и диафрагмы до поступления на вальцы предварительно измельчают механическими ножницами. Камеры из каучуков общего назначения дробят на вальцах в присутствии воды.

Изделия на основе бутилкаучуков (варочные камеры, диафрагмы), обладающие повышенной склонностью к пластикации, дробят на вальцах в присутствии водных растворов ПАВ.

3.1. Физико-химические основы процесса регенерации резин

Получение регенерата является сложным физико-химическим процессом вследствие сложности состава и строения участвующих в нем веществ.

Для получения регенерата применяют различные методы, отличающиеся не только характером и интенсивностью воздействий, оказываемых на резину в процессе «девулканизации», но и природой и количеством применяемых агентов регенерации (мягчителей, активаторов, модификаторов и др.). Физико-химические процессы, в результате которых происходит деструкция резины при получении регенерата различными методами, в известной степени отличаются качественно и количественно.

В общем, независимо от применяемого метода, при регенерации происходит в той или иной мере деструкция вулканизационной сетки резины. В результате в регенерате по сравнению с исходной резиной возрастает количество углеводорода каучука, растворимого в хлороформе (золь-фракция), и уменьшается содержание гель-фракции. В процессе регенерации происходит также частичное разрушение сетки наполнителя (технического углерода). Так как регенерация резин осуществляется в присутствии низкомолекулярных продуктов (агенты регенерации), в регенерате содержится большое количество веществ некаучуковой природы.

3.1.1. Девулканизация вулканизированной резины

В процессе регенерации резины механическим (вальцы), дисперсионным, термомеханическим и водонейтральным методами происходит деструкция молекулярных цепей вулканизатов, причем степень деструкции зависит от типа каучука и метода регенерации. Вследствие деструкции цепей способность каучукового вещества регенерата к кристаллизации снижается.

При регенерации резин не только высокотемпературными, но и низкотемпературными (механическим) методами наряду с реакциями деструкции вулканизационной сетки протекают вторичные реакции структурирования. Роль (степень) этих реакций возрастает с повышением температуры и зависит от используемых мягчителей. Так, у ненаполненного серного вулканизата на основе бутадиенового синтетического каучука (БСК) в вакууме при 180 °С после 15–20 мин нагревания структурирование начинает преобладать над деструкцией; бессерные вулканизаты при этих условиях только структурируются. С увеличением количества мягчителя, вводимого в вулканизат, реверсия деструкции у серного вулканизата уменьшается. При 150 °С эффект термической деструкции серного вулканизата больше, чем при 180 °С, в присутствии мягчителя эффект деструкции при 180 °С больше, чем при 150 °С. Эффект термического структурирования бессерных вулканизатов в присутствии мягчителя уменьшается; он тем меньше, чем больше мягчителя вводится в вулканизат.

При термоокислительной регенерации серных вулканизатов каучуков НК (натуральный каучук), СКИ (синтетический каучук изопреновый), СКД (синтетический каучук бутадиеновый) степень деструкции вулканизационных сеток и пластичность в начале процесса увеличиваются, и при дальнейшем нагревании степень деструкции сетки и пластичность продолжают расти, хотя и с меньшей скоростью, за исключением каучука СКД. Для СКД наступает реверсия деструкции, приводящая к уменьшению степени деструкции их сеток и пластичности.

В ненаполненных серных вулканизатах СКИ, НК в начале процесса механической деструкции на вальцах структурирование преобладает над деструкцией. При введении в вулканизаты мягчителя или активатора процессы структурирования подавляются.

3.1.2. Содержание общей серы (свободной и связанной)

При регенерации в водной и щелочной среде (а также при получении регенерата методом диспергирования) содержание общей серы может уменьшаться. При регенерации в воздушной среде оно практически не изменяется. Содержание свободной серы в процессе регенерации любым методом снижается. Регенерат, полученный при высокой температуре, не содержит свободной серы.

Свободная сера в процессе регенерации взаимодействует с соединениями цинка, содержащимися в резине, с образованием сульфида цинка, а также с углеводородными цепями. При регенерации в

щелочной среде свободная сера частично переходит в водорастворимое состояние.

Связанная сера удаляется из резины в небольших количествах только при получении регенерата щелочным методом. При регенерации резин паровым, нейтральным и термомеханическим методами содержание связанной серы сохраняется практически неизменным.

В регенерате, полученном при высоких температурах, содержится значительно больше сульфида цинка, чем в исходной резине. При низкотемпературных методах регенерации резины содержание сульфида цинка в регенерате такое же, как в исходной резине.

С наибольшей скоростью сульфид цинка образуется в начале процесса регенерации, затем эта скорость существенно замедляется. Сульфид цинка при регенерации получается, в первую очередь, за счет серы полисульфидных связей. Это подтверждается тем, что в регенерате, полученном из резины, не содержащей свободной серы, содержание сульфида цинка значительно больше, чем в исходной резине. Между скоростью образования сульфида цинка и скоростью уменьшения содержания в вулканизатах полисульфидной серы при 180 °С в вакууме и на воздухе существует прямая зависимость. Образование сульфида цинка при регенерации серных резин может происходить и за счет серы моносουλфидных связей. В присутствии активаторов, например алкилфенолсульфидов, содержание сульфида цинка частично возрастает за счет серы алкилфенолсульфида.

Содержание серы, связанной с каучуком, в регенерате меньше, чем в исходной резине. В присутствии серосодержащих активаторов содержание в регенерате серы, связанной с углеводородными цепями, как правило, больше, чем в регенерате, полученном без активаторов.

3.1.3. Деструкция серных связей

Увеличение температуры и длительности процесса регенерации ненаполненных вулканизатов приводит к получению регенерата со связями меньшей сульфидности. Так, полисульфидные связи вулканизатов практически полностью разрушаются через 30–60 мин. В регенератах, полученных из ненаполненных серных вулканизатов НК и СКИ водонейтральным методом в присутствии активатора и мягчителя, не содержится серы. Полисульфидные связи вулканизатов практически полностью разрушаются через 30–60 мин, причем с наибольшей скоростью это происходит в течение первых 15 мин нагревания. В вулканизате СКИ происходит деструкция как поли-, так и дисульфидных попереч-

ных связей. Моносульфидные же связи при высоких температурах, которые характерны для водонейтрального и термомеханического методов, не только образуются, но и частично разрушаются.

3.1.4. Модификация цепей

Модификация цепей при регенерации является следствием распада серных связей. Индекс модификации цепей тем больше, чем интенсивнее деструктируют серные связи.

Модификация цепей регенерата возрастает в присутствии серосодержащих активаторов вследствие присоединения последних к регенерируемой резине. Наиболее интенсивная модификация цепей происходит при получении регенерата водонейтральным методом, наименьшая – при получении регенерата методом диспергирования, термомеханический метод занимает промежуточное положение.

Ненасыщенность регенерата. Данные о ненасыщенности товарных типов регенерата в литературе отсутствуют. При регенерации наполненной резины из НК без применения мягчителей при 196 °С в течение 16 ч в воде и водных растворах хлоридов металлов ненасыщенность не изменяется, в паровой и щелочной средах уменьшение ненасыщенности наблюдается только через 6 ч. В присутствии мягчителя ненасыщенность регенерата уменьшается во всех случаях. Наибольшее падение ненасыщенности при этом имеет место при регенерации в щелочной и паровой средах. На основании этих данных можно полагать, что в процессе регенерации у резин на основе каучуков общего назначения происходит небольшое, зависящее от метода регенерации резины, падение неопределенности. Исключением является получение регенерата из резин на основе бутилкаучука радиационным методом.

Содержание кислородсодержащих групп. В регенератах, полученных при 180 °С из ненаполненного серного вулканизата НК в отсутствие мягчителей, содержатся группы $=C=O$ и $-OH$. Содержание этих групп более высокое в регенератах, полученных в воде или водных растворах хлоридов металлов.

В золь-фракции регенератов, полученных из протекторной резины водонейтральным, термомеханическим и дисперсионным методами, установлено наличие только групп $=C=O$. Таким образом, по содержанию кислородсодержащих групп регенераты располагаются в следующий ряд:

щелочной, паровой > водонейтральный > термомеханический, механический, дисперсионный.

Изменение углеродных структур. Дробление резин, содержащих активный ТУ, сопровождается необратимым разрушением цепочечных углеродных структур. При этом преимущественно происходит разрушение связей углерод – углерод. В случае малоактивного термического ТУ количество контактов между частицами углерода несколько увеличивается, очевидно, вследствие частичного разрушения агломератов этого ТУ при дроблении резины. При набухании в мягчителях, независимо от типа ТУ, содержащегося в резине, происходит разрушение цепочечных углеродных структур, причем нагревание набухших наполненных резин вызывает ускоренное разрушение углеводородных структур. По степени разрушения углеродных структур регенераты, полученные в производственных условиях, располагаются в следующем порядке:

механический < дисперсионный < термомеханический < водонейтральный.

Ацетоновый экстракт. При экстракции ацетоном из регенерата извлекается основная масса не входящих в вулканизационную сетку регенерируемой резины органических веществ (пластификаторы, антиоксиданты и т. д. и продукты их превращения), а также мягчители, активаторы и модификаторы, добавленные к резине в процессе регенерации. Величина ацетонового экстракта зависит от способа получения регенерата, природы регенерируемой резины, природы и количества применяемых агентов регенерации.

Хлороформенный экстракт. В хлороформенный экстракт наряду с фрагментами вулканизационной сетки, отщепляющимися от резины в процессе регенерации, могут переходить некоторые нерастворимые в ацетоне вещества, содержащиеся как в резине, так и в мягчителях, применяемых при регенерации. С наибольшей скоростью хлороформенный экстракт образуется на ранней стадии девулканизации. Величина хлороформенного экстракта регенерата зависит от способа получения регенерата. По влиянию на величину хлороформенного экстракта методы регенерации располагаются в ряд:

паровой > термомеханический > водонейтральный > дисперсионный.

При прочих равных условиях величина хлороформенного экстракта регенерата зависит от природы и количества применяемых мягчителей и активаторов, природы каучука и технического углерода, содержащихся в регенерируемой резине, типа поперечных связей вулканизационной сетки, температуры и длительности процесса. Прямая пропорциональность между приростом хлороформенного экстракта при регенерации и количеством активатора или мягчителя отсутствует.

Хлороформенный экстракт регенератов, получаемых из вулканизатов каучуков (НК, СКИ), больше, чем у регенератов, получаемых из резин на основе каучуков СКС (бутадиен-стирольного) и СКД. Регенерат, получаемый из резины, содержащей серные связи, имеет более высокий хлороформенный экстракт по сравнению с регенератом, получаемым из резины, содержащей более прочные углерод – углеродные связи. Как правило, выход хлороформенного экстракта возрастает с увеличением температуры процесса регенерации. Растворы хлороформенных экстрактов регенератов по сравнению с растворами соответствующих каучуков имеют более низкую вязкость. В хлороформенном экстракте серы, связанной с каучуком, содержится меньше, чем в нерастворимой в хлороформе части регенерата. Приведенные данные позволяют считать, что при регенерации резин хлороформенный экстракт, в первую очередь, образуется путем отщепления от вулканизационной сетки наиболее слабо сшитых ее участков. Ненасыщенность хлороформенного экстракта регенерата при прочих равных условиях зависит от метода регенерации резин.

Роль мягчителя. В процессе набухания резины мягчители, адсорбируясь на молекулах каучука, проникают между ними. При этом ослабляются межмолекулярные силы, действующие между цепями молекул каучука. Это приводит к изменению внутримолекулярного взаимодействия, а также к разрыву как водородных, так и отдельных слабых химических связей и образованию дополнительных очагов разрушения.

Увеличение расстояния между цепями вулканизата, зависящее при прочих равных условиях от природы и количества применяемого мягчителя, снижает вероятность процессов структурирования. Мягчители ослабляют межмолекулярные силы, действующие между частицами наполнителя и между каучуком и наполнителем. Все это приводит к увеличению подвижности элементов структуры вулканизата и тем самым уменьшает стойкость вулканизата к термической деструкции и способствует увеличению скорости его окисления.

Непредельные мягчители более эффективны, чем предельные. Эффективность непредельных мягчителей зависит не только от количества двойных связей, но и от расположения последних. Применение мягчителей, содержащих в своем составе соединения, окисляющиеся с большей скоростью, чем резина, увеличивает скорость окисления последней. Непредельные соединения, содержащиеся в мягчителях, взаимодействуют с радикалами, которые образуются при деструкции вулканизационной сетки резины, препятствуя образованию и восста-

новлению «старых» поперечных связей, а также и с серосодержащими активаторами регенерации резин. Непредельные мягчители в процессе регенерации могут полимеризоваться и оставаться в регенерате. При получении регенерата термомеханическим методом степень деструкции резин с увеличением количества мягчителя изменяется по кривой с максимумом.

Мягчитель, оставаясь в регенерате, действует как смазка, а также частично пополняет низкое содержание продуктов деструкции, делающих регенерат пластичным и легко обрабатываемым. Мягчитель способствует образованию гладкого и прочного полотна при механической обработке девулканизата и повышает клейкость регенерата.

Роль серосодержащих активаторов. В процессе регенерации серосодержащие активаторы (меркаптаны, дисульфиды, цинковые соли меркаптанов) взаимодействуют с радикалами, образующимися при деструкции вулканизационной сетки резин, тем самым инициируя деструкцию поперечных серных связей и окислительную деструкцию резин. Они тормозят также вторичные реакции структурирования. В присутствии активаторов различие в степени деструкции резин на основе разных типов каучуков увеличивается. При прочих равных условиях серный вулканизат, деструктируемый в присутствии серосодержащих активаторов, отличается от вулканизатов, деструктированных без активатора, повышенным содержанием золь-фракции, более высокой степенью деструкции сетки гель-фракции, большей модификацией углеводородных цепей.

Структура и свойства регенерата, полученного с применением известных серосодержащих активаторов, принципиально не отличаются от структуры и свойств регенерата, полученного без активатора. Поэтому качество регенерата, в первую очередь, определяется способом его получения.

3.2. Сырье и материалы регенератного производства

3.2.1. Резиновое сырье

Основным источником сырья для производства регенерата являются изношенные покрышки на основе каучуков общего назначения, вулканизованные серной вулканизационной группой. Для этой цели также используются ездвые камеры на основе каучуков общего на-

значения и бутилкаучука, а также вышедшие из эксплуатации варочные камеры и диафрагмы.

Производство шин для автомобилей и других транспортных средств постоянно растет, поэтому ресурсы изношенных покрышек в народном хозяйстве увеличиваются.

Объемы образования (P^N) и возможного сбора изношенных покрышек (G^N) в N -м году могут быть рассчитаны по формулам:

$$P^N = Q^N \cdot q \cdot \beta \cdot 10^{-3}; \quad G^N = P^N \cdot \alpha,$$

где Q^N – число покрышек (выпущенных шинными заводами и восстановленных), которые выходят из эксплуатации в N -м году, шт.;

q – средневзвешенная масса одной покрышки в N -м году с учетом ассортимента в $(N - 3)$ -м году (принимается, что покрышки в среднем выходят из эксплуатации через 3 года после выпуска), кг;

β – коэффициент, учитывающий потери массы шин при эксплуатации (истирание протектора) и представляющий собой отношение массы изношенных шин к массе новых;

α – коэффициент возможного сбора покрышек с учетом их количества в отдаленных и глубинных районах.

Основными критериями, определяющими целесообразность использования изношенных покрышек для производства регенерата, являются содержание в них резины, а также затраты труда и электроэнергии. Исходя из этого, ГОСТом предусмотрено применение для производства регенерата изношенных покрышек только с текстильным кордом (как грузовые, так и легковые покрышки). В отличие от стран СНГ, в странах США и Англии для производства регенерата используют только легковые покрышки с текстильным кордом и сравнительно небольшое количество грузовых покрышек с текстильным кордом. Проблема переработки изношенных покрышек с металлическим кордом весьма актуальна и требует значительных затрат.

Специфической особенностью покрышек, используемых для производства регенерата в странах СНГ, существенно отличающей их от покрышек, применяемых для производства регенерата за рубежом, является то, что они изготавливаются практически только на основе синтетических каучуков (СК). Переход шинной промышленности на применение синтетических каучуков и, особенно, стереорегулярных каучуков: цис-изопренового (СКИ), легко деструктирующегося при умеренных режимах обработки, и цис-бутадиенового (СКД), значительно более стойкого к термомеханическим, термическим и термоокислительным воздействиям, – привел к снижению качества регенерата.

3.2.2. Мягчители

При получении регенерата любым из существующих промышленных методов необходимо применять мягчители. В качестве мягчителей используют разнообразные (главным образом, жидкие) продукты переработки нефти, каменного угля, сланцев и лесохимии. Количество применяемого мягчителя определяется, в первую очередь, методом регенерации резины.

Дозировка мягчителей при регенерации зависит от метода регенерации, природы применяемого мягчителя, природы каучука, количества и типа наполнителя, содержащихся в резине.

Наиболее эффективным и универсальным мягчителем регенерации резины являются сухоперегонные и газогенераторные древесно-пирогенные смолы, получаемые из древесины хвойных пород. Однако вследствие дефицита, а также высокой стоимости этих смол регенеративная промышленность вынуждена перейти на применение в качестве мягчителей дешевых продуктов сланце- и нефтехимии (сланцевые смолы, вазелиновое масло, парафиновые масла, экстракты фенольной очистки масел и др.).

3.2.3. Активаторы

Активаторами регенерации резины называют вещества, добавка которых в небольших количествах позволяет уменьшить длительность и температуру процесса девулканизации и расход мягчителей, а также улучшить пластозластические свойства регенерата и механические свойства его вулканизатов.

В качестве активаторов регенерации резины предложено большое количество органических веществ различных типов:

- серосодержащие (меркаптаны, дисульфиды, цинковые соли);
- азотсодержащие (гидроксиламины);
- кислородсодержащие (гидропероксиды, пероксиды);
- фосфорсодержащие (фосфин, алкилфосфины).

Практическое применение в промышленности в качестве активатора нашли, главным образом, серосодержащие органические соединения. Эффективность активаторов зависит не только от их строения, но и от условий регенерации, природы углеводородных цепей и поперечных связей вулканизационной сетки регенерируемых резин и др.

При регенерации резин большинством методов меркаптаны и их производные по своей эффективности располагаются в ряд:

меркаптан > цинковая соль меркаптана > дисульфид.

3.2.4. Модификаторы

Улучшить качество регенерата или придать ему некоторые специфические свойства можно путем механохимической модификации регенерата в процессе его получения.

При механохимических воздействиях возможна модификация резины мономерами (стиролом, метилметакрилатом) и полимерами (полистиролом, сополимером бутадиена со стиролом и т. д.). Модификаторы повышают износостойкость и улучшают внешний вид регенерата.

Механохимическая модификация является следствием деструкции трехмерной сетки резины под влиянием интенсивных механических воздействий, приводящей к образованию свободных радикалов, способных инициировать полимеризационные процессы, а также вступать в химическое взаимодействие с вводимыми в резину соединениями.

3.2.5. Эмульгаторы

Эмульгаторы применяют для получения водных дисперсий резины, которые используются для производства из них регенерата. При применении в качестве эмульгаторов готовых мыл (например, натриевых мыл олеиновой кислоты, β -сульфо кислоты нафталина и др.) образуются грубо-дисперсные системы. Тонкие и устойчивые дисперсии резин получают при использовании живической канифоли. Однако промышленному применению канифоли препятствуют ее дефицитность и высокая стоимость.

Анионо-активные синтетические ПАВ – более эффективные эмульгаторы при диспергировании резин, чем неионогенные и катионо-активные вещества. С применением синтетических ПАВ анионо-активного типа могут быть получены дисперсные резины, по свойствам превосходящие дисперсии, стабилизированные канифольным мылом.

3.3. Методы девулканизации резин

3.3.1. Водонейтральный метод

При получении регенерата этим методом девулканизация резины происходит в автоклаве в водной среде, имеющей кислую реакцию, при непрерывном перемешивании.

Вследствие этого улучшаются условия набухания резин в мягчителе, теплоотдача от стенок автоклава к резине, полностью разруша-

ются остатки ткани, содержащиеся в крошке, и уменьшается степень загрязнения девулканизата. Из-за незначительного содержания кислорода в воде, а также ингибирующего действия воды в процессе термоокислительной деструкции резины в этом случае значительно меньше деструкция каучукового вещества регенерируемой резины по сравнению с другими методами.

Схема производства регенерата водонейтральным методом приведена на рис. 3.



Рис. 3. Схема производства регенерата водонейтральным методом

При регенерации шинной резины водонейтральным методом применяется резиновая крошка помола 2–3,5 мм, а при получении регенерата из ездовых и варочных камер – резиновая крошка помола 6–8 мм. Массовая доля остатков вязкого и капронового корда в шинной крошке не должна быть более 10%. Регенерация резины производится в вертикальных автоклавах, снабженных паровыми рубашками и мешалками.

В автоклав загружают 2 т резиновой крошки, одновременно в автоклав заливают 3 м³ воды, имеющей температуру 80–90 °С. Затем в автоклав загружают раствор активатора в мягчителе. Количество мягчителя в зависимости от типа регенерируемой резины может колебаться от 5 до 40 мас. частей на 100 мас. частей резины. Разрушение остатков кордного волокна достигается путем добавления в автоклав уксусной кислоты (0,25–1,00% от массы резины). Перед девулканизацией в автоклаве осуществляется предварительное набухание резины в мягчителе в течение 1–1,5 ч при 80–100 °С. Температура девулканизации составляет 180 °С, давление 1,1 МПа. Длительность девулканизации резин, не содержащих текстиль, – 4–5 ч, а содержащих текстиль – 5–8 ч. После окончания девулканизации «сырой» девулканизат поступает на сетчатый барабан, где производится промывка девулканизата и отделение от него основной массы воды. Окончательное обезвоживание девулканизата (до остаточной влажности 12–14%) производится в червячных прессах или отжимных машинах.

3.3.2. Термомеханический метод

Этот метод получения регенерата вследствие непрерывности, быстроты, полной механизации и значительной автоматизации процесса девулканизации технологически наиболее совершенный по сравнению с другими применяемыми методами регенерации резины. От водонейтрального термомеханический метод отличается относительной простотой и компактностью технологической схемы, лучшими условиями и более высокой производительностью труда, меньшей себестоимостью регенерата.

При получении регенерата термомеханическим методом применяется резиновая крошка помола 0,8 мм, содержащая не более 5% текстиля. Температура девулканизации – не более 190 °С. Преимущества термомеханического метода заключаются также и в снижении содержания влаги и летучих веществ и повышении однородности свойств регенерата, что облегчает его применение в резиновых смесях. Тем не

менее шинный регенерат термомеханического метода вследствие высокой степени деструкции уступает регенерату водонейтрального метода по технологическим свойствам, а также по условной прочности при растяжении и относительному удлинению вулканизатов.

Технологическая схема производства приведена на рис. 4.

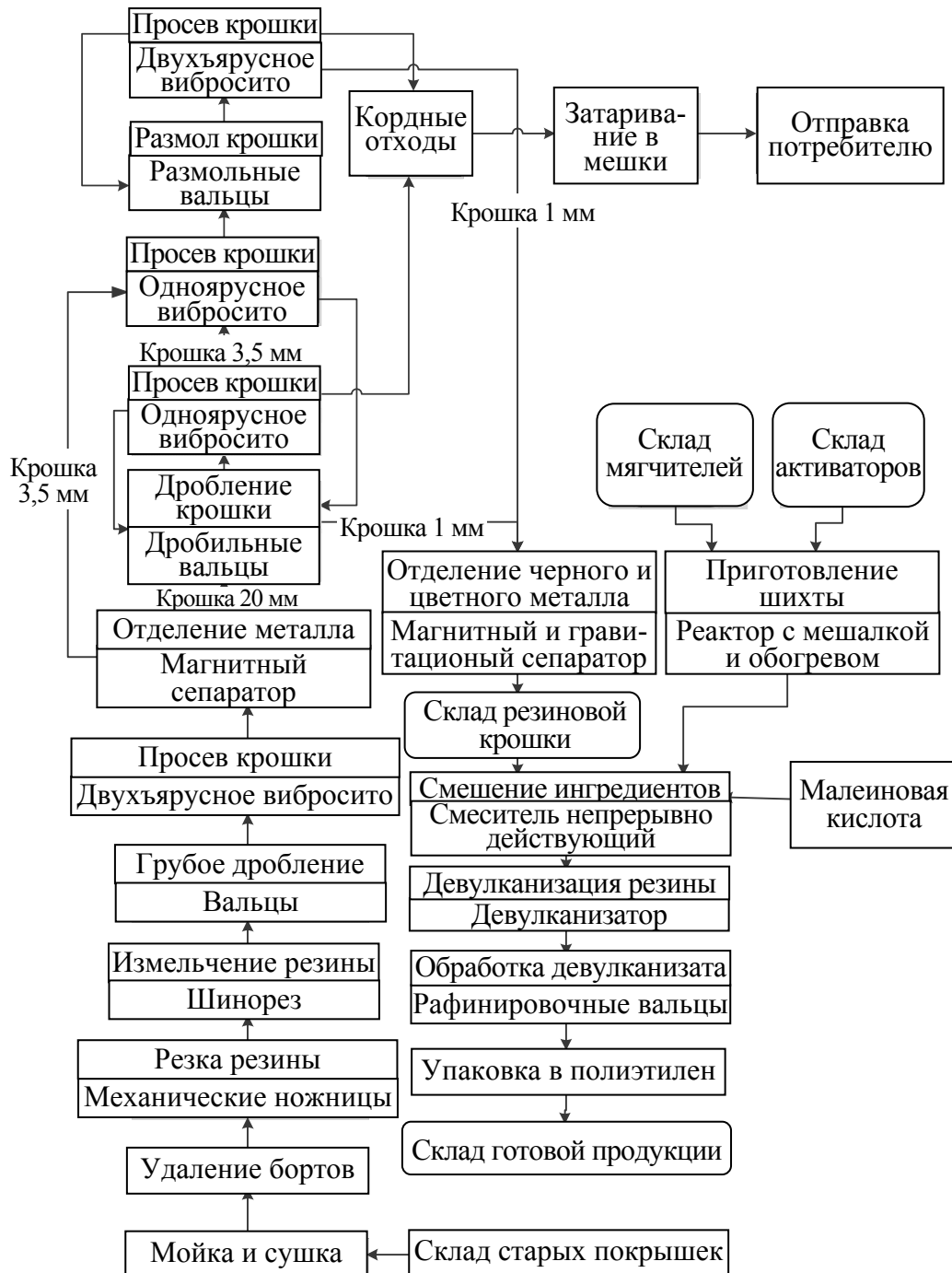


Рис. 4. Технологическая схема производства регенерата термомеханическим методом

Резиновая крошка с помощью дозатора непрерывного действия подается в двухчервячный непрерывнодействующий смеситель. Одновременно в смеситель дозатором подается мягчитель или раствор активатора в мягчителе. В смеситель могут дозироваться также и модифицирующие добавки. Корпус смесителя охлаждается водой, чтобы входящая смесь имела температуру не более 100 °С. Смесь затем поступает в червячный аппарат типа шприц-машины, в котором происходит девулканизация резины в тонком слое под влиянием механических воздействий и теплоты, выделяющейся в результате деформации резины. Средняя длительность пребывания резины в девулканизаторе составляет не более 5–7 мин. Температура девулканизата, выходящего из головки девулканизатора, не должна превышать 190 °С. Далее девулканизат охлаждается до температуры 70–90 °С.

3.3.3. Радиационный метод

Радиационный метод переработки вулканизатов бутилкаучука имеет ряд преимуществ перед термомеханическим и водонейтральными методами:

- не требует применения мягчителя и активаторов;
- полностью отсутствуют отходы рафинирования;
- отсутствует загрязнение сточных вод;
- не требуется сложного процесса изготовления резиновой крошки.

К числу недостатков метода можно отнести:

- сложность применяемого оборудования (ускорителей электронов);
- необходимость высококвалифицированных кадров для обслуживания ускорителей.

Впервые вывод о возможности применения высоких энергий для регенерации резины на основе бутилкаучука был сделан в 1948 г. (Davidson W. L.). Позднее было показано, что без применения мягчителей и активаторов регенерат с любыми пластоэластическими свойствами может быть получен как из серных, так и из бессерных вулканизатов бутилкаучука. В отличие от резин на основе бутилкаучука, вулканизованного смолами, получение регенерата из серных вулканизатов бутилкаучука радиационным методом значительно менее эффективно.

Под влиянием излучений высоких энергий у полимеров протекают процессы деструкции цепей и образования поперечных связей. Структурирование при этом, как правило, преобладает над деструкцией. Однако в том случае, когда основной структурной единицей явля-

ется группа, содержащая четвертичный атом углерода, полимер при облучении деструктурирует. К таким полимерам относятся полиизобутилен, бутилкаучук и вулканизаты бутилкаучука.

Регенерат, полученный из утильных резин на основе бутилкаучука, в отличие от регенерата, полученного термомеханическим способом, по составу идентичен исходной резине и содержит больше углерода каучука, более однороден, а его вулканизаты обладают более высокой условной прочностью при растяжении.

Схема процесса получения регенерата радиационным методом представлена на рис. 5.

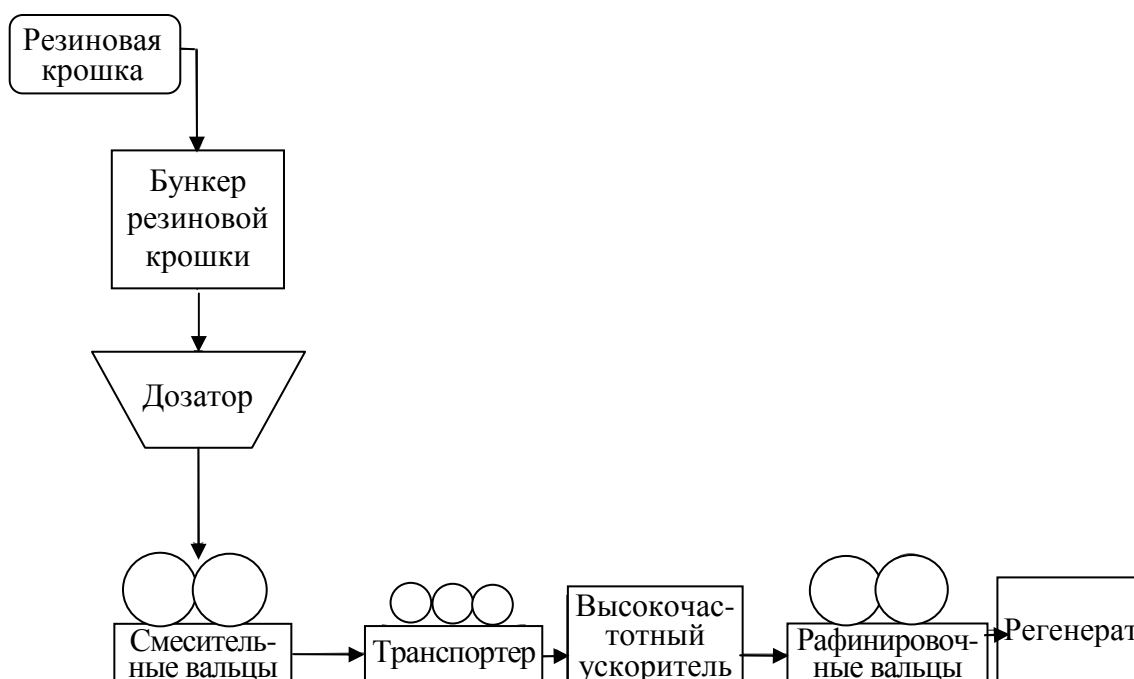


Рис. 5. Схема процесса получения регенерата радиационным методом

Технологический процесс регенерации бутилкаучука радиационным методом заключается в следующем. Резиновая крошка, содержащая не более 1 мас. % влаги, поступает из бункера через дозатор на смесительные вальцы, на которых она за один пропуск через зазор между валками вальцов уплотняется в полотно. Ширина полотна зависит от геометрических параметров выходного окна ускорителя, а толщина – от размера частиц резиновой крошки. Размер частиц резиновой крошки определяется энергией, генерируемой ускорителями электронов.

Полотно из уплотненной резиновой крошки поступает на транспортирующее устройство, состоящее из двух транспортеров – входя-

щего и выходящего, и питателя барабанного типа, охлаждаемого водой. Скорость транспортирования определяется величиной поглощенной дозы. Девулканизация резины происходит на воздухе в результате воздействия на резину ускоренных электронов, генерируемых высокочастотным ускорителем. Облученный материал поступает на механическую обработку на рафинировочные вальцы.

3.4. Механическая обработка девулканизата

Механическая обработка девулканизата является заключительной стадией производства регенерата практически всеми существующими методами регенерации резин.

С помощью механической обработки девулканизат гомогенизируют и окончательно обезвоживают, дополнительно пластицируют и придают регенерату товарный вид.

Заключительной операцией механической обработки девулканизата является его рафинирование и обработка на вальцах с бочкообразной формой валков и фрикцией 1,6 : 2,5.

Толщина регенерата, сходящего с валков, 0,17 см, его закатывают в рулоны массой до 15 кг.

Практикуется выпуск регенерата, содержащего такие ингредиенты, как каолин, ТУ, оксид цинка, пластификатор. Эти ингредиенты добавляют к девулканизату перед рафинированием.

Регенерат, содержащий добавки, можно рассматривать как регенератную маточную смесь.

3.5. Свойство товарных регенератов

В некоторых странах СНГ (Россия, Беларусь, Украина) регенерат из изношенных покрышек и камер производится следующими методами:

- 1) термомеханическим;
- 2) радиационным;
- 3) водонейтральным (в совсем малых количествах).

Основную массу регенерата производят термомеханическим методом.

Всего в России выпускается пять марок регенерата. Марка регенерата определяется типом резинового сырья, используемого для его изготовления, и методом производства регенерата.

Термомеханическим методом изготавливают шинный регенерат марки РШТ, получаемый из резин автомобильных покрышек.

Водонейтральными методами производят регенераты: РШ – шинный из резины автомобильных покрышек; РКЕ – камерный из автомобильных и авиационных камер.

Выпускают также низкосортный шинный регенерат водонейтрального (марки РС) и термомеханического (марка РСТ) методов.

В настоящее время в промышленности выпускаются новые марки регенерата: РБКТ – полученный термомеханическим методом из ездовых камер на основе бутилкаучука; РБР – полученный радиационным методом из ездовых камер и диафрагм на основе бутилкаучука.

В Республике Беларусь предприятие ИП «Белрегенерат-Резинотехника» (г. Могилев) выпускается регенерат термомеханический.

Таблица 3

**Технические требования к регенератам,
полученным термомеханическим и водонейтральными методами**

Показатели	Термомеханический метод			Водонейтральный метод		
	РШТ	РСТ	РТ-РБ	РШ	РКЕ	РС
Массовая доля летучих веществ при 110 °С, не более	0,6	0,65	0,6	2,3	1,6	2,75
Массовая доля золы, не более	6,0	8,0	0,6	6,5	7,0	8,0
Условная прочность, МПа, не менее	5,0	3,6	3,0	6,0	6,86	3,92
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	400	300	300	430	450	300
Содержание металлических включений, г	не более 0,1			нет	нет	нет

Таким образом, регенерат является продуктом переработки изношенных шин и камер, старых резиновых изделий.

По качественным показателям регенерат должен соответствовать следующим нормам (ТУ РБ 0014923.008-99, см. также табл. 3):

- массовая доля летучих веществ при 110 °С – не более 0,6%;
- массовая доля золы – не более 8%;
- массовая доля мягчителей (ацетоновый экстракт) – не более 28%;

- условная прочность при растяжении – не менее 3,0 МПа;
- относительное удлинение при разрыве – не менее 180%;
- содержание металлических включений – не более 0,1 г.

3.6. Перспективы использования регенерата из изношенных резиновых изделий

Длительное время наиболее важным направлением переработки старых резиновых изделий и особенно изношенных покрышек являлось получение из них регенерата. После того как в 1846 г. Паркес впервые получил из старой резины регенерат, его производство и потребление непрерывно росло. Принимались в расчет не только экономические соображения, но и те технологические преимущества, которые дает применение регенерата в резиновых смесях. Однако в последние годы наблюдается заметное снижение потребления регенерата по отношению к расходу каучука как в странах СНГ, так и за рубежом.

Более того, в большинстве зарубежных стран (США, Англия, Франция и др.) после 1980 г. начали снижаться также и объемы производства регенерата. Эта тенденция наблюдается и в странах СНГ. Все это свидетельствует о том, что значение регенерата как ингредиента резиновых смесей уменьшается. Известно, что требования к эксплуатационным свойствам резиновых изделий, особенно в последние годы, существенно возросли. В то же время чем более высокими эксплуатационными свойствами (большой стойкостью к механическим, тепловым, химическим и другим воздействиям) обладают резиновые изделия, тем труднее из них получить с использованием известной технологии высококачественный регенерат. Таким образом, основная причина снижения потребления регенерата в резиновых смесях – отставание роста качества регенерата от роста требований к качеству резиновых изделий.

Дополнительным фактором, оказывающим серьезное влияние на потребление и производство регенерата, является его высокая стоимость. Согласно литературным данным, стоимость регенерата примерно равна стоимости дешевых типов каучуков. Поскольку в регенерате содержится почти в два раза меньше каучукового вещества и к тому же более низкого качества, то ясно, что при таких условиях регенерат не может успешно конкурировать с каучуком.

По-видимому, для увеличения и поддержания в будущем существующего уровня потребления регенерата потребуется значительное

улучшение качества регенерата. Решить эту задачу путем совершенствования технологии получения регенерата существующими промышленными методами, очевидно, невозможно. Вероятно, это может быть достигнуто только в том случае, если будут разработаны и внедрены новые, более совершенные методы получения регенерата.

Успешная разработка таких методов затруднительна без данных о составе и структуре регенерата, о зависимости последних от условий регенерации, о влиянии структуры регенерата на свойства каучуко-регенератных смесей.

Имеющиеся в литературе сравнительно немногочисленные данные по этому вопросу не обобщены.

Некоторые резиновые изделия (в частности, шины) можно восстанавливать. Восстановление шины – это ее капитальный ремонт, при котором обновляется или протектор шины, или протектор и боковина одновременно в целях продления срока эксплуатации автопокрышки.

Восстановление – экологический способ, при котором продлевается срок эксплуатации шин. С одной стороны, это ведет к уменьшению количества отходов, с другой стороны – к экономии ресурсов, так как для восстановления шины необходимо в среднем около 5 л сырой нефти, а для производства новой автопокрышки – 35 л. Доля восстановленных шин в различных странах неодинакова. Так, например, в США восстановление фактически не играет никакой роли, в Японии восстанавливается только каждая десятая шина, в Германии – каждая пятая. В Нидерландах – каждая третья.

Восстановленные шины легковых автомобилей покупают в основном для автомобилей экономного и среднего класса, причем в Германии спрос на восстановленные шины для автомобилей этого класса превышает предложение. Восстановленные шины автомобилей с высокими скоростями, напротив, не пользуются спросом. Новые автомобили оборудованы соответственно новыми автопокрышками. С технической точки зрения процесс восстановления шины не может повторяться много раз без влияния на ее качество и безопасность эксплуатации. Как правило, шина может быть восстановлена максимум два раза.

Каждая восстановленная шина необратимо превращается в изношенную, поэтому восстановление представляет собой только временное, а не комплексное решение проблемы утилизации отходов. Кроме того, восстановленные шины допущены к эксплуатации только для автомобилей, имеющих определенный предел скорости.

Таким образом, восстановление изношенных шин не является решением проблемы утилизации изношенных шин.

4. ПЕРЕРАБОТКА ИЗНОШЕННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН

Динамический рост парка автомобилей во всех развитых странах приводит к постоянному накоплению изношенных автомобильных шин.

По данным Европейской ассоциации по вторичной переработке шин, в Европе ежегодно образуется около 2 млн. т амортизированных автомобильных шин, а объем их переработки методом измельчения не превышает 10%. Большая часть собираемых шин (20%) используется как топливо.

В странах СНГ этот вопрос стоит гораздо острее. Так, по данным НИИ шинной промышленности, только в Москве каждый год образуется до 60 тыс. т изношенных шин. Из этого объема 10–12 тыс. т перерабатывается Чеховским регенератным заводом, а остальное количество оказывается на свалках, в оврагах, отягощая экологическую обстановку.

В Беларуси изношенные шины перерабатывают в г. Могилеве на ИП «Белрегенерат-Резинотехника» и планируется строительство еще одного завода по переработке изношенных шин.

Вышедшие из эксплуатации изношенные шины являются источником загрязнения окружающей среды, так как:

- а) шины не подвергаются биологическому разрушению;
- б) шины огнеопасны и в случае возгорания погасить их достаточно трудно.

Вместе с тем амортизированные шины содержат в себе ценное сырье: каучук, металл, текстильный корд.

Проблема переработки изношенных автомобильных шин имеет большое экономическое и экологическое значение для всех стран мира. В развитых странах в настоящее время предусматривается попытка создать технологии по переработке изношенных шин, которые позволили бы использовать вторичную резину в различных товарах и материалах. Комиссия ЕЭС подготовила рекомендации для государств – членов ЕЭС о добровольных инициативах по использованию изношенных шин. Целью этих инициатив является:

- уменьшение количества амортизированных шин на 80% за счет улучшения качества новых;
- увеличение амортизированных автомобильных шин с восстановленным протектором с 20 до 30%;

- увеличение уровня вторичной переработки с 30 до 60%;
- снижение уровня захоронения до 0%.

Аналогичные направления разрабатываются и странами СНГ.

Из-за возросшего требования к качеству регенерата, которое достигается за счет использования не 3–8-миллиметровой резиновой крошки с 7–10%-ной примесью текстиля, а тонкодисперсных порошков с размерами частиц менее 0,7 мм, возрастают требования к дисперсности резиновой крошки. Например, в Китае идет переход на использование порошков с дисперсностью менее 0,45 мм в целях повышения качества регенерата. Сегодня может быть конкурентоспособным на рынке регенерат только такого качества, однако стоимость его подошла вплотную к стоимости первичного сырья (каучука).

Одним из путей переработки изношенных шин является производство из них резиновой крошки. Рассмотрим различные методы переработки изношенных шин для получения мелкодисперсной крошки.

4.1. Измельчение резин в эластическом состоянии механическим способом

Этот способ измельчения изношенных шин (автомобильных, авиационных и других с металлическим и текстильным кордом), отходов резинотехнических изделий является одним из старых, но применяемых до сих пор способов.

Комплексная линия включает оборудование первичного дробления (борторезательный станок, вальцы, дисковые и роторные измельчители); оборудование сепарации (магнитный сепаратор для удаления частиц металла, аэро-вибросепаратор для выделения текстильного корда); оборудование тонкого помола (дисковые мельницы); классификатор, накопительное, дозирующее и транспортное оборудование. Принципиальная схема приведена на рис. 6.

При переработке шин с металлокордом необходимо удалять из перерабатываемого материала большое количество черного металла. Изношенные шины с металлокордом после вырезки бортовых колец на борторезательном станке разрезаются механическими ножницами на 4–5 частей, которые измельчаются на дробильных вальцах с последующей очисткой от металлических частиц на магнитном сепараторе. Далее материал направляется на вибрационную сеялку, дробильные вальцы 2-го цикла дробления, вибрационную сеялку с последующей магнитной сепарацией, вновь на вибрацион-

ную сеялку, где отбирается текстильное волокно, а прошедший материал направляется на оборудование тонкого помола и вибрационную сеялку с последующей магнитной сепарацией и через классификатор в бункер. Процесс очень энергозатратен, поэтому эффективность этого метода должна оцениваться в первую очередь удельными энергозатратами на измельчение при получении резиновой крошки меньше 2 мм.

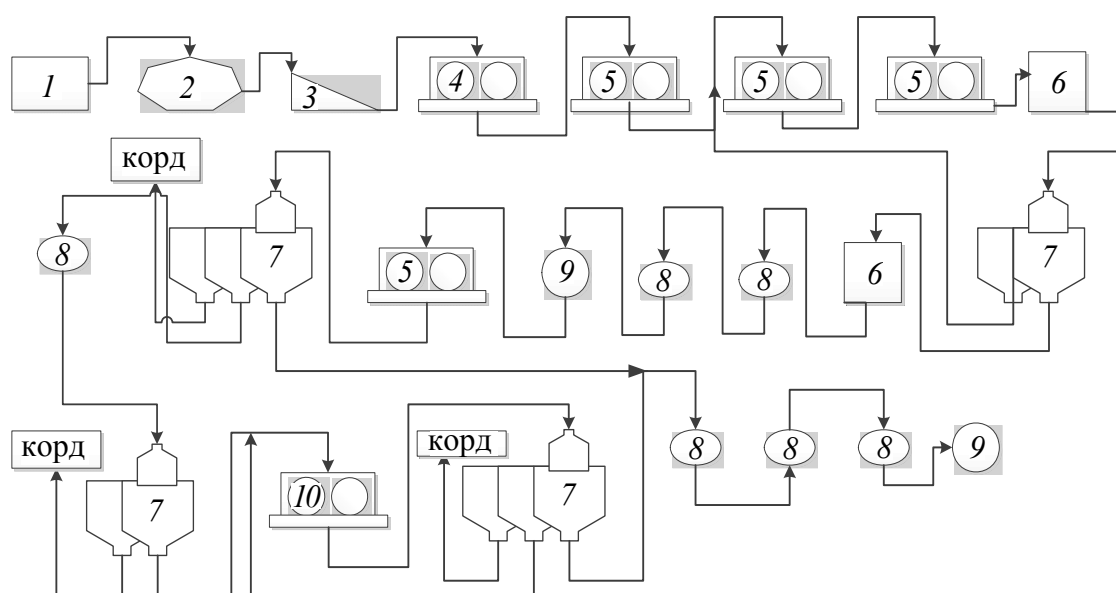


Рис. 6. Схема технологического процесса получения резиновой крошки на вальцах из изношенных шин с металлокордом:

- 1 – склад изношенных шин; 2 – борторезательный станок; 3 – механические ножницы; 4 – дробильные вальцы с приводом мощностью 400 кВт;
- 5 – дробильные вальцы с приводом мощностью 160 кВт; 6 – сепаратор электромагнитный; 7 – сеялка вибрационная; 8 – сепаратор электромагнитный подвесной; 9 – бункер с вращающимся днищем; 10 – размольные вальцы

Валковое измельчение относится к очень энергозатратным процессам. В отличие от разрушения материала в объемно-деформированном состоянии, при разрушении полимеров резаньем деформации подвергаются значительно меньший объем материала. Для материала, находящегося в сложном напряженном состоянии, деформация сравнительно невелика и сосредоточена в непосредственной близости от режущей кромки ножа. Работа разрушения при резании существенно меньше, чем при сдвиге в состоянии объемного сжатия. Поэтому ведутся исследования по разработке методов тонкодисперсного измельчения резины при положительных температурах в измельчителях режущего типа. Для получения частиц размерами менее 0,5 мм рационально

использовать скоростные режущие измельчители роторные, в которых реализуется высокоскоростное резанье.

Снижение затрат энергии на измельчение полимерных материалов резаньем достигается путем уменьшения напряжения сжатия материала в зоне его разрушения и работы. Это получается в конструкции с двумя измельчающими барабанами, вращающимися в одном направлении при скорости резанья 25–30 м/с и температуре 80–100 °С. Но указанные преимущества не получили подтверждение на практике, поэтому рассмотрим другие варианты измельчения при положительных температурах. Это дробление – резанье, основанное на применении зубчатой передачи, поверхность зубьев которых имеет различный радиус кривизны. Материал при зацеплении между зубьями подвергается сдавливанию и сдвигу, в результате чего происходит его измельчение.

За рубежом получение тонкодисперсных резиновых порошков резаньем чаще всего практикуется в две стадии: сначала производится предварительное резанье резины; затем – тонкое дробление.

Между стадиями крошка охлаждается. Таким образом, получается резиновая крошка с величиной частиц не более 15 мкм. Особый интерес представляет процесс получения ультратонких порошков резины. Процесс разработан фирмой «Гаунд» (Швеция). Резина разрушается при комнатной температуре без химических реагентов. При этом получается порошкообразная вулканизованная резина, в которой 90% частиц имеет средний диаметр не более 20 мкм. Резины, полученные с использованием тонкого порошка, аналогичны по свойствам с исходной.

Из методов разрушения утильной резины и превращения ее в порошок можно отметить абразивное истирание. Производительность процесса измельчения резины зависит от частоты вращения абразивных кругов и скорости подачи резины. Такие отходы измельчений резины размером менее 0,2 мм частиц получают на шиноремонтных заводах.

На мировом рынке возрос спрос на порошки для ликвидации «нефтяных пятен», образующихся в результате аварий и технологических причин заполнения и слива нефтяных танкеров и составляющих 20 тыс. т ежегодно. Цена порошка – 2000 дол. за 1 т.

В настоящее время предлагаются различные методы по переработке изношенных шин до тонкодисперсных порошков (менее 1 мм).

Эти порошки позволяют создавать из отходов новые композиционные материалы с заданными свойствами.

Разработанные ООО «Рекрия инжиниринг» технологические линии экструзионного измельчения изношенных автомобильных шин при повышенных температурах позволяют получить тонкодисперсные (0,5–2 мм) резиновые порошки с высокоразвитой удельной поверхностью частиц (2500–3500 см²/г). Эти порошки обладают хорошей сорбционной способностью с полимерными связующими (эластомеры, термопласты). Это делает их незаменимыми для получения новых материалов (резинопластов) и новых сорбентов типа «Сорбойл», служащих для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов с водной поверхности и суши.

4.2. Озонная технология переработки утильных резин

Российские ученые разработали новую эффективную и экономичную озонную технологию переработки отходов резиновых изделий – Ozon Knife (озонный нож), позволяющую перерабатывать автопокрышки с металлокорпусом и получать резиновую крошку без их разрезания или дробления.

Процесс переработки проводится без сложных многоступенчатых схем сепарации, используемых в обычных технологиях, при комнатной температуре без термической деструкции резины, это обеспечивает малый уровень вредных газовыделений из перерабатываемого материала и экологическую чистоту производства.

Технология заключается в том, что резиновые изделия подвергаются одновременному воздействию механических нагрузок и озона, что приводит к растрескиванию резины и отделению от нее армирующих элементов без механического разрезания или дробления.

Основная технологическая линия – установка озонной дезинтеграции. Озон действует как «химический нож», и резина отделяется от металлокаркаса и текстильного каркаса. Растрескивание резины в присутствии озона происходит в первую очередь в местах концентрации напряжений, т. е. по растущим трещинам, и поэтому процесс озонирования идет вдоль полостей «разреза», при этом резина практически сохраняет свои свойства.

Озон – это молекула, состоящая из 3 атомов кислорода. Озон производится из кислорода, содержащегося в атмосфере воздуха, с помощью озонаторов. Затраты энергии на производство озона составляет 20 кВт/ч на 1 кг озона (в случае работы озонаторов на

атмосферном воздухе) и менее 70 кВт/ч на 1 кг озона при работе на кислороде.

Затраты озона на процесс переработки составляют 1–3 г на 1 кг резины, энергозатраты менее 100 кВт·ч/т. Озонная технология имеет преимущество перед другими методами:

- низкие энергозатраты (в 5–10 раз меньше, чем механическое дробление);
- механическое дробление;
- экологическая чистота (малое газовыделение);
- процесс идет при комнатной температуре.

Принципиальная схема технологического процесса переработки вулканизированных резиновых отходов по озонной технологии представлена на рис. 7.

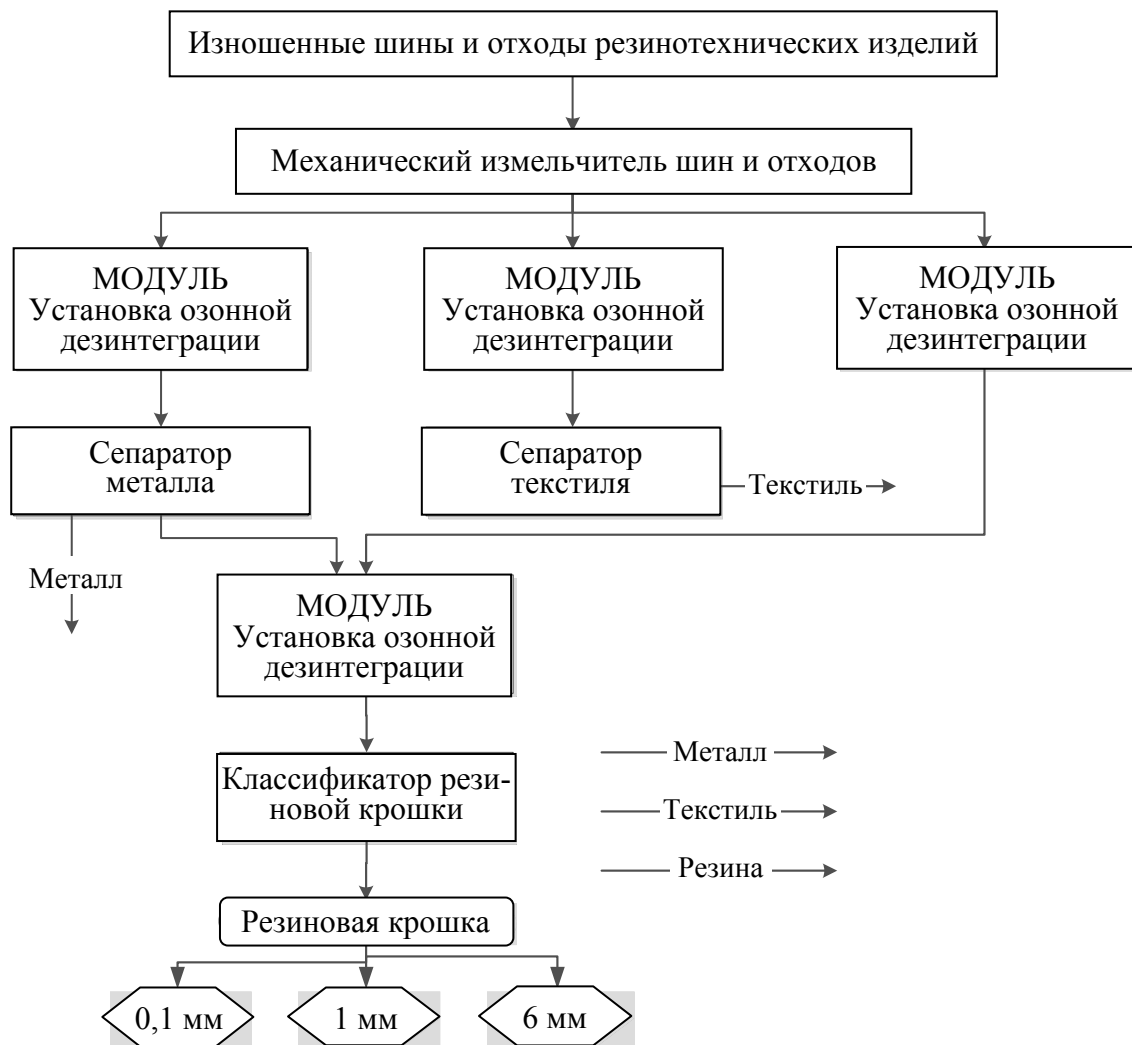


Рис. 7. Схема технологического процесса переработки вулканизированных резиновых отходов по озонной технологии

В состав линии входят механический модуль, устройство озонной дезинтеграции, генератор и разложитель озона, системы диагностики.

Механический блок установки состоит из основного модуля деструкции, соединяемого с бункером загрузки, и входит шлюзом с одной стороны и бункером выгрузки и выходным шлюзом с другой стороны. Это обеспечивает непрерывный режим работы установки с загрузкой перерабатываемых отходов и выгрузкой продуктов переработки (резиновая крошка, текстиль, металл) без остановки процесса. Внутри основного модуля деструкции, имеющего форму цилиндра, помещен конус. Перерабатываемые материалы попадают в полость между внутренней поверхностью цилиндра и конусом и по мере разрушения перемещаются вниз вдоль сужающегося зазора. Шнековые элементы ускоряют перемещение обрабатываемого материала. Газовый блок установки включает компрессор, озонатор, разложитель озона.

Озон проходит навстречу потоку перерабатываемого материала и выходит из полости бункера загрузки. Поток газа, содержащий остаточную концентрацию озона, направляется в разложитель озона. Содержание озона в рабочем газе на входе и выходе из механического модуля, а также в воздухе рабочей зоны непрерывно контролируется озонометрами.

4.3. Метод криогенного измельчения резин

Метод криогенного измельчения резины, обеспечивающий получение тонкодисперсных резиновых порошков, в настоящее время считается эффективным.

Решающими факторами, определяющими эффективность и возможность низкотемпературного измельчения резин, является выбор рационального метода охлаждения. Наилучшим хладагентом является жидкий азот. Азот позволяет охлаждать полимеры до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, он безопасен в работе, инертен в химическом отношении, обеспечивает большую площадь контакта с измельченным материалом, удобен в транспортировке и дозировании, нетоксичен. Кроме того, жидкий азот производится в массовых масштабах. Криогенный метод измельчения имеет ряд преимуществ:

- исключается опасность перегрева резины;
- так как измельчению подвергается хрупкий материал, производительность процесса высока;

- расход энергии сокращается и составляет 1/10 затрат энергии по сравнению с измельчением при пониженных температурах;
 - частицы резины имеют гладкую поверхность, хорошую сыпучесть, обладают хорошей транспортируемостью;
 - легко отделять такие компоненты, как ткань, металлокорд.
- К недостаткам криогенного способа относят:
- значительный расход хладагента;
 - большое шумовыделение.

Крошка плохо взаимодействует с ингредиентами и другими полимерами, так как она гладкая – как говорят, «мертвая крошка». Для снижения расхода хладагента предложено сочетать криогенное измельчение с измельчением при положительных температурах – грубое измельчение и отделение металлокорда осуществлять криогенным способом, а дальнейшее измельчение и фракционирование – при положительных температурах измельчением режущего типа.

Схема криогенного способа измельчения резины представлена на рис. 8.

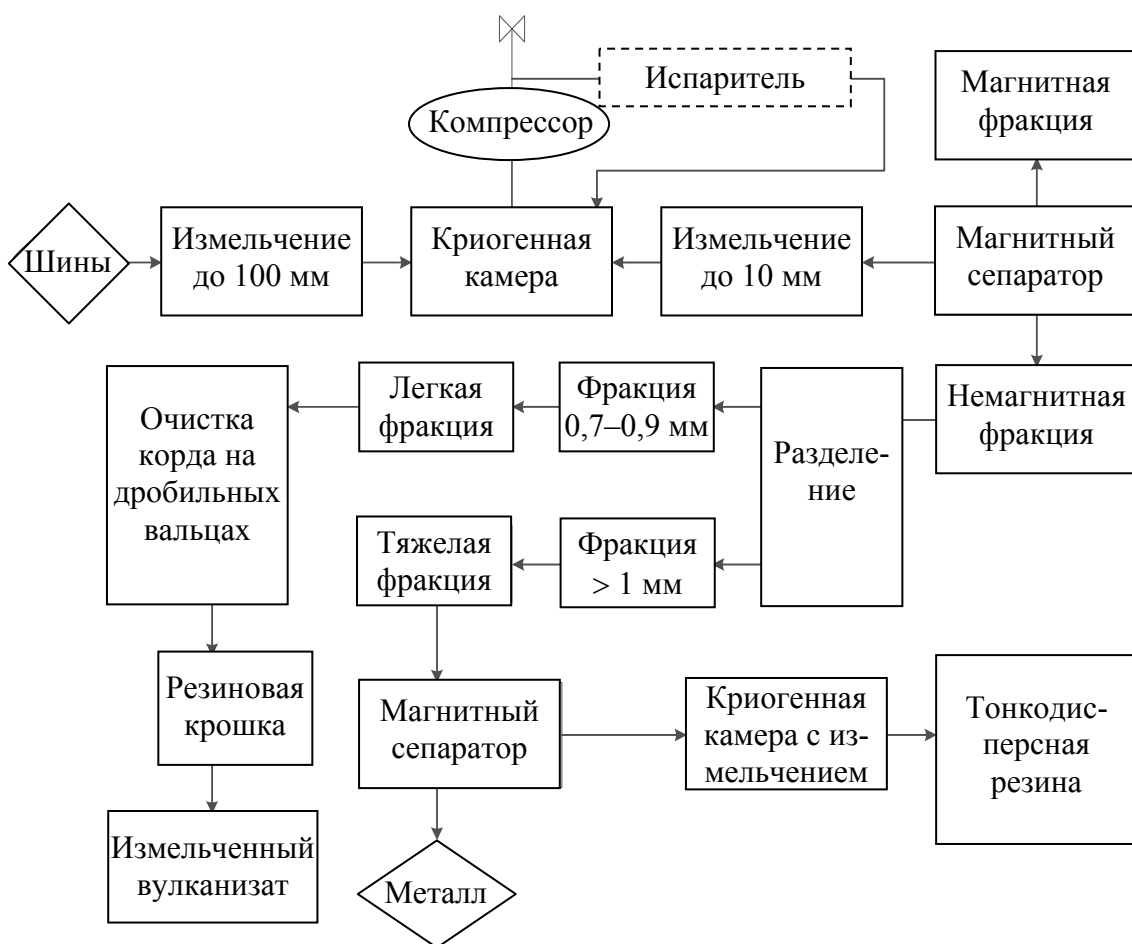


Рис. 8. Схема криогенного способа измельчения резины

При криогенном измельчении шины после удаления бортовых колец поступают в охлаждающую камеру, куда попадает хладагент (жидкий азот), и материал охлаждается до $-60...-120$ °С в течение 20–25 мин. Расход жидкого азота составляет для грубого помола 1 кг на 1 кг резины, для тонкого помола расход выше. Первичное криодробление осуществляется молотом. Измельченный материал подают в магнитный сепаратор, где происходит отделение резины от металла и текстиля.

Резиновая крошка поступает на сепарацию, фракционирование и доизмельчение на дробильных аппаратах или в вибромельницу. При необходимости проводится дополнительное охлаждение и дробление. Металлокорд поступает на обжиг для выжигания остатков резины на проволоке и на пакетировочный пресс; текстильный корд – на доизмельчение в роторный измельчитель и на пакетирование.

При криогенном разрушении за 1 удар в крошку переходит до 75% резины, причем 25% крошки имеет размеры $<1,2$ мм, а 60% – 1,2–20 мм.

Преимущества криогенной технологии по сравнению с измельчением при комнатной температуре: менее затратна, отсутствует загрязнение окружающей среды, возможно получение резиновой крошки любой дисперсности (от 0,15 мм). Однако сложность криогенного оборудования, его высокая стоимость, необходимость обработки крошки модифицирующими материалами не позволяют широко применять этот метод.

4.4. Криогенно-озонная технология переработки изношенных шин

Специалисты научно-инженерного центра компании «TechOzone Cryogenic» (г. Маалот, Израиль) разработали усовершенствованную криогенно-озонную технологию переработки изношенных шин транспортных средств и других резиновых отходов. В предлагаемой технологии учтены достоинства озонного и низкотемпературного варианта.

Предлагаемая технология последовательно использует два метода: метод озонного разрушения резиновой оболочки шины и метод механического разрушения при охлаждении до низких температур (температур охрупчивания резин). Отличительная особенность метода заключается в том, что шину не подвергают измельчению.

Технологический процесс осуществляется следующим образом. Целую шину помещают в специальную камеру, в которой ее подвергают механическому воздействию (сжатию или растяжению). В эту же камеру подают озоносодержащий газ, который частично разрушает резиновую оболочку шины. Количество озона и время его воздействия на резиновую оболочку шины подбирается таким образом, чтобы в процессе разрушения резина не теряла своих физико-химических свойств. Отработанный озонсодержащий газ выходит через деструктор, в котором остатки озона полностью восстанавливаются до кислорода.

Частично разрушенная шина направляется в холодильную камеру и охлаждается в ней до температуры охрупчивания резины с помощью жидкого азота.

Отделение замороженной резины от стального и синтетического корда осуществляется в специальной дробилке.

Резиновая крошка и куски резины далее подвергаются девулканизации термомеханическим способом без дополнительного измельчения. Полученная девулканизированная резина может быть использована в производстве резинотехнических изделий различного назначения.

Основные преимущества предлагаемой технологии:

- полученная девулканизированная резиновая крошка не загрязнена частицами стального и синтетического корда;
- отсутствует процесс резки и дробления шины, что экономит электроэнергию и снижает эксплуатационные расходы;
- физико-химические свойства девулканизированной резиновой крошки не отличаются от свойств исходной резины.

Проект не указывает, при каких условиях протекает термомеханическая девулканизация резины. Известно, что регенерат термомеханического метода имеет низкое содержание летучих веществ и более высокую однородность свойств, но уступает по ряду технологических свойств, условной прочности при растяжении и относительному удлинению вулканизата, а также наличию в нем недостаточно девулканизированных частиц резин.

4.5. Бародеструкционный метод

Фирма «Астор» (г. Пермь, Российская Федерация) разработала технологическую линию по переработке использованных автомо-

бильных шин на основе бародеструкционного метода. Предложенная технологическая линия позволяет перерабатывать изношенные шины, в том числе с металлокордом, без предварительной вырезки бортовых колец. Сущность технологии состоит в том, что шина или ее часть помещается в рабочую камеру, в которой при высоком гидростатическом давлении происходит «псевдооживление» резины и ее истечение вместе с текстильным кордом через отверстия камеры. Бортовые кольца шины остаются в камере. Более 90% имеющегося металла отделяется на этой фазе, а резинотекстильная крошка поступает на дальнейшую переработку: доизмельчение, сепарацию и фракционирование. После переработки получают товарную продукцию: резиновую крошку (0,2–2,8 мм), текстильный корд и металлокорд.

5. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ИЗНОШЕННЫХ ШИН, ПРЕДЛАГАЕМЫЕ И ПРИМЕНЯЕМЫЕ В СНГ

Перед переходом к анализу технологий обратим внимание на одну особенность: выход резиновой крошки должен составлять 65%, металлокорда – 25% и текстильного корда – 10%. Однако реальный выход крошки составляет 50–55% за счет износа шин при сохранении массы металлокорда и текстильного корда.

Криогенный способ. Представляет многостадийное механическое измельчение шин с применением охлаждения азотом.

Азот существенно удорожает себестоимость переработки, при дальнейшем развитии этого процесса азот будет возрастать в цене. Для переработки 1 т шин требуется от 0,8 до 1 т азота, и, кроме того, возникает проблема перевозки больших объемов азота. В результате процесса получается «мертвая крошка», что требует применение модификаторов.

Технология механического многостадийного измельчения шин. Недостаток этой технологии – получаемый продукт: резиновый гранулят размером 2–5 мм. Для получения более тонко измельченных резин требуется большой процент рециркуляции.

Технология смешанного типа. Процесс механического измельчения и бародеструкции происходит в установке высокого давления, в которой куски шин продавливаются через фильеры, и в экструдере, где они измельчаются. Надо отметить, что установка высокого давления (гидравлический пресс) достаточно сложный агрегат и требует особые условия в эксплуатации.

Технология тонкого измельчения. Заключается в измельчении роторным диспергатором «чипсов» (кусков резины 10 : 10 : 10), которые надо каким-то способом получать. Хотя в этом случае крошка обладает высоким качеством, производительность тонкого диспергатора составляет около 150 кг/ч.

Технология измельчения с применением озона. Технологический процесс циклический. Метод является принципиально новым направлением в переработке изношенных автопокрышек. Технология

повторяет по существу природные процессы деструкции резины, который многократно ускоряется в специальном реакторе. Озонное резанье позволяет отделять резину от армирующих элементов (стальной проволоки, текстильного каркаса и др.) без механического разрезания и дробления резины.

При воздействии озона на напряженную резину происходит расстрескивание. Озон, действуя как молекулярный «химический нож», разрезает молекулы каучука при растяжении резины: он как бы срезает резину с каркаса покрышки.

Расход озона составляет 1–3 г на 1 кг резиновой крошки. Производство озона из кислорода осуществляется с помощью озонаторов. Производительность установки составляет 50 кг/ч. Недостатки этого процесса: на каркасе шины остается не менее 40–50% резины.

Для того чтобы ликвидировать этот недостаток, предлагают сжигать резину на каркасе. Отделяемая от каркаса резина чистая, однако куски резины имеют большие размеры – от 3–5 до 50–70 мм, для доизмельчения которых требуется дробильно-сортировочное оборудование. Как сама технология переработки шин с применением озона, так и меры, обеспечивающие технику безопасности и защиту от сильнейшего окислителя, требуют серьезного исследования и проработки.

Криогенно-озонная технология в настоящее время находится на стадии испытания.

Предлагается также новая технология переработки изношенных шин, основанная на создании передвижных установок. Это позволяет проводить на местах предварительную грубую разделку шин станком для удаления бортовых колец. При этом используется много дополнительного оборудования: станок для снятия резиновой части протектора, станок для отделения резинокордных частей покрышек, станок для отделения металлокорда от брекера. В целом же идея переработки разных частей шины по отдельности имеет свои положительные стороны.

При охлаждении резины на всех устройствах используется жидкий азот. Сложность доставки жидкого азота и высокие энергозатраты сдерживают развитие и применение этого процесса. Предлагается новая технология для создания рабочих температур в пределах –90...–100 °С с использованием установки для охлаждения воздуха в воздушной турбохолодильной машине.

Для развития этого метода переработки считается целесообразным использовать передвижной комплекс для предварительной разделки шин, который может включать следующее оборудование:

- борторезный станок;
- станок для рубки шин;
- шредер (измельчитель) производительностью 1 и 2,5 т/ч;
- дизель-генератор;
- компрессор;
- специальные автомобили для перевозки крошки.

Базовый региональный шиноперерабатывающий завод строится по следующему принципу:

1. Участок предварительного измельчения, на котором могут перерабатываться в резиновый гранулят или чипсы как целые, так и предварительно разделенные шины.

2. В зависимости от того, какие продукты необходимо получать, применяются соответствующие установки тонкого измельчения либо дальнейшая переработка крошки в регенерат.

В настоящее время переработкой шин и производством резиновой крошки и регенерата занимаются (в России):

- Чеховский регенератный завод: объем переработки шин составляет 20 тыс. т/год (проектная мощность завода 65 тыс. т/год);
- Кстовский шиноперерабатывающий завод с оборотом 5–6 тыс. т/год;
- Волжский шиноперерабатывающий и регенератный завод (10 тыс. т/год);
- Тушинский машиностроительный завод (5 тыс. т/год, основная продукция – гранулят);
- Нижнекамский шинный завод (10 тыс. т/год).

Наиболее мощным действующим предприятием по переработке шин является Чеховский регенератный завод, работающий по старой советской технологии. Основная продукция – регенерат и резиновая крошка. Главное достоинство данного предприятия – стабильность работы. Недостатки – высокий расход энергии на переработку шин, устаревшая технология (каскады вальцов, большое потребление воды, вредные выделения).

Аналогичная технология применяется на Могилевском регенератном заводе.

Анализ имеющихся технологий переработки шин показал, что не существует одной стандартной схемы, и в зависимости от конкретных условий и возможностей различных предприятий следует использовать оборудование от различных предприятий и различных технологий, которые наиболее экономически выгодные для данного региона.

6. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ ВИДОВ РЕГЕНЕРАТА

В будущем ожидается увеличение до 24% доли изношенных покрышек, перерабатываемых в регенератах за счет применения новых перспективных типов регенерата улучшенного качества – порошкового дисперсионного регенерата типа «диспор» и других новых типов регенератов.

В последние годы появляются публикации по разработке порошковых видов регенерата.

Так, шведская фирма предложила процесс регенерации проводить при температуре 20–80 °С в течение 6–12 мин в присутствии химических реагентов (фенилгидразин). Получается регенерат, близкий к свойствам резин.

Другой вариант той же фирмы – проводить регенерацию в твердой фазе при температуре 180–200 °С и ограниченной подаче кислорода (0,5–1,0 л на 1 кг дробленой резины). Преимущество метода – быстрота процесса (15–45 мин) и получение регенерата высокого качества (прочность при растяжении 6–10 МПа).

В 2000 г. появилась информация о начале производства американской фирмой тонкодисперсного регенерата резины с размером частиц 20 мкм. По подсчетам американских специалистов, использование до 500 тыс. т порошкового регенерата позволит сэкономить 670 тыс. т нефти в год.

Создана машина для регенерации резины (МРР), в которой совмещены управляемые процессы диспергирования и регенерирования, при которых резина превращается в пластический продукт-регенерат.

Принцип работы МРР – это воздействие и разрушение в резине поперечных химических связей деструктантами.

Деструктанты – химические комплексы, которые вводятся в количестве 5–7%. При этом получают тонкую крошку (около 1 мм).

В России разработана технология регенерации резины методами диспергирования, позволяющая получать тонкодисперсные материалы, производить дисперсные резины и порошковый регенерат – «диспор».

Диспергирование резины осуществляется на агрегате по схеме, изображенной на рис. 9.

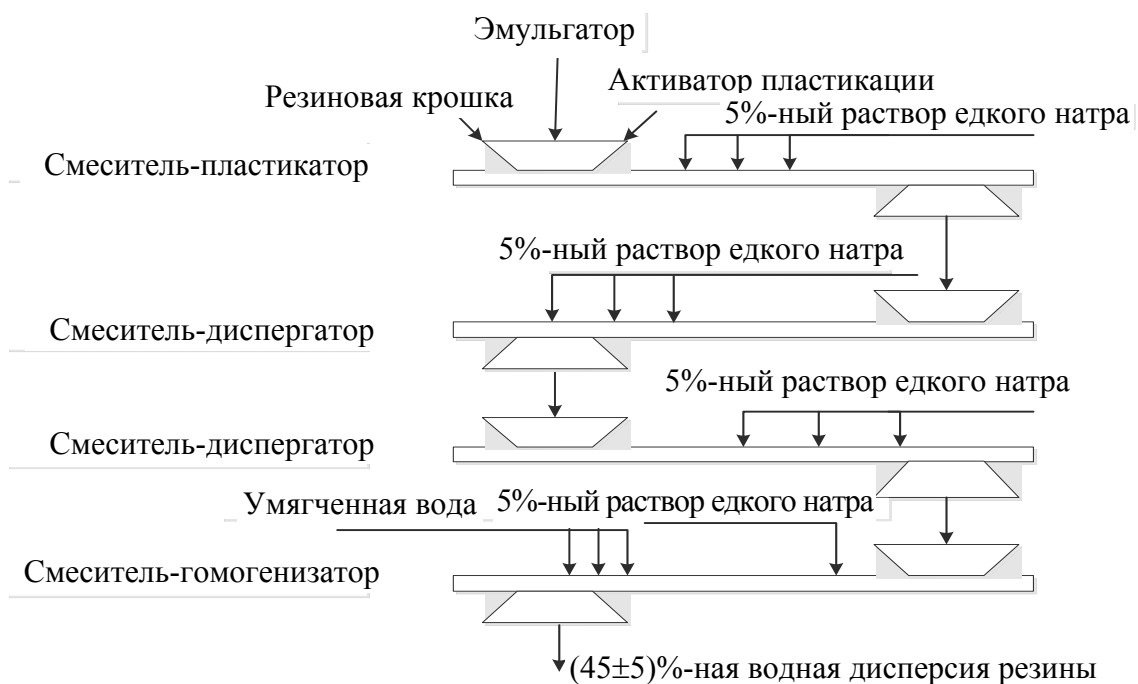


Рис. 9. Принципиальная схема диспергирования резины на агрегате смесителей

В основу данного метода положено диспергирование резины в водной среде в присутствии поверхностно-активных веществ. Этим методом получают регенерат, наиболее близкий по качеству исходной резине. Стадии процесса: подготовка исходных материалов; приготовление растворов; автоматическое непрерывное дозирование всех компонентов рабочей смеси в первый смеситель агрегата и перемешивание смеси; диспергирование пластика в водной среде в двух последовательно установленных смесителях – диспергаторах непрерывного действия; гомогенизация и разбавление водной дисперсии резины; центрифугирование дисперсии резины; выделение регенерата из дисперсии коагуляцией серной кислотой; отделение влаги от коагулюма на вибросите; отжим в отжимной машине; сушка и гранулирование в сушильной червячной машине; автоматическая развеска регенератной крошки, ее брикетирование и упаковка.

Измельчение отходов. Резиновую крошку размером до 1 мм готовят так же, как при термомеханическом методе производства, т. е. измельчением на дробильных и размольных вальцах с рассеиванием на двухъярусных вибросялках, агрегированных с вальцами. Готовую резиновую крошку подают транспортером в промежуточные бункеры, а далее – в бункеры дозаторов – питателей непрерывного действия.

Диспергирование резины осуществляется на агрегате, состоящем из четырех последовательно установленных двухчервячных

смесителей непрерывного действия. Дробленая резина и шихта (эмульгатор и активатор пластикации) через питатели-дозаторы поступают в смеситель-пластикатор агрегата для диспергирования резины, где они предварительно смешиваются и пластицируются. Температура пластика на выходе из смесителя ≤ 120 °С. Смеситель охлаждают водой через рубашки корпуса и охлаждающие полости червяков. Для дополнительного теплоотвода в смеситель вводят 5%-ный раствор едкого натра (4–10% от массы резины). Из смесителя-пластикатора масса поступает в первый смеситель-диспергатор, где осуществляется первая стадия процесса диспергирования. Температура смеси на выходе из смесителя 60–80 °С. Далее масса подается во второй смеситель-диспергатор, в корпус которого также вводят 5%-ный раствор едкого натра и где образуется дисперсия резины в воде. Температура смеси ≤ 70 °С.

В смесителе-гомогенизаторе происходит гомогенизация дисперсии; дисперсию разбавляют умягченной водой до концентрации $(45 \pm 5)\%$ и перекачивают в сборник, откуда она направляется на разлив или разбавляется умягченной водой до концентрации 30% и поступает на дальнейшую обработку.

Отделение крупной фракции дисперсии (центрифугирование). В водной дисперсии содержатся непроработанные частицы резиновой крошки диаметром >100 мкм и механические примеси, попадающие вместе с резиной, что ухудшает устойчивость дисперсии. Крупные частицы отделяют на центрифуге. Дисперсию разбавляют до концентрации 28–30% и перекачивают через мерник в центрифугу, где она разделяется на осветленную и сгущенную фракции, которые собирают в отдельные сборники и направляют на коагуляцию.

Коагуляция водной дисперсии. Регенерат выделяют из дисперсии методом электролитной коагуляции в двух аппаратах. В первом аппарате образуется регенератная крошка, во втором коагуляция завершается, крошка укрупняется. Полученная пульпа с содержанием 5–20% сухого вещества подается на агрегате обезвоживания, сушки и упаковки регенератной крошки.

Крупную фракцию дисперсии, отделенную на центрифуге (10% от общего количества регенерата), разбавляют водой до концентрации 30–35% и направляют на коагуляцию. Пульпа, выходящая из коагулятора, поступает на отжим и сушку.

Отжим, сушка, упаковка регенерата. Пульпа поступает на поддон для приема пульпы и сброса воды, затем на вибросита для предварительного обезвоживания; предварительно обезвоженную пульпу

непрерывно подают в отжимную машину. Регенерат обезвоживают в червячных машинах механического обезвоживания. После отжимной машины влажность регенератной крошки 5–15%. Крошка выходит в виде гранул и поступает в сушильную машину, работающую по принципу термического обезвоживания. Достижимая остаточная влажность регенерата – 0,5%. Во время движения регенерата по каналу червяка сушильной машины материал разогревается за счет адиабатического тепла и теплоты пара, подводимого к паровым рубашкам. Температура регенерата перед выпускной головкой 150 °С, что достаточно, чтобы содержащаяся в регенерате перегретая вода при выходе превращалась в пар. Превращение воды в пар при выходе гранул из головки вызывает их разрыв с образованием хлопьев; содержание воды $\leq 0,5\%$. Выходящий из головки продукт попадает под ножи гранулятора и разрубается на гранулы, которые поступают на виброконвейер, виброподъемник, в шнековой питатель-транспортер и на линию формовки и упаковки, где регенератную крошку брикетируют.

7. ПРИМЕНЕНИЕ ТОНКОИЗМЕЛЬЧЕННЫХ ПОРОШКОВ РЕЗИНЫ И ПОРОШКОВОГО РЕГЕНЕРАТА

Наибольший интерес вызывают тонкоизмельченные (независимо от способа получения) резиновые порошки (ТИРП). Благодаря более высокой степени дисперсности они могут использоваться в тех же резинах, что и крошка, но со значительно большей эффективностью и в больших дозировках. Изделия, содержащие ТИРП, по качеству, внешнему виду превосходят изделия с крошкой.

Подобно резиновой крошке ТИРП находит применение во второстепенных изделиях, но также и в более качественных.

Известен способ изготовления кровли, который включает в себя вальцевание порошка при температуре более 170 °С и в зазоре, близком к нулю, до состояния чешуек, смешение их с ПВХ и последующее формование в листы. На 100 мас. частей ПВХ вводят 10–80 мас. частей утильной резины. В смесь могут быть также добавлены обычные наполнители, пластификаторы, окрашивающие агенты.

Различные композиции для покрытий составляют из порошков с размерами частиц 0,3 мм, короткого волокна и смолы смешением с натуральным или синтетическим латексом или резорциноформальдегидной смолой. Изготавливают смесь измельченной резины и дорожного битума, которую специальной обработкой превращают в устойчивую тиксотропную эмульсию, способную к течению при перемешивании. В качестве связующего для приготовления композиции применяют также жидкий полибутадиен, уретановый форполимер и др. Процесс изготовления композиции для литья изделий под давлением включает измельчение утильных шин до частиц размером 0,5 мм, добавление десульфированного агента к полученной порошкообразной массе, проведение процесса десульфурации, добавление к полученной аморфной массе на 100 мас. частей 0,2–2 мас. части серы, перемешивание, введение 30–100 мас. частей термопластичной смолы и последующую высокотемпературную обработку смеси. Изделия имеют превосходный внешний вид.

Для изготовления формованных изделий используют резиновую смесь с высокими прочностными показателями, которая включает

5–95% каучука, 95–5% ТИРП, полученного измельчением утильных шин, и ряд добавок и обычно применяемых ингредиентов.

Мелкодисперсную резину с размером частиц 0,03–0,08 мм можно использовать при изготовлении антиадгезива для крошки каучука и резиновой смеси с целью снижения слипаемости крошки в процессе хранения и повышения ее сыпучести.

Способ изготовления искусственной кожи с тонким вогнуто-выпуклым рисунком на поверхности предусматривает добавление частиц с размером менее 1,27 мм к раствору винилхлоридной смолы, введение других необходимых ингредиентов (жидкого каучука, пластификаторов, стабилизаторов), интенсивное перемешивание смеси, нанесение полученного раствора на ткань, трикотажное полотно и другие материалы, тепловую обработку материала при 100–180 °С до отверждения раствора и последующее придание ворсистости. Количество ТИРП составляет более 15 мас. частей на 100 мас. частей раствора винилхлоридной смолы. Искусственная кожа характеризуется превосходными морозостойкостью и мягкостью. Ее применяют для изготовления одежды, перчаток.

Особый интерес представляет применение ТИРП в качестве основного ингредиента резиновых смесей. Например, из резинового порошка формируют листы методом компрессионного формования при 100–250 °С под давлением более 1,0 МПа без использования других ингредиентов, а также при добавлении 0,3–3 мас. частей (на 100 мас. частей крошки) ускорителя вулканизации, 0,5–4 мас. частей стеариновой кислоты и последующим формованием смеси при повышенных температуре и давлении. Полученные резиновые листы могут быть использованы при изготовлении звуконепроницаемых стен, полов, покрытий.

Для улучшения технологических свойств резиновых смесей, снижения себестоимости на 20–40% и потребления энергии в них вводится ТИРП с величиной частиц менее 0,2 мм, получаемый по специально разработанной технологии. Свойства резиновых смесей остаются на уровне смесей без добавок даже при высокой степени наполнения. В Германии в качестве наполнителя резиновых смесей используют резиновый порошок из утильных шин с размерами частиц около 0,5 мм, предварительно обработанный специальным составом на вальцах. При введении 20% порошка наблюдается рост модуля, эластичности, прочности, сопротивления раздиру. Причем порошок, специально обработанный этим составом, дает лучшие результаты по износостойкости.

Представляют интерес резиновые смеси, в которые ТИРП вводится с целью повышения усталостной выносливости резин. Благодаря этому качеству, а также возможности повышения износостойкости и сохранения прочности, ТИРП может использоваться в шинных резиновых смесях.

В работах отечественных и зарубежных авторов показана возможность применения тонкодисперсного резинового порошка в протекторных резиновых смесях как при изготовлении, так и при восстановительном ремонте шин. Так, например, введение в протекторные резины до 50% измельченного вулканизата с размером частиц около 0,3 мм практически не влияет на характеристики шин. Разработан сверхтонкий регенерат, представлявший собой тонкодисперсный порошок с размером частиц 0,02 мм. Процесс получения сверхтонкого регенерата осуществляется механическим измельчением вулканизатов при температуре окружающей среды без применения или с применением химических добавок, вызывающих девулканизацию или другие химические изменения. Корректировкой рецептуры, в частности, вулканизирующей группы, удалось получить высокие физико-механические свойства протекторных резин при содержании порошка до 100–150 мас. частей на 100 мас. частей каучука.

Чеховский резинорегенератный и Невинномысский шиноремонтный заводы используют в протекторных резинах при восстановительном ремонте шин резиновый порошок размером до 0,5 мм в количестве до 5 мас. частей на 100 мас. частей каучука, получаемый доизмельчением отходов, образующихся при шероховке автопокрышек.

На Ярославском шинном заводе внедрена технология изготовления шин, содержащих в протекторе и каркасе до 5 мас. частей резинового порошка из изношенных шин с размером до 0,5 мм. По комплексу показателей опытные шины не уступают серийным, а по отдельным показателям (усталостной выносливости, сопротивлению истиранию и потерям на качение) превосходят эталонные.

Предлагаемый перечень изделий из отходов резины:

- 1) рулонный кровельный и гидроизоляционный материал;
- 2) формовые резиновые изделия для сельского хозяйства;
- 3) резиновые технические изделия для сантехники;
- 4) резиновые и резино-битумные мастики;
- 5) звуко- и теплоизоляционные материалы;
- 6) порошки резиновые для производства ударопрочных пластмасс и резинопластов;
- 7) порошки резиновые модифицированные – ингредиенты резиновых смесей в производстве новых шин, РТИ;

- 8) бикомпонентные наполнители для изделий из пластмасс и резины;
- 9) товарная резиновая крошка;
- 10) плиты для полов промышленных зданий и животноводческих ферм;
- 11) поддоны для перевозки кирпича, «европоддоны»;
- 12) плиты для переездов через железнодорожные и трамвайные пути;
- 13) резино-пластмассовая черепица;
- 14) резиновый шифер.

В последние 10–15 лет внимание отечественных и зарубежных исследователей привлекает проблема применения измельченных вулканизатов. Наибольшее количество публикаций относится к изготовлению неотвержденных изделий: технологических пластин, труб, резиновых плит и т. д. Имеются публикации о применении резиновой крошки в качестве добавки к композициям на основе пластмасс для изготовления тепло- и звукоизоляционных материалов, защитных и изоляционных материалов. К таким композициям относятся:

- полиуретановая смола + мел + дробленая резина;
- фенолформальдегидная смола + резиновая крошка;
- плиты для полов: отходы производства СК, полиэтилен + резиновая крошка.

Вулканизаты в измельченном состоянии (0,5 мм) применяют при изготовлении подошвенных резин. Дробленая резина более тонкого помола с размером менее 0,25 мм может применяться в качестве эластичного наполнителя в резиновых смесях для более ответственных изделий.

Имеются сведения об использовании порошков резины и регенерата в шинных резинах – протекторных, каркасных резиновых смесях. Таким образом, можно сказать, что резиновая крошка помола 1 мм и более применяется в резиновых смесях для неотвержденных изделий. Измельченная резина с размером частиц ≥ 500 мкм используется в подошвенных резинах, неотвержденных РТИ и протекторных резинах, предназначенных для восстановительного ремонта шин.

Таким образом, дисперсные материалы, полученные из утильных резин, являются перспективным ингредиентом резиновых смесей, позволяющим снизить каучуко содержание резин и их себестоимость. Чем меньше размер частиц дисперсионного материала, тем лучше сохраняются свойства резин. Применение дисперсионного порошкового регенерата возможно в больших количествах без ухудшения качества резины. При введении в резиновые смеси измельченного вулканизата

(ИВ), полученного криогенным методом и способом скоростного резания, происходит дополнительное измельчение частиц с незначительным изменением их размеров. В случае ИВ, полученного на вальцах и представляющего собой агрегаты достаточно прочно связанных между собой мелких частиц, их среднечисленный размер в резинах уменьшается более чем в два раза.

Имеется два механизма разрушения частиц при диспергировании в резиновой смеси:

1) в результате поглощения энергии деформации частицами, находящимися в зазоре между рабочими органами оборудования;

2) вследствие деформации сдвига частиц каучуковой матрицы в процессе вязкого течения.

Для ИВ, полученного измельчением на вальцах при высокой скорости сдвига (плохо рассеивается из-за наличия агрегатов и агломерации частиц), используется следующая схема:

измельчение → маточная смесь с ИВ → стрейнирование → введение в резиновую смесь.

Для ИВ, полученного высокоскоростным резанием, приготовление резиновых смесей осуществляют по такой схеме:

измельчение → рассев → введение в резиновую смесь.

Применение маточной смеси обеспечивает кроме дополнительного диспергирования ИВ с маточной смесью ограничение размера частиц на стадии стрейнирования.

Разработан двухстадийный режим введения вулканизованных отходов в резиновые смеси. На первой стадии готовят смесь ТУ с каучуком, в которую затем вводят отходы. На второй стадии в полученную смесь добавляют оставшуюся часть каучука и остальные ингредиенты. Это позволяет измельчать отходы без применения специального оборудования и улучшает физико-механические свойства резин. Для получения высокопрочных резин целесообразно увеличивать дозировку либо серы, либо ускорителя в зависимости от содержания измельченного вулканизата.

Влияние степени деструкции ИВ на свойства резин. Частичная деструкция поверхностного слоя ИВ приводит к усилению адгезионного взаимодействия частиц с эластомерной матрицей и улучшает свойства содержащих их резин. На основании этого можно прогнозировать свойства резин с ИВ, полученных различными способами.

Влияние пластифицированных ИВ на свойства резин. При увеличении степени диспергирования ИВ в резиновых смесях улучшаются упруго-прочностные свойства содержащих его вулканизатов.

Качество диспергирования повышается в случае применения пластифицированного ИВ. В качестве пластификаторов испытаны: масло ПН-6ш, стабиллол-18 и т. п. Максимальную прочность имеют резины, содержащие ИВ, набухший в масле ПН-6ш при соотношении 1 : 1. Предварительная обработка пластифицированного ИВ на смесительном оборудовании повышает прочность резин.

Влияние модифицированных ИВ на свойства резин. Механохимическая модификация ИВ приводит к созданию модифицированных слоев с высокой степенью сшивания на границе раздела ИВ – каучук. Модификация осуществляется серой, ускорителями, белой сажей, рубраксом, низкомолекулярным полиэтиленом. Модификаторы уменьшают уровень падения прочности при растяжении и прочности связи резины с кордом.

Влияние ИВ на сшивание и структурирование резин. В присутствии ИВ процесс сшивания ускоряется пропорционально площади межфазной поверхности (т. е. увеличению дисперсности и количеству ИВ). Ускорению способствует направленная диффузия компонентов вулканизирующей группы к границе раздела фаз, вследствие чего растет интенсивность образования сшивок. Исследование структуры переходных слоев в резинах, содержащих ИВ, показало, что вблизи раздела фаз плотность упаковки макромолекулярных цепей каучуков существенно возрастает.

Дисперсные наполнители, добавляемые в полимеры, способны существенно менять их механические свойства. К наиболее эффективным методам диспергирования резиновых изделий и вулканизированных отходов, утративших эксплуатационные свойства, относится механическое измельчение. Неоспоримыми преимуществами этого метода по сравнению с химическими методами являются возможность получения дисперсного каучукодержащего продукта с максимально сохраненной микроструктурой, меньшие вредность, трудоемкость и капитальные затраты на организацию производства. В настоящее время ведутся разработки оборудования, позволяющего реализовать различные методы измельчения, в том числе тонкодисперсного.

Применение резиновой крошки, полученной при измельчении шин, наиболее эффективно в шинных резинах. В этом случае близкий химический состав каучуков и измельченного вулканизата обуславливает образование развитого переходного слоя на границе ИВ – каучук, обеспечивающего наибольшее взаимодействие между фазами.

Известно, что при введении ИВ по мере увеличения его дозировки происходит ухудшение некоторых физико-механических показате-

лей резин. Прежде всего, это относится к прочности при растяжении. Поэтому увеличение содержания ИВ в каждой рецептуре возможно лишь до тех пределов, пока технические свойства материала соответствуют нормируемым значениям.

Необходимо создать рецептурные и технологические приемы, позволяющие увеличить дозировку ИВ в резинах при сохранении высоких физико-механических показателей. Например, показано, что при применении в протекторных и обкладочных резинах до 5 мас. частей ИВ с частицами 2 мм требуется увеличить содержание ускорителя вулканизации на 3–4%, а в обкладочных резинах дополнительно уменьшить содержание воска с 2 до 1 мас. части, повысить содержание масла ПН-бш и т. д. Такая корректировка обеспечивает меньшее снижение прочности, улучшение усталостной выносливости и упруго-гистерезисных характеристик резин. Такие резины были опробованы при изготовлении шин. Эксплуатационные испытания показали, что средний пробег шин, содержащих в протекторе ИВ с размером частиц не более 0,8 мм, выше, чем эталонных. Так, шина размера 220-508 с 5 мас. частями ИВ в протекторе имеет больший средний пробег, чем серийная, а при увеличении содержания ИВ до 10 мас. частей он уменьшается только на 0,7%.

Имеются сведения о возможности изготовления шин с протектором, содержащим до 30% ультратонкого резинового порошка с размером частиц 20 мкм. Такие шины по усталостной выносливости, сопротивлению скольжению и силе сцепления с дорогой не уступают шинам, изготовленным без применения ИВ. Корректировка рецептуры (вулканизирующей группы) позволяет увеличить содержание резинового порошка с размером частиц 20 мкм в протекторных резинах до 100–150 мас. частей при сохранении высоких физико-механических свойств вулканизата.

Увеличения верхнего предела содержания ИВ и снижения эффекта ухудшения свойств резин можно достичь также путем модификации ИВ реакционноспособными соединениями. Модификаторы, как правило, являются би- или полифункциональными соединениями (модификатор РУ, гексол, нитрозоаминовые соединения и др.). Показана возможность применения в шинных резинах подвулканизированной резиновой крошки и бикомпонентных наполнителей (БКН), состоящих из волокна с регулируемой длиной и тонкодисперсного резинового порошка. Выпущенные на ЯШЗ автопокрышки, содержащие по 3 мас. части БКН в протекторной, брекерной и каркасной резине, по ходимости не уступают серийным.

Резинотехническая промышленность по сравнению с шинным производством располагает значительно большими возможностями для создания безотходных технологий. Продукты измельчения в небольших количествах могут быть использованы в составе резин для ответственных изделий и в значительных количествах в неответственных изделиях, которые составляют существенную часть продукции предприятий этого профиля.

Основные приемы увеличения дозировок ИВ в производстве РТИ такие же, как и в случае шинных резин:

- применение тонкодисперсных порошков резин;
- корректировка рецептуры и введение модификаторов различной химической природы.

Имеется большое число сообщений о применении ИВ в формовых РТИ. Известно, что 10% выпуска формовых РТИ составляют резиновые манжеты, изготовленные преимущественно на основе бутадиеннитрильных каучуков. При этом почти 1/3 резин теряется в виде отходов технологического производства. Использование ИВ, полученных на основании этих отходов, показало, что в целом необходимый комплекс прочностных и усталостных свойств, стойкость к истиранию и фрикционной износостойкости обеспечиваются при содержании в резиновых смесях 35–45 мас. частей ИВ с размером частиц 0,3–0,5 мм.

На основе научных исследований разработаны и внедрены рецептуры резиновых смесей для формования обуви с использованием вулканизированных отходов обувного производства. Показано, что при введении в смеси 5–10 мас. частей тонкодисперсного ИВ резиновой муки физико-механические показатели резин практически не изменяются. Сообщается также о возможности использования в рецептуре подошвенных резин до 30% тонкоизмельченного вулканизата близкого состава.

В ряде работ показана возможность использования ИВ в количестве 5–15% в составе композиций для наружной оболочки кабеля. Предложен состав композиции для пористых материалов на основе бутадиенового и бутадиен-стирольного каучука, 9–11 мас. частей резинового порошка и полиэтиленамина. Рассмотрено применение резиновой и резинотекстильной муки в резинах для формовых изделий, для транспортерных лент и шлангов.

Таким образом, ассортимент изделий, в рецептуре которых могут быть использованы измельченные резиносодержащие отходы, достаточно широк.

В этом случае ИВ является основным полимерным компонентом. Если при использовании ИВ для замены небольшой части каучука

требуется лишь корректировка смешения, переработки и вулканизации, то при применении ИВ в качестве основы полимерных материалов необходима разработка специальных технологий.

Можно выделить два способа получения монолитных материалов из измельченной резины. Первый способ заключается в прессовании резиновой крошки при сверхвысоких давлениях (200 МПа) и температуре 20–60 °С. Второй способ основан на смешении ИВ в порошкообразном или вязкотекучем состоянии с полимерными, олигомерными или низкомолекулярными добавками, которые обеспечивают связывание частиц ИВ в единую пространственную сетку. Способ смешения резиновой крошки с различными связующими имеет более широкое применение. Так, смешением резиновой крошки с серой и ускорителями можно получать вторичные вулканизаты в виде прочного эбонитоподобного материала. Этим же способом можно получать материалы для покрытия площадок, крыш зданий, полов животноводческих ферм, для получения тары, изоляционных и звукоизоляционных материалов.

В качестве связующего часто используются эластомеры и битум. Такой состав связующего необходим для повышения степени взаимодействия между частицами крошки – в состав композиции вводят низко- и высокомолекулярные соединения.

Повышение прочности связи между частицами ИВ, а также между частицами и другими компонентами композиции может быть достигнуто путем специальной обработки их поверхности. К таким способам относится смешение резинового порошка с соединениями, содержащими гидроксильные, карбоксильные группы. Предлагается также обрабатывать поверхность резинового порошка смесью газов (газообразный фтор, кислород, диоксид серы, хлор). Это особый вид материалов, который представляет смеси ИВ с термопластами. Их преимущество – относительно невысокая стоимость, возможность исключения вулканизации и сочетание свойств компонентов. Эти материалы получили название «резинопласты». Преобладание свойств того или иного компонента зависит от его содержания в композиции.

Разработаны композиции на основе полиэтилена высокого (ПЭВД) и низкого давления (ПЭНД) и полипропилена (ПП) с резиновым порошком до 30%. Эти композиции могут быть использованы для изготовления различных видов тары, колес для торгового оборудования методом литья под давлением.

Повышая содержание ИВ до 40–75%, можно получить хорошо формуемые материалы с резиноподобными свойствами. При высоком содержании ИВ (~75–80%) пластик выполняет, по-существу, роль

связующего, соединяя частицы крошки в процессе горячего вальцевания. Из-за недостатка связующего материал может получиться пористым, например материал «Резипол» для покрытия полов спортивных сооружений.

Таким образом, измельченные резиносодержащие отходы могут использоваться предприятиями для выхода из критической ситуации, сложившейся в системе снабжения материальными ресурсами, и для решения экологических проблем.

Для дальнейшего увеличения объемов переработки и применения ИРО (измельченных резиновых отходов) необходимо:

- использовать эффективные виды оборудования для тонкого измельчения резины;
- совершенствовать действующие рецептуры и технологические приемы изготовления и переработки резиновых смесей с целью увеличения содержания в них добавок измельченного вулканизата без ухудшения комплекса физико-механических свойств резин;
- расширять ассортимент изделий и материалов на основе 100%-ного измельченного вторичного резинового сырья.

8. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ В НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ

Пиролиз – это термическое разложение органических продуктов в присутствии кислорода (водяной пар) или без него с целью получения низкомолекулярного химического сырья. При этом могут образовываться газообразные (пиролизный газ), жидкие (пиролизное масло), твердые (кокс) и другие продукты пиролиза.

Технология пиролиза разработана непосредственно для коксования углей в металлургический кокс и для преобразования углеводородных фракций при переработке нефти. Эта технология первоначально была использована при переработке утильных отходов полимеров – пластмасс, утильных шин и др. Однако получаемые при этом пиролизные масла имеют сложный состав, термически нестабильны и по этим причинам не пригодны для использования в качестве химического сырья.

Для того чтобы получать высококачественные пиролизные масла постоянного состава, необходимо соблюдать особые требования к исходному сырью. Это должны быть преимущественно отходы с высоким содержанием углеводородов. Для переработки таких термопластов, как низкомолекулярный полиэтилен (ПЭ) или полипропилен (ПП), применяют низкотемпературный жидкофазный пиролиз в непрерывно или периодически работающих реакторах, иногда рекомендуют использовать реакторы с псевдоожиженным слоем. Для получения низкомолекулярного сырья из таких особых видов отходов полимеров, как старые шины, применяют высокотемпературный пиролиз.

В настоящее время в развитых странах существует множество пилотных и полупромышленных установок обоих типов.

8.1. Низкотемпературный жидкофазный пиролиз

Область рабочих температур для этих процессов определяется перерабатываемым продуктом. Например, жидкофазный пиролиз полистирола при температурах выше 350 °С ведет к образованию стирола с высоким выходом. Низкомолекулярный полиэтилен пиролизуется при

400–450 °С, при этом получают алифатические (линейные), богатые олефинами (алкенами) масла и алифатические воски. Полипропилен термически разлагается в областях температур 500 °С.

Универсальное применение находит двухступенчатый метод (японская фирма Sanyo Electric). Он позволяет получать высококачественное химическое сырье. На первой ступени применяют микроволновый реактор-нагреватель. Диэлектрический разогрев отходов проводят, добавляя NaOH к неполярным полимерам (старым шинам). Вторую стадию расщепления проводят при температуре до 400–450 °С в червячном реакторе.

Имеется ряд полупромышленных и промышленных установок для утилизации отходов ПЭ, полистирола, ПП, пластмассовых отходов. В основном используется двухступенчатый способ с предварительным расплавлением полимерных отходов с высококипящим дистиллятом в качестве реакционной среды и пиролиз (крекинг) в зоне крекинга.

Следует отметить, что переработка полимерных отходов значительно проще, чем переработка утильных шин, так как состав полимерных отходов более однороден.

8.2. Высокотемпературный пиролиз

Высокотемпературный пиролиз проводят при температурах от 600 до 800 °С. При прямом подогреве и подаче воздуха или чаще всего водяного пара температура пиролиза может быть более низкой. При высоких температурах пиролиза снижается выход алифатических соединений, а ароматических значительно возрастает. Основное внимание уделяется переработке утильных шин. С целью совершенствования процесса разрабатываются установки с псевдоожиженным слоем и барабанные реакторы.

Рассмотрим (табл. 4) некоторые установки для высокотемпературного пиролиза изношенных шин в различных странах. Экономическая эффективность пиролиза в значительной степени определяется использованием его продукции.

Процесс пиролиза в реакторах с псевдоожиженным слоем протекает при температуре от 700 до 750 °С (табл. 5). Состав продуктов пиролиза в этом случае можно регулировать подбором соответствующего теплоносителя. Псевдоожиженный слой состоит преимущественно из кварцевого песка или пиролизного технического углерода. Предлагается применять катализаторы. В этом случае ожидается, что полученное пиролизное масло, содержащее больше алифатических и ароматических соединений, будет пригодным для дальнейшей химиче-

ской переработки, в основном в качестве ценных горючих масел и сырья для получения моторных топлив.

Фракции, содержащие ненасыщенные углеводороды, методом термической или каталитической полимеризации могут превращаться в термопластичные полимеры. Ароматические соединения, такие как нафталин и его гомологи, очищаются до технически чистых продуктов.

Таблица 4

Сравнительная характеристика установок для высокотемпературного пиролиза изношенных шин в различных странах

Страна разработки	Сырье	Характеристика технологии и оборудования
ФРГ	Неизмельченные старые шины, пластмассовые изделия	Опытный реактор с косвенным нагревом и с псевдооживленным слоем. Температура 650–850 °С. Производительность – 70–120 кг/ч
	Старые шины, смесь пластмассовых отходов	Вращающийся опытный барабанный реактор с косвенным обогревом, температура 700 °С, атмосфера азота. Полукоксовый газ при 1000 °С расщепляется окислением. Продукты – пиролизные масла, газ, ТУ, ZnO. Производительность 200 кг/ч
	Измельченные старые шины	Вращающийся реактор с косвенным обогревом в отсутствие кислорода, температура 400–800 °С. Продукты – горючие масла, ТУ. Производительность 2 тыс. т/год
Япония	Неизмельченные старые шины	Опытный реактор с прямым обогревом и с псевдооживленным слоем. Шины висят на непрерывно движущемся цепном транспортере, продукты – окисленные масла, непригодные в качестве химического сырья
	Грубоизмельченные старые шины	Опытный вращающийся реактор, температура 600–800 °С. Продукты – пиролизные масла, газ, ТУ. Производительность 1,5 тыс. т/год
США	Измельченные старые шины	Вращающийся реактор с косвенным обогревом, теплоноситель – керамические шарики, нагретые до 650 °С. Продукты – горючие масла, стекловолокно, стальной корд, ТУ. Производительность 15–90 тыс. т/год
		Реактор закрытого типа, разрабатывается непрерывный процесс. Температура 500–900 °С. Продукты – масла, газ, ТУ
Швеция	Резиновые отходы, смешанные пластмассовые отходы	Шахтные печи с прямым обогревом и ограниченной подачей кислорода. Продукты – пиролизный газ. Производительность 6 тыс. т/год

**Массовый состав продуктов пиролиза полимерных отходов и нефти
в реакторе с псевдоожиженным слоем (ожижающий газ – крекинг-газ,
температура пиролиза 740 °С), %**

Продукты пиролиза	Полиэтилен	Полистирол	Старые шины	Нефть
Водород	0,5	0,03	0,8	0,8
Метан	16,2	0,3	10,2	13,0
Этилен	25,5	0,5	2,6	26,0
Этан	5,4	0,04	1,2	4,5
Пропан	9,4	0,02	0,7	26,0
Изобутан	1,1	–	0,2	–
Бутадиен	2,8	–	0,3	508
Пентен, гексен	2,0	0,01	0,1	–
Бензол	12,2	2,1	4,2	5,2
Толуол	3,6	4,5	3,8	2,4
Ксилол, этилбензол	1,1	1,0	1,9	0,7
Стирол	1,1	0,6	2,3	–
Нафталин	0,3	0,8	0,9	–
Высшие алифатические и ароматические углеводороды	17,53	15,0	17,0	–
Углерод	0,9	0,3	42,8	–
Сероводород	–	–	1,9	–
Наполнитель	–	–	7,9	–

Реакторы с псевдоожиженным слоем относят к кратковременным реакторам, так как время пребывания сырья в реакторе меньше 20 мин.

При температуре 300–350 °С наступает предварительный пиролиз длинноцепных алифатических соединений (C₂₅–C₄₀), при более высокой температуре эти продукты подвергаются дальнейшему крекингу. Олефины (непредельные) C₃ и C₄ при высокой концентрации и температуре в граничном газовом слое отщепляют H₂ (водород), образуются ароматические соединения.

8.3. Пиролиз во вращающихся барабанных реакторах

Вращающиеся барабанные реакторы могут иметь косвенный и прямой обогрев. Для получения малоокисленных высококачественных масел применяют косвенный обогрев, но в этом случае затрудняется

теплообмен и поэтому увеличивается время пребывания материала в реакторе (превышает 20 мин). Повысить интенсивность теплопередачи можно в результате увеличения площади контакта и применения в качестве теплоносителя пиролизных газов.

На эффективность теплопередачи влияет также размер частиц пиролизуемого сырья (т. е. увеличивается площадь поверхности теплопереноса). Поэтому во вращательные печи можно загружать только измельченный материал, что сразу удорожает процесс, так как увеличиваются затраты на приготовление сырья.

Технические проблемы при пиролизе во вращающихся барабанных реакторах связаны с выбором материала для изготовления барабана, уплотнением узлов установки и выгрузкой твердых продуктов.

За счет вращательного движения барабана происходит транспортировка и перемещение загруженного материала. Такая установка разработана в ФРГ для пиролиза полимерных отходов. Реактор имеет длину 7,7 м и диаметр 0,8 м. Установка работает при температуре 700 °С и давлении 1 атм. азота, имеет производительность 200 кг/ч. Наряду с обычными продуктами пиролиза – маслами, газом и техническим углеродом, образуется также оксид цинка, таким образом в процессе пиролиза утильных шин получают разнообразные продукты: газообразные, жидкие и твердые. Состав продуктов пиролиза зависит как от исходного сырья, так и условий проведения процесса. Выход жидких продуктов – 35–52%, твердых – 36% и газообразных продуктов – 12%. Наиболее высокий выход газообразных продуктов наблюдается при температурах 900 °С, жидких – при 500 °С.

В табл. 6 приведен массовый баланс пиролиза шин в зависимости от температуры.

Таблица 6

**Средний массовый баланс пиролиза шин
в зависимости от температуры**

Баланс пиролиза шин	500 °С	700 °С	800 °С
Твердые, % мас.	60,5	52,0	44,0
Жидкие, % мас.	30,3	27,9	17,7
Газообразные, % мас	6,8	18,2	25,2
Потери, %	2,4	1,9	2,1

В табл. 7 приведен состав газообразных продуктов пиролиза шин.

Состав газообразных продуктов пиролиза шин

Состав газа, % об.	500 °С	700 °С	800 °С
H ₂	17,6	25,0	41,0
CH ₄ (метан)	23,6	26,5	37,1
C ₂ H ₆ (этан)	9,3	7,8	2,4
C ₂ H ₄ (этилен)	6,0	9,1	9,0
C ₃ H ₈ (пропан)	3,9	2,1	0,1
C ₃ H ₆ (пропилен)	3,6	0,2	–
C ₄ H ₆ (бутадиен)	12,1	11,8	–
C ₄ H ₁₀ (бутан)	2,0	2,6	0,3

Кроме того в составе газообразных продуктов имеется O₂ (0,5–0,8) % об., N₂ (3,0–6,0) % об., CO (3,9–6,0) % об., CO₂ (1,1–3,4) % об.

8.4. Применение продуктов пиролиза измельченных шин

Существуют два варианта использования продуктов пиролиза измельченных шин. Первый вариант – топливный.

Газообразные продукты (выход 15–20%) имеют высокий энергетический баланс, так как в состав газов входят водород, этан, пропан, бутан. Но кроме полезных углеводородов в газе пиролиза содержатся также CO, CO₂, алкены, непредельные углеводороды.

Жидкие продукты (выход 17–30%) состоят из:

– легких фракций 40–150 °С, по своему фракционному составу это автомобильный бензин, но содержат большое количество ароматических углеводородов, сернистых соединений; для того чтобы получить товарный бензин, потребуется очень много процессов – деароматизация, удаление бензола (0,1%), снижение суммарного количества ароматических углеводородов (15%), серы, азотистых соединений, смолы. Затраты будут выше, чем стоимость бензина, полученного из нефти.

– тяжелая фракция >150 °С, может при доработке использоваться как дизельное топливо (150–320 °С). Но наличие ароматических соединений типа нафталина и другой бициклической ароматики не позволяет ее использовать без доочистки;

– фракция > 320 °С требует также дополнительной очистки, чтобы получить котельное топливо.

Твердые продукты (выход 44–60%) содержат большое количество углерода (>84%), но в тоже время много летучих веществ (36,2%), се-

ры (1,4%). Как конечный продукт можно получить электродный кокс, самое дорогое твердое топливо, но все это требует термообработки для снижения зольности.

Второй вариант применения шин – нефтехимический, который позволяет получать такие ценные продукты, как этилен, пропилен, бутадиен, изопрен, а также ароматические углеводороды, технический углерод, нефтяные масла, мягчители для резиновых смесей. Однако для выделения указанных продуктов требуются сложные процессы доочистки продуктов пиролиза изношенных шин, что делает этот продукт дорогостоящим.

Направления совершенствования процесса пиролиза утильных шин:

1) проведение термического разложения изношенных шин в среде углеводородных масел при температуре 290–450 °С – образуется маслоподобный продукт, который можно использовать для получения мягчителя резиновой смеси (термический крекинг);

2) каталитическое разложение изношенных шин, температура процесса ниже на несколько сотен градусов;

3) процесс гидрогенизации шин (крекинг в присутствии водорода). Этот процесс позволяет облагораживать продукты пиролиза.

Таким образом, расширение использования процесса пиролиза при утилизации шин зависит от разработки наиболее рациональных способов применения его продуктов.

9. КОНВЕРСИЯ РЕЗИНЫ В ЭНЕРГИЮ

Современные шины представляют сложное композиционное изделие из разнообразных материалов, обладающих большой устойчивостью к механическим повторно-переменным нагрузкам и разрушающим факторам внешней среды. Эти свойства шин необходимы для обеспечения безопасной эксплуатации колесной техники, но они становятся обременительными при решении проблемы ликвидации покрышек после завершения их жизненного цикла.

Согласно прогнозам, которые были доложены на Международной конференции ООН по окружающей среде и развитию (Рио-де-Жанейро, 1992), объем твердых отходов к 2025 г. вырастет в 4–5 раз. Общемировые запасы изношенных автошин оцениваются в 25 млн. т при ежегодном приросте не менее 7 млн. т.

На европейские страны приходится 3 млрд. изношенных автошин (около 2 млн. т). Ежедневно в США накапливается более 280 млн. использованных автопокрышек. Из этого количества вторично используются только 23% изношенных покрышек (сжигание в целях получения энергии, механическое измельчение для покрытия дорог и др.). Остальные 77% никак не утилизируются ввиду отсутствия рентабельного способа утилизации.

В табл. 8 приведены объемы использования отработанных шин в различных странах мира.

Таблица 8

Объем использования отработанных шин в различных странах мира

Страна	Количество, тыс. т/год	Страна	Количество, тыс. т/год
США	15 000–18 000	Дания	30–77
Япония	600–650	Норвегия	26
Канада	230	Швеция	50
Голландия	45–60	Финляндия	30–35
Франция	420	Германия	460–510
Италия	250	Австрия	40–45
Англия	400	Испания	160
Швейцария	50	Россия	15 000–20 000

Как видно из табл. 8, утилизация старых автопокрышек во всем мире является большой проблемой. Ежедневно изнашивается около 9 млн. т покрышек, в том числе 2 млн. т – в США, 2,5 млн. т – в СНГ и по

300 тыс. т в Англии и Германии. Вторично используют только 10–30% от этого количества, а остальное требует соответствующей утилизации.

Быстро растущим сектором потребления отходов шин является топливный сектор. Топливо из шин продолжает оставаться главным способом утилизации изношенных шин. В США в настоящее время 80 предприятий в 34 штатах сжигает шины с получением энергии в цементных печах, в котельных ЦБК, ТЭЦ и промышленных котельных.

По данным Ассоциации производителей резиновых изделий, в 2009 г. топливо из изношенных шин (TDF-tire-derived fuel) составило более половины от 350 млн. используемых изношенных шин по всей стране (США). Применение топлива из изношенных шин остается доминирующим методом утилизации изношенных шин в США.

В состав отработанных шин входит приблизительно 50% каучука, 35% наполнителя (ТУ), 6% стального корда. При затратах энергии около 35 мДж/кг отработанные шины могут дать ценное топливо, которое по своей теплотворной способности превосходит уголь и несколько уступает нефти. В настоящее время экономически выгодно сжигание шин с целью получения энергии.

Для достижения большей эффективности сформулирован ряд принципов, которые должны соблюдаться при сжигании изношенных шин:

- печь для сжигания должна принимать покрышки целиком, без предварительной обработки и функционировать при любых размерах покрышек без предварительной сортировки;

- содержащийся в покрышках углеводород должен сжигаться быстро, до наступления процесса плавления, а объем печи должен быть достаточным, чтобы горение проходило без образования дыма и запахов;

- остаточный углерод наполнителя шины должен сжигаться как можно полнее;

- извлечение проволочных бортов шин и сеточного каркаса должно быть по возможности полным.

В настоящее время известны два способа сжигания с целью утилизации энергии: прямой и косвенный.

В первом случае шина целиком или кусками сжигается в избытке кислорода, иногда добавляют при сжигании для повышения теплотворной способности бытовой мусор.

Во втором случае на сжигание дополнительно поступает газ, полученный в других процессах переработки шин.

Печи для сжигания могут быть самые различные – циклонные, цилиндрические, вращающиеся и неподвижные. Загрузка и выгрузка золы может быть периодической и непрерывной.

Существенным недостатком сжигания изношенных шин является загрязнение внешней среды газами от горения, поэтому требуется хорошая очистка дымовых газов. Одним из главных недостатков переработки отходов сжигания является то, что при сжигании измельченных шин уничтожаются ценные вещества, содержащие связи С–Н.

Как известно, шинные резины состоят из различных каучуков (НК, СКС, СКД), разлагающихся при различных температурах (между 350 и 550 °С), поэтому сжигание следует проводить при температуре 1000–1200 °С. Такая высокая температура была выбрана из-за неполного сгорания и значительного выхода полиароматических углеводородов (ПАУ). Хотя горение шин очень продолжительно и их трудно погасить, воспламенить резину непросто. В то же время эластомерные составы обладают высоким энергетическим содержанием (33 мДж/кг), поэтому прямое использование энергетического содержания резины рационально.

Утильные резины можно использовать и в печах для обжига цемента. Около 20% первичной энергии (газ, уголь, нефть) можно сэкономить вводом цельных шин в конце вращающейся печи. Происходит полное и медленное разложение резины при температуре до 2000 °С.

Сталь превращается в окись железа, а сера переходит в гипс, и то и другое – компоненты цементного клинкера. Цементная промышленность потребляет 170 тыс. т в год этих отходов.

Утильные шины горят практически без пламени и дают дополнительное тепло для процесса предварительного обжига. Относительно большое количество соединений цинка, содержащихся в шинах, полностью связываются в клинкер, также как и железо. Использование шин не влияет на содержание пыли и концентрацию его в выхлопных газах. Выброс SO₂ также остается на низком уровне.

Таблица 9

Конверсия резины в энергию

Страна	Объем шин, подлежащих переработке, тыс. т	Объем переработанных шин, тыс. т
США	3300	230
ФРГ	250	50
Англия	241	49
Япония	414	176

Как видно из табл. 9, имеются достаточные резервы использования изношенных шин для конверсии резины в энергию. Таким образом, утильные шины являются высококачественными горючими материалами, которые дают высокую температуру горения и позволяют сберечь приблизительно равное по массе количества мазута.

10. ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ИЗНОШЕННЫХ ШИН

10.1. Организационные аспекты

Этот вопрос не является новым ни с точки зрения постановки задачи утилизации старых шин с использованием промышленных технологий, ни с точки зрения предложения применения их в народном хозяйстве промышленными потребителями. Поэтому данная проблема должна рассматриваться с двух позиций.

Первая позиция – общегосударственная, так как проблема экологии и утилизации промышленных отходов регулируется на государственном уровне.

Вторая – отраслевая. Заключается она в том, что вопрос применения любого материала в народном хозяйстве должен рассматриваться только в случаях достижения конкретного технико-экономического эффекта.

Мировая практика свидетельствует о необходимости создания государственных комплексных программ, направленных на организацию сбора, хранения, переработки и развития рынка потребления продукции утилизации шин. В развитых странах индустрия отходов – самостоятельный сектор экономики, который занимает существенное положение в производстве внутреннего валового продукта.

Особое место в этой программе уделяется утилизации изношенных шин.

В некоторых странах, например во Франции, принят закон об удалении (переработке) изношенных шин. Согласно этим правилам в стоимость каждой новой шины включена цена издержек на организацию сбора, временное сохранение и транспортировку утильных шин на предприятия, которые способны тем или иным способом восстановить или утилизировать их. Это достойный пример успешного сотрудничества государства и производителей в деле охраны окружающей среды и обеспечения экологической безопасности. Его вполне можно использовать для решения аналогичной задачи в Беларуси.

По данным ассоциации «Шиноэкология», годовая суммарная произведенная мощность реально действующих предприятий по переработке изношенных шин составляет не более 65 тыс. т. Таким образом,

можно утверждать, что уровень переработки утильных шин не превышает 5–8% от объема их образования.

Следует отметить, что по своей структуре и свойствам материалов шины – строго унифицированный вид продукции. Жесткая конкурентная борьба за качество и надежность привела к тому, что состав и свойства каучуков, каркасных материалов, а также технология производства этих изделий у разных производителей весьма схожи.

Эффективность реализации шин напрямую зависит от возможностей использовать продукты их переработки и от экономических условий.

10.2. Экологические аспекты

Американские и шведские специалисты провели исследования, в результате которых выяснилось, что покрышки – довольно опасная часть автомобиля: пыль, которая возникает вследствие износа резины, может вызывать сердечные заболевания.

Только в одной Швеции в атмосферу ежегодно выбрасывается около 10 тыс. т резиновой пыли. Общее количество выбросов в мире составляет более 1 млн. т.

Расчетным путем шведские ученые определили, что каждый день гражданин Швеции вдыхает 6 г резиновой пыли, а американец – 13 г. В России этот показатель может достигать до 20 г на человека ежедневно.

Выброшенные на свалку либо закопанные шины разлагаются в естественных условиях не менее 100 лет. Даже если резина не эксплуатируется, она выделяет определенное количество химических веществ, всего их может насчитываться до 100. Наиболее вредными канцерогенными являются бензопирены и около 15 соединений полиароматических углеводородов. Также в резине обнаружены 4 из 12 видов N-нитрозоаминов. Все эти вещества входят в список опасных токсинов.

По оценкам исследователей, в резиновой пыли содержится также больше канцерогенных веществ, чем в выхлопных газах двигателей.

Дождевые осадки и грунтовые воды вымывают из шин ряд токсичных органических соединений. Кроме того, существует группа органических веществ, выбросы которых нельзя предположить заранее, поскольку в разных странах при создании автомобильных по-

крышек используются различные пластификаторы, мягчители и другие вещества.

Следует отметить, что резина, являющаяся высокомолекулярным материалом, относится к терморезистивным полимерам, которые в отличие от термопластичных не могут перерабатываться при высокой температуре из-за образования при сгорании токсичных химических соединений. Это создает серьезные проблемы при вторичном использовании резиновых отходов.

При сгорании шин образуются такие органические соединения, как пирен, фенантрен, антрацен и ряд других. Кроме того, в зависимости от условий сгорания могут образоваться другие органические соединения того же класса – нафталин, бензопирен, флуорен и т. д.

11. МИРОВАЯ ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ ДОРОЖНОСТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ В СВОЕМ СОСТАВЕ ПРОДУКТЫ УТИЛИЗАЦИИ ИЗНОШЕННЫХ ШИН

Одной из перспективных областей экономики развитых стран, способных потреблять значительную часть качественных продуктов переработки шин, является дорожное строительство. Введенная в битум или готовую асфальтовую композицию шинная крошка может существенным образом улучшать свойства этих материалов. Более 40 лет назад Чарльз МакДональд впервые ввел в асфальт шинную резиновую крошку для ремонта «крокодилий» трещин на дорогах. Были разработаны рецептуры асфальторезиновой крошки с различным содержанием битума.

Тонкий слой материала не только обеспечивает ровное и нестареющее покрытие на дорогах, но и заметно снижает уровень шума при движении транспорта в среднем на 10 Дб. Стоимость смеси асфальта с резиновой крошкой в 2–2,5 раза превышала стоимость асфальтобетона. Однако прочностные характеристики материала позволяли уложить слой толщиной 25 мм, в то время как толщина слоя традиционного асфальтового полотна составляет 100–110 мм.

Новый материал – асфальторезиновая крошка – показал хорошие эксплуатационные свойства: высокую трещиностойкость; устойчивость к колееобразованию; высокие сцепные свойства; хорошую и долговременную ровность покрытия.

Эксплуатация участка дороги в 16 км при транспортной нагрузке 20 тыс. машин в сутки, из них грузовых – 35%, показали, что применение асфальта с резиновой крошкой позволяет сэкономить в ежегодных затратах на содержание дороги примерно 75 тыс. дол. США. Уже в 2000 г. построено и успешно эксплуатируется 28 тыс. км скоростных дорог с асфальтированным покрытием, в состав которых была введена шинная резиновая крошка. Однако постоянно возникает необходимость обоснования введения шинной крошки, так как стоимость новых материалов существенно выше традиционных за счет стоимости шинной крошки.

В Японии, Китае и Европе разработана программа снижения шума от транспорта с помощью «резинового» асфальта. В Беларуси и в Европе сейчас ставят противозумные щиты, но уже убедились, что покрытие «асфальт + резиновая крошка» лучше и экономичнее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные материалы показали, что для утилизации отходов резиновой промышленности и отработанных автомобильных покрышек используются методы регенерации (особенно термомеханический и радиационный), измельчения, сжигания, пиролиза, псевдоожижения и др.

Распространение получили и такие способы измельчения, как резание, дробление с применением жидкого азота, холодное дробление. Продуктами измельчения шин могут становиться вновь создаваемые предметы (блоки, маты, подрельсовая прокладка), способные вновь выходить на товарный рынок, а также металлический скарн. Достоинством измельчения является наиболее полное использование каучука. Широкое применение метода измельчения обусловлено тем, что он является начальным этапом других, более сложных комплексных технологий утилизации отработанных шин, например пиролиза.

Известны технологии каталитического разложения изношенных шин, предложен процесс их гидрогенизации. Эти процессы позволяют облагораживать продукты пиролиза.

В промышленности переработки отходов быстро развивается рынок использования сжигания отработанных шин для получения тепла и электроэнергии. Наиболее целесообразно сжигание шин совместно с углем в топках котельных. При этом образуется меньше золы и углекислого газа, чем при сжигании только угля. Существенно снижаются затраты на топливо, что является достоинством этого метода. Кроме получения тепла и энергии в результате сжигания отработанных шин при высокой температуре и в присутствии катализаторов могут быть получены такие продукты, как газ, сталь, технический углерод. Разработаны технологии сжигания, обеспечивающие термическую деструкцию токсичных компонентов, что позволяет избегать выбросов в окружающую среду вредных веществ. Экологической безопасности отвечают и другие методы по переработке изношенных шин.

В различных странах проблему утилизации изношенных автомобильных шин, которая давно уже стала глобальной, решают по-разному. В выборе методов переработки прослеживается определенная тенденция: в развитых в техническом отношении странах применяются наиболее высокие технологии.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов. – М.: НППА «Истек», 2009. – 504 с.
2. Боровский, Б. В. Изношенные автопокрышки: методы переработки (инновационный экологический фонд) / Б. В. Боровский // Твердые бытовые отходы. – 2007. – № 4. – С. 4–5.
3. Тюленев, М. А. Переработка покрышек: достоинства и недостатки / М. А. Тюленев // Твердые бытовые отходы. – 2007. – № 4. – С. 42–48.
4. Мнимов, Н. И. Усовершенствованная криогенно-озонная технология переработки изношенных шин / Н. И. Мнимов, И. Н. Мирмов // Каучук и резина. – 2010. – № 4. – С. 31–34.
5. Пермяков, Б. А. Опыт использования экологически чистой технологии переработки резиновых отходов / Б. А. Пермяков // Известия Академии промышленной экологии. – 2000. – № 4. – С. 82–83
6. Иваницкий, М. А. Перспективный процесс переработки использованных автомобильных шин / М. А. Иваницкий, Э. М. Соколов, В. Ф. Охотников // Экология и промышленность России. – 1997. – № 10. – С. 9–12.
7. Никольский, В. Г. Современные технологии переработки изношенных автопокрышек и других резинотехнических отходов / В. Г. Никольский // Вторичные ресурсы. – 2002. – № 1. – С. 48–51.
8. Потапов, И. И. Утилизация автомобильных шин / И. И. Потапов, А. И. Короленко, И. А. Щетинина // Научные и технологические аспекты охраны окружающей среды. – 2002. – № 2. – С. 23–27.
9. Переработка изношенных автомобильных шин с металлокордом / Н. Д. Ращевский [и др.] // Экология и промышленность России. – 2000. – № 11. – С. 17–20.
10. Дроздовский, В. Ф. Использование изношенных шин в качестве энергоносителей / В. Ф. Дроздовский // Каучук и резина. – 1997. – № 1. – С. 43–47.
11. Переработка изношенных автомобильных шин // Проспект ООО «Рекрия Инжиниринг» / Экспресс-информация. – 1999. – № 18. – С. 11–25.
12. Макаров, В. М. Использование амортизованных шин и отходов производства резиновых изделий / В. М. Макаров, В. Ф. Дроздовский. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.
13. Соловьев, Е. М. Переработка и использование отходов шинной промышленности: обзорная информация / Е. М. Соловьев, Н. Д. Захаров. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983. – 65 с.

14. Эйгин, Н. А. Состояние и перспективы развития способов переработки отходов в промышленности РТИ: обзорная информация / Н. А. Эйгин, З. С. Шмидов, Г. Д. Савченко. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. – 35 с.
15. Дроздовский, В. Ф. Способы производства регенерата: обзорная информация / В. Ф. Дроздовский. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989. – 86 с.
16. Дроздовский, В. Ф. Использование изношенных шин без переработки. Производство и применение регенерата // Каучук и резина. – 1997. – № 4. – С. 42.
17. Гончарук, Г. П. Регенерат РШТ, модифицированный малеимидом: свойства, структура, влияния на качество резин / Г. П. Гончарук, В. Ф. Дроздовский, Л. П. Семенова // Каучук и резина. – 1994. – № 2. – С. 29.
18. Шаулова, Л. К. Применение измельченных вулканизатов резин в качестве наполнителя полимербетонов / Л. К. Шаулова, А. К. Хомякова, В. Н. Кулезнев // Каучук и резина. – 1996. – № 5. – С. 44.
19. Подзирей, Ю. С. О возможности переработки амортизированных шин в хрупчатом состоянии при комнатной температуре / Ю. С. Подзирей // Каучук и резина. – 1997. – № 3. – С. 42.
20. Дроздовский, В. Ф. Применение модифицированных и немодифицированных измельченных вулканизатов / В. Ф. Дроздовский // Каучук и резина. – 1997. – № 2. – С. 48.
21. Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее. Раздел «Вторичные материалы»: III Российская научно-практическая конференция резинщиков, Москва, 12 мая 1996 г. / НТЦ ООО «Научно-исследовательский институт шинной промышленности». – М., 1996. – 386 с.
22. Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее. Раздел «Вторичные материалы»: IV Российская научно-практическая конференция резинщиков, Москва, 13 мая 1997 г. / НТЦ ООО «Научно-исследовательский институт шинной промышленности». – М., 1997. – 404 с.
23. Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее. Раздел «Вторичные материалы»: V Российская научно-практическая конференция резинщиков, Москва, 14 мая 1998 г. / НТЦ ООО «Научно-исследовательский институт шинной промышленности». – М., 1998. – 392 с.
24. Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее. Раздел «Вторичные материалы»: VI Российская научно-практическая конференция резинщиков, Москва, 12 мая 1999 г. / НТЦ ООО «Научно-исследовательский институт шинной промышленности». – М., 1999. – 379 с.

25. Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее. Раздел «Вторичные материалы»: VII Российская научно-практическая конференция резинщиков, Москва, 20 мая 2000 г. / НТЦ ООО «Научно-исследовательский институт шинной промышленности». – М., 2000. – 345 с.

26. Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее. Раздел «Вторичные материалы»: IX Российская научно-практическая конференция резинщиков, Москва, 21 мая 2002 г. / НТЦ ООО «Научно-исследовательский институт шинной промышленности». – М., 2002. – 349 с.

27. Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология. Раздел «Вторичные материалы»: X Юбилейная научно-практическая конференция, Москва, 24 мая 2003 г. / НТЦ ООО «Научно-исследовательский институт шинной промышленности». – М., 2003. – 350 с.

28. Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология. Раздел «Вторичные материалы»: XI Международная научно-практическая конференция, Москва, 19 мая 2004 г. / НТЦ ООО «Научно-исследовательский институт шинной промышленности». – М., 2004. – 342 с.

29. Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология. Раздел «Вторичные материалы»: XII Международная научно-практическая конференция, Москва, 22 мая 2005 г. / НТЦ ООО «Научно-исследовательский институт шинной промышленности». – М., 2005. – 334 с.

30. Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология. Раздел «Вторичные материалы»: XIII Международная научно-практическая конференция, Москва, 27 мая 2006 г. / НТЦ ООО «Научно-исследовательский институт шинной промышленности». – М., 2006. – 326 с.

31. Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология. Раздел «Вторичные материалы»: XIV Международная научно-практическая конференция, Москва, 13 мая 2007 г. / НТЦ ООО «Научно-исследовательский институт шинной промышленности». – М., 2007. – 365 с.

32. Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология. Раздел «Вторичные материалы»: XV Международная научно-практическая конференция, Москва, 25 мая 2008 г. / НТЦ ООО «Научно-исследовательский институт шинной промышленности». – М., 2008. – 374 с.

33. Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология. Раздел «Вторичные материалы»: XVI Международная научно-практическая конференция, Москва, 19 мая 2009 г. / НТЦ ООО «Научно-исследовательский институт шинной промышленности». – М., 2009. – 387 с.

34. Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология. Раздел «Вторичные материалы»: XVII Международная научно-практическая конференция, Москва, 24 мая 2010 г. / НТЦ ООО «Научно-исследовательский институт шинной промышленности». – М., 2010. – 408 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ВИДЫ И ХАРАКТЕРИСТИКА ОТХОДОВ РЕЗИНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	7
1.1. Отходы шинного производства.....	7
1.2. Отходы производства резинотехнических изделий.....	8
2. РЕЦИКЛИНГ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ.....	9
2.1. Отходы резиновых смесей и корда	9
2.2. Вулканизованные отходы	13
2.3. Пути снижения технологических неизбежных отходов резин при вулканизации покрышек	13
3. ПОЛУЧЕНИЕ РЕГЕНЕРАТА ИЗ ИЗНОШЕННЫХ РЕЗИНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ.....	14
3.1. Физико-химические основы процесса регенерации резин	16
3.1.1. Девулканизация вулканизованной резины.	16
3.1.2. Содержание общей серы (свободной и связанной)	17
3.1.3. Деструкция серных связей.....	18
3.1.4. Модификация цепей.....	19
3.2. Сырье и материалы регенератного производства	22
3.2.1. Резиновое сырье.....	22
3.2.2. Мягчители	24
3.2.3. Активаторы	24
3.2.4. Модификаторы.....	25
3.2.5. Эмульгаторы	25
3.3. Методы девулканизации резин	25
3.3.1. Водонейтральный метод.....	25
3.3.2. Термомеханический метод	27
3.3.3. Радиационный метод.....	29
3.4. Механическая обработка девулканизата.....	31
3.5. Свойство товарных регенератов	31
3.6. Перспективы использования регенерата из изношенных резиновых изделий.....	33

4. ПЕРЕРАБОТКА ИЗНОШЕННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН.....	35
4.1. Измельчение резин в эластическом состоянии механическим способом.....	36
4.2. Озонная технология переработки утильных резин.....	39
4.3. Метод криогенного измельчения резин.....	41
4.4. Криогенно-озонная технология переработки изношенных шин.....	43
4.5. Бародеструкционный метод.....	44
5. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ИЗНОШЕННЫХ ШИН, ПРЕДЛАГАЕМЫЕ И ПРИМЕНЯЕМЫЕ В СНГ	46
6. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ ВИДОВ РЕГЕНЕРАТА.....	49
7. ПРИМЕНЕНИЕ ТОНКОИЗМЕЛЬЧЕННЫХ ПОРОШКОВ РЕЗИНЫ И ПОРОШКОВОГО РЕГЕНЕРАТА.....	53
8. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ В НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ	63
8.1. Низкотемпературный жидкофазный пиролиз.....	63
8.2. Высокотемпературный пиролиз.....	64
8.3. Пиролиз во вращающихся барабанных реакторах.....	66
8.4. Применение продуктов пиролиза измельченных шин.....	68
9. КОНВЕРСИЯ РЕЗИНЫ В ЭНЕРГИЮ.....	70
10. ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ИЗНОШЕННЫХ ШИН.....	73
10.1. Организационные аспекты.....	73
10.2. Экологические аспекты.....	74
11. МИРОВАЯ ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ ДОРОЖНОСТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ В СВОЕМ СОСТАВЕ ПРОДУКТЫ УТИЛИЗАЦИИ ИЗНОШЕННЫХ ШИН	76
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	77
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	78

Учебное издание

Евгений Иванович **Щербина**
Раиса Моисеевна **Долинская**

РЕЦИКЛИНГ ЭЛАСТОСМЕРОВ

Учебно-методическое пособие

Редактор *О. П. Приходько*
Компьютерная верстка *О. П. Приходько*

Подписано в печать 04.07.2011. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 4,8. Уч.-изд. л. 5,0.
Тираж 80 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.