

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
УДК 685.345

ИСМАТОВА ШОХИСТА НУРУЛЛА ҚИЗИ

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕЗИНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ
ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ НА ОО «АНГРЕН РЕЗИНА-ТЕХНИКА»**

ДИССЕРТАЦИОННАЯ

работа на соискание ученой степени магистра по специальности
5А320402– Химическая технология каучука и резин

Научный руководитель,
к.т.н., доцент

Юлдошев Д.Я.

Представлено к защите на основании
решением заседания кафедры
«Технология высокомолекулярных соединений
и пластмасс» № _____ от “__” _____ 2013 года

Заведующий кафедры, к.х.н., доцент

Тешабаева Э.У

Начальник отдела
«Магистратура», к.т.н., доцент

Мухамедов К.Г

ТАШКЕНТ - 2013

СО Д Е Р Ж А Н И Е

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ РЕЗИНОВЫХ ОТХОДОВ	
1.1. История развития резиновой промышленности республике.....	9
1.2. Методы и способы переработки вторичных резиновых отходов.....	12
1.2.1. Физические методы переработки резиновых отходов.....	14
1.2.2. Химические методы переработки резиновых отходов.....	29
1.3. Современные пути использования вторичных резиновых отходов....	36
1.3.1. Вулканизованные отходы.....	36
1.3.2. Производство материалов и изделий из отходов.....	39
1.3.3. Изготовление плит для полов фермерских хозяйств.....	44
1.3.4. Других направления использования отходов производства резин.....	47
1.3.5. Способы использования дробленой резины при строительстве дорог..	52
1.3.6. Использования измельчённой отходов резины в производстве строительных и технических материалов.....	55
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	
2.1 Классификация отходов образующихся в резиновые промышленность	56
2.2 Мелкоизмельченный резиновый порошок и его свойства.....	63
2.3. Определение гранулометрического состава мелка дисперсного резиновых порошков	66
2.3.1 Физико-химические исследования мелкоизмельченных вторичных эластомеров.....	69
ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
3.1. Влияние содержания мелкоизмельченных эластомерных порошков	71
на процесс смешения	
3.2 Влияние мелкоизмельченных резиновых порошков на технологические свойства наполненных композиций.....	73
3.3. Влияние мелкоизмельченного резинового порошка на физико- механические свойства эластомерных композиций.....	76
3.4. Получения материалов на основе вторичных измельченных резин.....	83
ВЫВОДЫ	87
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	89
ПРИЛОЖЕНИЯ	92

ВВЕДЕНИЕ

Экономика Узбекистана развивается высокими темпами.

В республике уделяется большое внимание реформированию производства и экономики в целом. Заседание Кабинета Министров Республики Узбекистан была 18 января состоявшихся посвященном итогам социально-экономического развития страны в 2012 году и важнейшим приоритетным направлениям экономической программы на 2013 год. На заседании с докладом выступил Президент Республики Узбекистан Ислам Каримов.

В выступлении главы государства было отмечено, что в результате последовательной реализации общепризнанной в мире собственной «узбекской модели» развития и приоритетных направлений принятой Концепции дальнейшего углубления демократических реформ и формирования гражданского общества в стране, несмотря на продолжающиеся кризисные явления в мировой экономике, обеспечены устойчивость высоких темпов роста и макроэкономическая сбалансированность экономики страны.

В выступлении главы государства было отмечено, что несмотря на сохраняющиеся серьезные проблемы в глобальной экономике в истекшем году экономика страны продолжила развиваться устойчивыми высокими темпами, обеспечены стабильный рост уровня жизни населения и дальнейшее упрочение позиций страны на мировых рынках.

Особо подчеркивалось, что эффективность реализуемо в стране стратегии развития и реформирования, накопленный опыт антикризисной борьбы продолжают получать высокие оценки авторитетных международных финансовых и экономических институтов, ведущих научных центров мира.

В частности, в заявлении главы миссии Международного валютного фонда, посетившей нашу страну в ноябре-декабре 2012 года, отмечено, что устойчивая банковская система, низкий уровень государственного долга и осмотрительный подход к внешним заимствованиям оградили страну от отрицательных последствий глобального кризиса, экономика Узбекистана

продолжает расти быстрыми темпами, и прогнозируется ее дальнейший активный рост в последующие годы.

По итогам 2012 года валовой внутренний продукт страны вырос на 8,2 процента, объемы производства промышленной продукции - на 7,7 процента, сельского хозяйства - на 7 процентов, строительных работ - на 11,5 процента, розничного товарооборота - на 13,9 процента, услуг – на 14,2 процента. Государственный бюджет исполнен с профицитом в размере 0,4 процента к ВВП. Уровень инфляции не превысил установленный прогнозный показатель.

Важнейшим источником устойчиво высоких темпов роста экономики и диверсификации ее структуры явился растущий объем инвестиций, значительную часть которых составляют инвестиции на модернизацию, техническое и технологическое обновление ведущих отраслей экономики, опережающее развитие транспортной и инженерно-коммуникационной инфраструктуры. В истекшем году в экономику страны привлечено инвестиций в эквиваленте 11,7 миллиарда долларов _ США, или на 14 процентов больше, чем в 2011 году.

При этом более 22 процентов всех инвестиций, или свыше 2,5 миллиарда долларов составили иностранные инвестиции, из которых более 79 процентов - прямые иностранные инвестиции. Существенно возрос объем экспорта - на 11,6 процента, обеспечено значительное положительное сальдо внешнеторгового оборота. В структуре экспорта доля несырьевых готовых товаров превысила 70 процентов. [1,2].

Реализуемые в стране реформы по формированию устойчивой и эффективной экономики в настоящее время дают свои положительные результаты. За короткий срок достигнуты значительные успехи в работе по глубокому структурному преобразованию в экономике, обеспечению роста доходов населения, усилению внешней торговли и инвестиционных процессов, реформированию сельскохозяйственной сферы, стабильному развитию сферы малого бизнеса и частного предпринимательства, укреплению деятельности

банковско-финансовой системы.

Однако, необходимо отметить, что наряду с позитивным влиянием интеграции и глобализации на мировую экономику, возникают и определенные противоречивые моменты. Так, неравномерное развитие экономик отдельных государств, усиление различия социально-экономического развития различных стран, экологических угроз, существенная разница демографического роста в отдельных государствах препятствуют стабильному развитию мирового хозяйства в качестве единой системы. Еще одна особенность этих процессов - происходящие социально-экономические изменения в одной отдельно взятой стране неизбежно оказывают влияние и на другие государства. Финансовый - экономический кризис, охвативший в настоящее время все мировое сообщество, в этом смысле проявляется в качестве негативного последствия процессов глобализации. В связи с этим, при определении текущих и перспективных мероприятий по социально-экономическому развитию нашей республики, необходимо всесторонне учитывать роль химической промышленности, а именно химии полимеров и эластомерных композиций.

Проблема утилизации отходов в том числе отходов резины в современном обществе остается значительно важной, несмотря на развитие технологии производства новой технологичной и в меру экологически безопасной продукции.

Складирование и утилизация и захоронение отходов экономически неэффективно и экологически небезопасно, так как при длительном хранении они могут выделять в окружающую среду вещества, способные привести к нарушению экологического равновесия.

К тому же, на момент утраты резиновыми изделиями их эксплуатационных свойств и качеств собственно полимерный материал претерпевает весьма незначительные структурные изменения, что порождает возможность и даже необходимость их вторичной переработки.

Наиболее перспективным представляются способы переработки отходов резиновых изделий, связанные с их измельчением, так как химические

методы, такие как пиролиз и сжигание приводят к уничтожению полимерной основы материала.

На сегодняшний день крупные отрасли нашей страны такие как автомобилестроение, машиностроение, легкая промышленность, нефтегазовая промышленность, пищевая промышленность и другие нуждаются в различных видах резинотехнических изделий. С этой целью правительство Республики Узбекистан ищет пути расширения деятельности соответствующих предприятий для обеспечения нужд соответствующих отраслей. К этому можно отнести:

1. Постановления Президента Республики Узбекистан от 15.12.2010 г. №ПП-1442 «О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан в 2011 – 2015 годах»;

2. Постановления Президента Республики Узбекистан от 4.10.2011 г. №ПП-1623 «О Программе первоочередных мер по расширению объемов производства и освоению выпуска новых видов конкурентоспособной продукции»;

3. Постановления Президента Республики Узбекистан от 27.12.2011 г. №ПП-1668 «Об инвестиционной программе Республики Узбекистан на 2012 год »

Для полноценной работы предприятий резиновой промышленности на сегодняшний день первым делом является улучшить сырьевую базу предприятий данной отрасли путем использования местных ресурсов замен привозных. Особую роль в этом аспекте играет поиск новых путей по получению ингредиентов и добавок особенно связующих и каучуков. Кроме того наиболее приоритетным направлением является разработка технологии получения эластомерных композиции применением вторичных сырьевых ресурсов.

Актуальность темы. В настоящее время в Узбекистане одним из приоритетных направлений в развитии научно-технического прогресса является создание импортозамещающих и экспортоориентированной

материалов и технологии с рациональным и эффективным использованием вторичных сырьевых ресурсов.

В том числе, уделяется особое внимание в нашей стране вопросам охраны окружающей среды, а также целесообразное использование ингредиентов на основе вторичных отходов для вышеуказанных целей позволит обеспечить растущую потребность резиновых производств и создать резино-технические изделия с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Благодаря специфике получения и свойствам различных резиновых порошков становится возможным регулирование физико-механических показателей эластомерных материалов.

С другой стороны, изучение различных процессов, протекающих при формировании материала с применением резиновых порошков может дать ценную информацию о механизме этих процессов и перейти от эмпирического к научно-обоснованному подбору стабилизаторов.

Степень изученности проблемы. Исследования в области создания физико-химических основ технологии получения эластомерных композиционных материалов, с использованием различной по природе и структуре ингредиентов, а также эффективное использование отходов резиновой промышленности в настоящее время изучены недостаточно

Цель и задачи исследования. Основной целью данного исследования является разработка технологии получения и создание композиционных эластомерных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе вторичных сырьевых ресурсов.

В соответствии с такой постановкой задачи исследования проводились в следующих направлениях:

- определение оптимального содержания резинового порошка в составе резиновых смесей;
- изучение влияния содержания резинового порошка на физико-механические свойства резиновых смесей;

- исследование и влияния типа отхода на технологические свойства резиновых смесей;

- исследование и влияние тип каучука на физико-механические свойства вулканизатов содержащих резиновые порошки

Научная новизна. Исследованы влияние природы резиновых порошков на различные свойства эластомерных композиции и материалов на их основе. Изучена их влияние на характер процесса формирования вулканизационной структуры, особенно, в частности распределения активных цепей по размерам и улучшения физико-механических свойств вулканизаторов.

Практическая ценность и эффективность работы. На основе полученных данных разработаны рецептуры резиновых смесей для получения высокоэффективных резино-технических изделий различного назначения.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на научно-технической конференции ТХТИ.-Труды XXI-научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата «Умидли кимёгарлар-2012», Ташкент-1 том, 332-333 ст. «Умидли кимёгарлар-2013», Ташкент-1 том, 166-167 ст.

Объем и структура работы. Магистерская диссертация состоит из введения, литературного обзора, частью экспериментального раздела, списка цитируемой литературы, списка опубликованных работ и занимает 92 страниц машинописного текста, включая 11 рисунков и 17 таблиц.

ГЛАВА I. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ РЕЗИНОВЫХ ОТХОДОВ

1.1. История развития резиновой промышленности в Республике

В народном хозяйстве в Узбекистане резиновая промышленность имеет принципиально важное значение. Так как такие крупные отрасли как машиностроение, легкая промышленность, нефтегазовая промышленность, автомобилестроение, пищевая промышленность и другие нуждаются в различных видах резинотехнических изделий.

История развития резиновой промышленности Узбекистана имеет давнюю историю. Одним из первоначальных крупных предприятий по производству резинотехнических изделий является объединение «Резинотехника». Строительство ОАО «Резинотехника» было начато в 1972 году. Ввод мощности I очереди производства по изготовлению воздух опорных оболочек и инженерного имущества был осуществлен в IV – квартале 1974 года. За первые пять лет функционирования предприятием освоено производство пневматических сооружений, тентовых конструкций, пневматических опалубок и изделий специальной техники. В 1974 году ОАО «Резинотехника» было предусмотрено строительство производства конвейерных лент с подготовительным производством, которое было начато в 1982 году. По данному проекту предусматривалось введение следующих мощностей:

- подготовительное производство мощностью 51 тонн резиновой смеси в сутки в 1992г., строительство не завершено.

- подготовительное производство мощностью 77 тонн резиновой смеси в сутки в 1993г., строительство не завершено. В 1991-1993 годах введены мощности производства галош восточного фасона мощностью 9 млн. пар в год. В 1992-1993 годах двумя пусковыми комплексами введены мощности по производству шин для легковых автомобилей с общим объемом производства 500 тысяч штук в год. Предприятие выпускало товарную резину, галоши, техническую пластину и др.

На данный момент функционируют ряд предприятий таких как: ООО «Кафолат-резина», ООО "2F TECHNOLOGY GROUP", ООО «RABBER TECHNICAL PRODUCTS», МП «Эластомер-пластик», занимающимися изготовлением и реализацией всех видов изделий из резины (сальников, уплотнители, кольца резиновые, прокладки,), работающих в основном на привозных сырьевых ресурсах (таких как каучук, сажа и другие вспомогательные добавки), не могут полностью удовлетворить потребности в обеспечении резинотехническими изделиями и народного хозяйства с одной стороны и с другой стороны возникла новая отрасль экономики-автомобилестроение и с самого начала провозглашена политика диверсификации по импортозамещающим товаром и продукции привлечением иностранных инвестиций.[2]

1. В республике с 1996 года эффективно работает завод по производству легковых автомобилей (более 7 видов) ЗАО «General Motoros Ubekistan» с мощностью 200 тыс. едениц в год.

2. Существует завод по производству пассажирских автобусов и грузовых автомобилей с мощностью 2,0 тыс. единиц в год. Завод производит свою продукцию под маркой «Isuzu» (Япония).

3. Функционирует совместное предприятие с компанией MAN (Германия) по сборке грузовых тягачей модель TGS 19.350 и TGS 19.450, с мощностью 1,0 тыс. единиц в год. Новая площадка завода будет построена в 2012 году, с доведением мощности до 5,0 тыс. единиц в год. Потребность АК «Узавтосаноат» на автомобильные шины для первичной комплектации составляет 1.041 млн. штук в год. Кроме того, изучение вторичного рынка Узбекистана на автомобильные шины составляет 2,3 млн., штук ежегодно. Общая потребность Республики Узбекистан к автомобильным шинам составляет 3,341 млн., штук. Поэтому правительство Республике Узбекистан ищет пути расширения деятельности соответствующих предприятий для обеспечения нужд соответствующих отраслей. [3] К этому можно отнести:

Постановления Президента Республики Узбекистан от 15.12.2010 г. №ПП-1442; от 4.10.2011 г. №ПП-1623; от 27.12.2011 г. №ПП-1668.

С этой целью китайская компания CITIC Ltd подписала контракт с ГАК (Государственной акционерной компанией) "Узхимпром" на строительство в Узбекистане, в городе Ангрене Ташкентской области, завода по производству шин, контракт подписан на детальное проектирование и поставку оборудования для строительства "под ключ" производственной мощности на полтора миллиона автопокрышек, 200 тысяч шин сельскохозяйственного направления и 100 тысяч погонных метров конвейерной ленты для уборочного оборудования и техники в год. Развернуть новое производство планируется на площадях ОАО "Резинотехника" Наличие благоприятного инвестиционного климата Республики Узбекистан, закреплены соответствующими законами, предусматривающие налоговые льготы и преференции для иностранных инвесторов.

**Динамика импорта автомобильных и сельскохозяйственных шин в
2009-2012гг.**

Таблица 1.1.1

Наименование	2009г.	2010г.	2011г.	2012г. 1п/г
Новые шины и покрышки для легковых автомобилей	1 205 733	1 098 024	1 389 084	722 654
Шины и покрышки для сельхозтехники	107 759	95 612	70 198	38 049

Среди преимуществ, которые предлагает современная экономика Узбекистана для иностранных компаний - политическая и макроэкономическая стабильность, темп роста экономики 108%, благоприятные природно-климатические условия, роста населения, и выгодное географическое расположение, т.е., Республика, находится в самом центре Центральной Азии и Великой шелковой пути. Кроме того, необходимо отметить, что соседние страны (Казахистан, Киргизстан,

Таджикистан, Туркменистан и Афганистан) не имеют заводы по производству автомобильных шин. Создание совместного производства даст преимущество при экспорте продукции создаваемого предприятия на рынки стран СНГ.

Организация производства автомобильных шин на основе современной технологии позволит сократить импорт и обеспечить потребности республиканского рынка и местных автомобильных заводов.

1.2. Методы и способы переработки вторичных отходов

Динамичный рост особенно, парка автомобилей во всех развитых странах приводит к постоянному накоплению изношенных автомобильных шин и вышедших из эксплуатации РТИ. По данным Европейской Ассоциации по вторичной переработке шин (ЕТРА) в 2000 году общий вес изношенных, но непереработанных шин достиг:

- в Европе-2,5 млн тонн;
- в США-2,8 млн тонн;
- в Японии-1,0 млн тонн;
- в России-1,0 млн тонн.

В Москве ежегодно образуется более 70 тыс. тонн изношенных шин, в Петербурге и Ленинградской области - более 50 тыс. тонн... Объем их переработки методом измельчения не превышает 10%. Большая часть собираемых шин (20%) используется как топливо. Вышедшие из эксплуатации изношенные шины являются источником длительного загрязнения окружающей среды:

- шины не подвергаются биологическому разложению;
- шины огнеопасны и, в случае возгорания, погасить их достаточно сложно;
- при складировании они являются идеальным местом размножения грызунов, кровососущих насекомых и служат источником инфекционных заболеваний.

Вместе с тем, амортизированные автомобильные шины содержат в себе ценное сырье: каучук, металл, текстильный корд. Проблема переработки изношенных автомобильных шин и вышедших из эксплуатации резинотехнических изделий имеет большое экологическое и экономическое значение для всех развитых стран мира. Невосполнимость природного нефтяного сырья диктует необходимость использования вторичных ресурсов с максимальной эффективностью, т.е. вместо гор мусора мы могли бы получить новую для нашего региона отрасль промышленности - коммерческую переработку отходов.

Не менее перспективным методом борьбы с накоплением изношенных шин является продление срока их службы, путем восстановления.

Шины, выходящие из эксплуатации, являются одним из самых многотоннажных полимерных отходов потребления. Согласно ориентировочным данным, в Европе ежегодно образуется около 2 млн. тонн, а в США – 2,8 млн. тонн шин. В СНГ в 1988-90 г.г. ежегодно выходило из эксплуатации до 1,5 млн. тонн шин. В связи с общим падением производства количество утильных шин в России и странах СНГ снизилось практически вдвое.

В табл. 1.2.1 приводятся данные о количестве утильных шин и способах их вторичного использования в ряде стран Европы, США и Японии (Rapra Review Report. № 99, 1997, Rapra Technology Ltd.).

Количество утильных шин в Европе, США и Японии и способы их переработки

Таблица 1.2.1

Страна	Объем образования, тыс.т	Вывезено на свалку, %	Получение энергии, %	Восстановление протектора, %	Получение резиновой крошки, %	Экспорт, %	Прочее, %
Германия	550	2	38	18	15	18	9
Великобритания	450	67	9	18	6	-	-
Франция	425	52	10	13	6	19	-
Италия	330	53	14	27	-	6	-
США	2800	59	22	9	9	3	1
Япония	840	8	43	9	12	25	3
Россия	800	96	-	1	3		

Ежегодно количество изношенных шин в Европе возрастает, в связи с чем в рамках Европейского Сообщества была разработана программа, в соответствии с которой к 2000 году поставлены и решаются следующие задачи:

- расчетное количество шин должно быть снижено на 10%;
- доля шин с восстановленным протектором должна возрасти до 25-30%;
- переработка утильных шин с получением резиновой крошки должна возрасти до 60%;
- вывоз на свалки должен практически прекратиться.

Методы переработки резиновых отходов.

В настоящее время, все известные методы переработки шин можно разделить на две группы:

1. Физический метод переработки резиновых отходов (шин и вышедших из эксплуатации РТИ)
2. Химический метод переработки резиновых отходов (шин и других резиносодержащих изделий)

1.2.1 Физические методы переработки резиновых отходов

В настоящее время все большее значение приобретает направление использования отходов в виде дисперсных материалов. Наиболее полно первоначальная структура и свойства каучука и других полимеров, содержащихся в отходах, сохраняются при механическом измельчении. Установление взаимосвязи между размерами частиц материала, их физико-химическими и механическими характеристиками и затратами энергии на измельчение и параметрами измельчающего оборудования необходимо для расчета измельчителей и определения оптимальных условий их эксплуатации.

Процесс измельчения, несмотря на кажущуюся простоту, очень сложный не только по определению характера, величины и направления нагрузок, но и по трудности количественного учета результатов разрушения.

Ниже представлена классификация имеющихся в настоящее время способов измельчения вторичных резин.

Способы измельчения вторичных резин

По температуре измельчения:

- При отрицательных температурах
- При положительных температурах

По механическому воздействию:

- Ударом
- Истиранием
- Сжатием
- Сжатием со сдвигом
- Резанием

Согласно данной классификации рассмотрим следующие технологии:

Низкотемпературная технология утилизации шин.

При низкотемпературной обработке изношенных шин дробление производится при температурах -60°C ... -90°C , когда резина находится в псевдохрупком состоянии. Результаты экспериментов показали, что дробление при низких температурах значительно уменьшает энергозатраты на дробление, улучшает отделение металла и текстиля от резины, повышает выход резины. Во всех известных установках для охлаждения резины используется жидкий азот. Но сложность его доставки, хранения, высокая стоимость и высокие энергозатраты на его производство являются основными причинами, сдерживающими в настоящее время внедрение низкотемпературной технологии. Для получения температур в диапазоне -80°C ... -120°C более эффективными являются турбохолодильные машины. В этом диапазоне температур применение турбохолодильных машин позволяет снизить себестоимость получения холода в 3-4 раза, а удельные энергозатраты в 2-3 раза по сравнению с применением жидкого азота. Технология не внедрена. Производительность линии 6000 т/год.

Описание технологической линии переработки шин

Изношенные автомобильные шины подаются в машину для удаления бортовых колец. После этого шины поступают в шинорез и далее в ножевую роторную дробилку. Затем следует магнитный сепаратор и аэросепаратор. Для охлаждения порезанные и предварительно очищенные куски резины подаются в холодильную камеру, где охлаждаются до температуры -50°C ... -90°C . Холодный воздух для охлаждения резины подается от генератора холода воздушной турбохолодильной машины. Далее охлажденная резина попадает в роторно-лопаточный измельчитель, откуда она направляется на повторную очистку в магнитный сепаратор и аэросепаратор, где отбирается резиновая крошка менее 1 мм ... 0,5 мм, а также более крупная и затаривается в мешки и отправляется к заказчику.

Бародеструкционная технология переработки покрышек.

Технология основана на явлении "псевдосжижения" резины при высоких давлениях и истечении её через отверстия специальной камеры. Резина и текстильный корд при этом отделяются от металлического корда и бортовых колец, измельчаются и выходят из отверстий в виде первичной резино-тканевой крошки, которая подвергается дальнейшей переработке: доизмельчению и сепарации. Металлокорд извлекается из камеры в виде спрессованного брикета. Производительность линии 6000 т/год.

Описание технологической линии:

Автопокрышка подаётся под пресс для резки шин, где режется на фрагменты массой не более 20 кг. Далее куски подаются в установку высокого давления.

В установке высокого давления шина загружается в рабочую камеру, где происходит экструзия резины в виде кусков размерами 20-80 мм и отделение металлокорда. После установки высокого давления резиноканевая крошка и

металл подаются в аппарат очистки брикетов для отделения металлокорда (поступает в контейнер) от резины и текстильного корда, выделение бортовых колец. Далее оставшая масса подаётся в магнитный сепаратор, где улавливается основная часть брекерного металлокорда. Оставшаяся масса подаётся в роторную дробилку, где резина измельчается до 10 мм. Далее вновь в кордоотделитель, где происходит отделение резины от текстильного корда и разделение резиновой крошки на две фракции:

менее 3 мм;

от 3 до 10 мм.

Отделившийся от резины текстильный корд поступает в контейнер. В случае если резиновая крошка фракцией более 3 мм интересует потребителя как товарная продукция, то она фасуется в бумажные мешки, если нет, то она попадает в экструдер-измельчитель. После измельчения вновь в кордоотделитель. Текстильный корд - в контейнер, а резиновая крошка - в вибросито, где происходит дальнейшее её разделение на три фракции:

I - от 0,3 до 1,0 мм;

II - от 1,0 до 3,0 мм;

III - свыше 3,0 мм

Фракция резиновой крошки более 3 мм возвращается в экструдер-измельчитель, а резиновая крошка I и II фракции отгружается покупателю.

Полностью механическая переработка шин

В основу технологии переработки заложено механическое измельчение шин до небольших кусков с последующим механическим отделением металлического и текстильного корда, основанном на принципе "повышения хрупкости" резины при высоких скоростях соударений, и получение тонкодисперсных резиновых порошков размером до 0,2 мм путем экструзионного измельчения полученной резиновой крошки. Производительность линии 5100 т/год.

Описание технологической линии: Технологический процесс включает в себя три этапа:

- предварительная резка шин на куски;
- дробление кусков резины и отделение металлического и текстильного корда;
- получение тонкодисперсного резинового порошка.

На первом этапе технологического процесса поступающие со склада шины подаются на участок подготовки шин, где они моются и очищаются от посторонних включений. После мойки шины поступают в блок предварительного измельчения - агрегаты трехкаскадной ножевой дробилки, в которых происходит последовательное измельчение шин до кусков резины, размеры которых не превышают 30x50 мм. На втором этапе предварительно измельченные куски шин подаются в молотковую дробилку, где происходит их дробление до размеров 10x20 мм. При дроблении кусков обрабатываемая в молотковой дробилке масса разделяется на резину, металлический корд, бортовую проволоку и текстильное волокно. Резиновая крошка с выделенным металлом поступает на транспортер, с которого свободный металл удаляется с помощью магнитных сепараторов и поступает в специальные бункеры. После металлические отходы брикетируются с помощью пресса для брикетирования (пакетировочного пресса). На третьем этапе куски резины подаются в экструдер-измельчитель. На этой стадии обработки происходит параллельное отделение остатков текстильного волокна и отделение его с помощью гравитационного сепаратора от резиновой крошки. Очищенный от текстиля резиновый порошок подается во вторую камеру экструдера-измельчителя, в котором происходит окончательное тонкодисперсное измельчение. По выходу из экструдера - в вибросито, и где осуществляется рассев порошка на 3 фракции.

1-ая фракция -0,5...0,8 мм

2-ая фракция - 0,8...1,6 мм

3-ья дополнительная фракция - 0,2...0,45 мм (поставка по заказу)

Новейшая технология переработки (утилизации) шин

Суть технологии - в "продувании" озоном автомобильных покрышек, что приводит к полному их рассыпанию в мелкую крошку с отделением от металлического и текстильного корда. При этом новая технология значительно экономнее всех существующих и, кроме того, абсолютно экологически безвредна - озон окисляет все вредные газообразные выбросы. В России созданы две опытные озонные установки, их суммарная производительность - около 4 тыс. тонн резиновой крошки в год.

Физические методы переработки резиновых отходов представляют собой различные способы их измельчения с целью получения резиновой крошки (муки), наиболее полно сохраняющей свойства резины

Дробление изношенных покрышек и камер, начальная стадия получения регенерата существующими промышленными методами из изношенных резиновых изделий (покрышек, камер и др.) - их измельчение.

Измельчение шинных резин сопровождается некоторой деструкцией вулканизационной сетки резин, величина которой, оцениваемая по изменению степени равновесного набухания, при прочих равных условиях тем больше, чем меньше размер частиц получаемой резиновой крошки. Хлороформенный экстракт резин при этом изменяется крайне незначительно [3, 4]. Одновременно происходит также деструкция углеродных структур. Дробление резин, содержащих активный технический углерод, сопровождается некоторой деструкцией цепочечных структур по связям углерод - углерод; в случае малоактивного технического углерода (термического) число контактов между частицами углерода несколько возрастает [5]. В общем изменения вулканизационной сетки и углеродных структур резин при дроблении должны, как и в случае любого механо-химического процесса, зависеть от типа полимера, природы и количества наполнителя, содержащегося в резине, природы поперечных связей и густоты вулканизационной сетки, температуры процесса, а также степени измельчения резины и типа применяемого при этом оборудования.

Размер частиц получаемой резиновой крошки определяется методом девулканизации резины, типом измельчаемой резины и требованиями к качеству конечного продукта - регенерата.

Чем меньше размеры частиц крошки, тем более быстро и равномерно происходит набухание резины в мягчителях и нагрев ее до заданной температуры. Это приводит к получению более равномерно деструктурированного материала, уменьшению содержания в девулканизаторе недостаточно девулканизированных частиц резины ("крупы") и, как следствие этого, - получению более однородного по качеству регенерата, снижению количества отходов рафинирования и повышению производительности рафинировочного оборудования. Однако по мере уменьшения размеров частиц резиновой крошки возрастают затраты на ее производство. В связи с этим при существующих в настоящее время способах получения резиновой крошки применение для получения регенерата шинной резиновой крошки с размерами частиц 0,5 мм и менее, как правило, экономически нецелесообразно.

Поскольку в изношенных покрышках наряду с резиной содержатся другие материалы - текстиль и металл, при дроблении покрышек одновременно производится очистка резины от этих материалов. Если наличие металла в резиновой крошке является недопустимым, то возможное содержание в ней остатков текстиля зависит от последующего метода девулканизации резиновой крошки и типа текстиля.

Для дробления изношенных резиновых изделий наиболее широко применяются вальцы и дисковые мельницы. Используют для этого и ударные (молотковые) дробилки, роторные измельчители, например установки "Новоротор". Резины измельчают также экструзионным методом, основанным на разрушении резин в условиях всестороннего сжатия и сдвига.

Предложен аппарат, в котором измельчаемый материал проходит между ротором, имеющим яйцеобразную форму, и стенкой корпуса. Эффект измельчения при этом усиливается за счет изменения величины и формы

зазора между ротором и стенкой корпуса при вращении ротора. Сопоставление ряда действующих схем дробления изношенных покрышек показало, что по производительности оборудования, энерго- и трудоемкости процесса лучшие показатели имеет схема, основанная на применении вальцев, чем на применении дисковых мельниц или роторной машины (установки "Новоротор") [6].

Существующая на отечественных регенератных заводах технология измельчения изношенных покрышек позволяет получать резиновую крошку из покрышек с текстильным кордом.

Дробление покрышек с текстильным кордом. Сущность этой технологии (описанной на примере получения резиновой крошки 0,8 мм помола для производства регенерата термомеханическим методом) заключается в следующем. У покрышек на борторезательных станках вырезают бортовые кольца, которые выводят из производственного цикла. При этом покрышки одновременно режут на части в продольном направлении. Части покрышек затем разрезают на несколько частей на механических ножницах, рубят на сегменты шириной 20-40 мм на станке для резки старых покрышек и подают на дробильные вальцы первой стадии дробления, где их измельчают до частиц размерами до 20 мм.

Просев осуществляется на одноярусной вибросялке. Крошка, прошедшая через сито, после магнитной сепарации поступает на дробильные вальцы второй стадии дробления. После этих вальцев измельченный материал направляется на вибросялку. С верхнего сита непрерывно пневмотранспортом отбирается кордное волокно, просев через верхнее сито возвращается на вальцы, просев через нижнее сито - резиновая крошка 5 или 7 мм помола после магнитной и гравитационной сепарации подается на одноярусную вибросялку. С сита непрерывно отбирается кордное волокно, просев через сито направляется на размалывающие вальцы с рифлеными валками (производительность вальцев с рифлеными валками примерно на 30% выше производительности вальцев с гладкими валками). После вальцев

крошка поступает на двухъярусную вибросеялку. С верхнего сита непрерывно удаляется кордное волокно, просев через верхнее сито возвращается на размалывающие вальцы, а просев через нижнее сито (0,8 мм помол) после магнитной и гравитационной сепарации подается в бункер запаса готовой крошки.

Выход резиновой крошки с массовой долей текстиля до 5% составляет = 64-65%, количество кордных отходов, содержащих до 40% резины, =13,5-14%, бортовых колец = 17,5-18%, потери - 3-4%.

Существенные недостатки этой технологии - образование большого количества неиспользуемых бортовых – отходов.

Возможна технологическая схема, исключая стадию получения крошки 20 мм помола. колец, тяжелые условия и большая трудоемкость работ при подготовке покрышек к измельчению на дробильных вальцах. С целью предотвращения образования отходов в виде бортовых колец был разработан ряд станков для удаления бортовой проволоки из изношенных покрышек или бортовых колец. Однако применение таких станков оказалось с технико-экономической точки зрения неэффективным. Более совершенна технологическая схема, при которой легковые и грузовые покрышки (размерами до 320-508 включительно) предварительно измельчаются на однороторной или двухроторной машине для резки на куски целых покрышек. При этом снижается количество отходов, уменьшаются трудовые затраты, увеличивается выход резиновой крошки.

Контроль за подачей покрышек на вальцы осуществляется с помощью специальной электромагнитной системы - покрышки с металлокордом автоматически сбрасываются с транспортера. Покрышки дробят на вальцах целиком, проволоку бортовых колец отбирают после вальцев вручную. Полученная на вальцах крошка 12 мм помола после магнитной сепарации разделяется на фракционирующей вибросеялке с аспирацией на три фракции: мелкую и крупную крошку и резинокордную смесь, обогащенную кордом. Крупная фракция поступает в молотковую дробилку, в которой происходит

отделение резины от текстиля. Этот материал направляется снова на фракционирующую вибросеялку. Резинокордная смесь последовательно проходит молотковую дробилку и трепальный барабан. Текстиль после барабана поступает на упаковку. Мелкая фракция крошки и резиновая крошка из трепального барабана, после очистки на флотационных столах от текстиля, измельчаются в крошку л; 0,6 мм помола на вальцах с рифлеными валками. Полученная крошка поступает на так называемый стоунер, на котором под влиянием комбинированного воздействия воздушной сепарации и интенсивной вибрации происходит очистка крошки от примесей песка, стекла, камней, цветных металлов; от следов черных металлов эта крошка очищается магнитной сепарацией.

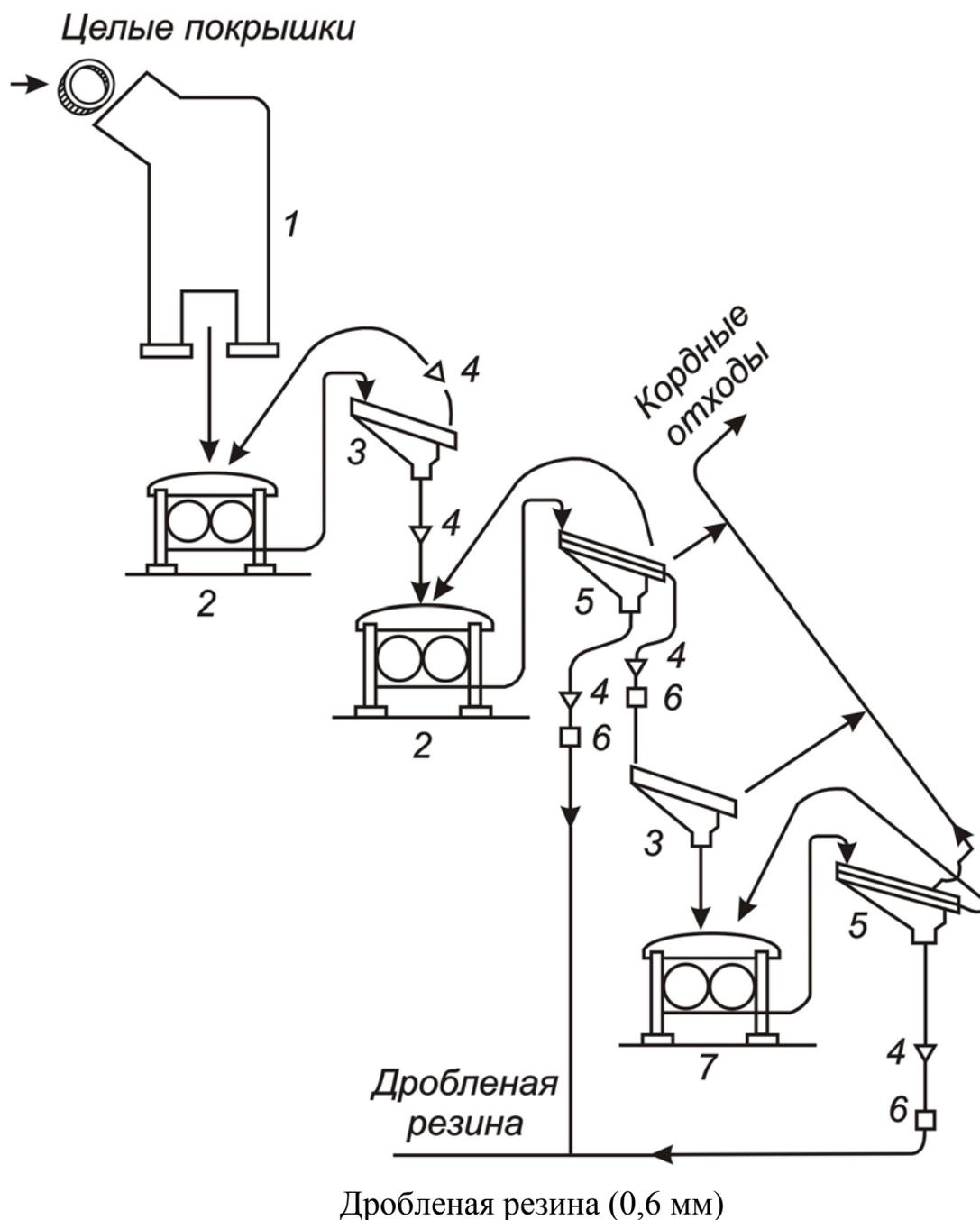


Рисунок 1.2.1.1 Схема получения дробленой резины из изношенных легковых и грузовых покрышек с применением машины для резки целых покрышек: 1- машина для резки на куски целых покрышек; 2 - дробильные валцы; 3 - одноярусная вибросеялка; 4 - магнитные сепараторы; 5 - двухъярусная вибросеялка; 6 - гравитационные сепараторы; 7 - размалывающие валцы.

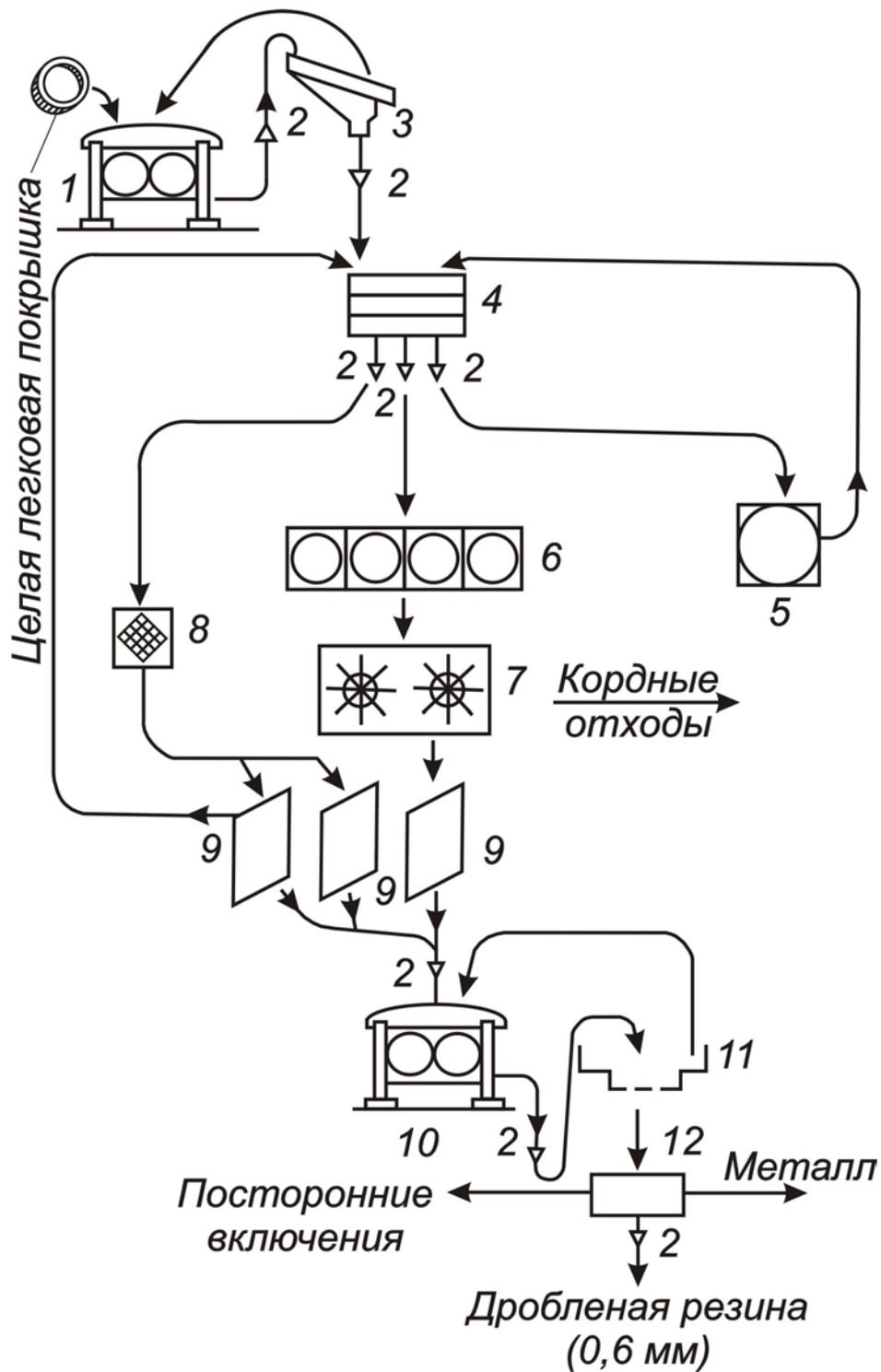


Рисунок 1.2.1.2 Схема получения дробленой резины на вальцах из целых изношенных легковых покрышек (Англия):

1 - дробильные вальцы; 2 - магнитные сепараторы; 3 - вибросеялка; 4 - фракционирующая вибросеялка; 5 - первичная молотковая дробилка; 6 - молотковые дробилки; 7 - трепальный барабан; 8 - фракционирующая сеялка; 9 - воздушные флотационные столы; 10 - размалывающие вальцы; 11 - фракционирующая сеялка; 12 - стоунер.

Следует отметить, что наряду с механическими методами очистки разработаны и другие. Так, согласно пат. США 2794057 резинорезинная смесь набухает в жидком агенте набухания при комнатной температуре, после чего набухшая резина отделяется от текстиля в водной среде, плотность которой больше плотности набухшей резины, но меньше плотности текстиля. Процесс заканчивается удалением агента набухания из частиц резины и текстиля. Предложен флотационный метод очистки резины и текстиля. Для очистки используется крошка 3 мм, лучше 1 мм помола. Органический флотореагент не оказывает отрицательного влияния на резину. Вместе с текстилем при этом полностью удаляются все примеси. [7]

Разработан метод удаления волокон, заключающийся в смешении крошки с инертным гигроскопичным материалом (например, активной кремнекислотой) в количестве $> 0,5(1-3)\%$ и последующем разделении в воздушном сепараторе). Сообщается также о возможности очистки резиновой крошки от текстиля электростатическим методом [8].

Предложены способ и оборудование для отделения резины измельчаемых покрышек от армирующих материалов (корда, ткани, металла) путем воздействия на покрышки высоких давлений. При таких давлениях резина течет через небольшие отверстия, а армирующие материалы остаются на поверхности фильтрующей плиты [9, 10].

Дробление камер и диафрагм. Ездовые камеры, не содержащие вентиля, измельчают на вальцах. После вальцев 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 на механических ножницах и станке для резки старых покрышек (или машине для резки на куски целых покрышек). Камеры из каучуков общего назначения дробят на вальцах в присутствии воды.

Изношенные изделия на основе бутилкаучука, вулканизированного смолами (варочные камеры, диафрагмы), обладающие повышенной

склонностью к пластикации и последующей агломерации, следует дробить на вальцах в присутствии водных растворов анионных поверхностно-активных веществ - алкил-сульфатов натрия или сульфоуреидов.

При переработке резин на основе бутилкаучука должно быть исключено загрязнение их резинами из других типов каучуков:

примесь регенерата из резин на основе каучуков общего назначения в количестве всего лишь 5 ч. (масс.) резко снижает условную прочность и относительное удлинение вулканизатов бутилового регенерата.

Дробление покрышек с металлическим кордом. Существующая технология получения резиновой крошки из покрышек с текстильным кордом для получения крошки из покрышек с металлокордом непригодна. Из покрышек с металлокордом резиновая крошка может быть получена по следующей технологии: вырезают из покрышек бортовые кольца, разрезают покрышки на несколько частей механическими ножницами и на первой стадии дробления измельчают на четырех последовательно работающих дробильных вальцах. Материал, прошедший вальцы, после магнитной сепарации на шкивном электромагнитном сепараторе подвергается фракционированию. Крупные куски резины возвращаются на домол (на третьи вальцы). Более мелкая фракция (16 или 20 мм) после магнитной сепарации на шкивном и двух подвесных сепараторах далее измельчается по схеме, принятой для получения резиновой крошки из покрышек с текстильным кордом. Необходимая степень очистки конечного продукта от черных металлов достигается путем многократной магнитной сепарации. Выход резиновой крошки из покрышек с металлокордом в брекере составляет около 50% массы шин. Отходы бортовых колец, металлокорда, содержащего большое количество резины, и текстильного корда, содержащего резину, составляют соответственно 23, 15 и 11% от массы шин. Одновременно возрастают капитальные, трудовые и энергетические затраты [11].

Более совершенна технология, основанная на применении машин для резки на куски целых покрышек, поскольку она позволяет уменьшить

количество оборудования, снизить трудовые и энергетические затраты, исключить образование отходов в виде бортовых колец, повысить выход резиновой крошки. При измельчении покрышек с металлокордом потребляемая мощность может быть снижена, производительность валцов увеличена, а износ их уменьшен, если на вальцах измельчать покрышки, нагретые до 130⁰С. При таких условиях происходит практически полное отделение резины от металлокорда, так как уже при 100⁰С адгезия составляет всего лишь 1/3 от адгезии при нормальной температуре.

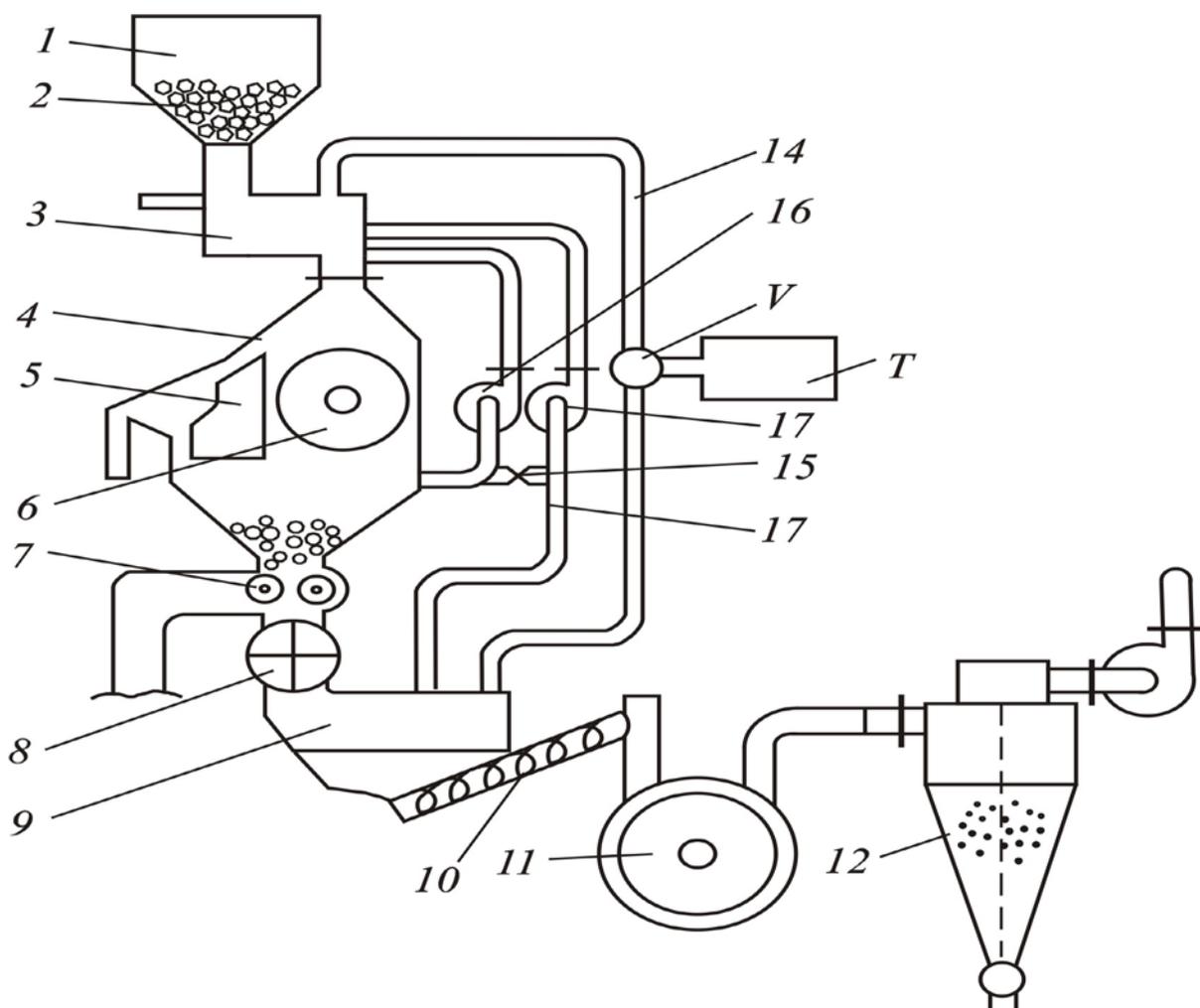
Описание технологической схемы получения резиновой крошки с использованием машин для резки целых покрышек и измельчителя с ротором яйцеобразной формы и специальным профилем внутренней стенки камеры приведено в этой схеме после измельчения металл извлекается сначала магнитным сепаратором с небольшой напряженностью магнитного поля (для выделения в основном чистого металла), а затем сепаратором с высокой напряженностью магнитного поля (для отделения частиц резины с металлом от резиновых частиц, не содержащих металлических включений).

Частицы резины с металлом возвращаются в измельчитель на повторное дробление. [12].

Следует иметь в виду, что операция дробления резины при обычных температурах весьма энергоемка, поскольку значительная доля подводимой при этом энергии расходуется на преодоление упругих свойств резины. Устранить неблагоприятное влияние упругих свойств резины можно путем ее охлаждения до температуры стеклования и (или) увеличения скорости деформации резины до такого значения, при котором она будет превышать скорость релаксации полимерных цепей.

Следовательно, затраты на разрушение резины можно уменьшить переходом к нагрузкам ударного характера, сопровождающимся малыми деформациями при разрушении. Этот процесс особенно эффективно должен происходить при низких температурах, обеспечивающих переход от высокоэластического механизма разрушения к хрупкому [13].

Технология дробления резин при низких температурах и применяемое оборудование показано ниже.



1.2.1.3. Схема установки для низкотемпературного измельчения амортизованных шин: 1-загрузочная воронка; 2-крупноизмельченный материал; 3-камера первичного охлаждения; 4-устройство грубого помола; 5- сепаратор; 6-камера грубого помола; 7-магнитный сепаратор; 8-роторный вентиль для равномерной подачи материала; 9-камера вторичного охлаждения; 10-червячной транспортер; 11- устройство вторичного помола; 12-циклон; 13-канал принудительного перепуска хладо-агента (N_2) 14-трубопровод для передачи холодного газа вентилятором 16 из устройства первичного помола в камеру первичного охлаждения; 15-соединительное ответвление для выравнивания температуры холодного газа из камер первичного помола и вторичного охлаждения; 16,17-вентиляторы.

1.2.2. Химические методы переработки резиновых отходов

Изношенные автомобильные шины как вторичный энергоресурс (химические методы переработки) речь идет о методах, приводящих к

глубоким необратимым изменениям структуры полимеров. Как правило, эти методы осуществляются при высоких температурах и заключаются в термическом разложении (деструкции) полимеров в той или иной среде и получению продуктов различной молекулярной массы. К этим методам относятся сжигание, крекинг, пиролиз.

Существуют два способа сжигания с целью утилизации энергии: прямой и косвенный.

В первом случае шины, грубоизмельченные или целиком, сжигают в избытке кислорода. Иногда грубоизмельченные шины добавляют к другому сжигаемому материалу для повышения его теплотворной способности (теплотворная способность резины составляет 32 ГДж/т, что соответствует углю высокого качества). Так в США Фирма "Waste Management Inc" сооружает установки по дроблению шин и поставляет резиновую крошку в качестве топлива на целлюлозно-бумажные комбинаты и цементные заводы. Также резиновая крошка как топливный материал используется в виде 10% добавки при сжигании угля. Этой же фирмой проводится эксперимент по сжиганию резины крупного дробления (до 25 мм) в циклонных топках энергетических котлов. Доля резины составляет 2-3% от массы угольного топлива. Сложность процесса дробления изношенных шин (особенно с металлокордом) стимулировала развитие технологии сжигания шин в целом виде. В Англии фирма "Avon Rubber" эксплуатирует печи для сжигания шин в целом виде с 1973 г., т.е. имеет уже почти 30-летний опыт в этой области. В США, в свою очередь, развивается строительство электростанций, использующих в качестве топлива только автомобильные шины. Фирма "Oxford Energy" построила и эксплуатирует в г. Модесто электростанцию мощностью 14 МВт для сжигания 50 тыс. т. шин в целом виде. На основании успешного опыта сжигания шин в США планируется построить 12 таких электростанций. В Великобритании рассматривается вопрос строительства электростанций мощностью 20-30 МВт для сжигания 12 млн. шин в год массой 90 тыс. т. Из стран СНГ по такой технологии работают лишь в

Казахстане. Одним из главных недостатков переработки сжиганием является тот факт, что при сжигании изношенных шин, как и при сжигании нефти, уничтожаются химически ценные вещества, содержащиеся в материале изношенных шин. Во втором случае на сжигание поступает газ, полученный в процессах переработки изношенных шин, например, при пиролизе (основаны на термическом разложении отходов при отсутствии или большом дефиците кислорода с целью сохранения углеводородного сырья). Пиролиз (от греч. *pyr* — огонь, жар и *lysis* — разложение, распад), превращение органических соединений в результате деструкции их под действием высокой температуры. Энергия горючего газа используется для получения горячей воды или водяного пара при помощи теплообменников.

На Международной выставке-конгрессе "Высокие технологии. Инновации. Инвестиции" был представлен проект по созданию эффективной системы сбора и комплексной утилизации покрышек в Петербурге и Ленинградской области. Сутью проекта является оригинальный способ утилизации измельченных автопокрышек совместно с горючим сланцем, который позволяет на газогенераторах, стоящих в городе Сланцы, утилизировать до 100 тыс. тонн старых покрышек и резины в год, при этом получая жидкое и газообразное топливо. Так при термообработке целых и измельченных шин наиболее высокий выход масел наблюдается при 500°C, при 900°C отмечается наибольший выход газа. При этом выход продуктов определяется только температурой, а не размерами кусков шин. Из тонны резиновых отходов можно получить пиролизом 450-600 литров пиролизного масла и 250-320 кг пиролизной сажи, 55 кг металла, 10,2 м³ пиролизного газа.

Методы "девулканизации" (регенерации) резин

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

Так, ряд методов регенерации резины получил свое название по

характеру химических агентов, применяемых для разрушения текстильного волокна, содержащегося в резине [кислотный, щелочной, нейтральный (солевой) методы], некоторые методы названы в зависимости от типа теплоносителя, служащего для передачи теплоты регенерируемой резине [паровой, водный (водонейтральный) методы], или отдельных видов применяемого технологического оборудования (котловой, автоклавный, риклемейтор-процесс).

При этом известны случаи, когда один и тот же метод имеет различные названия. Так, метод, основанный на девулканизации резины в среде водяного пара, называют паровым, котловым и термическим.

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

Паровой метод

Из расходного бункера определенное количество резиновой крошки, взвешенное на автоматических весах, поступает в смеситель. В этот же смеситель из расходной емкости через дозатор подается заданное количество мягчителя. Дозировка мягчителя зависит от типа регенерируемой резины и может составлять до 40 ч. на 100 ч. (масс.) резины. В случае применения активаторов в отдельной емкости предварительно готовят раствор или, если активатор нерастворим в мягчителе, суспензию активатора в мягчителе, после чего раствор или суспензию подают через дозатор в смеситель.

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

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

Длительность процесса зависит от температуры в котле, типа

регенерируемой резины, а также количества и химической природы мягчителя и активатора.

В случае шинных резин длительность процесса достигает 7-8 ч.

Разрушение остатков кордного волокна, содержащегося в резиновой крошке, происходит за счет органических кислот, содержащихся в мягчителе.

При использовании мягчителей нейтрального характера массовое содержание в крошке кордного волокна не должно превышать 2%. При более высоком содержании волокна разрушение его может быть достигнуто путем добавления к крошке разбавленного водного раствора хлорида аммония.

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

Паровоздушный метод

При получении регенерата этим методом девулканизацию резины обычно проводят при 150-160 °С в горизонтальных или шаровых вращающихся котлах при давлении воздуха 0,3-0,5 МПа и пара 0,5-0,6 МПа. В отдельных случаях девулканизацию осуществляют как при более низких температурах, так и при значительно более высоком (до 2,0 МПа) давлении воздуха.

Длительность процесса при получении регенерата этим методом может быть значительно сокращена (до 30-45 мин), а расход мягчителей и активаторов уменьшен по сравнению с регенерацией резины в атмосфере одного пара.

При регенерации резины в паровоздушной среде, вследствие сравнительно низкой температуры и кратковременности процесса, регенерируемая резина должна содержать не более 1-2% (масс.) текстиля.

Паровой высокотемпературный метод

Процесс может осуществляться в среде ненасыщенного или перегретого пара в горизонтальных, вертикальных или шаровых вращающихся котлах.

При регенерации резины этим методом в среде ненасыщенного пара в шаровых вращающихся котлах резиновая крошка с размерами частиц до 2,5 мм (шинная), до 3,5 мм (протекторная, каркасная) и до 10 мм (камерная) из бункера запаса поступает на весы, а оттуда в загрузочный бункер. Из последнего она подается в загрузочную воронку шарового котла. Туда же одновременно из мерного бака загружают необходимое количество мягчителя (резины на основе НК регенерируют без применения мягчителя). Для предотвращения слипания и комкования девулканизата, затрудняющих его выгрузку из котла и последующее транспортирование, в котел загружают каолин или мел, количество которых зависит от типа регенерируемой резины и может составлять до 10 ч. на 100 ч. (масс.) резиновой крошки. Загрузка котла объемом 12 м составляет 5-6 т. После закрытия котла крышкой в него подают пар, и котел приводят во вращение. В зависимости от природы резины давление пара составляет от 2,5 до 3,5 МПа. Длительность девулканизации (без учета времени, необходимого на подачу и последующее стравливание пара) колеблется от 30 до 80 мин.

После завершения девулканизации котел останавливают, пар из котла стравливают, и массу из котла выгружают в бункер. Из бункера девулканизат шнеками подается в загрузочные воронки, откуда он транспортируется в отделение механической обработки девулканизата.

При получении регенерата в котлах без перемешивания не обеспечивается равномерный контакт резины с кислородом и теплоносителем.

Это приводит, по сравнению с девулканизацией во вращающихся котлах, к получению более неоднородного по пластичности (степени деструкции) регенерата, снижению физико-механических показателей его вулканизатов, увеличению количества отходов при рафинировании

девулканизата и повышает требования к сортировке резин по типам содержащихся в них каучуков.

Водонейтральный метод

При получении регенерата водонейтральным методом девулканизация резины происходит в автоклаве в водной среде, имеющей кислую реакцию, при непрерывном перемешивании массы. Вследствие этого улучшаются условия набухания резин.

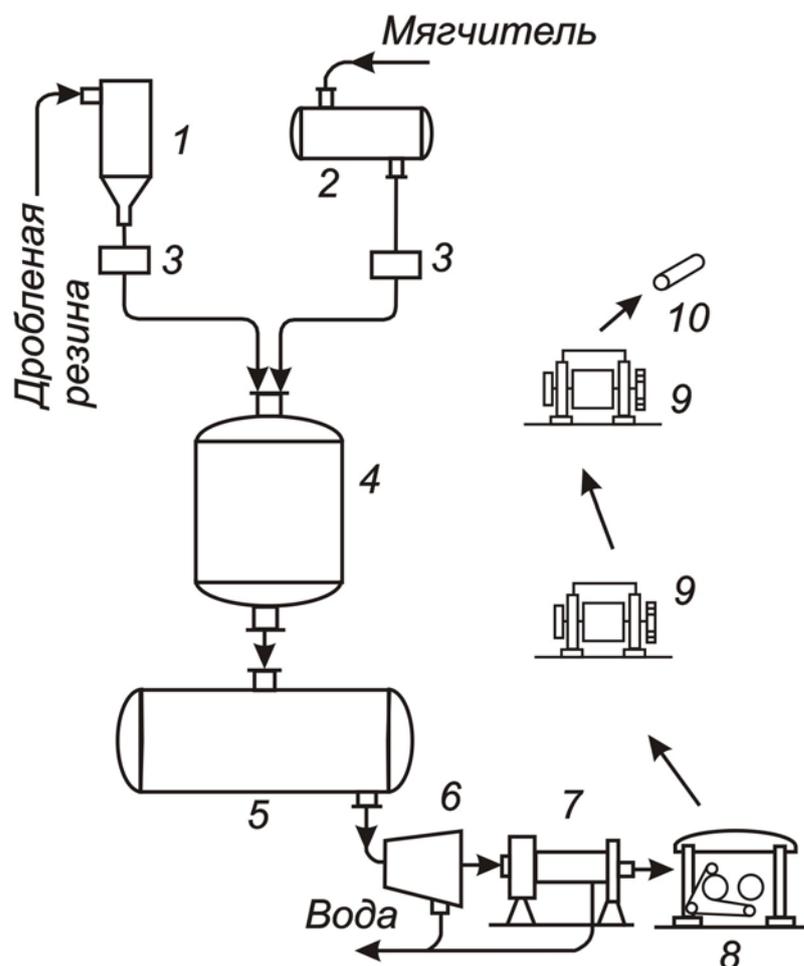


Рисунок 1.2.2.1 Схема производства регенерата водонейтральным методом:

1-бункер дробленой резины; 2-емкость для мягчителя; 3 - дозаторы; 4-автоклав; 5-буферная емкость; 6-сетчатый барабан; 7 - шнек-пресс (или отжимная машина); 8- регенератно-смесительные вальцы; 9-рафинировочные вальцы; 10 - склад готовой продукции.

1.3. Современные пути использования вторичных резиновых отходов

1.3.1 Вулканизованные отходы

Шинной промышленности развитых страна разработаны рекомендации по использованию в протекторных резинах для восстановления шин, не содержащих регенерата, резиновой крошки, образующейся при шероховке покрышек. Показана возможность использования крошки с размером частиц не более 0,5 мм. Рекомендации включены в ГОСТ 2631-79 "Материалы для восстановления и ремонта пневматических шин. Технические условия".

Резиновую "пыль" в количестве 4-6 ч. (масс.) рекомендуется вводить в каучуки специального назначения (бутадиен-нитрильный и полихлоропреновый в соотношении 7:3) для повышения усталостной выносливости резин, а также в смеси для покрытий конвейерных лент.

Большое число работ посвящено применению в рецептуре резин для клиновых ремней резиновых и резинокордных отходов. Так, при шлифовке плоскозубчатых ремней образуется резиновая мука, которую предлагается использовать при получении резиновых смесей для слоя сжатия и растяжения. Кроме снижения себестоимости продукции это позволяет уменьшить усадку резиновых смесей в процессе каландрования и сократить процент брака ремней по слипаемости и расслоению. В общем объеме отходов производства клиновых ремней резиноканевые невулканизованные отходы (РТНВО) составляют 15% они используются только на-25%, в основном для изделий народного потребления. Для более рационального их использования необходимо из этих отходов получить композицию, состоящую из коротких волокон, равномерно распределенных в массе резиновой смеси, которые должны достаточно хорошо диспергироваться при смешении и обрабатываться на вальцах. При переработке отходов ЯПО "Ярославрезинотехника" использовали измельчитель режущего действия, после чего полученную резиноволокнистую композицию (РВК) вводили в смесь для слоя сжатия клиновых ремней. РВК представляла собой смесь волокон (хлопка, вискозы и полиамида) длиной 0,5-5 мм, равномерно

распределенных в резиновой смеси. Содержание резины в композиции составляло в среднем 30%. Дозировка РВК - от 0 до 15 ч.ца 100 ч. (масс.) каучука. Несмотря на некоторое снижение прочностных показателей, эластичности, относительного удлинения и сопротивления раздиру при росте твердости, испытания вариаторных ремней 45X X22 = 400 на стенде без передачи мощности показали некоторый рост наработки в часах. На основании этого авторы делают заключение о возможности введения РВК в количестве 5-10 ч. (масс.) [14].

Резиновая смесь с РВК, рецепт которой разработан в НИИРП опробована и внедрена в производстве вариаторных ремней для снегохода "Буран" и клиновых вентиляторных ремней.

В целях дальнейшего повышения сроков службы клиновых кордшнуровых ремней НИИРП разработаны новые улучшенные конструкции вентиляторных ремней, которые предусматривают применение в слое растяжения ремней всех сочетаний резин с волокнистым наполнителем. Это позволяет обеспечить удовлетворительное расположение кордшнура, повысить прочность связи его с резиной, улучшить тяговые свойства ремней и увеличить долговечность ремней не менее чем в 1,5 раза [14, 15].

Резиноволокнистые композиты обладают высоким модулем упругости в сочетании с эластичностью. Например, при добавлении в резиновую смесь на основе СКИ-3, содержащую 40 ч. (масс.) технического углерода марки ПМ-100, коротких капроновых волокон (длиной 2,5-3 мм) модуль упругости резин повышается в 25 раз, тогда как эластичность по отскоку, характеризующая поведение материала при малых динамических деформациях, снижается лишь в 1,2 раза. Увеличение степени ориентации волокон приводит к возрастанию максимальной циклической нагрузки, при которой работоспособность изделия будет достаточно велика, а усталостная выносливость увеличивается с повышением их статической прочности [16].

Значительная модульная анизотропия в результате образования жестких сегментов внутри мягкой резины, что аналогично сшиванию молекул, отмечается и в другой работе [17].

Была изучена возможность использования вулканизированных отходов резиновых технических изделий в рецептуре резиновых смесей общего назначения. Использовалась крошка из отходов производства формовых изделий, полученная на машине "Бузулук". Перед введением в резиновые смеси крошку отходов формового производства просеивали на ситах со стороной ячейки 0,56 и 0,7 мм. Введение 10% (масс.) крошки в ковровые изделия и 3% - в неформовые изделия не влияет на технологические свойства резиновых смесей и не изменяет физико-механических показателей вулканизатов.

Около 10 тыс. т резиновой муки дисперсностью 0,9 мм, получаемой на дробильных вальцах и мельницах "Кондукс", "Унимаке", резиносмесителе и размалывающих вальцах Рз 800, вводится в рецептуру подошвенных резин в количестве до 15%. Дальнейший рост дозировки резиновой муки возможен при увеличении степени ее дисперсности ниже 0,2 мм. Но при существующих способах измельчения это приведет к значительному удорожанию полученной резиновой муки. Резиновая мука улучшает технологические свойства смесей, снижает усадку облицовочных резиновых смесей при каландровании, сокращает режим вулканизации спортивной обуви на прессах "Свит" на 5%. В рецептуре микропористых резин для супинированных стелек ботинок специального назначения используется 9,85% резиновой крошки и около 21,3 % резино-тряпичных отходов, образовавшихся при раскрое заготовок для стелек, что экономит каучуки и полноценного сырья. Введение в рецептуру обкладочных резин для задников формовой обуви резиновой муки в количестве 3,83% позволило увеличить твердость задника и его каркасность. Невулканизированные отходы подвергают вулканизации в котле ВКР 20/40, затем измельчают на дробильных вальцах (ПВ. 800 490/610П), через валки которых их пропускают дважды при

минимальном зазоре. Загрузка вальцев 10-15 кг. Раздробленную крошку размером 10X20X10 мм подают к тарельчатой мельнице тонкого помола и измельчают при зазоре между тарелками 0,6 и 0,1 мм с промежуточным охлаждением 2-4 ч. Затем крошку просеивают на вибрационном сите № 05 (193 яч/см²) с сеткой по ГОСТ 3584-73. Обрезки резины, промазанные клеем, образующиеся при конфекции обуви, используются в рецептуре каблучных смесей (до 23%), кроме того, в небольшом количестве (5-10%) их вводят в смеси для внутренних деталей обуви. Внедрена технология изготовления каблучных вкладышей из отходов производства взамен деревянных [18].

Отмечена целесообразность введения пенополиуретановых отходов в качестве добавок в резиновые смеси на основе бутадиен-стирольных каучуков для улучшения износостойкости резин. В качестве модифицирующей добавки использовали деструктурирующий аминный состав (ДАС).

Введение отходов производства положительно влияет и на физико-механические свойства резин на основе каучуков специального назначения. Например, для получения износостойких резин на основе бутадиен-нитрильного каучука с целью повышения сопротивления трещинообразованию и износу резин при трении в смесь вводят измельченные отходы резины с размерами частиц 0,3-9,5 мм в количестве 35-70 ч. на 100ч. (масс.) каучука [19].

1.3.2. Производство материалов и изделий из отходов

Изготовление шифера, кровли и подрельсовых прокладок.

Наиболее крупнотоннажными отходами являются резиновые и резинотекстильные. Самые массовые изделия, производимые на их основе, - листы кровельные волнистые (шифер) РТВ 1150X550X5 и листы кровельные плоские (кровля) РТП 100X1200X4,5 (ТУ 38.1051492-82).

Для производства шифера используются либо 100% отходов обрезиненного корда, либо смесь следующего массового состава: 20 ч.

отходов обрезиненного корда, 40 ч. подвулканизованных смесей и 40 ч. вулканизованных отходов. Обрезиненный корд вначале измельчают на шинорезине, а затем обрабатывают на дробильных вальцах Др800 490/610, где и происходит калибрование заготовки.

Для производства кровли используется смесь 38 ч. дробленых отходов обрезиненного корда и 62 ч. специальной смеси, для изготовления которой могут быть использованы на 100 ч. (масс.) регенерата 40 ч. СКМС-30 АРКМ-27 и 50 ч. отходов техуглерода (из рукавных фильтров и т. п.). Многокомпонентные смеси готовят на вальцах 1530 550/550 (с одним рифленым валком) или вальцах См2130 660/660, каландрование заготовки для рулонной кровли - на каландре 3-610-1730. Вулканизация шифера проводится на прессах, а рулонной кровли - в непрерывном вулканизаторе "Берсторфф". Для обрезки кромок вулканизованного шифера предусмотрен гильотинный нож НГ-474. Пример рецептуры смеси для изготовления кровли приведен в табл. 1.3.2.1

Нормами предусмотрено водопоглощение шифером и кровлей не более 11%.

Таблица 1.3.2.1

Рецепт смеси для производства рулонной кровли

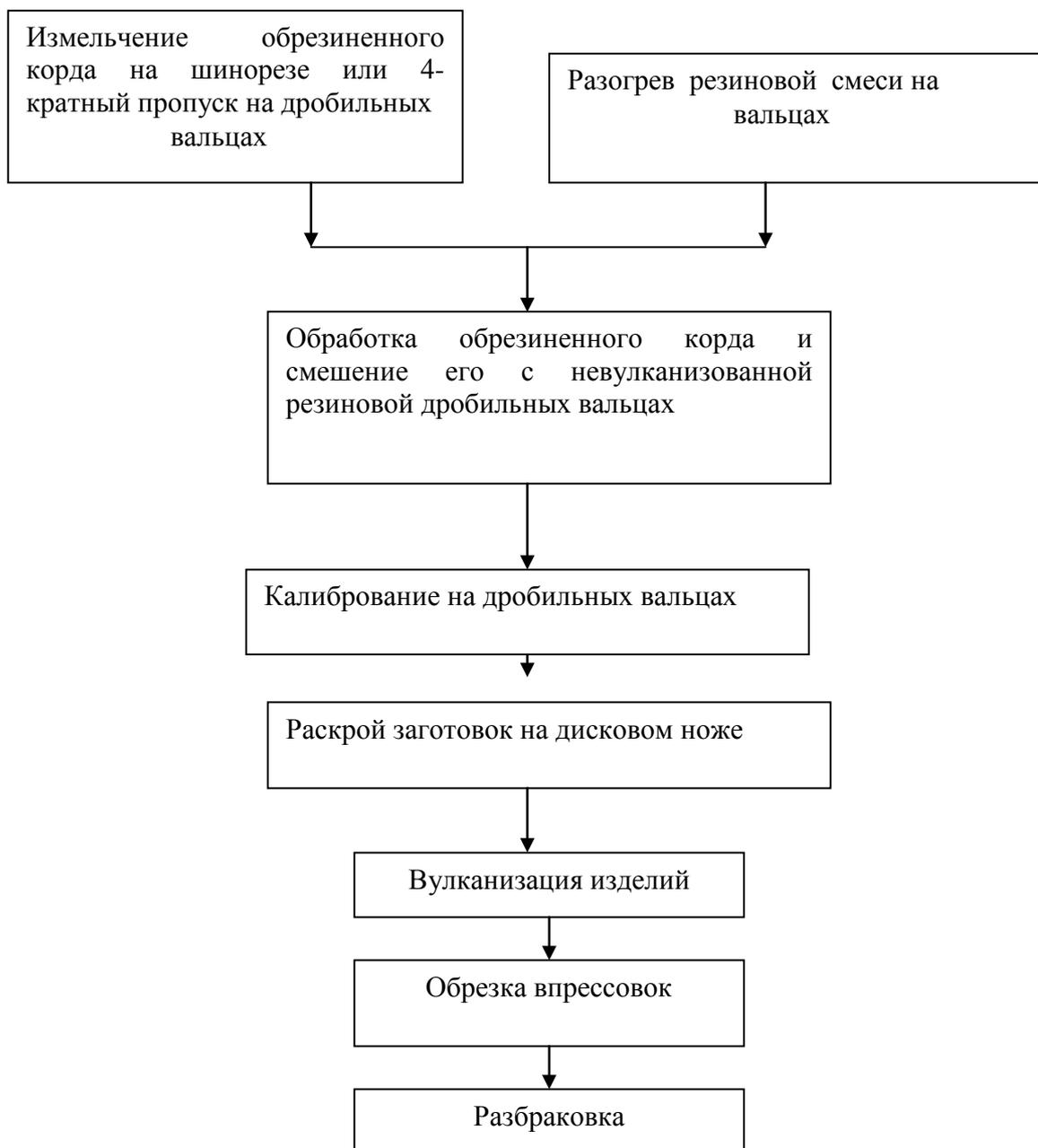
Ингредиенты	Массовой доля		Загрузка резиносмесителя (1 стадия), кг
	ч. на 100 ч. каучука	%	
Каучук СКМС-30АРКМ-27	40,0	14,89	30,0
Регенерат каркасный РКТ	100,0	37,23	76,0
Сера техническая	1,8	0,67	1,37
Белила цинковые	3,0	1,12	2,3
Каолин	30,0	11,17	23,0
Спецбитум марки Г	7,0	2,61	5,3
Масло Стабипонл-18	7,0	2,61	5,3
Кислота олеиновая (техническая)	7,0	2,61	5,3
Воск защитный ЗВ-1	4,0	1,49	3,0
Кислота стеариновая (техническая)	6,0	2,23	4,6
Масло ПН-6Ш	11,0	4,10	8,4
Каптакс	1,5	0,56	1,14

Тиурам	0,3	0,11	0,23
Техуглерод ПМ-50	50,0	18,60	38,0
Итого	268,6	100,0	203,94
Примечание. II стадия: сера вводится на вальцах; объем загрузки 160-170 л; плотность смеси 1230 ± 20 кг/м ³ .			

В некоторых случаях резиноканевые отходы необходимо предварительно вулканизовать перед использованием в рецептуре кровельных листов. Так, невулканизованные отходы шифера предварительно довулканизовывают в автоклаве при 155 °С, давлении 0,5 МПа в течение 45 мин. После вулканизации шифер дробят и в количестве 10-15% добавляют в рецептуру для изготовления кровельных листов.

Одним из массовых изделий, выпускаемых из отходов производства, является подрельсовая прокладка - амортизатор для отдельных рельсовых креплений (ТУ 38.104325-83). Ее габаритные размеры, мм: длина 165 ± 3 ; ширина 148 ± 2 ; толщина $7 \pm 0,5$. Масса 230 г.

Рецептура для изготовления выбирается различными заводами в зависимости от наличия подходящих для этой цели отходов. Например, используются отходы резиновых смесей сборные (40%) и отходы обрезиненного корда (60%). Технологическая схема производства подрельсовых прокладок изображена ниже:



Установленные нормы физико-механических показателей по ТУ 38.104325-83 приведены ниже:

Вулканизат из резинокордной смеси

Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	10
Относительное удлинение, %, не менее	200

Сопротивление раздиру, кН/м, не менее	30
Эластичность, %, не менее	30
Прокладки	
Твердость по ТМ-2, усл. ед., не менее	70
Набухание в осевом масле за 24 ч при 15-20 °С, %, не более	10
Истираемость, мЗ/ГДж, не более	140
Температура хрупкости, °С, не выше	-40

Довольно распространен рецепт резинотекстильной смеси для подрельсовой прокладки (и шифера), приведенный в табл. 1.3.2.2.

Таблица 1.3.2.2.

Рецепт смеси для подрельсовой прокладки

Ингредиенты	Массовая доля	
	ч.	%
Сборные невулканизированные и подвулканизированные отходы резиновых смесей	100,00	34,97
Отходы рафинирования девулканизата	42,9	15,00
Молотая крошка из вулканизированных отходов	85,8	30,00
Дробленые тканевые отходы	47,5	16,60
Рубракс	4,6	1,61
Сера	3,4	1,20
Тиурам	1,2	0,41
Парафин	0,6	0,21

1. Рубракс и парафин вводят только при использовании жестких резиновых смесей. Соотношение вводимых материалов может изменяться в зависимости от пластичности резиновых отходов.

2. Возможны и другие варианты рецептуры резиновых смесей, которые позволяют существенно улучшить физико-механические показатели подрельсовых прокладок. Например, использовали вулканизированные и невулканизированные отходы производства технической пластины.

Вулканизованные отходы измельчали на мельницах грубого и тонкого помола "Бузулук" до получения частиц размером 0,5 мм. Использовали также шлифпорошок (ШП) с размером частиц 0,25 мм и резиновую крошку (РК) с размерами частиц 0,5 и 1,0 мм. Смешение проводили в резиносмесителе (45 л) в течение 12 мин. Прокладки вулканизовали при 160 °С в течение 10 мин. Смеси обладали хорошими технологическими свойствами: свойства подрельсовых прокладок приведены в табл. 1.3.2.3 [16.18].

Свойства подрельсовых прокладок из смесей на основе отходов

Таблица 1.3.2.3

Показатели	Рецептура					
	без отходов	100% ШП	50%ШП + 50%РК + 50%РК (0,5 мм)	100% РК (0,5 мм)	50%ШП + + 50%РК (1 мм)	100%РИ (1 мм)
Пластичность	0,36	0,22	0,19	0,22	0,12	0,10
Плотность, кг/м	1200	1200	1200	1200	1200	1200
Прочность при растяжении, МПа -	12,8	11,9	12,3	11,4	11,9	8,7
Относительное удлинение, -%	240	223	296	263	270	173
Остаточное удлинение, %	20	4	4	4	12	12
Твердость по ТМ-2	62	70	66	68	66	70
Набухание в осевом масле 24 ч, % -	3,7	1,5	4,0	3,5	4,0	3,1
Температура °С	-50	-56	-56	-56	-55	-55

Результаты лабораторных и стендовых испытаний показали, что резина для прокладок с использованием тонкоизмельчен-ных отходов РТИ превосходит по качеству выпускаемую серийно.

1.3.3 Изготовление плит для полов фермерских хозяйств.

Значительное число предприятий выпускает с использованием отходов плиты Рездор для покрытий легкоатлетических стадионов, игровых полей,

секторов и площадок открытых спортивных сооружений (ТУ 38.10466-77). Например, эти изделия изготавливаются из маточной резиновой смеси, в которую вводят около 45% крошки, полученной из вулканизированных резино-тканевых отходов производства формовых и неформовых изделий, подвулканизированных смесей и текстильных отходов [16].

Рецепты маточной смеси и смеси для изготовления плит Рездор приведены ниже:

Маточная смесь

Ингредиенты	Массовая доля, %
Каучук СКС-3ОАРКМ-15	10,55
Регенерат РК, РКТ, РШ	40,36
Сера	1,18
Каптакс	0,36

Крошка получается в результате обработки отходов на вальцах с рифлеными валками и дисковых мельницах крупного и мелкого помола до получения полного просева через сито со стороной ячейки 1 мм.

Озокерит	0,56
Неозон Д	0,27
Техуглерод ПМ-40Н	28,36
Рубракс	10,00
Масло вазелиновое	8,36

Смесь для изготовления плит Рездор

Маточная смесь	25,74
Крошка из отходов	48,48
Регенерат РК, РШ, РТ	12,35
Рубракс	9,63
Масло вазелиновое	2,65
Сера	1,25

Плиты Рездор изготавливаются методом прессовой вулканизации по следующему режиму: время вулканизации 25 мин, температура 150 °С; масса заготовки 14 кг.

Физико-механические показатели плит Рездор:

	Норма
1. Твердость, усл. ед.	35-50
2. Истираемость, мЗ/тдж, не более	170
3. Набухание в воде, %, не более	0,15

В последнее десятилетие получило распространение использование отходов производства различных видов резиновых изделий для изготовления плит резиноканевых формовых для покрытий полов животноводческих ферм (по ТУ 38.105695-79). На шинных заводах их изготавливают на основе отходов сборных невулканизированных резиновых смесей и отходов обрезиновых и необрезиновых корда и ткани, обработка которых ведется так же, как при изготовлении шифера и кровли.

В рецептуру для изготовления плит можно включать отходы регенератного производства, как это указано ниже:

Таблица 1.3.2.4

Ингредиенты	Загрузка на вальцы 1530 мм, кг
Регенерат или отходы рафинирования	30
Крошка текстильная из отходов регенератного производства	8
Крошка резиновая из отходов (выпрессовка, шероховка, и.т.п.)	12
Отходы резиновых смесей	25
Сера	0,5
Тиурам	0,2

Водопоглощение готовых плит не должно превышать 10%.

В нашей стране и за рубежом предлагаются различные варианты составов резиновых плит, изменяющие их водопоглощение, теплопроводность и истираемость. Минским научно-исследовательским институтом строительных материалов разработана технология производства армированных резиновых решеток для животноводческих зданий с

использованием в качестве основного сырья отходов шинной промышленности и утильной резины. Решетка удовлетворяет требованиям эксплуатации зданий для содержания животных и характеризуется оптимальной теплопроводностью, теплоемкостью, устойчивостью к действию кислот и дезинфицирующих средств. По долговечности решетка соответствует покрытию полов из резинокордных плит. Начат серийный выпуск решеток. Резинокордные решетки лишены недостатков чугунных и железобетонных решеток и находят широкое применение в сельском хозяйстве страны.

1.3.4. Других направления использования отходов производства резин.

Применению отходов резиновых смесей для неформовых изделий, технология изготовления которых включает операцию шприцевания, препятствует то обстоятельство, что в результате получается шероховатая поверхность и рваные кромки. В значительной степени этот недостаток можно устранить, пропустив подвулканизованные смеси через рафинировочные вальцы.

С участием одного из авторов этой книги на Ярославском заводе РТИ была внедрена технология переработки подвулка-низованных смесей, которая включала следующие операции:

резка подвулканизованных смесей на дисковых ножах или ножницах на полосы 100-150 мм;

смешение полос подвулканизованной резиновой смеси с девулканизатом влажностью 2-3% на смесительных вальцах, оборудованных транспортером, возвращающим в зазор крошку, прошедшую через него; достаточно равномерное распределение в смеси достигалось в пределах 8-10 мин;

последовательный пропуск полученной массы через подготовительные и выпускные рафинировочные вальцы и замотка в рулон. Производительность рафинировочных вальцев составляла 160-200 кг/ч. Без влажного девулканизата поверхность рафинировочных вальцев сильно нагревалась, резиновая смесь "довулканизовывалась" и превращалась в крошку.

Представляет интерес предложение по применению отходов латексной губки для изготовления теплозвукоизоляционного материала. Отходы формовой латексной губки измельчали до размера частиц 1,5 мм и вводили в качестве наполнителя пенорезины. Приготовление латексной пены и нанесение слоя на декоративное покрытие (искусственная кожа из ПВХ, клеенка и др.), сушку и вулканизацию пенорезины осуществляли по серийным режимам. Для облегчения введения в латексную пену крошку смачивали раствором парафината калия [16].

После загрузки асбеста до конца режима ведется перемешивание массы при 150-160 °С.

Из отходов производства резиновых изделий изготавливают также цветочные горшки, подстилки с электроподогревом для свиней и многие другие изделия [20].

Выпускается пастообразная композиция, применяемая, например, для изготовления гидроизоляционного полотна.

Для пастообразования к измельченным резиновым отходам предлагается для набухания добавлять экстракционные растворители, ароматические масла, полиал-килфенольные смолы в соотношении 90: 10. Время набухания 8-16 ч. Набухшую массу гомогенизируют и используют для формирования изделий в смесях с каучуком, например, для ортопедических целей. Количество нефтяного масла может быть значительно выше [на 100 ч. (масс.) измельченных резиновых! отходов добавляется 50-200 ч. нефтяного масла], температура набухания от 100 до 200 °С [21].

Довольно широкий ассортимент товаров народного потребления может выпускаться с использованием отходов производства дорожки и коврики резиновые шланги для полива коврики для легковых автомобилей брызговики, детали рукавиц для защиты рук от механических повреждений и влаги, козырьки резиновые и ряд других изделий, рецептура и технология изготовления которых специфичны для отдельных предприятий и поэтому не рассматриваются здесь подробно. Следует только отметить, что отдельные

виды отходов производства резиновых изделий все шире начинают применяться на предприятиях других отраслей, где удастся иногда более полно использовать свойства материалов, содержащихся во вторичном сырье. Например, довольно значительный по объему отход регенератных заводов - кордное волокно предлагается использовать в качестве дисперсной арматуры при производстве бетонов, так как это прочный, эластичный материал, устойчивый к истиранию, стойкий ко многим химическим веществам, в частности щелочам и практически не теряющий прочность при длительном воздействии повышенных температур. Проведенные испытания показали, что оптимальное количество отходов кордных нитей, вводимых в бетонную смесь, составляет 2% от массы цемента или 0,6% от массы бетона для конструктивного керамзитобетона марки 200 и 4% от массы цемента или 0,6-1% от массы бетона для тяжелых бетонов марок 150-200. При смешении увеличивают расход воды в количестве 0,8% от массы нитей или добавляют пластификатор в количестве 0,25-0,3% от массы цемента. Прочность при растяжении бетонов с нитями на 25-50% выше, чем бетонов без нитей. Наибольший эффект от присутствия кордных нитей проявляется при работе бетона на удар (сопротивление удару увеличивается в 2,5-4,5 раза). Трещиностойкость возрастает на 25-50%. Никаких технологических затруднений при изготовлении бетонов не возникало [22].

Подводя итоги изложенному в данной главе материалу, следует сказать, что наметилась некоторая общность подхода к направлениям использования однотипных отходов производства на различных заводах. Однако рецептура смесей и технология изготовления изделий одинакового назначения довольно существенно различаются, что вызвано в основном разнообразием применяемого для этих целей оборудования, вплоть до приспособления оборудования основной технологической цепочки. Последнее приводит к ограничению возможностей переработки отходов, которые должны подвергаться главным образом механическим воздействиям с целью получения более дисперсного материала, обладающего определенным

размером частиц (резиновой смеси, корда, резины), что труднодостижимо на обычном оборудовании, включенном в технологический процесс получения резиновых изделий.

С другой стороны, применение более разнообразных методов воздействия на отходы с целью их наиболее эффективного использования сдерживается и экономическими соображениями, поскольку отходы чаще всего используются для получения менее ответственных изделий, чем те, в процессе изготовления которых они были получены. Большое влияние оказывает также стабильность потребности в тех или иных изделиях из отходов.

Что касается малотоннажных отходов, то они или не используются, или предприятия обходятся собственными силами для решения вопроса их утилизации. Это делает понятным обилие рецептурных и технологических решений, а также отсутствие обобщающего материала, который можно было бы рекомендовать для повсеместного распространения.

Одним из важных направлений экономии природных ресурсов является переработка отходов потребления резиновых изделий, и в первую очередь - вышедших из эксплуатации шин.

Последнее обусловлено не только тем, что шины-наиболее крупнотоннажная продукция резиновой промышленности, но и тем, что из-за большой массы отдельных шин они по легкости сбора и сортировки занимают особое место среди других видов изношенных резиновых изделий.

Шины выходят из эксплуатации главным образом вследствие износа, расслоения и разрыва деталей. Резина шин в процессе эксплуатации подвергается структурным изменениям, однако свойства ее, как правило, остаются относительно близкими к первоначальным. Кроме резины изношенные шины содержат текстильные и металлические армирующие материалы. Следовательно, изношенные шины - источник ценного полимерного и другого сырья, потребляемого шинной промышленностью.

Наряду с этим они являются источником длительного и устойчивого

загрязнения окружающей среды вследствие высокой стойкости к действию природных факторов (солнечного света, влаги, кислорода, микробиологических воздействий и т. д.).

Таким образом, переработка изношенных шин имеет важное экономическое и экологическое значение.

До сих пор наиболее выгодным из реализуемых направлений переработки изношенных шин является получение из содержащейся в них резины регенерата - пластичного материала, способного подвергаться технологической обработке, вулканизоваться при введении в него вулканизирующих агентов и позволяющего при использовании его в резиновых смесях экономить каучук и другие ингредиенты резиновых смесей, снижать себестоимость резиновых изделий, а также получать определенные технические преимущества: большую скорость смешения, шприцевания и каландрования смесей и снижение их усадки, уменьшение образования пузырей и недопрессовок при производстве формовых изделий, повышение скорости вулканизации [23].

В то же время регенерату как ингредиенту резиновых смесей свойственны определенные недостатки, которые в ряде случаев не только ограничивают, но и исключают его применение в резиновых смесях. Следует иметь в виду, что регенерация резины - собирательное понятие, относящееся к любому физико-химическому процессу, при осуществлении которого эластичная резина преобразуется в продукт (регенерат) с преобладающими пластическими свойствами, способный смешиваться с каучуком и другими ингредиентами резиновых смесей, сохраняющий способность к повторной вулканизации.

Регенерат получают путем переработки изношенных изделий, а затем используют для их воспроизводства.

В связи с этим нельзя не признать условности существующего термина "Регенерация резины", поскольку он относится только к процессу получения регенерата и не распространяется на последующее воспроизводство резины.

Весьма условно также основной процесс регенератного производства, при котором происходит деструкция вулканизационной сетки резины и ее пластификация, называть процессом "девулканизации". Это название может быть оправдано общим характером изменений внешних (физических) свойств перерабатываемого материала, и то время как по физико-химическому механизму и конечным результатам молекулярных превращений каучукового углеводорода указанный процесс не является обратным вулканизации [24].

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

Композиция для изготовления несущего теплоизоляционного слоя имеет следующий состав (в кг - для приготовления 1 м композиции):

В возможности использования резинового гранулята с таким большим размером частиц (до 25 мм) (пат. ГДР 121744) видят решение проблемы использования все возрастающего количества амортизованных шин.

Эффективность введения прямо в асфальтобетон 3-4% резиновой крошки с размером частиц 3,2 мм отмечается шведскими и канадскими учеными и выражается в уменьшении проскальзывания шин, особенно в условиях обледенения дороги [25].

1.3.5. Способы использования дробленой резины при строительстве дорог

Учитывая, что применение резиновой крошки приводит к улучшению эксплуатационных показателей дорожного покрытия, ряд авторов предприняли попытки замены дефицитного вяжущего, каким является битум, на другие, более доступные материалы. Качественное связующее получается на основе каменноугольного дегтя и резиновой крошки. Каменноугольный деготь подвергают окислению в присутствии 5-15% (масс.) резиновой крошки при 135-150 °С. Резиновую крошку с размером частиц 0,8-3 мм

выдерживают в половине количества дегтя для набухания, при 110 °С, после чего вводят остальной деготь, температуру повышают до 135-150 °С и подают воздух для окисления смеси. Время получения связующего 12-15 ч.

Влияние резиновой крошки видно из приведенных ниже свойств вяжущих на основе дегтя, окисленного в присутствии резиновой крошки (I) и без нее (II):

Согласно другому способу связующее, содержащее 10-20% (масс.) резиновой крошки с размером частиц до 3 мм, получается путем окисления тяжелого нефтяного остатка (мазута) в присутствии 5-20% (масс.) кислого гудрона (отхода, загрязняющего окружающую среду) при 180-200 °С. Резиновую крошку подвергают набуханию в части мазута при 130 °С, после чего в смесь вводят остальной мазут, кислый гудрон, температуру повышают до 180-200 °С и подают воздух для окисления смеси. Полученное связующее выдерживает испытания по ГОСТ 11508-74 на сцепление с песком и имеет хорошие низкотемпературные показатели (температура хрупкости связующего -35 °С).

Для получения асфальтобетона лучшего качества рекомендуется повышать температуру вяжущего перед загрузкой в смеситель.

Анализ литературы по применению амортизованных резин в дорожных покрытиях показывает, что намечается тенденция к более глубокому исследованию их влияния на показатели дорожных покрытий. При этом дифференцируются и свойства резиновой крошки.

Так, в работе описаны результаты определения свойств измельченной амортизованной резины, используемой в качестве технологической добавки в производстве резиновых технических изделий и асфальтов для дорожных покрытий. Измерения проведены на порошках различной дисперсности, полученных различными способами измельчения отходов производства или изделий. Структуру материала исследовали методами электронной микроскопии. Стандартными способами определяли отношение поверхности частиц к объему, площадь поглощающей поверхности в азоте,

поверхностную активность, химический состав. Поверхность оценивали по микрофотографиям и адсорбции цетилтриметиламмонийбромида, химический состав - методом газовой хроматографии продуктов разложения при температурах от 50 до 250 °С. Показано, что использование резиновой крошки в резиновых и битумных смесях зависит от величины ее частиц, удельной поверхности и химического состава.

С уменьшением диаметра частиц крошки увеличиваются сопротивление разрыву и относительное удлинение вулканизатов, повышается упругое восстановление битумных смесей, для модификации которых более важен химический состав крошки [26].

Отмечается перспективность применения латексов в составе композиций для дорожных покрытий, содержащих резиновую крошку. Например, измельченная резина с размером частиц до 200 мкм, полученная из утильных покрышек, смешивается с волокном, смолой и натуральным и синтетическим латексом с содержанием сухого вещества 10%. Резорциноформальдегидную смолу берут в количестве 0,05-20 ч. на 100 ч. (масс.) каучукового вещества.

Композиция для дорожных покрытий, содержащая измельченную резину, может быть также изготовлена на основе водной битумной эмульсии. Она содержит 3-150 ч. (масс.) битуминозной эмульсии на 100 ч. твердого наполнителя - измельченной резины, 0,1-5,0 ч. (масс.) портландцемента, водусодержащей извести или их смеси в качестве инициатора твердения. Эмульсия содержит 50-70% (масс.) битуминозного связующего, 0,1-5,0% (масс.) эмульгатора-анионоактивной водорастворимой соли фосфорной, фосфоновой, серной или сульфокислоты, замещенной углеводородным радикалом с 8-22 С-атомами и воды в количестве, доводящем массу эмульсии до 100% (масс.). Большое число публикаций по применению резиновой крошки в дорожных покрытиях касается частных вопросов улучшения тех или иных технологических свойств композиций и их эксплуатационных показателей [27].

1.3.6 Использование измельчённых отходов резины в производстве строительных и технических материалов

Широко распространенным направлением вторичного материала использования резины является изготовление бризола - безосновного рулонного изоляционного материала из резинобитумной смеси, изола и химически стойкой тары из обрезиненной крафт-бумаги. Здесь приводятся сведения о некоторых сравнительно новых рекомендациях по применению в основном резиновой крошки, полученной из изношенных шин [28].

В связи с тем, что дощатые полы и полы из штучного и наборного паркета выполняются из все более дефицитной древесины, требуют больших трудозатрат при их укладке, а полы из линолеума обладают недостаточной эксплуатационной надежностью, Центральным научно-исследовательским институтом экспериментального проектирования жилищ разработана комплексная конструкция пола, представляющая собой трехслойную плиту. Она изготавливается из легкодоступных материалов, в основном отходов деревообрабатывающей промышленности и отходов переработки изношенных шин. Средним (основным) слоем является водостойкая древесностружечная плита (ДСП) толщиной 19 мм на органофосфатном связующем. Верхний слой плиты выполнен из износостойкой пленки поливинилхлорида толщиной около 0,4 мм, а нижний звукоизоляционный подслой - из резины зубчатого профиля толщиной 18 мм, для изготовления которого по комплексу механических, звукоизоляционных, санитарно-гигиенических и экономических требований вполне подходят продукты переработки изношенных шин - второсортный регенерат РСТ (ТУ 38.104.237-76), кордные отходы (ТУ 38.104.237-77) и резиновая крошка. При этом использовали как обычные кордные отходы, содержащие нити корда длиной до 40 мм и до 30% резиновой крошки, так и отходы, подвергнутые измельчению на дисковой мельнице до получения волокон размером 2-15 мм. Резиновую крошку применяли с различным размером частиц: до 1 мм и до 4-5 мм.

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Классификация отходов образующихся в резиновой промышленности

Отходы резиновых изделий принято делить на отходы производства и отходы общественного потребления.

Отходы производства резиновых изделий накапливаются на предприятиях, производящих резинотехнические изделия, автомобильные шины, резиновую обувь.

Отходы потребления образуются в результате хозяйственной деятельности физических и юридических лиц.

Отходы производства. Отходы производства резинотехнических изделий делят:

- отходы резиновых смесей, образующиеся на предприятиях в процессе производства резиновых смесей, представляют собой бракованные резиновые смеси, отходы, используемые в собственном производстве или продаваемые на сторону;

- невулканизованные резиновые отходы технологические отходы, образующиеся в процессе вулканизации резины на крупных предприятиях по производству шин, резинотехнических и резиновых изделий (выпрессовки, облой, обрезь конвейерных лент, брак);

- вулканизованные резиновые отходы технологические отходы, образующиеся при изготовлении резиновых изделий из вулканизованной резины (брак шин, вырубки при производстве подошвы резиновой обуви и других изделий).



Большая часть отходов производства резинотехнических изделий, как правило, утилизируется на самих предприятиях, на свалки их не вывозят или вывозят в ограниченных количествах [29].

Виды и характеристика отходов

В настоящее время сложилась определенная номенклатура отходов различных производств резиновой промышленности. Ниже приведена классификация наиболее крупнотоннажных отходов и указана возможность их утилизации или обезвреживания.

Таблица 2.1.1

Отходы шинного производства	
Резиновые смеси с низкими пластоэластическими свойствами (подвулканизованные)	После определенной переработки (рафинирование, измельчение) могут быть добавлены в исходные смеси
не соответствующие нормам контроля по физико-механическим показателям	То же. Являются основой рецептуры смесей для резиновых изделий с более низкими физико-механическими показателями
выпрессовки (резиносмесителей, червячных прессов и т. д.)	Используются весьма ограниченно
Невулканизованные резино-кордные и резинотканевые-отходы-обрезинен-ный корд вискозный и из синтетических волокон (капрон, полиамид и др.); промазанные чефер и бязь	Все виды отходов можно использовать после измельчения для изготовления различных видов шифера, подрельсовых прокладок, плит для пола и др.
Невулканизованные резинометаллические материалы - обрезиненные метаплекорд; бортовая проволока и плетенка	В настоящее время не используют и вывозят на полигоны захоронения
Необрезиненные корд и ткани корд вискозный и из синтетических волокон; чефер и бязь; прокладочная ткань.	Все виды отходов можно использовать, в том числе для изготовления средств индивидуальной защиты (рукавицы, фартуки) и товаров культурно-бытового назначения (сет-ки, чехлы)
Необрезиненные металлические материалы - металлокорд; бортовая проволока; плетенка; вентили (в том	Сдаются как металлолом "Вторчермету"

числе после обжига).	
Отходы пропиточных составов (пленка, крошка)	Как правило, не используют и вывозят с другими не утилизируемыми отходами на полигон захоронения
Вулканизованные и недовулканизованные изделия - покрышки с текстильным кордом с деформированными и недеформированными бортами и вырезами; покрышки с металлокордом; мотопокрышки; массивные шины (без бандажей)	Покрышки с текстильным кордом могут приниматься конторами "Вторсырья" для регенерации. Остальные отходы практически не используют и вывозят на полигоны захоронения. Недовулканизованные изделия могут использоваться после довулканизации
Варочные камеры на основе бутилкаучука	Можно направлять на регенерацию для последующего использования регенерата в рецептуре шинных резиновых смесей
на основе каучуков общего назначения	В настоящее время не используют в связи с трудностями получения регенерата удовлетворительного качества
Ездовые камеры - на основе бутилкаучука, каучуков общего назначения; велокамеры после испытаний	Все забракованные ездовые камеры могут быть направлены для переработки соответствующим методом в регенерат. Например, резины на основе БК планируется регенерировать радиационным методом с получением продукта высокого качества.
Диафрагмы (в том числе диафрагмы для станков 2-й стадии сборки покрышек типа Р) Вулканизационные выпрессовки	То же
Вулканизационные выпрессовки	В настоящее время практически не перерабатываются. При наличии измельчителей тонкого помола могут быть использованы после дробления в резиновых смесях
Ободные ленты	В настоящее время не подвергаются переработке, но могут быть переработаны в резиновую крошку
Технический углерод и другие ингредиенты резиновых смесей, улавливаемые рукавными	Используют при изготовлении бытовых ковриков и других изделий с невысокими физико-

фильтрами	механическими показателями
Латексные отходы	Вывозят на полигоны захоронения
Отходы шинвосстановительного производства	
Резиновые смеси; резина после шпороховки покрышек; варочные камеры; диафрагмы	Направления переработки те же, что и в шинном производстве
Покрышки с текстильным кордом	Сдают конторам "Вторсырья" для регенерации
с металлическим кордом	Вывозят на полигоны захоронения
Отходы регенератного производства	
Бортовые кольца	Вывозят на полигоны захоронения
Кордное волокно [содержащее до 30 ч. (масс.) резины]	Применяют в качестве армирующей добавки для производства шифера и резинокордобитумных плит для полов животноводческих помещений. Передают для использования при производстве буровых работ (тампо-нирование скважин). После измельчения до необходимой степени дисперсности, кордного волокна и резины может быть применено в некоторых резиновых смесях для резиновых технических изделий. Предложено использовать резиноволокнистые композиции в резиновых смесях для шин
Отходы рафинирования	Являются одним из основных компонентов для производства шифера и плит Рездор для покрытия спортивных площадок. Могут применяться для изготовления жесткой тары многоразового использования для транспортировки различных химических продуктов, а также упругого слоя трехслойных плит для жилых помещений.
Отходы производства резиновых технических изделий и резиновой обуви	
Резиновые невулканизированные отходы - смеси, не соответствующие нормам контроля; выжимки из рези-	Используются при изготовлении дорожек и ковриков, шлангов для полива, листов кровельных

носмесителей; отходы при каландро-вании и шприцевании; обрезки от раскроя заготовок; литники	текстильно-резиноволокнистых
Резиновые вулканизованные отходы - выпрессовки при вулканизации различных видов РТИ и обуви; отходы латексной губки; шлифовальная пыль.	резиновую смесь. Резиновая крошка может также быть использована для изготовления ковриков, дорожек, ковриков для легковых автомобилей, кровельных листов, деталей низа обуви
Цельнорезиновые изделия, забракованные по внешнему виду, несоответствию размерам и нормам при испытании, нарушению режимов вулканизации; резиновая часть резино-металлических изделий после отделения арматуры	То же
Резинотканевые невулканизованные отходы остатки обрезиненных корда и тканей при раскрое, дефектные места при каландровании; кромки от ремневых пластин; обрезки концов многослойных заготовок, заготовок резинотканевых рукавов и рукавов с нитяной оплеткой кромки при резке викаля на сборочных станках при изготовлении клиновых ремней	Используют после дробильных валцов для изготовления кровельных листов, резиновых козырьков, резиновых смесей для обкладки внутренних деталей обуви, подрельсовых прокладок, ковриков и дорожек. То же. В последнее время показана возможность введения этих отходов после измельчения в рецептуру клиновых ремней для придания конструкции поперечной жесткости для улучшения эксплуатационных характеристик
Резинотканевые вулканизованные отходы отходы от раскроя прорезиненных тканей	Используют для пошива различных чехлов, рукавиц, фартуков, изготовления бирок и других изделий
участки транспортерных лент и плоских приводных ремней, не подлежащие ремонту	Используют для вырубки различных деталей, чаще – для изготовления кровельных листов
обрезки верха формовой и клееной обуви; отходы при раскрое	Перерабатывают в крошку, реализуемую по ТУ 38-106205-73

резинотканевых деталей обуви; брак резиновой обуви	
Текстильные отходы - отходы корднити, кордшнура, обрезки концов тканей и отходы при раскрое	Рекомендуется измельчать для получения волокнистого наполнителя резиновых смесей различного назначения
Отходы, содержащие металл вулканизированные отходы рукавов, армированных проволокой	Вывозят на полигон захоронения
путанка проволочная	Сдают конторам "Вторчермета"

Согласно "Санитарным правилам проектирования и строительства полигонов захоронения не утилизируемых промышленных отходов" площадь полигона должна быть не менее 75-100 га с расчетом на 20-25 лет эксплуатации. Территория полигона ограничивается по периметру кольцевым каналом для дренажа глубоких грунтовых вод и перехвата атмосферных дождевых вод в целях защиты от затопления. По внутреннему периметру территория полигона обваловывается грунтом высотой 1,5-1,7 м, шириной 3,0-3,5 м для предотвращения стока атмосферных вод в кольцевой канал и на прилегающую площадь [30].

На полигоне организуются две зоны: производственная, предназначенная для захоронения отходов, и зона подсобно-бытового назначения, разделенные полосой шириной не менее 25 м. Производственная зона делится на карты с учетом отдельного захоронения твердых, пастообразных и пылевидных отходов.

Для обеспечения контроля за высотой стояния грунтовых вод, их физико-химическим и бактериологическим составом на территории полигона бурят скважины выше и ниже мест захоронения по ходу потока грунтовых вод по отношению к полигону. Размер санитарно-защитной зоны для полигонов устанавливается не менее 3000 м.

Отходы потребления.

Основным, наиболее массовым видом отходов общественного потребления являются амортизированные шины. В мире на производство автомобильных шин расходуется половина производимых синтетических и натуральных каучуков (более 15 млн т в год), и в конечном итоге все производимые шины через определенное время попадают в отходы. Время эксплуатации автомобильных шин меньше, чем время эксплуатации большинства резиновых изделий.

Вторичное использование отходов резино-технических изделий (РТИ) является одной из важных материаловедческих, экономических и экологических проблем современной промышленности РТИ. Использование отходов резино-технических изделий, в виде резиновой крошки, позволяет не только организовать безотходное производство и решить экологические проблемы производства РТИ, но и в течение короткого времени понизить себестоимость получаемой продукции [31].

Резиновая крошка получена из отходов опытно-промышленного участка РТИ института неметаллических материалов ИНМ СО РАН, специализирующегося на выпуске морозостойких уплотнений. Участок выпускает более 300 типоразмеров уплотнений, которые пользуются большим спросом на предприятиях горнодобывающей промышленности, крупных транспортных предприятиях и предприятиях ЖКХ республики Саха (Якутия). В среднем за год используется 2 тонны "сырой" резиновой смеси, килограмм которой сейчас на рынке стоит в пределах от 80 до 200 рублей. На примере самых распространенных видах изделий, таких как прокладка головки цилиндра, манжета следящего поршня, уплотнительное кольцо, было показано, что только в виде облоя в отходы уходит от 8 до 25% резины. С уменьшением массы готового изделия повышается процент образующихся отходов. Используя отходы, образующиеся на производственном участке РТИ ИНМ СО РАН можно будет сэкономить порядка от 150 до 300 килограммов резины в год. В ценовом выражении это составляет порядка 50-

100 тыс. рублей. Следует отметить, что образование облоя является неотъемлемой частью технологического процесса изготовления РТИ, в котором для получения изделий с качественными поверхностями в прессформу закладывается большее, чем масса готового изделия, количество резиновой смеси.

Ниже приведены объемы образования амортизированных шин в различных странах мира:

Объемы переработки и использования изношенных шин за рубежом колеблются от 87 % в Японии до 20...30 % в США и большинстве стран Западной Европы (в Германии — 50,5 %). Прогнозируют, что в ближайшее время в США объемы переработки будут доведены до 50 % изношенных шин, это шины, камеры и покрышки, рукава и шланги, одежда и обувь, и т.д. Проблема утилизации отходов в том числе отходов резины в современном обществе остается значительно важной, несмотря на развитие технологии производства новой технологичной и в меру экологически безопасной продукции [32].

2.2. Мелкоизмельченный резиновый порошок и его свойства

Мелкоизмельченный резиновый порошок (МИРП), полученный экструзивным способом при $T = 60-80^{\circ}\text{C}$ в условиях всестороннего сжатия и сдвига шел следующие характеристики:

Насыпной вес: 360 +10 кг/м³

Угол естественного откоса: 35°-40°

Коэффициент уплотнения: 1,4.

Резиновый порошок, полученный ситовым методом из шероховальной крошки шиноремонтных производств шел следующие показатели:

Насыпной вес: 430+10 кг/м³.

Угол естественного откоса: 30°-35°.

Коэффициент уплотнения: 1,3.

Специфика механического разрушения изношенных покрышек такова, что и при низких, и при нормальных, и при повышенных (но не слишком высоких) значениях температуры, измельчение приводит к образованию резиновых частиц с гладкой поверхностью, напоминающих по внешнему виду битое стекло. Такие частицы имеют низкую адгезию и к сырым резинам и к большинству полимерных термопластов. Они плохо растворимы в битуме, плохо сорбируют нефтепродукты [33].

Для того, чтобы модифицировать поверхность, сделать её менее гладкой, частицы резиновой крошки подвергают воздействию различного рода факторов, способствующих девулканизации поверхностного слоя: импульсный нагрев частиц перегретым паром, нагрев излучением лазера, облучение частиц гамма-лучами с последующей прививкой на поверхность различного рода мономеров, нанесение на поверхность частиц порошковой серы и т. д. В настоящее время поиск и разработка новых способов модификации резиновой крошки ведётся по следующим направлениям:

1. Химическая модификация и/или размягчение поверхности частиц измельчённой резины;
2. Физико-химическое размельчение измельчённой резины в результате полимерных связей (аналогично регенерации);
3. Физико-химическая обработка с целью разрушения серных связей.

Спектр использования резиновой крошки достаточно широк. В зависимости от степени измельчения её применяют:

- порошкообразную резиновую крошку с размерами частиц от 0,2 до 0,45 мм используют в качестве добавки (от 5 до 25 % по массе) в резиновые смеси для изготовления новых автомобильных покрышек, массивных шин и других резинотехнических изделий. Применение резиновой крошки с высокоразвитой удельной поверхностью частиц повышает стойкость шин к изгибающим воздействиям и удару, увеличивает срок их эксплуатации;
- для получения качественного регенерата и резиновых смесей резину измельчают до частиц не более 0,5 мм; в резиновые смеси для

уплотнительных колец, манжет и прокладок и т. д. допускается введение до 30 мас. ч. резиновой крошки с размером частиц до 0,5 мм;

- частицы менее 0,63 мм применяют для модификации битума (от 7 % до 12 % по массе), получения гидроизоляционных мастик различного назначения в качестве добавок (до 40 % по массе), производство тормозных колодок, резинопolyмерных композиций;
- с помощью резиновой крошки размером от 0,63 мм до 1 мм повышают качество дорожного битума за счёт применения резинобитумных композиционных вяжущих материалов путём введения в битум добавок резиновой крошки (14-15 тонн на 1 км дорожного полотна) вместе со специальными химическими реагентами. Такая крошка также используется в качестве сорбента, для тампонирования нефтяных скважин;
- для формовых двухслойных элементов покрытий спортивных площадок, беговых дорожек, стадионов и т. д. рекомендуется резиновая смесь на основе изопреновых каучуков, содержащая 80 % мас. резиновой крошки с размером частиц менее 2 мм (содержание фракции менее 0,5 мм не менее 70 %). Для формовых элементов покрытий полов в гальванических цехах, в цехах, работающих с агрессивными средами и т. д. рекомендуется резиновая смесь на основе изопренового каучука, содержащая до 75 % мас. резиновой крошки с размером частиц менее 2 мм;
- от 2 мм до 5 мм — засыпка футбольных, теннисных и других спортивных полей с искусственной травой, покрытия на детские площадки, набивка спорт инвентаря, производство спортивных покрытий [34].

Для резиновой крошки устанавливаются нормативные показатели качества по следующим характеристикам (в качестве примера в таблице приведены технические требования на резиновую крошку, производимую в промышленных объёмах по технологии ударно-волнового (взрывоциркуляционного) измельчения *explotex-переработки покрышек*):

В таблице: Обозначение товарной марки, РК- резиновая крошка, (численный показатель)-размер фракций в мм.

Таблица 2.2.1

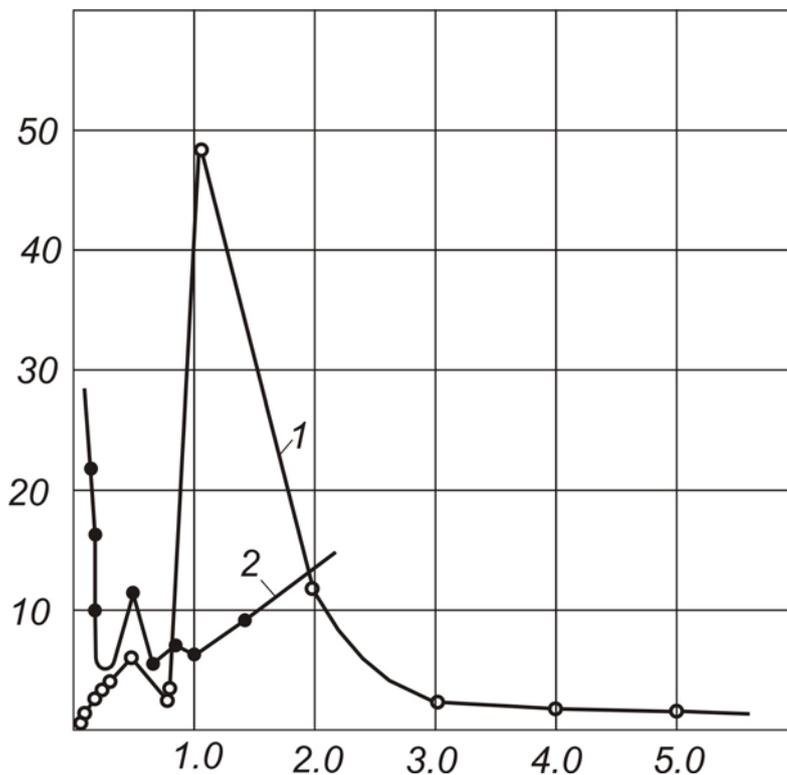
Наименование показателя	РК-2,8	РК-2,0	РК-1,0	РК-0,5
Массовая доля воды, %, не более	1,0	1,0	1,0	1,0
Массовая доля частиц чёрных металлов (после магнитной сепарации),%,не более	0,3	0,3	0,3	0,3
Массовая доля остатков кордного волокна (вискозного и капронового),%,не более	1,0	1,0	1,0	3,5
Гранулометрический состав, %: Массовая доля резины, просеянной через сито с сеткой № 3,2 (ГОСТ 3826-82), не менее	99,99	99,99	99,99	99,99
Массовая доля резины, просеянной через сито с сеткой № 2,8 (ГОСТ 3826-82), не менее	95	99,99	99,99	99,99
Массовая доля резины, просеянной через сито с сеткой № 2,2 (ГОСТ 3826-82), не менее	0	99,99	99,99	99,99
Массовая доля резины, просеянной через сито с сеткой № 2 (ГОСТ 3826-82), не менее	0	95	99,99	99,99
Массовая доля резины, просеянной через сито с сеткой № 1,2 (ГОСТ 3826-82), не менее	0	0	99,99	99,99
Массовая доля резины, просеянной через сито с сеткой № 1 (ГОСТ 3826-82), не менее	0	0	95	99,99
Массовая доля резины, просеянной через сито с сеткой № 063 (ГОСТ 3826-82), не менее	0	0	0	99,99
Массовая доля резины, просеянной через сито с сеткой № 05 (ГОСТ 3826-82), не менее	0	0	0	85
Насыпная плотность резиновой крошки, т/м ³	0,3	0,25	0,22	0,2
Глубина приповерхностного слоя с частичной девулканизацией, мм, не более	0,05	0,05	0,05	0,05

2.3. Определения гранулометрического состава мелко дисперсных резиновых порошков

Гранулометрический состав резиновых порошков полученных различными методами были исследованный ситовым методом [35].

На рис. 2.3.1 представлен гранулометрический состав резиновых порошков различных методов получения. Из приведенных данных следует, что относительно большей гранулометрической однородностью обладает МИРП, полученный методом экструзионного измельчения. Известно, что гранулометрическая неоднородность частиц в смесях полимеров сказывается

на физико-механических свойствах получаемых изделий. Наличие микронеоднородностей в дисперсной фазе приводит к возникновению перенапряжений, следствием чего является появление растущих трещин в системе матрица - дисперсная фаза [36].



Обозначение в %,

Размер частиц, мм

Рисунок 2.3.1 Гранулометрический состав резиновых порошков различным методом получения:

1 - резиновых порошок из отходов шиноремонтного производства;

2 – резиновый порошок экструзионного измельчения.

С целью придания гранулометрической однородности дисперсной фазе, последняя перед введением в матричную смесь подвергалась фракционированию на вибростоле.

С целью исключения возможности отслаивания эластомерной матрицы от частиц дисперсной фазы вследствие их разномодульности состав дисперсной фазы подбирался таким образом, чтобы значения модулей фаз были близки или совпадали.

Исходя из литературных данных в работе использовали измельченный вулканизат с размером частиц 100-800 мкм и максимальной степенью наполнения эластомерной матрицы 50 масс.ч.

Составы резиновых смесей, разработанных на основе стандартных промышленных рецептов с использованием МИРП в качестве наполнителя, а также режимы приготовления смесей приведены в табл. 2.3.1-2.3.5.

Рецептура резиновой смеси № 7В-14-1 с использованием МИРП экструзионного измельчения в качестве наполнителя. (для изготовления колец круглого сечения по ГОСТ 18829-73).

Таблица 2.3.1

№	Наименование ингредиентов	На 100 в.ч каучука	Весовые %	Объемные %	Навеска в ч.на 100 ч. Каучука
1	Каучук СКН-18	100,0	34,48	48,18	29,600
2	МИРП	20,0	6,89	5,0	5,92
3	Сера техническая	2,5	0,86	0,55	0,745
4	Тиазол 2МБС (альтакс)	2,7	0,93	0,79	0,8
5	Диафен ФП	1,0	0,34	0,39	0,304
6	Пара-оксинеозон (ПОН)	2,0	0,68	0,76	0,608
7	Белила цинковые	7,0	2,4	0,62	2,073
8	Техуглерод ПМ-15	133,25	45,95	33,37	39,480
9	Дибутилсебагинат СДБС)	20,0	6,89	9,78	5,936
10	Стеарин	1,0	0,34	0,48	0,304
11	№ -Нитрозодифениламин	0,5	0,17	0,38	0,152
	Всего	289,95	100,0	100,0	85,92

Режим приготовления резиновой смеси №7В-14-1, наполненной МИРП

Таблица 2.3.2

№	Порядок введения ингредиентов	Ввод на минуте
1	Вальцевание каучука	0
2	Ввод альтакса, диафена, ПОН	7
3	Ввод цинковых белил	9
4	Ввод мела	11
5	Ввод 1/2 ПМ-15, 1/2 ДВС, 1/2 МИРП	16
6	Ввод 1/2 ГМ-15, 1/2 ДБС, 1/2 МИРП	21

7	Ввод стеарина	26
8	Ввод серы, листование смеси	30
9	Срез смеси	33
	Итого:	34

**Физико-механические свойства резин на основе смеси № 7В-14-1,
наполненной МИРП**

Таблица 2.3.4

Резина	Вулканизация, время, мин	Тем-ра °С	Сопротивление разрыву, н/м	Относительное удлинение	Остаточная деформация, %	Твердость ТИС
Контр.	40	143±1	120	140	8	75-82
20 масс.ч. МИРП	40	143±1	109	124	7	81

Режим приготовления резиновой смеси № 3826-1 с наполнением МИРП

Таблица 2.3.5

№	Порядок введения ингредиентов	Ввод на минуте
1	Вальцевание каучука	0
2	Ввод альтакса, диафена, ПОН	7
3	Ввод цинковых белил	9
4	Ввод мела	11
5	Ввод 1/2 ПМ-15, 1/2 ДБФ, 1/2 МИРП	16
6	Ввод 1/2 ГМ-15, 1/2 ДБФ, 1/2 МИРП	21
7	Ввод стеарина	26
8	Ввод серы, листование смеси	30
9	Срез смеси	33
	Итого	34

2.3.1. Физико-химические исследования мелкоизмельченных вторичных эластомеров

Для более широкого изучения свойств мелкоизмельченных резиновых порошков методом экстракции определены его физико-химические свойства, которые поможет более ярко анализировать протекающие процессы. Результаты физико-химического анализа МИРП, полученного упруго-деформационным методом измельчения, указывает на отличие его химического состава от основных марок низкоструктурного технического углерода, который характеризуется повышенным содержанием кислорода и водорода (табл. 2.3.1.1).

Физико-химические свойства мелкоизмельченного резинового порошка и некоторых марок техуглерода

Таблица 2.3.1.1

Показатели	МИРП	Марки технического углерода		
		ПМ-15	ПМ-75	ДГ-100
Содержание каучука, м.ч.	60÷65	-	-	-
Общая сера, м.ч.	2÷2,5	-	-	-
Содержание углерода, %	75÷80	96-99	96-98	97-98
Удельная поверхность, м ² /г	20÷25	12÷16	33÷39	13÷19
рН водной суспензии	7÷8	6÷8	9÷11	7,5÷9,5
Абсорбция дибутилфталата, мл/100 г	100÷110	16÷20	34÷40	19÷23

Изучение продуктов экстракции МИРП показало наличие до 16% органических соединений, аппретированных на поверхности измельченных частиц, которые удаляются в процессе высокотемпературной обработки. Его элементный состав: углерод - 93,16%, водород - 5,55% и кислород - 2,29%.

ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Влияние содержания мелкоизмельченных эластомерных порошков на процесс смешения

В процессе переработки и изготовления резиновые смеси испытывают высокие скорости сдвига. Поэтому для получения полуфабрикатов и изделий высокого качества с минимальными потерями от брака недостаточно знать пластичность, вязкость полимера или смеси по Муни, жесткость по Дефо и другие общепринятые технологические показатели, определяемые при низких скоростях сдвига. Для этой цели весьма перспективен пластикордер фирмы "Брабевдер".

Для изучения влияния тонкоизмельченных резиновых порошков на процессе смешения резиновых смесей готовили композиции на основе каучуков СКН-26, цис-изопренового СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ хлоропренового наирит КР-50, содержащих 40 масс.ч. МИРП и (для сравнения) техническими углеродами марки П-803, П-701 и П-705 на 100 мас.ч. каучука.

Чтобы определить, каким образом продолжительность обработки смеси влияет на диспергируемость обработки смеси влияет на диспергируемость наполнителя, время приготовления композиции каучук-наполнитель варьировали от 6 до 16 мин.

Технологические свойства эластомерных композиций изучали на пластикордере "Брабендер" при частоте вращения ротора 30 об/мин и начальной температуры камеры $70 \pm 3^\circ\text{C}$. Полученные пластограммы, представляющие собой зависимость крутящего момента ($M_{кр}$) от времени позволили рассчитать (136) показатели обрабатываемости (λ), степень пластикации смеси $M_{мах}/M_{мин}$ (соответственно) наибольшее и наименьшее значения момента и условную скорость пластикации ($v_{пл}$). В процессе смешения исследуемых композиций с тонкоизмельченными резиновыми порошками крутящий момент возрастает по мере заполнения камеры материалами, достигая максимума по окончании загрузки и опускания верхнего затвора. Затем $M_{кр}$ начинает существенно уменьшаться в

результате механо-деструкции каучуковой фазы смеси, а также постепенного повышения температуры в камере [37].

По данным пластограмм (рис. 3.1.1, 3.1.2) было установлено, что в процессе смешения МИРП или технического углерода П-803 (40 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука) появляется второй максимум в момент времени $\tau = 8-10$ мин., который связан с окончанием процесса диспергирования наполнителя и образованием достаточно однородной смеси. Появление указанного эффекта объясняется структурно-химическими особенностями данного наполнителя и эластомера. Результаты исследований (рис. 3.1.1) показывают лучшую втираемость и поглощение в эластомере МИРП по сравнению с техническим углеродом П-701, которая характеризуется меньшими значениями амплитуды колебаний крутящего момента. Это, в свою очередь, приводит к лучшей обрабатываемости (рис. 3.1.1, 3.1.2) и пластицируемости резиновых смесей. Указанное обстоятельство, по-видимому, обусловлено наличием промежуточного аппретополимерного слоя, который доказывается результатами исследований, приведенных в предыдущей главе. В пользу высказанного предположения указывает уменьшения времени и температуры смешения эластомерных композиций наполненных МИРП, по сравнению с техуглеродами марки П-803, П-701 и П-705 (табл. 3.1.1).

$$M_{\max}/M_{\min} \quad \lambda \cdot 10^{-2}$$

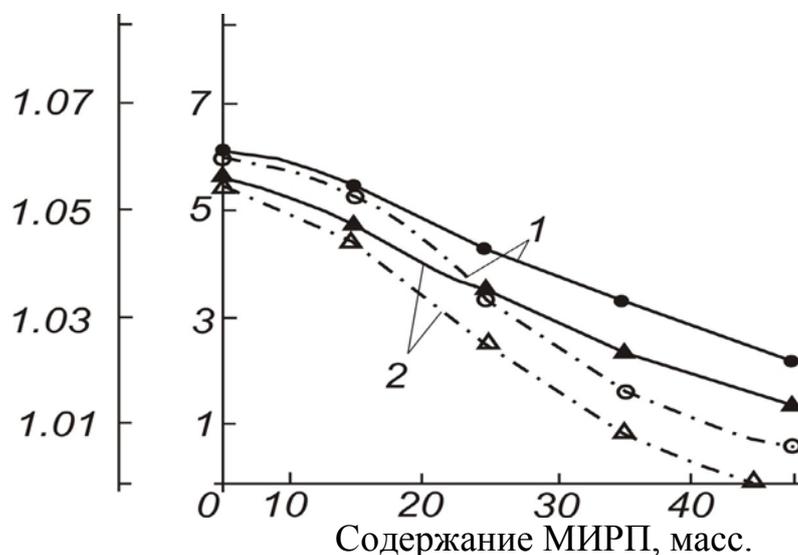


Рисунок. 3.1.1. Изменение обрабатываемости λ (1) и пластицируемости

M_{\max}/M_{\min} (2) смесей на основе СКИ-3 в зависимости от содержания МИРП (О,О) и п-803 (Θ Θ).

$$M_{\max}/M_{\min} \quad \lambda \cdot 10^{-2}$$

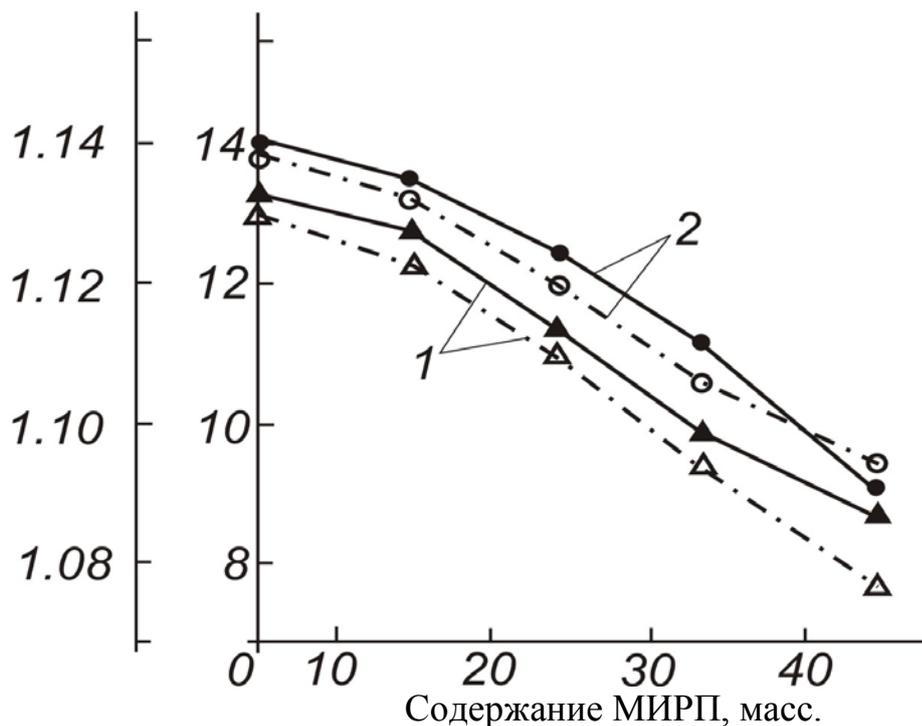


Рисунок. 3.1.2. Изменение обрабатываемости λ (1) и пластицируемости M_{\max}/M_{\min} (2) смесей на основе наирита КР-50 в зависимости от содержания МИРП (О,О) и п-803 (Θ Θ).

3.2. Влияние мелкоизмельченных резиновых порошков на технологические свойства наполненных композиций

Тип наполнителя и его концентрация оказывает большое влияние на технологические свойства наполненных композиций. Поэтому необходимо оценивать качество резиновых смесей при типично заводских условиях, различных температурах и высоких скоростях сдвига [38].

Особый интерес представляют пласто-эластические свойства эластомерных композиций, содержащие тонкоизмельченную резиновую крошку и его комбинацию с минеральными наполнителями (мелом, тальком, каолином) и высокоструктурным техническим углеродом (П-705, П-801, К-354) на технологические свойства резиновых смесей. Для изучения этих свойств были приготовлены наполненные стандартные смеси на основе

каучуков СКИ-3, Наирит КР-50 и СКМС-3ОАРКМ-15 с содержанием в смеси 10÷40 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука по общепринятым режимам смешения, со следующим составом:

Рецепт

СКН-30 (АРКМ-15, СКИ-3)	100 гр
Рух оксиди	5 гр
Сажа П-803	50 гр
Стеарин	2 гр
Олтингугурт	2 гр
ТМТД	1 гр
Резина кукуни	30÷60 гр

Пласто-эластические свойства резиновых смесей приведены в табл. 5.2.1. Выявлено, что с увеличением содержания МИРП при использовании наполнителей достигается лучшее диспергирование по сравнению с техническим углеродом П-803.

Полученные результаты позволяют предположить, что благодаря аппретирующему слою частиц тонкоизмельченного резинового порошка, выполняющего функции промежуточной смазки при относительно небольших дозировках, происходит диспергирование наполнителя в смеси и образование более развитой структуры наполнитель-каучук.

Пластоэластические свойства резиновых смесей

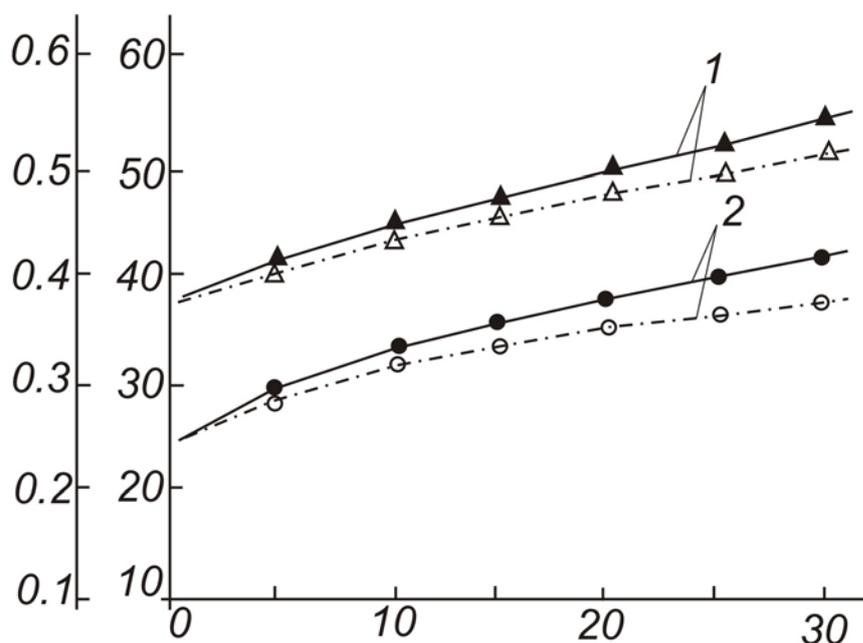
Таблица 3.2.1

Время выдерживания, Сутки	Показатель						
	Вязкость по Муни при 1000x12x100			Вязкость по Муни при 1200x12 на 4-й мин	Пластичность усл,ед	Жесткость по Дефо	Эластическое восстановление
	М	М	На 4-й мин				
Стандартная модельная смесь наполнителя							
1	67	38	43	34	58	693	1,8
7	72	39	43	35	50	750	1,9
14	76	40	44	36	45	800	1,98

21	79	45	48	39	37	850	2,4
28	83	48	50	42	35	861	2,7
МИРП							
I	51	34	36	29	61	525	1,5
7	56	35	36	29	54	575	1,55
14	62	36	37	30	52	590	1,78
21	III	38	38	30	42	675	2,3
28	71	40	39	33	37	690	2,4
П-803							
I	51	30	33	26	62	515	1,4
7	55	31	34	27	57	550	1,5
14	56	32	35	28	54	586	1,6
21	61	33	37	30	44	669	1,8
28	67	35	38	31	42	685	1,99

Результаты исследований показывают, что пластично-эластические свойства резиновых смесей, содержащих МИРП, практически не отличаются от серийно применяемого мало- и полу усиливающего технического углерода. Однако при высоких степенях наполнения (более 40 масс.ч. МИРП на 100 масс.ч. каучука) влияние промежуточного аппретированного полимера на технические свойства резиновых смесей становится более заметным.

Р, усл.ед. Мτ¹⁰⁰ ус.ед., Кл, кг



Р, усл.ед. Мτ¹⁰⁰ ус. ед. Кл, кг

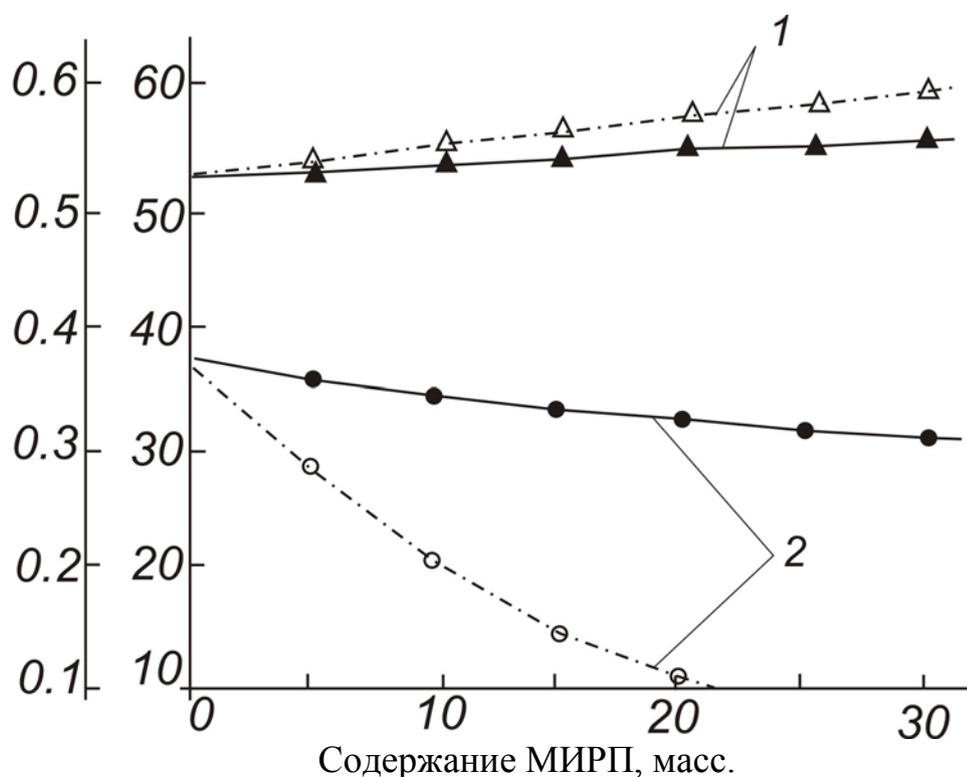


Рисунок. 3.2.1. а) Зависимость пластичности Р (I), вязкость по Муни Мт1 (2), и клейкости Кл (3) резиновых смесей на основе СКМС-30АРКМ-15 от содержания МИРП (—) и П-803 (----). б) то же на основе Наирита 1-СР-50.

3.3. Влияние мелкоизмельченного резинового порошка на физико-механические свойства эластомерных композиций

При изучении физико-механических свойств вулканизатов (табл. 3.3.1) в резинах на основе полярных каучуков СКН-18М и наирита КР-50 в присутствии как активного (К-354), так и неактивного техуглерода (П-803) было отмечено повышение прочности и твердости эластомерных композиций, содержащих МИРП по сравнению с П-803. В наирите КР-50, вероятно, за счет его склонности к кристаллизации, прочность резин с МИРП сохраняется практически на уровне контрольного образца без мягчителя. Вместе тем, введение МИРП в состав эластомера увеличивает относительное удлинение вулканизатов [39].

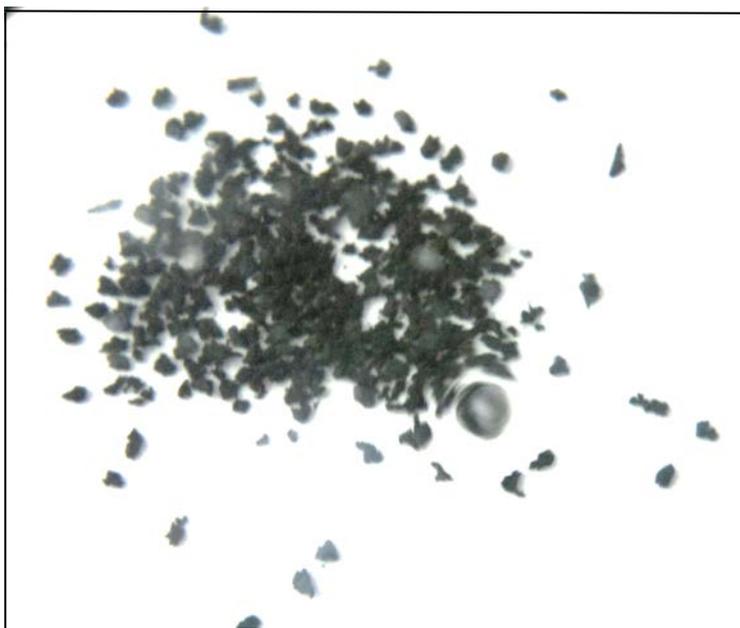
Введение МИРП в резины на основе неполярных каучуков (СКМС-30 АРКМ-15, СКИ-3-01, СВД, СКИ-3), содержащие активный техуглерод (К-354) и минеральные наполнители каолин, мел повышает прочность при растяжении, относительное удлинение и твердость вулканизатов. В случае

применения техуглерода П-324 уменьшается прочность при растяжении и повышается относительное удлинение; МИРП действует как мягчитель (табл. 3.3.1, 3.3.2).

С введением МИРП свойства резин на основе смеси каучуков СКИ-3-01: СКД (1:1) и СКИ-3, такие, как прочность при растяжении, относительное удлинение и твердость в случае активного (К-354 и П-324) и минерального наполнителя (каолин, мел), повышаются.

Повышение прочности резин с МИРП в присутствии неактивного техуглерода связано, возможно, с тем, что в этом случае улучшается диспергирование наполнителей, возникают условия для большего поверхностного контакта полимера с олигомерного слоя. Это подтверждают микрофотографии (рис. 3.3.1) каучука наирит КР-50, наполненного 40 мас.ч. каолина (а), 20,0 мас.ч. П-803 (б) или 20,0 мас.ч. МИРП.

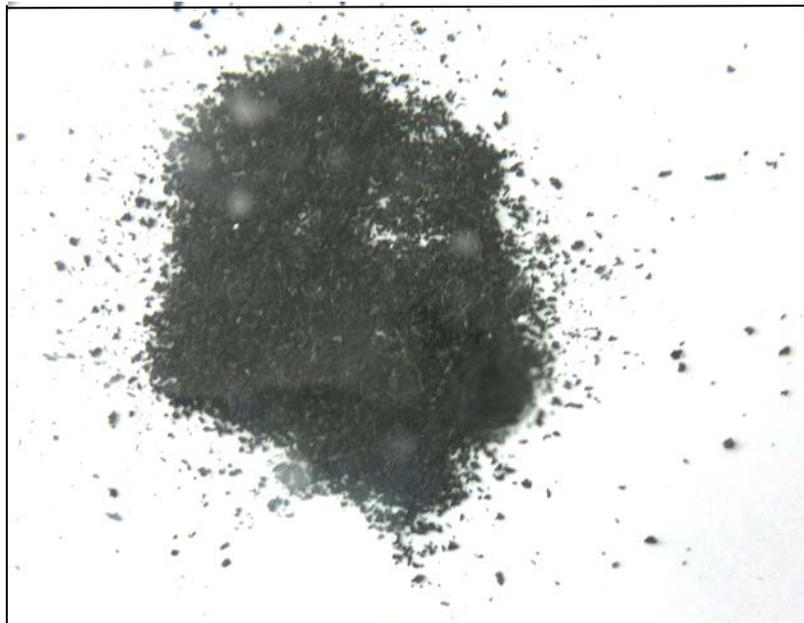
1,5-2 мм



0,9-1,5 мм



0,5-0,9 мм



Свойства резин на основе СКН-18М, СКМС-30 АРКМ-15, СКИ-3-01:СКД (50:50) и наирита КР-50, содержащих 20 мас.ч. МИРП

Таблица 3.3.1

Каучук	Наполнитель		Вязкость по Муни при 1000С	МПа	Еот н, %	Еост, %	Твердость по ШОРА, усл.ед	Коэффициент теплового старения при 1000С, 72 ч.	
	тип	Содержание, масс.ч.						по разрывной прочности	По относительно-му удлинению
СКН-18М	К-354	50,0	96	23,4	600	19	67	0,64	0,65
	К-354	50,0	103	20,6	608	18	62	0,53	0,52
	К-354	50,0	130	21,7	447	16	67	0,52	0,53
	К-354	50,0	53	20,8	590	25	63	0,51	0,52
	К-354	50,0	36	21,7	653	31	68	0,67	0,61
	К-354	50,0	40	19,6	636	29	60	0,54	0,53
	П-324	50,0	67	20,6	434	12	62	0,49	0,48
	П-324	50,0	50	21,8	570	16	63	0,62	0,58
	П-324	50,0	51	21,0	566	16	60	0,52	0,49
	П-803	40,0	81	21,6	568	II	62	0,90	0,80
	П-803	40,0	75	19,5	577	13	60	0,81	0,73
	П-803	40,0	86	21,5	458	10	62	0,76	0,71

Свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе различных каучуков, содержащих 20 мас.ч. МИРП
Таблица 3.3.2

Наполнитель и МИРП	Вязкость МБ (1+4) 1000С	Скорость вулканизации, %мин	МПа	Еотн, %	Еост, %	Твердость по ШОРА, усл.ед	Напряжение при 300%, МПа	Эластичность, %	После старения при 1000С (3 суток)	
									Р, МПа	Еотн, %
Каолин	43	31,0	4,3	530	12	51	2,3	43	3,5	327
П-803	34	50,0	6,6	660	16	51	2,1	40	5,9	493
Каолин+МИРП	36	33	6,3	700	20	46	2,1	33	5,3	551
Мел	38	33,7	2,6	424	6	60	1,4	43	1,9	307
Мел+ П-803	32	40,2	5,9	656	20	50	1,8	42	4,8	455
Мел+МИРП	36	26,2	5,0	548	20	43	1,6	33	4,2	343
П-32	65	40,0	21,3	370	6	67	16,3	28	19,9	253
П-24+П-803	51	47,5	20,2	550	12	67	10,5	29	18,7	384
П-324+МИРП	63	36,7	22,3	600	16	62	8,6	23	20,3	475
СКИ-3										

Каолин	21	3,5	15,1	652	25	40	2,1	55	12,4	476
Каолин+П-803	14	13,0	16,8	755	28	46	2,0	52	15,6	593
Каолин+МИРП	27	П,4	16,1	680	26	40	3,2	52	12,0	510
Мел	30	3,5	15,4	780	20	45	1,5	60	11,8	485
Мел+П-803	26	13,2	16,9	782	24	47	1,9	54	15,9	634
Мел+МИРП	30	12,2	16,0	770	24	38	2,0	49	12,4	565
К-354	55	14,2	22,8	612	25	63	6,9	35	17,1	479
К-354+П-803	41	12,9	24,4	700	36	69	4,5	32	18,6	596
К-354+МИРП	41	13,6	23,9	755	32	61	3,3	32	17,8	598

Образцы различаются по диспергируемости и распределению частиц в эластомерной матрице. Лучшая диспергируемость и соответственно наибольшая степень распределения характерны для резиновых смесей, П-803 (б) и МИРП-(в). При этом, как видно из микрофотографий, в случае МИРП происходит более эффективная гомогенизация смеси, что объясняется наличием в составе олигомерного слоя.

Результат расширенных испытаний резиновых смесей и вулканизатов на основе СКИ-3-01, содержащих техуглерод П-803, показали, что повышенный уровень физико-механических свойств сохраняется при содержании П-803 до 70 мас.ч. (табл. 3.3.3).

Характеристика резиновых смесей и вулканизатов на основе СКИ-3-01 в зависимости от дозировки наполнителя (результаты расширенных испытаний)

Таблица 3.3.3

Свойство	П-803 (20мас.ч.)	МИРП (20мас.ч.)		
	40	40	30	70
Вязкость по Муни, 100°-4	50	50	40	69
Относительная скорость вулканизации при 155°С, %/мин	21,5	33,3	30,3	36,6
Прочность при растяжении, МПа	14,8	16,6	19,8	14,4
Относительное удлинение, %	610	560	680	550
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	19	16	24	21
Твердость по ШОР-А, усл.ед.	50	54	50	61
Эластичность по отскоку, усл.ед.	56-56	58-60	56-56	46-46
Коэффициент теплового старения (24 ч, 100°С):				
по разрывной прочности	0,84	0,91	0,84	0,86
по относительному удлинению	0,86	0,95	0,93	0,94

Введение МИРП в эластомерную композицию приводит к повышению условного напряжения при 100-300%-ном удлинении резин. Данный эффект усиливается с увеличением содержания тонкодисперсного резинового порошка, и вулканизаты характеризуются большей прочностью при

растяжении (G_r) по сравнению с резиной, содержащей техуглерод П-803. Так, например, при содержании 30 масс.ч. тонкодисперсного резинового порошка и техуглерода П-701 в составе эластомерных композиций на основе СКИ-3, Наирит КР-50, СКМС-30 АРКМ-15 и СКН-26 значения G_r составляют 21,6 и 17,7 МПа; 12,5 и 9,8 МПа; 13,2 и 10,2 МПа; 15,3 и 12,6 МПа, соответственно. Очевидно, это обусловлено наличием полимерного покрова на поверхности частиц МИРП, способствующего повышению эффекта взаимодействия каучук-наполнитель.

Установлено, что введение МИРП в эластомерные композиции значительно повышает его сопротивление раздиру по сравнению с термообработанным МИРП и техуглеродом П-803. Это особенно ярко проявляется при содержании 50-60 масс.ч. МИРП на 100 масс.ч. каучуков Наирит КР-50, СКМС-30 АРКМ-15 и СКИ-18М. Значение сопротивлений раздиру составляет 73,5; 62,5; 60,62 кН/м, 50,1; 45,3; 42,8 кН/м и 55,5; 37,3 кН/м, соответственно.

3.4. Получения материалов на основе вторичных измельченных резин

В настоящее время несмотря на совершенствование технологии производства новых изделий из эластомерных композиции проблема утилизации их отходов остается весьма актуальной. Складирование и захоронение отходов полимеров экономически неэффективно и экологически небезопасно, так как при длительном хранении они могут выделять в окружающую среду вещества, способные привести к нарушению экологического равновесия [40].

Наибольшее потребность эластомерных композиции наблюдается в производстве различных видов автомобильных шин. Вместе с тем, амортизированные автомобильные шины содержат в себе ценное сырье: каучук, металл, текстильный корд.

Проблема переработки изношенных автомобильных шин и вышедших из эксплуатации резинотехнических изделий имеет большое экологическое и экономическое значение для всех развитых стран мира.

Наиболее перспективным представляются способы переработки отходов резиновых изделий, связанные с их измельчением, так как химические методы, такие как пиролиз и сжигание приводят к уничтожению полимерной основы материала.

Результаты исследования различных полимеров и композиций показали возможность получения из них порошков, коротких волокон и крошки различной степени дисперсности и применения их в качестве добавок (или основы) при изготовлении новых материалов и изделий [41].

В связи с расширением различных видов спортивных баз и комплексов ставится задачи по применению новых доступных материалов на основе местных и вторичных сырьевых ресурсов. В этом аспекте особый интерес представляют разработка гибких беговых дорожек, брусчатников полученных из прессованных измельченных резиновых крошек для стадионов и спортивных объектов, отличающиеся с мягкостью, деформационной стойкостью, морозо- и термостойкостью.

Получение спортивных резиновых беговых дорожек традиционными способами не всегда приводит к желаемым результатам вследствие не достаточной когезионной прочностью полимерного связующего с резиновыми крошками [42,43].

Исходя из вышеизложенного, нами было предложено пути повышения сцепления измельченных резиновых крошек с размерами не более 1 мм с полимерным связующим путем предварительной обработки растворителями различных типов, с последующим удалением. Растворитель адсорбируясь на поверхность резиновой крошки (а), облегчает проникновения полимерного связующего и увеличивает когезионный прочность связи (б) по схеме:

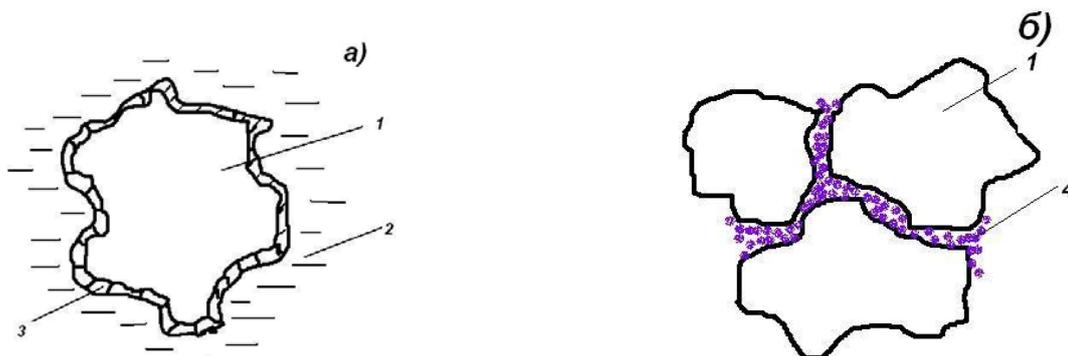


Рисунок.3.4.1. 1-резиновая крошка; 2-растворитель; 3-адсорбционный слой; 4-связующий материал;

Для этого были апробированы набухаемость резиновых крошек несколькими видами растворителей.

Таблица 3.4.1

Показатели	Растворители			
	Бензол	Толуол	Ксилол	Ацетон
Набухаемость в течение 24 часов, %	7-8	2-3	4-5	11-12

На основании экспериментальных данных, можно заключить, что наиболее эффективным растворителем резиновых порошков шинного производства является ацетон. При этом достигается наибольшее проникновение связующего на поверхность резиновой крошки и образование достаточно прочных полимерных оболочек.

Рисунок 3.4.2. а) Крошки диаметром более 2 мм набухшие в растворителе



б). Полученные изделия из крошек применявшихся в качестве наполнителя



Эти оболочки под действием растворителей образуют липкую слой набухшего каучука и что позволяет упрочнение связи между частичными резиновой крошки. Это позволяет получить пористый конструктивный материал, который при выдавливании под определенным давлением можно получить изделий на их основе, что является основой данной технологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проанализировано технологически приемлемые и эффективные способы измельчения вторичных эластомеров, обеспечивающий получение мелкоизмельченного резинового порошка высокой степени дисперсности.

2. Изучена гранулометрические параметры измельченных отходов резинотехнического производства и предложен в качестве активного эластичного наполнителя.

3. Изучено влияние содержания и дисперсность МИРП на физико-механические и технологические свойства эластомерных композиции.

4. По данным физико-механических свойств установлено активность МИРП, как наполнителя, связана с его высокой дисперсностью, сохранением химической и физической структур и высокой адсорбционной способностью,

5. Выявлено влияние МИРП на процесс формирования трехмерной сетки в вулканизатах за счет образующихся при измельчении на его поверхности свободных радикалов, которые способствуют существенному повышению степени вулканизации, в результате чего усиливается эксплуатационных свойства получаемых композиции. Эти композиции особенно эффективны при использовании их для изготовления изделий, эксплуатируемых в агрессивных средах,

6. Установлено, что МИРП по сумме эффектов воздействия на упругопрочностные и динамические свойства вулканизатов находится на уровне полу усиливающих типов технических углеродов.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Юлдашов.Д.Я, Бахрамова Ш.Н. История состояния и перспективы развития резиновой промышленности в Республике Узбекистан. Труды XXI-научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата «Умидли кимёгарлар-2012», Ташкент - 1 том, 284-285 ст.

2. Юлдашов.Д.Я, Бахрамова Ш.Н. Перспективы технология получения резиновых изделий на основе вторичных ресурсов. Труды XXI-научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата «Умидли кимёгарлар-2013», Ташкент - 1 том, 168-169ст.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов И.А. «Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана» Узбекистан. Ташкент. 2009 г.
2. Юлдашов.Д.Я, Бахрамова Ш.Н. Труды XXI-научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата «Умидли кимёгарлар-2012», Ташкент - 1 том, 284-285 ст.
3. Slusarki L.,Sendlewski R.-Gummi-Asbest-Kunststofee,1981, Bd,34 №12, s.783,784, 786-788.
4. Ceresa R.J. – In:Reclaimed Rubber, its Development, Applications, Future/Ed.A.Nourry. London:Maclaren a. Sons Ltd, 1962, p. 52
5. Дроздовский В.Ф. Влияние структуры регенерата на свойства регенерата и качество резин. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. 92с
6. Колхир К.Ф., Шохин И.А., Вильниц С.А. – Производство шин, РТИ и АТИ, 1969, №5, с. 12-14.
7. Gummi – Asbest - Kunststofee, 1968, Bd.21, №4, s.374
8. Ficker S., Stieler A. – Rubb.Age, 1964 №6, p.891
9. Белоцерковский А. – Изобретатель и рационализатор. 1976, №6, с. 27
10. Шетс Ж., Антал И. – В кн.: Международная конференция по каучуку и резине. М., 1984. Препринт С34.
11. Переработка изношенных шин. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. 106 с.
12. Дзисаева Хиро и др. – J. Soc.Rubb.Ind.Japan,1979, v.52, №5,p.271-277
13. Регенерация и другие методы переработки старой резины. М.: Химия, 1966, 140 с
14. Соловьев Е.М. и др. – Там же, 1979, №11, с.4-6
15. Кузнецова И.А. и др. – Там же, 1979, №12, с.15-17
16. Производство шин, РТИ и АТИ, 1981, №12
17. Кулезнев В.Н. – В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1975, с.93-109

18. Ягнятинская С.М. и др.- В кн.: Исследование нового сырья для резинотехнической промышленности. М.: ЦНИИТ Энефтихим, 1979, с. 24-33
19. Синтез новых модификаторов для эластомеров . М.,1983
20. Засухина А.Н. и др. – Производство шин, РТИ и АТИ, 1977, №2, с.5-6
21. Каучук и резина. 1983, №3, с 39-40
22. Пастернак Л.Б. – Там же , 1984, №9, с. 2-4
23. Eng.News Rec., 1980, v.204, №18, p.24
24. Rubb.World, 1977, v.176, №5, p.19-20
25. Burford R.P., Pittolo M. –Rubb. Chem.a Technol., 1982, v. 55, №5, p. 1233-1249
26. Макаров В.М., Дроздовский В.Ф. Использование амортизованных шин и отходов производства резиновых изделий. – Л.: Химия, 1986. – 248с.
27. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов.-М.: Стройиздат, 1990.
28. Охрана окружающей среды. (Справочное пособие).-М.:Изд-во стандартов, 1991.
- 29.Аникиев В.В., Захарова П.В. и др. Инженерная защита окружающей среды. Очистка вод. Утилизация отходов. –М.: Изд-во ассоциации строительных вузов, 2002
30. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. – М.: Химия, 1978.
31. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. Химия эластомеров М.; Химия, 1981, 374 с.
32. Справочное пособие.- М.: Химия, 1986. С. 378.
33. Справочник резинщика.- М.: Химия, 1971. – С. 608.
34. Кац Г.С., Милевски Д.В. Справочное пособие: «Наполнители для полимерных композиционных материалов».- М.: Химия, 2000.- С.7.
35. Федюкин Д.Л., Махлис Ф.а. Технические и технологические свойства резин. М.; Химия, 1989 , 236 с.

- 36.** Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичев В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров.- М., «Химия», 1976. С. 368.
- 37.** Каргин В.А. и др. Энциклопедия полимеров, том-1, 1974. С. 351-354.
- 38.** Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичев В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров.- М., «Химия», 1976. С. 386.
- 39.** Куренков Б.Ф. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия 1990.- С. 193.
- 40.** Захарова Н.Д., Захаркин О.А. Лабораторный практикум по технологии резины. М.: Химия. 1988. – С. 256.
- 41.** Тобольский А. Свойства и структура полимеров; Пер. с англ. М.; Химия 1989, 322 с.
- 42.** Д.Л.Федюкин, Ф.А. Махлис “Технические и технологические свойства резин”. М., “Химия”, 1985 г.
- 43.** <http://www.e-plastic.ru>
- 44.** <http://www.latex.casarus.com>
- 45.** <http://www.google.ru>