

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи  
УДК 678.6.05

Юсупов Музаффар Орифжонович

Теоретические основы девулканизации отходов резиновой  
промышленности

## **ДИССЕРТАЦИОННАЯ**

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

Научный руководитель,  
к.т.н., доцент

Юлдашов Д.Я.

ТАШКЕНТ - 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>3</b>
<b>ГЛАВА I. СОВРЕМЕННАЯ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ РЕЗИНОВЫХ ОТХОДОВ.....</b>	<b>5</b>
<b>1.1. Экологические и экономические принципы переработки вторичных резиновых отходов .....</b>	<b>5</b>
<b>1.2. Методы и способы переработки вторичных резиновых отходов.....</b>	<b>7</b>
<b>1.2.1. Физические методы девулканизации резиновых отходов.....</b>	<b>8</b>
<b>1.2.2. Химические методы девулканизации резиновых отходов.....</b>	<b>9</b>
<b>1.3. Современные пути использования вторичных резиновых отходов.....</b>	<b>12</b>
<b>ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>	<b>20</b>
<b>2.1. Классификация отходов образующихся в резиновые промышленность..</b>	<b>20</b>
<b>2.2. Мелкоизмельченный резиновый порошок и его свойства.....</b>	<b>31</b>
<b>2.3. Определение гранулометрического состава мелка дисперсного резиновых порошков.....</b>	<b>36</b>
<b>2.3.1. Физико-химические исследования измельченных вторичных эластомеров.....</b>	<b>41</b>
<b>ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....</b>	<b>42</b>
<b>3.1. Разработка модельной установки по девулканизации резиновых попорошков.....</b>	<b>42</b>
<b>3.2. Влияние температуры на продолжительность девулканизации резиновых порошков.....</b>	<b>43</b>
<b>3.3. Изучения степени набухания эластомерных композиции на основе</b>	

девулканизатов.....	46
<b>3.4. Механизм процесса девулканизации.....</b>	<b>50</b>
<b>3.5. Влияние содержания резиновых порошков на технологические свойства эластомерных композиций.....</b>	<b>51</b>
<b>3.6. Получения материалов на основе вторичных измельченных резин .....</b>	<b>57</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>65</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>66</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ.....</b>	<b>73</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность работы.** В настоящее время в мире ежегодно образуется большое количество амортизационных резинотехнических изделий и изношенных транспортных шин. Из них основную массу составляют шины а перерабатывается и используется в качестве вторичного продукта лишь 15% от их общего объема. Остальная часть изношенных автомобильных шин из-за отсутствия приемлемых процессов и технологий накапливается и складывается на территориях предприятий и организаций. Накапливать и складировать отработанные шины бесконечно невозможно, т к для этого необходимы большие площади земель Данный вид отходов также представляет большую потенциальную опасность для окружающей среды и фактически является «миной замедленного действия». Медленное разрушение шин под воздействием природных и климатических факторов приводит к образованию дисперсных частиц, которые рассеиваются в природной среде и уносятся на большие расстояния ветром. А места хранилища изношенных автомобильных шин превращаются в огромный ареал скопления большого количества и видов живых организмов (грызуны, птицы, микроорганизмы и т д)

В связи с этим необходимо разработать эффективные способы утилизации изношенных шин, что позволит одновременно решить проблему вторичного их использования и охраны окружающей среды. Поэтому важнейшим направлением в снижении загрязнения окружающей среды является утилизация и повторное использование изношенных автомобильных шин. В настоящее время в мире известны следующие способы утилизации изношенных автомобильных шин складирование, захоронение, декоративное и другое использование в личных целях, восстановление, сжигание, переработка . С целью решения данной проблемы принят закон республики узбекистан от 05.04.2002 г. п 362-ii

«об отходах» которым изношенные шины, камеры и другие резинотехнические изделия признаны опасными отходами и им присвоена 4-я категория опасности. Изношенная шина представляет собой ценное вторичное сырье, содержащее 65-70% резины (каучук), 15-25% технического углерода, 10-15% металла, поэтому будет просто преступно выбрасывать «изношенную шину» в утиль, шины необходимо перерабатывать и вовлекать полученный продукт, резиновую крошку, в экономический оборот. [2]

Целью диссертационной работы является разработка экологически чистой и энергосберегающей технологии утилизации резиновых отходов в том числе амортизационных РТИ и изношенных шин с использованием метода термомеханической переработки резинового порошка по фракциям. Для достижения поставленной цели решены следующие задачи разработана новая технология утилизации амортизационных РТИ и изношенных шин, проведен комплекс исследований процесса получения резиновой крошки и выполнен анализ ее дисперсного состава, проведены исследования продуктов переработки амортизационных РТИ и изношенных автомобильных шин по данной технологии, изготовлена опытно-промышленная установка и проведены испытания технологии утилизации изношенных шин и РТИ.

Объект исследования изношенные автомобильные шины, являющиеся экологически опасными отходами, наносящими значительный вред окружающей среде

Предметом исследования является разработка технологии переработки порошков изношенных автомобильных шин и использование продукта переработки автомобильных шин (крошки резиновой) в качестве сырой резиновой смеси.

# **ГЛАВА I. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ РЕЗИНОВЫХ ОТХОДОВ**

## **1.1. Экологические и экономические принципы переработки вторичных резиновых отходов**

Методы исследования теоретический анализ процессов, лежащих в основе технологии переработки порошков изношенных шин, исследование процесса получения резиновой композиции измерение различных режимов процесса переработки порошков изношенных шин и исследование их влияния на дисперсный состав резиновой крошки

Научная новизна работы состоит в следующем на основании экспериментальных данных разработан экологически безвредный технологический процесс термомеханической переработки изношенных шин где измельченная резина приобретает свойства пластичного тела и хорошо поддается обработке, что приводит к диспергированию и переход в пластичное состояние частиц резиновой крошки разработана установка по переработке изношенных автомобильных шин, исследована возможность применения продуктов механической переработки изношенных автомобильных шин скоростным методом в качестве сырой резины.

Разработка нового термомеханического способа утилизации изношенных шин с различным составом и дисперсностью комплексное исследование процесса получения резиновой смеси и определение оптимальных режимов переработки, проведение исследований по применению продуктов переработки изношенных автомобильных шин в качестве эластомерной композиции и определению его основных физико-механических свойств.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций работы подтверждается достаточным объемом экспериментальных и теоретических исследований, выполненных на современном лабораторном оборудовании, таких как «Тератест» (Германия), с применением стандартных методов анализа. Достоверность применяемых расчетных методов обеспечивалась проверкой сходимости экспериментальных и расчетных данных, совпадением результатов теоретических исследований с результатами экспериментов, полученных в ходе испытаний на опытной установке.

Практическая ценность работы заключается в разработке экономически эффективной и экологически безвредной технологии термомеханического разрушения вулканизационной сетки, обеспечивающей получение резиновой композиции с заданными физическими параметрами, с применением резинового порошка размером частиц от 0,1 до 2,5 мм и удельной поверхностью 2,0-2,5 м<sup>2</sup>/г, разработке установки по переработке изношенных автомобильных шин, проведение экономических расчетов, которые свидетельствуют о экономической эффективности данного разработка.

Основные положения, выносимые диссертантом на защиту технология переработки порошков изношенных шин термомеханической методом, результаты исследований процесса получения резиновой композиции, результаты исследований продуктов переработки изношенных автомобильных шин по данной технологии, опытно-промышленная установка и технология утилизации изношенных автошин, результаты исследований по применению продуктов переработки изношенных автомобильных шин в качестве сырой резиновой смеси.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения, изложенных на 67 странице машинописного текста, включая 1-таблиц, 1-рисунков. Список литературы содержит источников.

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. [45]

Однако, необходимо отметить, [44] 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 композиции.

## **1.2. Методы и способы переработки вторичных резиновых отходов**

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. [33]

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. [43]

В процессе подготовки отходов шин и других резиновых изделий к измельчению для получения топлива происходит превращение материала в ультратонкие частицы размером 200 меш для экструзии и каландрования изделий. Первым шагом является либо резка шин и больших резиновых кусков, либо размол, либо соскабливание. [42]

**1.2.1. Физические методы девулканизации резиновых отходов** Для измельчения в обычных условиях вулканизированные отходы резины сначала доводят до размера приблизительно 5x5 см или 2,5x2,5 см путем резки шин или резиновых кусков. Нарезанная резина затем пропускается через магниты, разделительные столы и воздушные сепараторы для удаления металла и ткани. Затем этот материал может быть измельчен на дробильных вальцах с маленьким зазором, или резаную резину можно заморозить и затем разбить на мелкие частицы криогенным дроблением. [41]

Оборудование в обычных условиях часто представляет собой традиционные, высокомошные дробильные вальцы или вальцы для резины с малым зазором. Вулканизированная резина рвется и размалывается на маленькие частички. Используя этот относительно недорогой метод, обычно производится материал размером от 10 до 40 меш. Производительность оборудования составляет от 2000 до 2200 фунтов в час для диапазона от 10 до 20 меш и 1200 фунтов в час для диапазона от 30

до 40 меш. Чем мельче требуемые частицы, тем дольше резина должна перерабатываться на вальцах. Кроме того, многократное измельчение также способствует уменьшению размера частиц. Практически минимальным пределом для этого процесса является размер 40 меш. Любые волокнистые и посторонние материалы должны быть удалены воздушным сепаратором или на воздушном столе. Металл удаляется использованием магнитного сепаратора. Конечный материал получается довольно чистым. Схема производственного процесса для измельчения в обычных условиях, включая и регенерацию, показана на рис. 11.2 [7,40].

#### **1.2.2. Химические методы девулканизации резиновых отходов**

В результате получают частицы с неровной, зазубренной формой. Кроме того, во время процесса в резине имеет место значительное теплообразование. Избыточное тепло может разрушить резину и, если материал не охлаждается соответствующим образом, возможно возгорание на складе. [39]

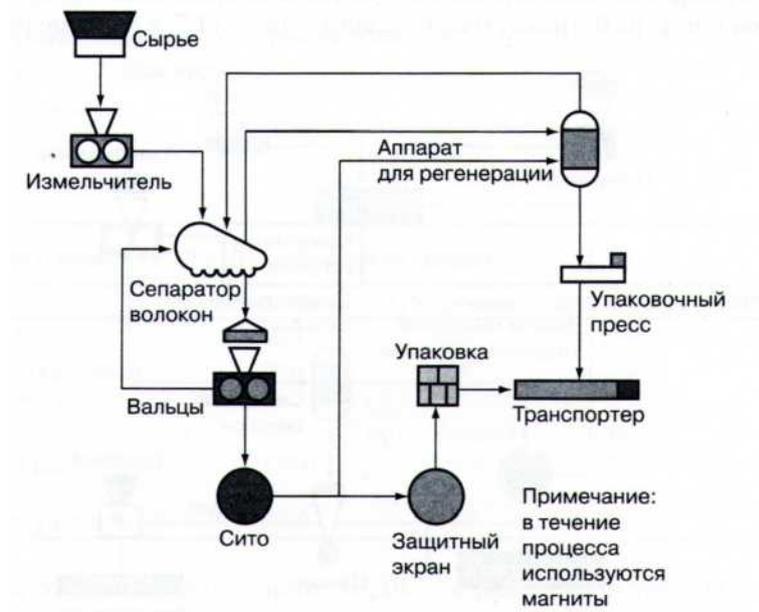


Рис.1 Типовая система измельчения обычным способом

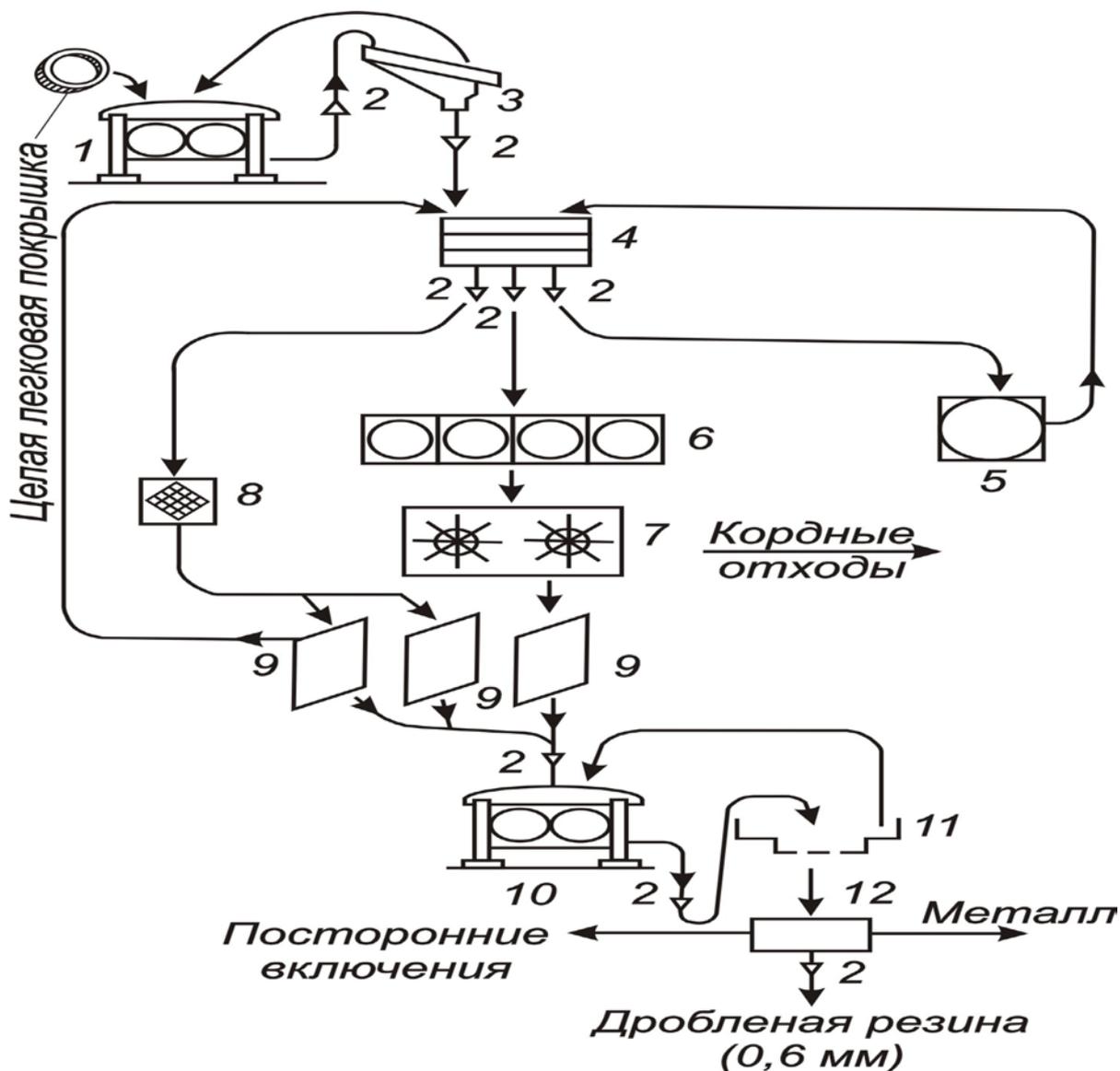


Рисунок 1.2.1.2 Схема получения дробленой резины на вальцах из целых изношенных легковых покрышек.

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.

### 1.3. Современные пути использования вторичных резиновых отходов

Обсуждены вопросы регулирования обращения с использованными шинами. Рассмотрены основные схемы материальных и финансовых потоков, регулирующие обращение с шинами в развитых странах. Рассмотрены статьи законопроектов, касающиеся отработанных шин.[5]

Проблемы утилизации изношенных шин проблема глобального масштаба. Если их просто выбросить на свалку, то осадки и грунтовые воды будут вымывать из них токсичные соединения которые начнут загрязнять почву. В то же время старые шины источник вторичного полимерного сырья, ведь резина, металл и текстильный корд практически не меняют свою структуру и свойства даже после долгой эксплуатации. Следовательно [6], после переработки их можно использовать вторично.

В Красноярской области, в п. Березовка, был запущен завод по переработке использованных автомобильных шин. По словам замдиректора предприятия, в настоящее время автотранспортные предприятия тратят на утилизацию 1 кг изношенных шин 1-1,2 руб. Предприятие принимает колеса на переработку по цене 0,8 руб./кг, что делает данный способ утилизации более экологичным и экономичным. Мощность завода составляет до 6 т шин в год. [7]

В статье рассказывается [8] о технологиях переработки отслуживших шин, разработанных в Германии. Трехступенчатая технология компании ANDRITZ MeWa включает три стадии: измельчение, гранулирование и тонкий помол. Получаемое высококачественное вторичное сырье: куски шин, используемые в энергетических целях, резиновый гранулы с крупностью от 0 до 4 мм, а также премиум-продукт в виде резинового порошка могут быть прибыльно реализованы на рынке.

Обзорная статья [9] о способах переработки шин. Рассматриваются технологии утилизации изношенных шин: восстановление, использование целых шин, применение шин и резиновых отходов для получения энергии (сжигание, использование в цементной промышленности), измельчение шин и резиновых отходов в целях получения резиновой крошки и порошка; получение на основе резиновых отходов и старых шин регенерата. Потенциальные направления использования продуктов переработки: частичная замена каучуков в шинах резиновой крошкой и регенератом, изготовление композиционных материалов на основе резиновой крошки и термоэластопластов. Приводится ассортимент изделий из дисперсной вулканизуемой композиции, изготавливаемой на основе резиновых порошков, без добавок свежего сырья.

Для всех технологических процессов (синтез биоразлагаемых пластиков; утилизация газообразных продуктов горения; криогенная обработка выбракованных автомобильных шин) показано, что основным параметром качества процесса является глубина переработки. [10]

История вопроса: [10-11] агентство защиты природы и определение твердого отхода, горючее, получаемое из шинного утиля, биомасса и тепличный газ, агентство защиты окружающей природы устанавливает контроль над токсичными веществами при пиролизе шин. Будущее возможности утилизации. Девулканизация и регенерация: механические, гермо-механические, микроволновые, ультразвуковые процессы. Регенерация резин химическими процессами: по радикальному механизму, по нуклеофильным механизмам, с использованием неорганической каталитической системы, резины химическими зонадами. в набухшем состоянии.

Проблемой утилизации резинотехнических изделий озабочены многие индустриально развитые страны. Экологически чистая переработка

является приоритетной. Рассмотрены технологические процессы переработки, которые исключают загрязнение окружающей среды. [12]

Рассмотрены [13] преимущества и недостатки трех основных способов утилизации резиновых изделий: (1) получение резиновой крошки путем измельчения изделий или их фрагментов, (2) химический способ регенерации резин и (3) получение резиновой крошки и ее химическая модификация.

Способ переработки отходов силиконовых резин включает стадию их предварительной подготовки и химического разложения раствором щелочи с разделением образующихся продуктов на жидкую олигомерную смесь модифицированный силикон „МС-1" и твердый остаток. В зависимости от соотношения параметров процесса получают смесь различной вязкости. Практически весь объем продукта, полученного в результате переработки отходов, содержит образования, размеры которых порядка 1500 нм. Они склонны объединяться в более крупные системы с размерами до десятков микрон. Средний размер частиц, определяемый статистическими методами при анализе области, с максимально возможными размерами для данного образца, составил 1150 нм. Наблюдается также наличие и более крупных частиц с размерами до 4000 нм. Исследования проведены на атомном зондовом микроскопе. [12-13]

Утилизация шин развивается в следующих направлениях становление изношенных протекторов для повторного их использования: измельчение шин механическим способом при туре окружающей среды и с применением глубокого на одной из стадий механического измельчения, при этом в качестве хладагента используется жидкий азот, либо охлажденный воздух; термическая деструкция шин метод, при которой исходит разложение резины при высокой температуре; пепе-Р0" ка предварительно измельченных шин с применением микро °Т новой

техники; переработка шин с применением озона машин. Технология переработки условно делится на три этапа предварительная резка шин на куски: 2-й дробление кусков резины и отделение металлического и текстильного корда 3-й лучение тонкодисперсного резинового порошка. [13]

Исследованы [14] термостойкость, морфология, распределение частиц по размеру, удельная поверхность и химический состав резиновой микрокрошки, полученной криогенным измельчением в турбинной дробилке утильных шин. Проведена сравнительная оценка соотношения стоимости и качества резиновой микрокрошки со средним размером частиц 400, 180, 105 и 50 мкм.

Представлен [15] анализ современного состояния проблемы утилизации различных органических отходов; изношенных шин, отходов мягкой кровли, термопластов, влажной древесины. Приведены описание и основные технико-экономические характеристики технологических схем и установок для производства вторичного топлива при утилизации указанных отходов.

Рассмотрены [16] технология переработки изношенных покрышек при измельчении, полном и частичном разрушении, восстановительном ремонте.

Рассмотрены [17] технологические методы утилизации автопокрышек: водоструйный, бародеструкционный, термический, взрывоциркуляционный, вопросы финансирования переработки шин.

Цаучно-практических конференций "Инновационные технологии в производстве СК, шин и РТИ: материалы, оборудование, изделия и Переработка и восстановление изношенных шин: экологическая безопасность и ресурсосбережение, проходившей в рамках поставляет

высокодисперсные порошкообразные резинотекстильные наполнители. [18]

Применение [19] этих материалов в обкладочных резинах и резинах слоя сжатия клиновых ремней позволяет: 1) снизить себестоимость резиновых смесей; 2) повысить и стабилизировать: прочность связи между элементами конструкции клиновых ремней, сопротивление разрыву и отсоединению, удлинение при разрыве резин слоя растяжения и сжатия клиновых ремней, конфекционные свойства обкладочных резиновых смесей.

Компании Credential Environmental (специализирующаяся в области переработки автомобильных покрышек), VOC Gases и FieldTurf Inc. пришли к взаимному соглашению по решению вопросов, связанных с организацией утилизации и переработки автомобильных покрышек и использованию продуктов этой переработки в спортивных сооружениях. Вновь создаваемая компания TyreGenics Ltd. будет специализироваться в измельчении изношенных покрышек с предварительным их замораживанием жидким азотом. [20]

Производительность предприятия компании в Южном Уэльсе (Великобритания) на первом этапе определена на уровне 30 000 т в год. Конечные продукты переработки автопокрышек предполагается использовать при строительстве спортивных комплексов. [21]

Между фирмой ООО "Тамплиер центр" и фирмами Trenso Technik, Vomatik, Amis оформлены дилерские отношения и предлагается высокопроизводительное и высокотехнологичное немецкое оборудование для строительства в России предприятий по переработке изношенных автомобильных шин. Указанное оборудование адаптировано под требования российского рынка. [22]

Рассмотрена [23] проблема переработки изношенных автошин. Произведен обзор существующих технологий. Разработана конструкция установки по переработке изношенных автошин, не имеющая аналогов, с получением конечного продукта резинового порошка.

Разработаны [24] и согласованы технические условия на высоко дисперсные резинотекстильные наполнители Новопор-200Т-Кр и Новопор-200Т-Тл из отходов клиновых ремней и транспортерных лент соотв. Определены оптим., с точки зрения экономики, технол. и физико-механич. свойств резин, дозировки порошков Рассмотрен: основные технологич направления утилизации резинотехнических изделий

Проведен [25] анализ существующих технологий по переработке изношенных автотранспортных шин, показаны пути их совершенствования.

Нем Ежегодно в мире производится около 3 млрд. шин для грузовых и легковых автомобилей. В Австрии фирмой Asamer Holding сооружено промышленное предприятие по переработке вышедших из употребления старых шин и дальнейшему использован. [26]

Приведена [26-17] обзорная информация по существующим методам утилизации и переработки изношенных шин. Кратко охарактеризованы различные методы их переработки, приведены достоинства и недостатки каждого метода. Дано ориентированное направление развития методов.

В способе [27] получения тонкодисперсных порошков из вторичных шинных резин, при котором измельчаемый материал подают с потоком воздуха через загрузочный патрубок в зазор между режущими элементами, расположенными в корпусе, одновременно с основным потоком подают дополнительный поток воздуха, при этом соотношение

объемов воздуха в потоке с материалом к дополнительному потоку воздуха, составляет 1:3. ..1:20, а общий объем подаваемого воздуха должен быть не менее 0,5 м<sup>3</sup>/с, при этом подаваемый воздух направляют на режущие элементы двумя потоками с двух сторон. Устройство включает корпус, центробежный вентилятор, рабочее колесо которого закреплено на валу подвижного режущего элемента, а неподвижный режущий элемент смонтирован на загрузочном патрубке, при этом корпус со стороны загрузочного патрубка снабжен крышкой с отверстием для последнего. Изобретение позволяет увеличить производительность, надежность в работе и улучшить условия обслуживания.

Способ переработки отработанных резинотехнич. изделий с металлокордом, включающий их измельчение до крупности 0-3 мм, принятой для компонентов угольной шихты, отличается тем, что измельченные отходы резинотехнич. изделий без извлечения металлокорда подаются в шихту на коксование в количестве до 4% от массы шихты при содержании золы в шахте не более 10%. [27]

В настоящем сообщении излагаются наиболее рациональные способы переработки твердых отходов латексного производства, а именно производств: латексных нитей, диэлектрических, хирургических и поливинилхлоридных (ПВХ) перчаток. [28]

Рассматривают [29] технологию и оборудование для промышленной переработки изношенных шин как с текстильным, так и с металлич. кордом без предварит, удаления бортового кольца на базе измельчающих устройств, работающих по принципу резания, высокоскоростного удара и упруго-деформационного воздействия. Технология и оборудование позволяют получать тонкодисперсный резиновый порошок с частицами размером до 0,5 мм, а также крошку

более крупного помола с более низкими энергетич. затратами по сравнению с другими, в том числе зарубежными технологиями

Изобретение [30] относится к области переработки полимерных материалов, в частности, к способам и устройствам для получения порошка из полимерных материалов.

Способ переработки полиуретановых отходов, включающий измельчение отходов, обработку их органическими соединениями, вальцевание и получение полимерного полотна, отличается тем, что измельченные отходы отвержденного монолитного уретанового эластомера смешивают с пластификатором сложноэфирного типа и мелом при температуре 90-110°C в течение 25-35 мин, вальцуют при температуре 165-175° С в течение 4—6 мин с дальнейшим получением термопластичного полотна при следующем соотношении компонентов (мас. ч.): измельченные отходы отвержденного монолитного уретанового эластомера 100; пластификатор сложноэфирного типа 25-60; мел 20-100. [30-31]

Рассмотрены [31] основные методы переработки и дальнейшее обращение с резиносодержащими отходами производства, в первую очередь с пневматич. шинами, утратившими свои эксплуатационные свойства. Основное внимание уделено утилизации отходов. Показано, что наиболее перспективным является использование порошкообразной резины в качестве наполнителя термоэластопластич. материалов и изделий на их основе.

Способ переработки покрышек обеспечивает измельчение покрышек в три стадии, сортировку измельченной массы производят после второй и третьей стадий измельчения, при этом металлический корд отделяют после каждой стадии измельчения, текстильный корд на этапах

сортировки, а частиц измельченной массой, не прошедшие сортировку, направляют на повторное измельчение. Установка для переработки покрышек содержит последовательно установленное конвейер подачи покрышек, устройство крупного измельчения в виде валковой дробилки, приемопередающую систему крупной фракции в виде наклонного конвейера и горизонтального конвейера, устройство мелкого измельчения в виде валковой дробилки, наклонный конвейер выноса мелкой фракции. Над горизонтальным конвейером и верхним концом наклонного конвейера размещен металлоотделитель. За наклонным конвейером установлен узел первичной сортировки, снабженный устройством для возврата на повторное измельчение. Устройство лорошкового измельчения выполнено в виде валковой дробилки, за которым размещен узел вторичной сортировки, имеющий узел возврата и металлоотделитель. Изобретение позволяет производить переработку покрышек без предварительного деления на куски с получением трех составляющих: текстильного корда, металлического корда и резинового порошка высокой очистки. [32-38]

### **Заключения первой главе.**

Первой главе автор привел экологические и экономические принципы переработки отходов, на основании литературных, фондовых производственных материалов проанализировал современные виды и способы девулканизации резиновых отходов.

## **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. Таблица 2.1.1

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 вулканизированной 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 резинорезиновые и резинотканевые отходы обрезиненный 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 металлокорд; бортовая проволока и плетенка	В настоящее время не используют и вывозят на полигоны захоронения

<p>Необрезиненные корд и ткани корд вискозный и из синтетических волокон; чефер и бязь; прокладочная ткань.</p>	<p>Все виды отходов можно использовать, в том числе для изготовления средств индивидуальной защиты (рукавицы, фартуки) и товаров культурно-бытового назначения (сет-ки, чехлы)</p>
<p>Необрезиненные металлические материалы металлокорд; бортовая проволока; плетенка; вентили (в том числе после обжига).</p>	<p>Сдаются как металлолом "Вторчер-мету"</p>
<p>Отходы пропиточных составов (пленка, крошка)</p>	<p>Как правило, не используют и вывозят с другими не утилизируемыми отходами на полигон захоронения</p>
<p>Вулканизованные и недовулканизованные изделия покрышки с текстильным кордом с деформированными и недеформированными бортами и вырезами; покрышки с металлокордом; мотопокрышки; массивные шины (без бандажей)</p>	<p>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</p>
<p>Варочные камеры на основе бутилкаучука</p>	<p>Можно направлять на регенерацию для последующего использования регенерата в рецептуре шинных резиновых</p>

	смесей
На основе каучуков общего назначения	В настоящее время не используют в связи с трудностями получения регенерата удовлетворительного качества
Ездовые камеры на основе бутил-каучука, 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 фильтрами	Используют при изготовлении бытовых ковриков и других изделий с невысокими физико-механическими показателями
Латексные отходы	Вывозят на полигоны захоронения
Отходы шинвосстановительного производства	
Резиновые смеси; резина после шероховки покрышек; варочные камеры; диафрагмы	Направления переработки те же, что и в шинном производстве
Покрышки с текстильным кордом с металлическим кордом	Сдают конторам "Вторсырья" для регенерации 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

	<p>буровых работ (тампонирование скважин). После измельчения до необходимой степени дисперсности, кордного волокна и резины может быть применено в некоторых резиновых смесях для резиновых технических изделий.</p> <p>Предложено использовать резиноволокнистые композиции в резиновых смесях для шин</p>
Отходы рафинирования	<p>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.</p>
Отходы производства резиновых технических изделий и резиновой обуви	
<p>Резиновые невулканизированные отходы смеси, не соответствующие нормам контроля; выжимки из резиносмесителей; отходы при</p>	<p>Используются при изготовлении дорожек и ковриков, шлангов для полива, листов кровельных текстильно-резиноволокнистых</p>

<p>каландро-вании и шприцевании; обрезки от раскроя заготовок; литники</p>	
<p>Резиновые вулканизованные отходы выпрессовки при вулканизации различных видов РТИ и обуви; отходы латексной губки; шлифовальная пыль.</p>	<p>резиновую смесь. Резиновая крошка может также быть использована для изготовления ковриков, дорожек, ковриков для легковых автомобилей, кровельных листов, деталей низа обуви</p>
<p>Цельнорезиновые изделия, забракованные по внешнему виду, несоответствию размерам и нормам при испытании, нарушению режимов вулканизации; резиновая часть резинометаллических изделий после отделения арматуры</p>	<p>То же</p>
<p>Резинотканевые не вулканизованные отходы остатки обрезиненных корда и тканей при раскрое, дефектные места при каландровании; кромки от ремневых пластин; обрезки концов многослойных заготовок, заготовок резиноканевых рукавов и рукавов с нитяной оплеткой кромки при резке викаля на сборочных станках при изготовлении клиновых ремней</p>	<p>Используют после дробильных валцов для изготовления кровельных листов, резиновых козырьков, резиновых смесей для обкладки внутренних деталей обуви, подрельсовых прокладок, ковриков и дорожек.</p> <p>То же. В последнее время показана возможность введения этих отходов после измельчения в рецептуру клиновых ремней для</p>

	придания конструкции поперечной жесткости для улучшения эксплуатационных характеристик
Резинотканевые вулканизированные 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 резинотканевых деталей обуви; брак резиновой обуви	Перерабатывают в крошку, реализуемую по ТУ 38-106205-73
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 подсобнобытового 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 ИМ 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 ИМ 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 экологической 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/м <sup>3</sup>
Угол естественного откоса:	35°-40°
Коэффициент уплотнения:	1,4.

Резиновый порошок, рис.2.1 полученный ситовым методом из шероховальной крошки шиноремонтных производств шел следующие показатели:

Насыпной вес:	430+10 кг/м <sup>3</sup> .
Угол естественного откоса:	30°-35°.
Коэффициент уплотнения:	1,3.



Рис.2.1 Отход покрышек и резиновые парочки

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, резинополимерных 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, РКрезиновая крошка, (численный показатель)-размер фракций в мм.

Таблица 2.2.1

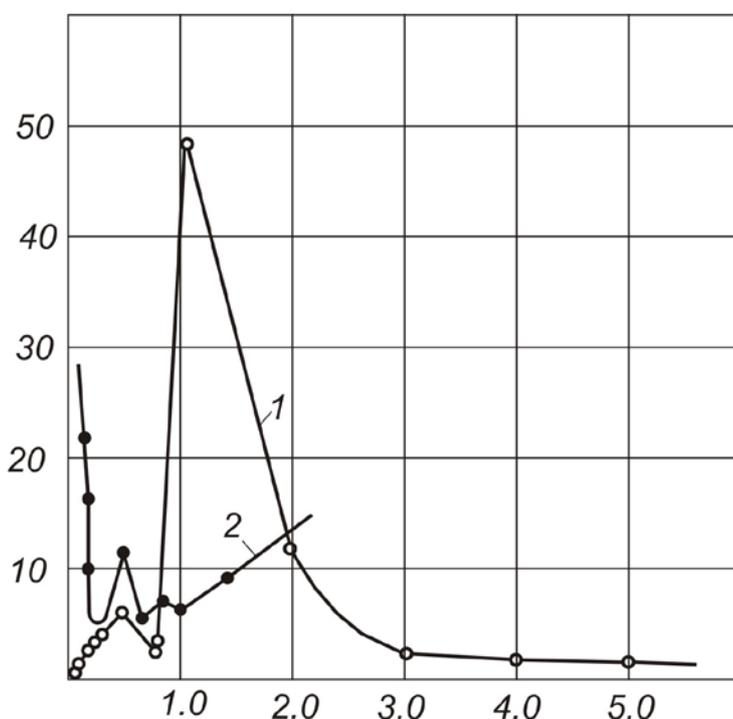
Наименование показателя	РК-2,8	РК-2,0	РК-1,0	РК-0,5
Массовая доля воды, %, не более	1,0	1,0	1,0	1,0
Массовая доля частиц чёрных металлов (после магнитной сепарации),%,не более	0,3	0,3	0,3	0,3
Массовая доля остатков кордного волокна (вискозного и капронового),%,не более	1,0	1,0	1,0	3,5
Гранулометрический 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 <sup>3</sup>	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 микрон неоднородностей 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 каучу-ка	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	Температура °C	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 помогут 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 <sup>2</sup> /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%.

### **Заключение к второй главе.**

В второй главе описаны характеристики исследуемого объекта, физико-химические свойства, гранулометрический состав различных резиновых порошков а так же различные методы исследования, такие как методы по определению технологических и физико-механических свойств эластомерных композиций.

## **ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **3.1 Разработка модельной установки по девулканизации резиновых порошков**

Методы тонкого измельчения с применением червячного экструдера были первоначально предложены для пластмасс. Процесс получения порошка полимера в двухчервячном экструдере основан на использовании одновременного сжатия и сдвига при определенных температурах, которые зависят от типа резинового порошка[54]. Основанный на этом методе, способ измельчения резиновых отходов был также предложен в [55,56]. Полученные девулканизаты имеют достаточную пластичность, который необходим для дальнейшей обработки.

Недавно, этот процесс был усовершенствован для девулканизации резиновых порошков в червячном экструдере с ультразвуковым установкой на выходной части для получения частиц размером от 40 до

1700 мкм [57-60]. Схема процесса измельчения в одночервячном экструдере показана на Рис.

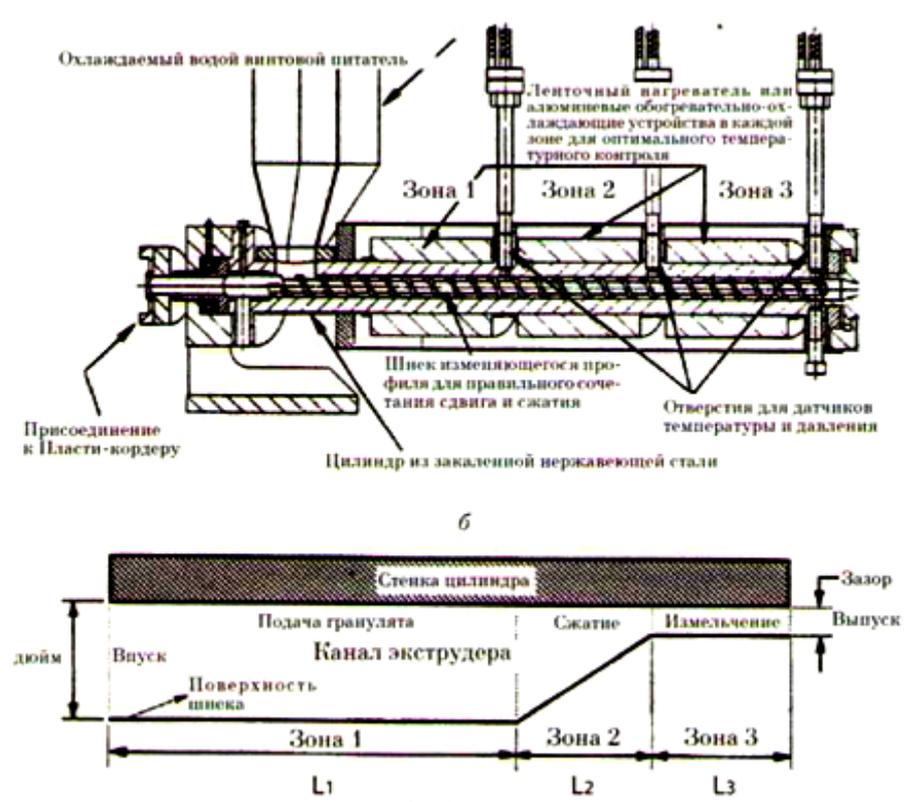


Схема двухшнекового девулканизатора для Девулканизации резиновых порошков .

### 3.2. Влияние температуры на продолжительность девулканизации резиновых порошков

Современный этап развития резиновой и шинной промышленности во многом определяется экологическими требованиями и концепциями «зеленой технологии» [45, 46]

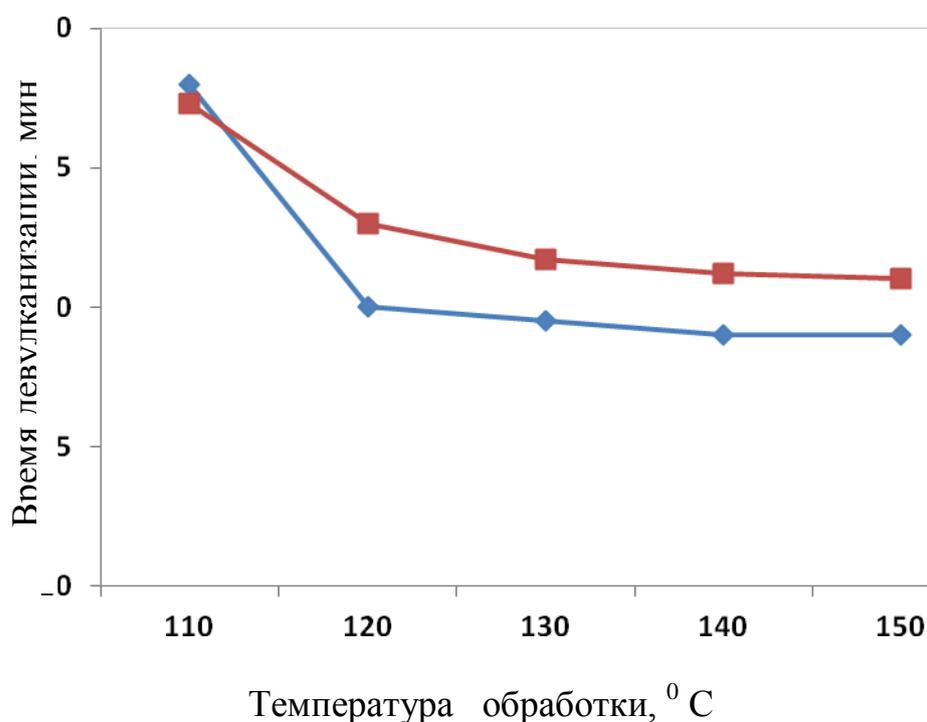
В этом аспекте особую актуальность приобретает переработка резиновых отходов в полезное сырьё и материалы, исключая негативное воздействие на окружающую среду, к числу которых относится девулканизация изношенной резины.

Базируясь на современных подходах к решению проблемы утилизации резиновых отходов, можно с уверенностью сказать, что только способ девулканизации позволит рационально и эффективно определить пути дальнейшего использования резиновых отходов как ценного вторичного углеводородного сырья для различных отраслей промышленности. [47-49]

Анализируя существующие методы переработки отходов резин можно заметить, что паровой способ составляет порядка 15 %, водонейтральный способ - около 40 %, термомеханический порядка 45 %. Как правило, в большинстве случаев девулканизация резиновых отходов осуществляется при повышенных температурах (250-450 °С), что приводит к деструкции макромолекул каучуков с понижением их молекулярной массы до 40 %. Следовательно, полученные этим способом девулканизаты не обладают достаточно высокими прочностными показателями.

Несмотря на множество проведенных исследований о положительном влиянии мягчителей либо пластификаторов на процесс девулканизации, механизм их действия остается не выясненным, за исключением общей концепции о предотвращении дезактивации активаторами. Разумно было бы предположить, что путем правильного подбора мягчителей либо пластификаторов можно облегчить условия девулканизации перехода резиновой крошки в пластическое состояние.

Важной задачей при девулканизации изношенных резин является достижение высоких показателей пласто-эластических свойств девулканизата. становлено, что существенное влияние на пласто-эластические свойства девулканизата оказывает температура обработки.



**Рис - 2.** Влияние температуры на продолжительность девулканизации. С повышением температуры обработки резиновой крошки до 150 °С сокращается время девулканизации от 30 до 20 минут. Отмечено, что с увеличением коэффициента фрикции валков от 1,1 до 1,5 возрастает скорость девулканизации.

Возможно, что выявленное обстоятельство, связано с интенсивностью разрушения полисульфидных связей под действием сдвиговых усилий в структуре наполненных эластомерных систем, приводящее к увеличению пластичность девулканизата.

В заключении можно сказать, что на сегодняшний день термомеханохимический метод девулканизации является самым перспективным в сфере переработки вторичных резиновых отходов, учитывая его компактность и энергосберегаемость, доступность и эффективность применяемых активаторов девулканизации, а также, самое главное, максимально сохраняется молекулярная масса повторно используемых каучуков.

### **3.3. Изучения степени набухания эластомерных композиции на основе девулканизаторов**

В настоящее время остро стоит вопрос о проблеме утилизации резиносодержащих отходов, а в большей степени изношенных автомобильных шин. В результате роста числа автомобилей появляются свалки изношенных автомобильных шин, что представляет угрозу для окружающей среды. Многие применяемые способы переработки резиносодержащих отходов такие, как сжигание, складирование и захоронение экономически невыгодно и экологически небезопасно, а многие более безопасные способы являются дорогостоящими и недоступными для многих регионов.

Поэтому одними из наиболее перспективных представляются виды переработки отходов резиновых изделий, связанные с измельчением, последующей регенерацией и использованием их как вторичного сырья. Одним из направлений утилизации резиновых отходов является использование девулканизованной резиновой крошки для приготовления резинобитумных вяжущих в строительстве и ремонте автомобильных дорог. Одним из наиболее главных и сложных этапов переработки отходов является процесс девулканизации резиновой крошки.

Анализ литературных данных показал, что для осуществления процесса девулканизации наиболее широко используются термический и термомеханический методы. Для оценки эффективности процесса девулканизации резиновой крошки были проведены исследования процесса девулканизации термическим и термомеханическим методами в среде мазута марки М-100.

Для проведения процесса термомеханической деструкции была разработана экспериментальная установка, представляющая собой

обогреваемую смесительную камеру с рабочими органами в виде шестерен. На экспериментальной установке были проведены исследования влияния времени обработки резиновой крошки при заданных температурных режимах на степень набухания  $S_n$  и девулканизации  $S_d$  в среде мазута. Температура и время пребывания резиновой крошки в смесительной камере аналогичны термическому методу и составляет 433 К и 6 часов соответственно, пробы отбирались через определенный интервал времени и исследовались на степень девулканизации  $S_d$  и набухания. Степень набухания  $S_n$  определялось экстракцией в ацетоне в течение 4 часов по ГОСТ 3350–78, степень деструкции  $S_d$  экстракцией в хлороформе по ГОСТ 3350–78.

На основе полученных результатов были построены кинетические зависимости степени девулканизации  $S_d$  резиновой крошки от времени пребывания  $\tau$ .

На рис. 1 изображена кривая степени набухания ( $S_n$ ), при выдержке резинового порошка в среде мазута марки М-100,

при температуре 433 К в зависимости от времени пребывания ( $\tau$ ) в статических условиях.

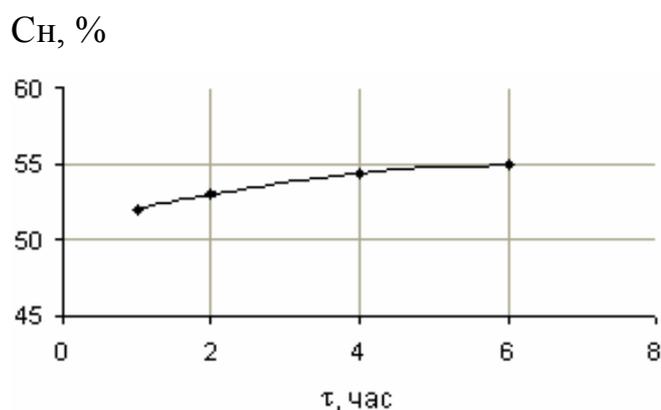


Рис. 1. Кривая степени набухания ( $S_n$ ) резиновой крошки в среде мазута М-100 в статических условиях при температуре 433 К

На рис. 2 изображена кривая степени набухания ( $S_n$ ), полученная при непрерывной обработке резинового порошка в шестеренчатом насосе в

среде мазута марки М-100, при скорости вращения рабочих органов 30 об/мин и температуре смешения 433 К в зависимости от времени пребывания ( $\tau$ ).

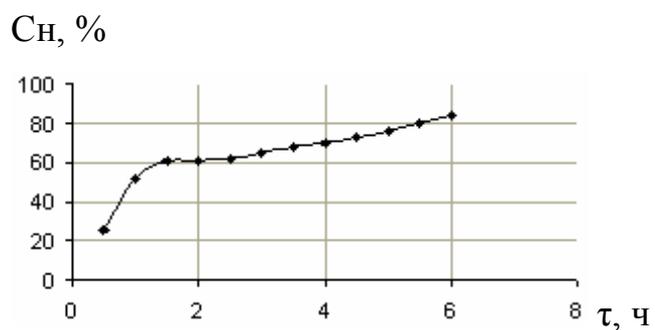


Рис. 2 Кривая степени набухания ( $S_n$ ) резиновой крошки в среде мазута М-100 в шестеренчатом смесителе при пературе 433 К

На рис. 3 изображена кривая степени девулканизации ( $S_d$ ), полученная при выдержке резинового порошка в среде мазута марки М-100, при температуре 433 К в зависимости от времени пребывания в статических условиях.

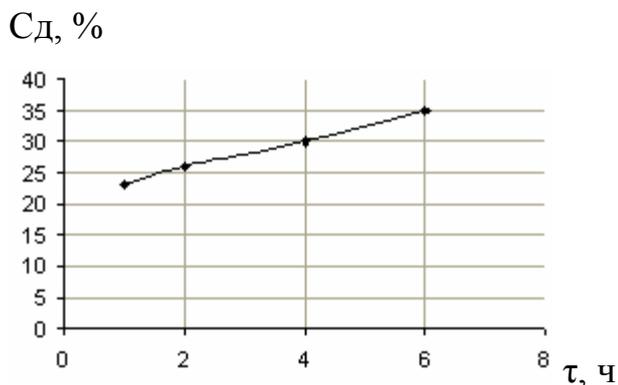


Рис. 3 Кривая степени девулканизации ( $S_d$ ) резиновой крошки в среде мазута М-100 в статических условиях при температуре 433 К

На рис. 4 изображена кривая степени девулканизации ( $S_d$ ), полученная при непрерывной обработке резинового порошка в шестеренчатом смесителе в среде мазута марки М-100, при скорости вращения рабочих органов 30 об/мин и температуре смешения 433 К в зависимости от времени пребывания.

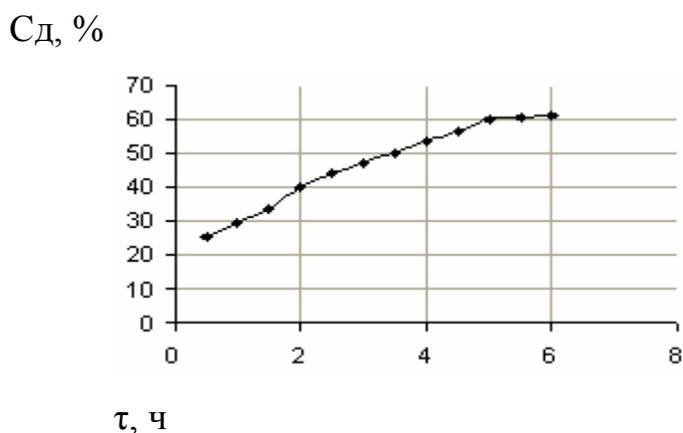


Рис. 4 Кривая степени девулканизации ( $S_d$ ) резиновой крошки в среде мазута М-100 в шестеренчатом смесителе при температуре 433 К

Анализ кинетических зависимостей показывает, что при термическом процессе девулканизации 50 % степени девулканизации Сд достигаются после 4-5 часов выдержки резиновой крошки при заданных температурах, а при термомеханическом после обработки в течении 1-2 часов. В результате этого термомеханический процесс девулканизации является наиболее перспективным и экономичным, так как позволяет снизить время девулканизации на 2-3 часа и уменьшить энергозатраты, увеличить степень девулканизации Сд и гомогенность смеси.

### **3.4.Механизм процесса девулканизации**

Основной процесс производства повторно вулканизированной эластомерной композиции процесс девулканизации обычно осуществляется путем нагревания измельченной резины с мягчителями течение нескольких часов при температуре 160-190°C. В процессе девулканизации вулканизированный каучук разрушается, вследствие чего пространственная структура вулканизата «разрыхляется», т.е. уменьшается густота пространственной сетки за счет разрушения части поперечных серных связей и некоторой части основных молекулярных цепей, что приводит к образованию растворимом фракции со средней молекулярной массой 6000-12000.

Таким образом, каучуковое вещество в регенерате находится в виде массы «размягченного» и набухшего в мягчителе геля (нерастворимая часть) и распределенных в ней частиц золя (растворимая часть). Процесс разрушения пространственной сетки облегчается набуханием резины в мягчителях. В результате некоторого разрушения сетчатой структуры вулканизата образующийся девулканизат приобретает пластичность,

способности к частичному растворению, прочность его при растяжении становится значительна ниже прочности при растяжении исходной резины.

В продукте девулканизации так же как и в мягком вулканизате, большая часть двойных связей остается ненасыщенной, чем и объясняется способность регенерата вулканизоваться. Девулканизацию ренин из натурального каучука и резин из синтетического каучука СКБ или СКС-30 проводят в разных условиях. Резина из натурального каучука, содержащая небольшое количество серы, может быть девулканизована путем нагревания без добавки мягчителя. При регенерации резин из натрий-бутадиеновых каучуков, склонных к структурированию и имеющих пониженное содержание двойных связей в главных цепях по сравнению с натуральным каучуком, необходимо применять значительное количество мягчителей.

### **3.5. Влияние содержания резиновых порошков на технологические свойства эластомерных 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 для резиновых смесей

Ингредиенты	Масс (гр)
Девулканланган порошок	30÷60 гр
СКН-30 (АРКМ-15, СКИ-3)	20 гр
Рух оксиди	5 гр
Модификатор	2 гр
Олтингугурт	2 гр
Тиурам	1 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

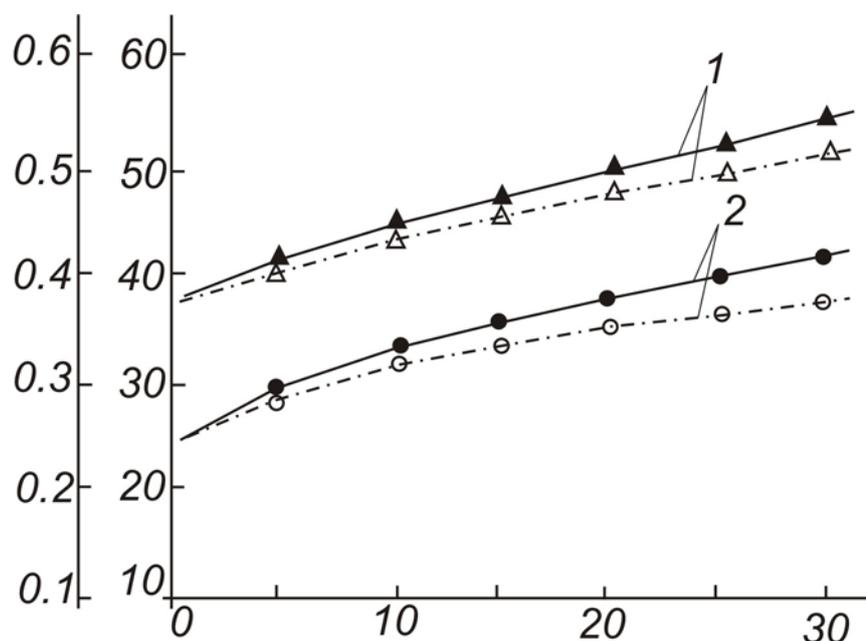
**Таблица 3.2.1**

Время выдерживания, Сутки	Показатель						
	Вязкость по Муни 1000х12х100			Вязкость по Муни При 1200х12 на 4-й мин	Пластичность усл,ед	Жесткость по Дефо	Эластическое восстановление
	М	М	На 4-й мин				
Стандартная модельная смесь наполнителя							
I	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	71	38	38	30	42	675	2,3
28	71	40	39	33	37	690	2,4
П-803							

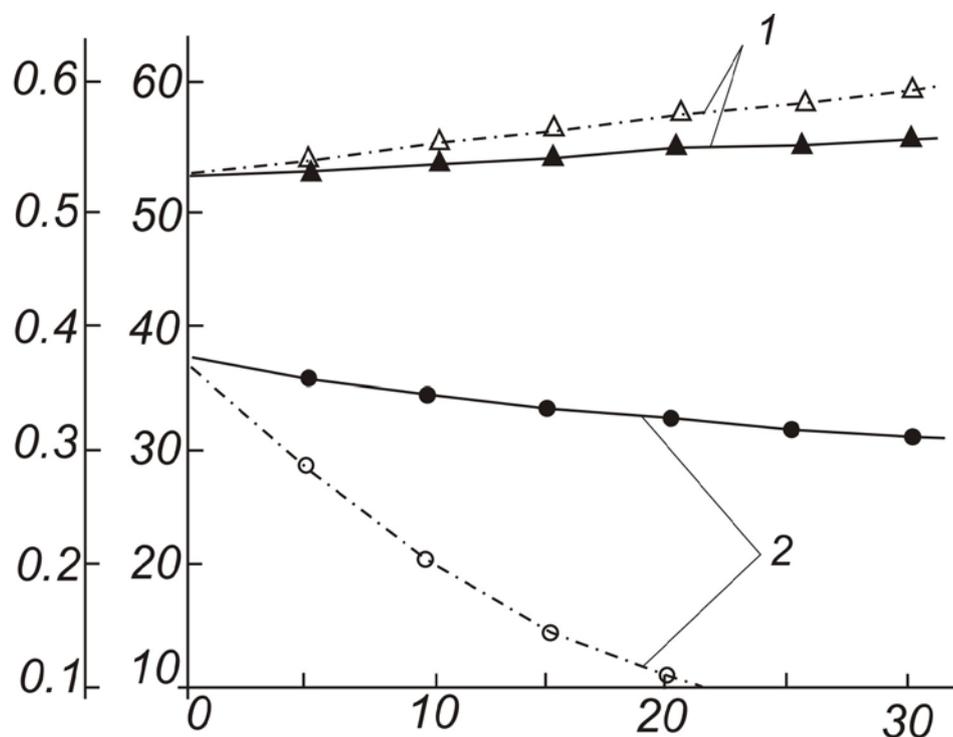
I	51	30	33	26	62	515	1,4
7	55	31	34	27	57	550	1,5
14	56	32	35	28	54	586	1,6
21	61	33	37	30	44	669	1,8
28	67	35	38	31	42	685	1,99

Результаты исследований показывают, что пластично-эластические свойства резиновых смесей, содержащих МИРП, практически не отличаются от серийно применяемого малои 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.

$P$ , усл.ед.  $M\tau^{100}$  ус.ед., Кл, кг



$P_{\text{усл.ед.Мт100ус. ед.Кл, кг}}$



Содержание МИРП, масс.

Рисунок. 3.2.1. а) Зависимость пластичности  $P$  (1), вязкость по Муни  $M\tau_1$  (2), и клейкости  $Kл$  (3) резиновых смесей на основе СКМС-30АРКМ-15 от содержания МИРП (—) и П-803 (----). б) то же на основе Наирита 1-СР-50.

### 3.6. Получения материалов на основе вторичных измельченных резин.

Композиционные материалы и изделия из них с использованием полуфабриката переработки изношенных шин и РТИ.

Свойства регенератов. Сравнение эффективности разработанного метода с известными способами регенерации проводили по различным показателям (Таблица 1), в том числе путем определения дисперсности резиновых частиц в регенерате средствами микроскопии. Результаты анализа показали, что физико-механические показатели шинных регенератов превышают свойства аналогичных типов регенератов, полученных по известным технологиям и что размер включений

последующего регенерата не превышал 1.5 мкм, а их количество по сравнению с традиционным методом снизилось на 80%. При анализе термоокислительной стабильности и теплофизических свойств регенератов объектами исследования являлись образцы шинного регенерата, полученные методом интенсивной механодеструкции и представляющие крайние варианты отклонения технологического решения получения регенерата. Во всем диапазоне технологических режимов обработки получен регенерат с удовлетворительной стойкостью к термораспаду и стабильными теплофизическими параметрами. Результаты анализа диэлектрических свойств регенератов, полученных из материала крошки отечественных и импортных шин, указывают на существенные рецептурные различия исходных резин, что накладывает ограничения на совместное использование крошки с различной предысторией. Образцы регенератов существенно различаются по структурной неоднородности, что проявляется в различном уровне диэлектрических потерь, обусловленных межслоевой поляризацией.

Рецептура резин. При создании рецептур с использованием шинного регенерата нами использовались два подхода: применение незначительного количества регенерата (до 15 %) для улучшения технологических характеристик резин; создание резиновых смесей на основе регенерата без добавления каучуков или с незначительным добавлением каучука общего назначения (5-г/о). Главным критерием в этом случае является достижение требуемых физико-механических свойств с одновременным снижением стоимости резиновой смеси в 2-3 раза.

В качестве иллюстрации первого подхода разработан состав резиновой смеси для протекторов восстановленных шин с содержанием 15-массовых % регенерата. Вулканизаты обладают следующими свойствами:  $\sigma=14.7$  МПа;  $\epsilon=450\%$ ,  $\text{бост}^{\bar{}}=8\%$ . Разработанная смесь улучшает

шприцуемость протекторных заготовок, повышает износостойкость протектора восстановленных шин на 15% и снижает на 9% себестоимость протекторов.

В качестве примера второго подхода разработана резиновая смесь на основе шинного регенерата (63.1-массовых%), которая может использоваться для изготовления широкого круга РТИ (6-5.6 МПа;  $b=165\%$ ;  $e_{0\text{ст}}=6\%$ ;  $H_b=76$  усл. ед.).

Технология изготовления изделий. Корректируя рецептуры приготовления резиновых смесей на основе регенерата, в одной технологической линии были получены различные изделия по безотходной технологии. Применение регенерата в резиновых смесях обеспечивает стабильность их свойств при переработке, меньшую усадку и хорошую каркасность. При вулканизации изделий, содержащих регенерат, без применения форм деформация заготовки незначительная. При повторном вальцевании эти смеси пластицируются в меньшей степени, чем смеси на основе каучука. Вследствие небольшого теплообразования смесей, содержащих регенерат, опасность подвулканизации при обработке их на вальцах, каландрах и шприц машинах снижается, что позволяет применять повышенную скорость обработки при хорошем сохранении профиля заготовки.

При использовании регенерата может быть сокращен расход ускорителей и оксида цинка. Регенератные смеси также можно успешно применять в производстве формовых изделий, особенно больших размеров, так как они медленно растекаются и лучше вытесняют воздух из форм, что предотвращает образование пузырей и недопрессовки.

Теория и практика процессов вулканизации. Большие затраты на реализацию процесса вулканизации во многом снижают положительный эффект, который достигается при использовании вторичного сырья. Интенсификация и оптимизация данного процесса проведена в двух

взаимосвязанных направлениях. Разработаны и применены новые методы расчета технологических режимов вулканизации. Усовершенствованы способы обогрева пресс-форм и их конструкция за счет применения зонного индукционного нагрева токами промышленной частоты.

Ассортимент выпускаемых изделий, которые могут быть изготовлены из регенерата, чрезвычайно широк. Наиболее сложным изделием в данном ассортименте являются покрышки шин. Поэтому разработка методов интенсификации и оптимизации процесса вулканизации нами проведена на примере изготовления покрышек. Разработанные методы расчета технологических режимов, способы обогрева и конструкции пресс-форм являются наиболее сложным базовым вариантом, который при введении определенных упрощений может быть легко трансформирован большому количеству изделий.

Ассортимент выпускаемых изделий. На основе разработанных рецептов резиновых смесей налажен выпуск ряда изделий с использованием регенерата (Таблица ).

#### Ассортимент выпускаемых изделий с использованием регенерата

Наименование изделия	Характеристика	Области применения
Покрытия		
Коврики	500x500 мм с элементами, позволяющими заливать их в бетон	Полы животноводческих ферм
Плиты напольного покрытия	600x600 мм с боковыми выступами и впадинами в форме «ласточкина хвоста».	Детские и спортивные площадки; покрытия производственного и складского назначения
Изделия для малогабаритных транспортных средств бытового, промышленного и		

коммунального назначения		
Малогабаритные шины	Изделия с повышенной твердостью	Колеса для контейнеров коммунального хозяйства
Изделия для транспорта		
Фиксаторы и вкладыши для рельсов	Изделия с повышенным шумовибропоглощением, работающие в диапазоне температур -40 до +90°С без ограничения циклов смены температур. Долговечность не менее 15 лет.	Строительство и ремонт трамвайных и железнодорожных путей
Строительство		
Элементы деформационного шва	Компенсация сезонных температурных расширений. Долговечность не менее 15 лет.	Строительство мостовых сооружений
Муфты		
Шиннопневматические муфты	Упрощение монтажа и демонтажа	Предохранительные муфты тормозных систем

Созданные технологии регенерации шинной крошки позволяют развивать новые направления по разработке композиционных материалов с использованием нефтяных битумов и полимеров.



**Рис. Резина техническая изделия**

Ведутся работы в следующих направлениях: по созданию модификатора резинобитумных композиций для дорожного строительства («Зластдор»); резино-полимерных композиций на основе шинного регенерата и вторичных полиолефинов низкой стоимости, обладающих свойствами термоэластопластов; резино-полиамидных композиций на основе переработки в регенерат крошки, содержащей от 3 до 8% полиамидных волокон; жидких эбонитов для защиты трубопроводов; защитных покрытий высоковольтных изоляторов из силоксановых композиций, содержащих регенерат.

#### **Предварительные экономические расчеты**

В настоящее во многих малых и крупных предприятиях резинового производства основной связующий компонент каучук считается привозным. Отсутствие каучукового производства в республике в многом препятствует на пути развитие резиновой промышленности. В этом аспекте данная научная работа является важным шагом по пути решение данной проблемы. Так как девулканизация резиновых отходов дает возможность повторного использование её полимерной части. В предлагаемом технологическом процессе резиновая крошка переходит в пластичное состояние и легко поддается к обработке.

На данный момент средняя стоимость товарной сырой резины в зависимости от назначения стоит 20-25 тыс. сум за килограмм. По предлагаемой разработке расходы на кг сырой резины ( в среднем ):

резиновая крошка	1500 сум
модификаторы	1000 сум
вулканизирующая система	500 сум
каучук	3500 сум

электроэнергия	500 сум
зар. плата рабочих	1000 сум
амортиз. обор	25 сум
помещения	25 сум
себестоимость	8050 сум

#### **Заключения к третьей главе**

В третьей главе магистр достаточно охарактеризовал предлагаемую установку, изучил влияние дисперсности измельченных резиновых порошков на процесс девулканизации, изучил степени набухания эластомерных композиции на основе девулканизатов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан экологически безвредная технология утилизации изношенных резиновых отходов резиновой промышленности .

2. Определены экономически целесообразность предлагаемого способа как повторного использование продуктов переработки резиновых порошков изношенных РТИ и шин

3. Экспериментально установлено, что термомеханический способ является наиболее эффективным среди существующих способов переработки изношенных шин и РТИ , поскольку позволяет максимально сохранить физические и механические свойства каучука в продуктах переработки.

4. Экспериментально установлено, температуры и условия переработки, где происходит переход резинового порошка в пластичного состояния позволяющий облегчит ее дальнейшую обработку на технологичном этапе.

5. Экспериментально установлено, влияние дисперсности резиновых порошков на процесс переработки и на свойства получаемых эластомерных композиции.

6. Представлен модельная установка по комплексной переработке резиновых порошков позволяющий получить эластомерную композицию с достаточно надежными физико-механическими свойствами.

## 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. Rubber and Plastics News (Feb. 23, 1998), Crain Communications, Cleveland, OH, pp. 22-23.

4. Dr. Robert Pett. Personal Communication, Ford Motor Company, 1997.

5. Scrap Tire User's Directory, Recycling Research Institute, Suffield, CT, 1996, p. 25.

6. Марьев В. А., Ананьева А. Г., Михина Е. К. Тверд, Старые шины: внедрение принципа ответственности производителя. Быт. отходы. 2014, № 3, с. 10-16, 64.

7. Н. В. Козиным. Баруздина Ю. Главная особенность более глубокий цикл переработки: Интервью с коммерческим директором ОАО „Чеховский регенератный завод" (ЧРЗ) Тверд, Быт. отходы. 2014, № 3, с. 26-28. Рус.

8. Предприятие по переработке шин в Красноярском крае. Тверд, Быт.отходы. 2014, № 3, с. 63. Рус.

9. Хептнер Ханс-Дитер. Тверд, Быт Рециклинг отработанных шин: технологические новации.. отходы. 2014, № 3, с. 56-58. 64.

10. Трофименко Ю. В., Воронцов Ю. М., Трофименко К. Ю. Переработка и использование изношенных шин, Тверд, Быт. отходы. 2014, № 3, с. 42-49, 64.

11. Варехов А. Г. Рециклинг отходов как вид сервисной деятельности. Техничко-технол. пробл. сервиса. 2012. № 2, с. 48-54.

12. Myhre Marvin, Saiwari Sitisaiyidah, Dierkes Wilma, Noordermeer Jacques. Утилизация резины: химия, переработка и использование. Rubber recycling: chemistry, processing, and applications. Rubber Chem. and Technol. 2012. 85. № 3, с. 408-449.

13. Вольфсон СЛ., Фафурина Е.А., Фафурин А.В. Вести. Методы утилизации шин и резинотехнических изделий. Казан, технол. ун-та. 2011. № 1, с. 74-79.

14. Saiwari Sitisaiyidah, Dierkes Wilma. Различные способы утилизации резиновых изделий. Different types of recycling. Eur. Rubber J. 2011. 193, № 5. с. 35.

15. Каримова Д. Р., Ликумович Д. Г. Переработка отходов производства изделий из силиконовых резин и вторичного силикона. Международная молодежная научно-практическая конференция "Альфред Нобель и достижения мировой науки и цивилизации за 110 лет", Казань, 2011: Сборник материалов. Казань. 2011, с. 61-62.

16. Каримова А. А. Пути утилизации автошин. Проблемы и перспективы развития автотранспортного комплекса: Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Магадан: СВГУ. 2014. 241-243.

17. Avyer Ravi, Rosenmayer Tom Pann Frank. Оценка соотношения стоимости и качество резиновой микрокрошки. Evaluation of micronized rubber powders with cost performance benefits. Rubber World. 2012. 245, № 4. с. 25-29.4

18. Федосеев И.В., Логинова А.Ю., Ласкана Н.Е. Экологически безопасная технология утилизации автомобильных шин. Научные технологии в приборостроении и развитие инновационной

деятельности в вузе: Материалы Все российской научно-технической конференции, Москва, 7-9 дек., 2010. Т. 1. Москва: МГТУ. 2010, с. 232-233

19. Шаповалов Ю.Н., Складнев Е.В., Андреев В.А., Саликов П.Ю., Ульянов А.Н. Новые технологии переработки различных видов отходов. Тверд, быт. отходы. 2011, № 1, с. 2026, 59.

20. Chem. J. Перерабатываем шины.. 2011, № 1-2с. 55-57, 1.

21. Лускин Г.Г, Рециклинг шин: технология и оборудование. Тверд. быт. отходы, 2009 №2 с26-29 рус

22. Борисов Е. М., Китпаев ЮБ., Борисов И. Е., Воскун М. Д. Промышленное производство тонкодисперсных эластомерсодержащих наполнителей. (ООО "Юнион инжиниринг"). 2014. 241-243.

23. Avyer Ravi, Rosenmayer Переработка и утилизация автомобильных покрышек. Credential launches £4 million recycling joint venture. Tyres and Access. 2006, № 10, с. 22. Англ.

24. Дудченко А. В. Организация экономически оправданного производства по переработке шин. (ООО "Тамплиер Центр"). 2003, с. 235-239.

25. Хунг Фам Куок. Определение безопасных зон при утилизации сверхкрупногабаритных автомобильных шин подрывом Региональная научнотехническая конференция "Техника XXI века глазами молодых ученых и специалистов", Тула, 2006: Материалы докладов ТулаТулГУ 2006, с. 194-197, 4.

26. Тарасова Т. Ф., Чапалда Д. И. Экологическое значение и решение проблемы переработки изношенных автошин. (Оренбург, гос. ун-т). Вести. Оренбург, гос. ун-та. 2006, № 2, с. 130-135, 157.

27. Петров А. С., Журавлев Д. А. Сравнительный анализ современных способов переработки изношенных автомобильных шин Проблемы экологии в соере. Материалы 3 Все российской Internet-конференции (с международным участием). Тамбов, 24-27 апр.. 2006. Тамбов: ТГУ. 2006, с. 43-46.

28. Борисов Е. М., Королев А. Н., Китаев Ю. Б., Слыш Г. А., \ Борисов И. Е., Снисарева С. В. Получение и использование высокодисперсных резинотекстильных порошков из вулканизованных отходов клиновых ремней и транспортерных лент в рецептуре обкладочных резин. (ЗАО "Ярославль-Резинотехника", ООО "Юнион инжиниринг" г. Ярославль). 12 Международная научно-практическая конференция "Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии 2006". Моек' ва. 22-26 мая. 2006. М.: НТЦ "НИИШП". 2006, с. 185.

29. Пучин Е. А., Конкин М. Ю., Глотов М. М Технологии утилизации резино-технических изделий. (Моск. гос. агроинженер. ун-т им. В. П. Горячкина), Вести. Моск. гос. агроинж. ун-та. 2004, № 1, с. 122-127.

30. Галлямов А. М. Башк. Анализ существующих технологий переработки изношенных шин и требования к их совершенствованию хим. ж. 2005. 12, № 3. с. 111-113.

31. Молотков В. И., Шибанов В. А. М Линия для утилизации изношенных шин (варианты): Пат. 46971 Россия, МПК' В 29 В 17/00. ООО "Компьютерное проектирование и конструирование". 2004108630/22; Заявл. 24.03.2004.

32. А. В. Лыкова Мартыненко О. Г., Журавский Г. И., Павлюкевич Н. В. Полесский Э. П. Устройство для переработки резиновых отходов:

Заявка 2003117097/12 Россия, МПК7 В 29 В 17/00. Гос. научн. учрежд. "Ин-т теплообмена им. " Нац. Акад. Наук Беларуси. № 2003117097/12; Заявл. 10.06.2003; Оpubл. 27.12.2004; Приор. 27.12.2002, № А20021102 (Белоруссия). Рус.

33. Блинов В. В., Коростелев С. Б., Новокшанов Ю. В., Пшеничников Ю. М., Руднев А. В., Чивелев В. Д., Шевченко В. И. Устройство для измельчения изношенных покрышек пневматических шин: Заявка 2003117772/12 Россия, МПК7 В 29 В 17/00. ООО "Новые технологии Форс групп", № 2003117772/12; Заявл 18.06.2003; Оpubл. 27.12.2004.

34. Комаров С. л., Куменова А. М., Блиничев В. Н., Смирнов А. А. Способ отделения волокнистых включений из продуктов измельчения изношенных шин и устройство для его осуществления: Заявка 200130194/03 Россия. МПК В 29В 17/02 ООО научно-производ. фирма "ЭНТАР", М 20011301.94/03-, Заявл. 08.11.2001; Оpubл. 27.08.2003. Рус.

35. Von der StraBe in die StraBe. Mennerich Karsten Maschinenmarkt. Переработка старых автомобильных шин. 2003. 109. № 10, с. 26-27.

36. Шардин В. П., Шардин М. В. О некоторых методах утилизации и переработки изношенных шин и отходов резины (Пермск. гос. техн. ун-т) Автотранспортный комплекс. Совершенствование и развитие проектирования, строительства и эксплуатации автомобильных дорог. Охрана окружающей среды: Материалы 30 Научно-технической Всероссийской конференции ПГТУ автодорожного факультета: Пермь, окт.. 2003. Пермь Изд-во Перм. гос. техн. ун-та. 2003, с. 235-239.

37. Ермилов Валерий Павлович. Способ получения тонкодисперсных порошков из вторичных шинных резин и устройство для

его осуществления: Пат. 2212273 Россия, МПК' В 02 С 18/08. № 2001131510/03; Заявл. 21.11.2001; Оpubл. 20.09.2003.

38. Салтанов А. В., Павлович Л. Б., Калинина А. В. Способ переработки отработанных резинотехнических изделий с металлокордом: Заявка 2001127324/04 Россия, МПК7 С 08 J 11/04. № 2001127324/04; Заявл. 08.10.2001; Оpubл. 10.06.2003. Рус.

39. Анцупов Ю. А., Давыдова В. Н., Каргин Ю. Н., Лопастейская Т. И., Лукасик В. А. К вопросу о переработке отходов латексного производства. Поволж. эколог. вестн. 2002, № 9, с. 86-89. Библ. 4. Рус.

40. Иванов В. И. Автономный промышленный комплекс по переработке изношенных автомобильных шин. Хим. техн. 2003, № 5, с. 28-30.

41. Балыбердин В. Я., Богомолов П. А., Журкин Е. С., Никольский В. Г. Способ переработки полимерного материала и устройство для его осуществления (варианты): Пат. 2173635 Россия, МПК7 В 29 В 13/10, № 2000122140/12; Заявл. 23.08.2000; Оpubл. 20.09.2001.

42. Мокрецов И. И., Кузьмицкий Г. Э., Афиногенов О. Ф., Ж.уравлев В. А., Мокрецова Е. А., Аликин В. Н. Способ переработки отходов отвержденного монолитного уретанового эластомера: Заявка 99119722/04 Россия, МПК7 С 08 J 11/08. Федер. гос. унитар. предпр. "Пермск. з-д им. С. М. Кирова", № 99110722/04; Заявл. 11.05.1999; Оpubл. 20.07.2001.

43. Микульонюк И.О. Основные методы переработки резиносодержащих отходов. Основы методи використання гумових відходів. Хім. пром-сть України. 2001, № 5, с. 53-58.

44. Смердов Виктор Васильевич, Смердов Максим Викторович  
Способ переработки покрышек и установка для его осуществления: Пат.  
2162015 Россия, МПК' В 02 С 21/00. М 98103363/03; Заявл. 19.02.1998;  
Опубл. 20.01.2001

45. Анцупов Ю. А., Давыдова В. Н. Тезисы докладов  
Научнопрактических конференций "Инновационные технологии в  
производстве СК, шин и РТИ: материалы, оборудование, изделия" и  
"Переработка и восстановление изношенных шин: экологическая  
безопасность и ресурсосбережение", Москва, Ц-15 марта. 2006,  
проходившей в рамках 9 Международной специализированной выставки  
"ШИНЫ, РТИ и КАУЧУКИ '2006", Москва, 2006. М.: Максима. 2 с. 72-73.

46. Миркин Б.М. , Наумова Л.Г. Беседы об устойчивости экосистем  
//Экология и жизнь, 2005-№ 3 (44)-с.

47. Мюррей Робин. Ноль отходов («Zero Waste») //Экология и жизнь,  
2004-№ 6(44)-с.

48. Усачев С.В., Соловьев О. Ю., Воронов В.Н. и др. Особенности  
вторичной переработки амортизированных вторичных камер и диафрагм  
//Каучук и резина, 2005. - №1 - С. 24-31.

49. Басе Ю. П., Разгон Д. О. Проблемы вторичного использования  
эластомеров их переработки. Докл. науч-практ. семинара проблемы  
переработки отработанных шин и РТИ. Москва 14. 03. 2000, - С. 20-23.