

онного каталога отходов и Общероссийского классификатора продукции

3 Епифанцев, К.В. Разработка виртуальных инструментов для мониторинга отходов на базе Lab View и портала Eco 365// Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения : сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов / Юргинский технологический институт. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2018. – с. 52-57.

4 Badu, S.P., Bain, R.L., Craig, K. Thermal gasification of Biomass technology development in U.S.A. // Seminar on Power Production from biomass II. Espoo, Finland, 27-28 march – 1995.

УДК 622.658.345

РЕЦИКЛИНГ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ АСПЕКТЕ СОКРАЩЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Ивлиева М.С.

ООО «Альфа-ФТОР», г. Тула

Рассмотрены вопросы, касающиеся технологий переработки резинотехнических отходов. Выявлены связи между физико-химическим строением резин и их механическими и химическими свойствами, определяющим в дальнейшем различные методы их регенерации. Показаны основные отрасли применения в машиностроении. Показана значимость рециклинга резинотехнических материалов в решении экологической проблемы уменьшения загрязнения атмосферного воздуха.

Введение

В связи с развитием отраслей машиностроения увеличивается накопление отходов производства и потребления, в частности отходов резины. Они требуют не только значительных площадей, но и загрязняют вредными веществами, пылью, газообразными выделениями в атмосферу, поверхностные и подземные воды, почвы. Применение резинотехнических изделий (РТИ) достигло в настоящее время колоссальных размеров, а перспективы их производства и применения в различных областях постоянно расширяются. Без них невозможно представить добывающие отрасли, ядерную энергетику, космическую промышленность, автомобиле-, авиа-, ракето-, судостроение, меди-

цину. Практическое применение РТИ показало прямо пропорциональную зависимость их количества в оборудовании от его сложности и инженерного совершенства.

Вопросы утилизации амортизованных РТИ для защиты окружающей среды, в частности атмосферного воздуха, имеют особое значение поскольку из-за высокой стойкой резины, к действию кислорода, озона, солнечной радиации и бактериям они загрязняют окружающую среду на весьма длительный срок [5].

В связи в этом природоохранная деятельность должна быть направлена на сокращение объёмов образования отходов, преобразование отходов во вторичное сырьё или получение продукции, что ведёт к уменьшению загрязнения атмосферного воздуха.

Значение свойств резинотехнических изделий.

Резина – сложная многокомпонентная система, состоящая из высокомолекулярной полимерной основы и различных химических добавок, с низкой температурой перехода из стеклообразного или твердого кристаллического состояния в высокоэластичные – эластомеры. Эластомеры, которые могут быть переработаны в резину, обычно называются каучуками (Рис.1) [1].

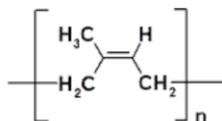


Рис.1 - Химическая формула натурального каучука (цис-полиизопрен)

Различают группы промышленных каучуков: общие – натуральные и синтетический; специального назначения. Эластомеры обладают в широком температурном интервале высокой эластичностью – способностью подвергаться значимым обратимым деформациям при малых напряжениях. Эластомеры могут проявлять себя в трех видах деформации:

- 1) Упругая деформация обратима и связана с изменением межмолекулярных и межатомных расстояний, а также углов, образуемых валентными связями, соединяющими атомы в макромолекулах.
- 2) Пластическая деформация связана с необратимым перемещением макромолекул друг относительно друга. Развивается лишь при разрушении химических связей в процессе старения, чем выше температура – тем быстрее идет старение.

3) Высокоэластическая деформация, характерная только для полимеров в высокоэластическом состоянии, также обратима, но связана с изменением конфигурации макромолекул, т.е. с изменением энтропии системы, является главной среди остальных.

Наличие длинных цепных молекул, которые образуют прочную трехмерную надмолекулярную структуру с поперечными связями, придают им уникальные свойства, делающие их незаменимыми материалами для современного машиностроения и других отраслей промышленности.

Технологические процессы при утилизации резинотехнических изделий

Существует множество методов регенерации резин, выведенных из эксплуатации. Регенерация резины – физико-химический процесс, в результате которого она превращается в пластичный продукт – регенерат. Существуют различные способы его получения, отличающиеся характером и интенсивностью воздействия на резину, а также природой и количеством участвующих в регенерации резины веществ. При утилизации резины происходят следующие процессы: деструкция углеводородных цепей; структурирование вновь образовавшихся молекулярных цепей; деструкция серных полисульфидных связей, модификация молекулярных цепей каучука; изменение углеводородных цепей, образованных сажой, содержащихся в резине [2].

Технологический процесс утилизации резиновых смесей на предприятиях резиновой промышленности включает несколько стадий [3]: прием, хранение и перемещение материалов; подготовка каучуков и других материалов; смешение; охлаждение и очистка резиновых смесей; формование резиновых смесей.

При смешении каучуков происходит не только перемешивание компонентов с ингредиентами, но и протекают сложные физико-химические процессы, структурные превращения самих каучуков под действием механических напряжений и химическое взаимодействие между компонентами резиновой смеси. Характер этих процессов определяется условиями переработки, поэтому резиновые смеси одинакового состава могут иметь различные свойства. Для воспроизводства свойств режимы приготовления резиновых смесей строго регламентируются по различным параметрам.

Для механизации и автоматизации дозировки каучуки режут на мелкие куски или гранулируют. В связи с тем, что некоторые типы каучуков кристаллизуются при комнатной температуре, что приводит к повышению их жесткости и затрудняет даль-

нейшую переработку, каучуки разогревают для плавления кристаллической фазы. При декристаллизации каучуки разогревают до 50 - 70°C. При малом количестве материала используется подогрев воздуха до 50°C в течение 72 часов, при большом количестве используют поле токов высокой частоты 20-75 МГц с продолжительностью разогрева 25-50 минут. Под влиянием механических и тепловых воздействий необратимая компонента пластичность каучука, может увеличиваться, в результате чего снижается его вязкость и эластическое восстановление – происходит его пластикация. В процессе пластикации под действием механических напряжений и окислительных процессов происходит деструкция макромолекул каучука, т.е. снижается его молекулярная масса. С повышением температуры ускоряются термоокислительные процессы, следовательно, ускоряются процессы деструкции. Это приводит к сложной температурной зависимости скорости пластикации.

Различают виды пластикации: механическая и термопластикация. Термопластикация происходит при оптимальном выборе температуры и давления, когда процессы деструкции преобладают над процессами структурирования. Термопластикация, в основном, подвергаются жесткие высокомолекулярные бутадиеновые каучуки. Процесс проводят при автоклавах при 120-140°C и давлении воздуха 0,25-0,30 МПа. При термопластикации происходит глубокое окисление и деструкция полимера, сопровождающаяся увеличением содержания низкомолекулярных фракций. При этом ухудшаются эластичные и прочностные свойства вулканизатов. На графиках (Рис.3) показаны изменения пластичности, эластичности и растворимости от продолжительности пластикации каучуков при 140°C.

Механическая пластикация может происходить в роторных, червячных и валковых машинах. Часто совмещается с процессами смешения. При механической пластикации происходит разрыв наиболее длинных макромолекул преимущественно в средней части, низкомолекулярные фракции не увеличиваются, поэтому резины по эластичным свойствам лучше.

Пластикация в червячных пластикаторах происходит под действием сдвиговых деформаций, возникающих в осевом направлении при вращении червяка, и сил трения между каучуками и стенками цилиндра, каучуком и поверхностью червяка. Напряжение сдвига зависит от вязкости каучука, температуры, скорости сдвига, геометрии, зазора червяка и цилиндра.

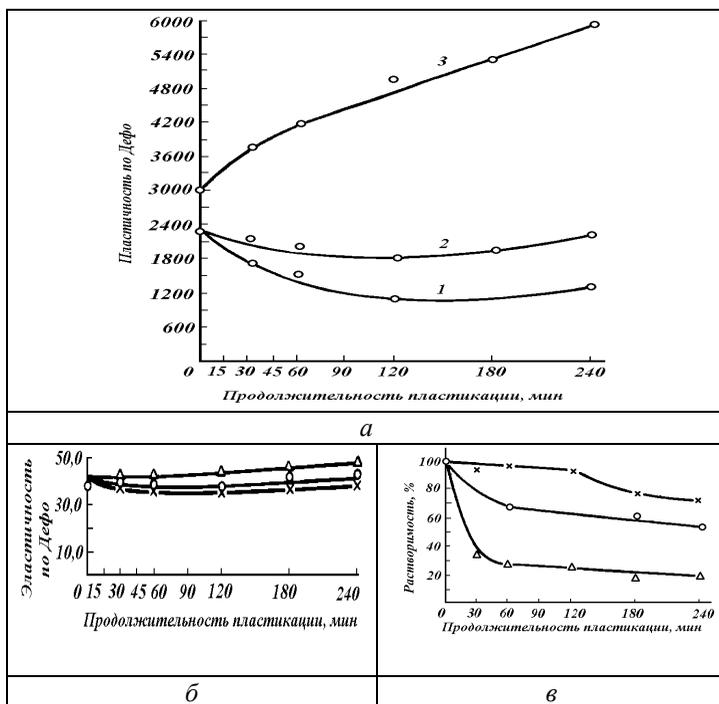


Рис. 3 – Изменения пластичности (а), эластичности (б) и растворимости (в) каучука от продолжительности пластикации

Вследствие трения каучука о стенки цилиндра и о поверхность червяка, а также в результате внутреннего трения происходит интенсивное нагревание каучука. Вся потребляемая энергия превращается в теплоту, которая частично рассеивается в окружающую среду, но в основном поглощается охлаждающей водой и нагретым пластицированным каучуком.

В закрытых скоростных резиносмесителях развиваются высокие напряжения сдвига. Резиносмеситель имеет меньшую поверхность охлаждения, а теплообразование в нем более значительное. Пластикацию каучука на вальцах экономически целесообразно проводить при малых масштабах производства, т.к. расходуется больше энергии, вследствие чего каучук и валки сильно нагреваются.

Смешение каучука с ингредиентами сопровождается рядом физико-химических процессов, которые существенно влияют на состояние смеси и параметры смешения. Диффузия и растворе-

ние некоторых компонентов в смеси приводит к более равномерному их распределению и уменьшению вязкости, снижению сдвига и изменению других реологических характеристик смеси.

Одностадийное смешение применяют при изготовлении смесей на основе низковязких каучуков или смесей с малоактивными наполнителями, как правило, в смесителях с малой частотой вращения роторов. При таком способе в пластицированный каучук последовательно вводят ингредиенты, причем серу добавляют в смесь обычно на листовальных вальцах или вводят в резиносмеситель до 30 секунд до окончания цикла смешения.

Двухстадийное смешение проводят или в двух скоростных резиносмесителях, или в скоростном и тихоходном смесителях, продолжительность смешения в каждом из резиносмесителей составляет 2-4 минуты.

При непрерывном процессе смешения, в отличие от периодического, не происходит резких циклических изменений мощности и температуры. Кроме того, появляется возможность использовать отводимую из зон интенсивного теплообразования энергию для предварительного нагревания ингредиентов, поступающих в зону загрузки, что позволяет значительно повысить КПД оборудования, обеспечить стационарность температурного режима смешения и получение смесей с одинаковыми свойствами.

После смешения резиновые смеси необходимо охлаждать, так как в процессе хранения при повышенной температуре возможна их подвулканизация или слипание. При охлаждении листы резиновых смесей обрабатывают антиадгезивами. Смесь загружают в ванну с водой, в которую добавляется антиадгезив (например, каолиновая суспензия).

Для получения резиновых изделий бесформенную массу резиновой смеси подвергают формованию.

Основными способами являются:

– каландрование – когда разогретая резиновая смесь пропускается в зазоре между горизонтальными валками, вращающимися навстречу друг другу, с образованием бесконечной ленты определенной ширины и толщины.

– шприцевание (экструзия) – продавливание разогретой резиновой смеси через профилирующие отверстие (мундштук), образуя длинномерные профили (Рис.4).

– прессование, литье под давлением.

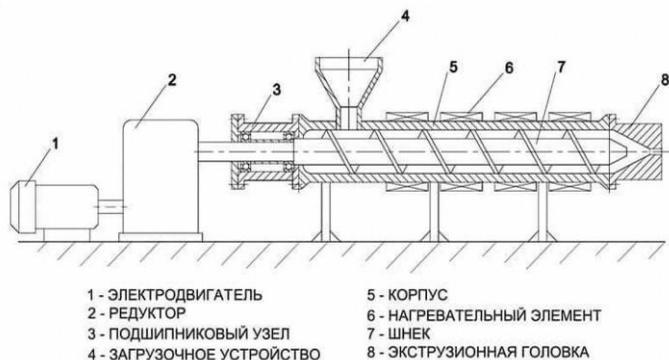


Рис.4 – Схема работы машины непрерывного выдавливания

С точки зрения утилизации отходов принципиально важно, образовались ли они до вулканизации или после неё. Все резиносодержащие отходы можно классифицировать следующим образом (Рис. 5).

Другим новым и перспективным направлением в производстве резиновых изделий является переработка «жидких» каучуков – низкомолекулярных олигомеров на основе диенов, олефинов и их сополимеров [4].



Рис. 5 – Классификация резиносодержащих отходов

Выводы

Накопление отходов производства и потребления, размещение этих отходов в экосистемах – глобальная проблема современности, так как при этом изменяется химический состав окружающей среды, нарушаются естественные ландшафты, в биосфере накапливаются огромные количества токсичных соединений, которые передаются по пищевым цепям, угрожая всему живому [6].

Важная задача современности – организация переработки отходов с целью их рационального использования. Решение данной проблемы является основой устойчивого развития человеческого общества.

Для успешного решения проблемы вторичного использования и переработки резинотехнических изделий России необходима разработка и принятие комплекса мер, регламентирующих порядок их учета, сбора, хранения и поставки на переработку, подготовка и продвижение на федеральном и региональном уровнях законодательных актов, стимулирующих увеличение объемов производства.

Библиографический список

1. Рюткянен Е.А. *Переработка и применение эластомеров: Учебное пособие для студентов заочного отделения/ Е.А. Рюткянен, Ю.М. Волин, С.Н. Корчемкин.* – СПб: СПбГТИ(ТУ), 2010. – 64 с.
2. Бобович Б.Б., Девяткин В.В. *Переработка отходов производства и потребления: Справочное издание/Под ред. Докт.техн.наук, проф. Б.Б.Бобовича.-М. «Интернет Инжинринг», 2000. – 496 с.*
3. Резниченко С.В. *Большой справочник резищика. Часть 1. Каучуки и ингредиенты: под ред. проф. С.В.Резниченко и проф. Морозова А.А.*
4. *Учебно-методическое пособие «Вторичное использование резины», МГАТХТ им.Ломоносова, Москва, 2002 г.*
5. Тарасова Т.В, Чапалда Д.И.: *статья «Экологическое значение и решение проблемы переработки изношенных автошин», ОГУ.*
6. *Экологическая химия: статья «Проблемы утилизации отходов полимеров в России/ И.В.Шугалей, И.В.Целинский, А.П.Взняковский, А.В.Гарабаджиу;– СПб.: СПбГТИ, 2011.*