

УДК 615.32

## РЕГЕНЕРАЦИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ РЕЗИНЫ

Е.А. Макаревич, старший преподаватель

А.В. Папин, к.т.н., доцент

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева  
г. Кемерово

Основными путями решения проблемы загрязнения окружающей среды отходами отработанных шин являются их переработка, повторное использование и регенерация.

### 1. Повторное использование отходов резиновых изделий

Технология переработки терморезистивных полимеров, таких как резина, является сложной и дорогостоящей. Существует возможность применения регенерированных измельченных терморезистивных полимеров в новых рецептурах с незначительным влиянием на пластическую деформацию и характеристики деформации при переработке. Также возможно использовать отходов резиновых изделий в качестве наполнителей.

Вывоз отходов на полигоны является одним из первых способов утилизации отработанных резиновых изделий, но с уменьшением имеющихся площадей и из-за бурного роста стоимости, этот процесс утилизации больше не представляется возможным.

Отходы резины могут использоваться в качестве топлива для выработки электроэнергии, пара и т. д. Но это создает новую проблему – загрязнение воздуха.

Известен экологически безопасный процесс производства ценных топлив и химического сырья из резиновых отходов в замкнутом процессе окисления, который не содержит опасных выбросов, а также способ переработки использованных шин с извлечением нефтепродуктов, стали, винилхлорида и углерода.

### 2. Регенерация резиновых изделий

Регенерация отходов резины представляет собой превращение нерастворимого и неплавкого терморезистивного полимера в термопластичный продукт, имитирующий многие свойства первичной резины. Процесс регенерации может быть двух типов: физическое восстановление и химическая регенерация.

2.1. Типы процессов физического восстановления: механический процесс, криомеханический процесс, сухое и мокрое измельчение при температуре окружающей среды, микроволновый метод, ультразвуковой метод.

## 2.2. Методы химической регенерации резины

Разработано большое количество регенерирующих химических реагентов, а именно: дифенилдисульфид, дибензилдисульфид, диамилдифенил, бис (алкоксиарил) дисульфид, бутилмеркаптан и тиофенолы, тиолы ксилола и другие меркаптаны, фенольные сульфиды и дисульфиды.

Проанализированы современные направления переработки эластомеров и сообщено о разработке химических зондов, которые селективно расщепляют связи углерод-сера и сера-сера, но не затрагивают углерод-углеродные связи. Представлен механизм реакции разрушения полисульфидных связей.

Обессеривание отработанных шин проводится в присутствии натрия в растворителях, таких как толуол, лигроин, бензол, циклогексан и т. д.

Исследована возможность регенерации резины с использованием катализаторов на основе оксида железа фенилгидразина, меди (I) хлорид-трибутиламина, регенерирующей композиции, состоящей из восстановителя, такого как фенилгидразин и дифенилгуанидин, хлорида железа и пластификатора. В процессе регенерации происходит не только расщепление связей углерод-сера или сера-сера, но и расщепление углерод-углерод связей полимерной цепи.

Отходы автомобильных шин, содержащие полиизопреновый каучук, стирол-бутадиен-каучук, бутадиенметилвинилпиридиновый каучук могут быть девулканизированы катализатором в низкотемпературной фазе переноса. Новизна этого процесса заключается в использовании катализатора в низкотемпературной фазе переноса и температуры процесса ниже 150°C. Девулканизованная таким образом резина отличается тем, что практически не содержит полисульфидной сшивки, которая избирательно разрушается во время процесса с незначительным разрывом основной цепи.

Сообщалось об использовании тиокарбоновой кислоты в качестве регенерирующего агента.

Проводилось восстановление отработанных шин путем замачивания в органическом растворителе, например, 1,3,5-триметилбензоле, затем пропитанную резину разлагали, применяя усилие сдвига.

Отходы, содержащие натуральный и синтетический каучук, могут быть регенерированы с использованием регенерирующего масла, состоящего из бензола, алкилбензола и алкилированных инданов.

Вулканизованная резина была также регенерирована действием сплавов или производных переходных металлов. Было обнаружено, что 2-меркаптобензотиазол эффективен в качестве регенерирующего агента.

Порошок резины шин суспендировали в  $\text{CHCl}_3$  и продували при комнатной температуре озоном, содержащим кислород, а затем обрабатывали  $\text{H}_2\text{O}_2$ , получая жидкую резину, содержащую группы  $-\text{COOH}$ . Эта жидкая резина была вулканизована в присутствии трис (2-метил-1- азиридирил) фосфин оксида при 100°C.

### 3. Современные разработки в области повторного использования резины

#### 3.1. Биотехнологические процессы регенерации резины

Учеными США и Японии исследовано биологическое воздействие микроорганизмов на резиновые материалы с целью оценки возможного вклада биотехнологии в разработку и переработку использованных резиновых изделий.

Известен биотехнологический процесс для девулканизации отходов резины в бактериальной суспензии хемолитротропных микроорганизмов с подачей воздуха до отделения элементарной серы или серной кислоты.

Биоразложение цепи цис-1,4-полиизопрена было достигнуто с использованием бактерий, принадлежащих к роду *Nocardia*. Резиновый порошок с 1,6% серы обрабатывали различными видами *Thiobacillus* т. е. *T. ferrooxidans*, *T. thiooxidans*, *T. thioparus* во встряхивателе в лабораторном реакторе. Окисление серы в значительной степени зависит от размера частиц. Наилучшие результаты получены с *T. thioparus*.

#### 3.2. Регенерация резины по методу De-Vulc

Известно о новой технологии для девулканизации эластомеров с использованием материала De-Vulc. В этом процессе тонкодисперсная резиновая крошка смешивается с реагентом De-Vulc в открытой двухвалковой смесительной мельнице. Реагент De-Vulc является запатентованным материалом, его структура и состав не раскрываются.

#### 3.3. Регенерация с использованием материала возобновляемого ресурса

В Европе разработан процесс регенерации резины с растительным продуктом, который является экологически чистым и возобновляемым ресурсным материалом (ВРМ). Основным компонентом ВРМ является диаллилдисульфид. Другими составляющими ВРМ являются различные дисульфиды, моносульфиты, полисульфиды и тиольные соединения. Свойства эластичности были оценены до и после ускоренного старения на воздухе. Описан процесс регенерации с использованием ВРМ, механизм регенерации, а также механические свойства смеси первичной и регенерированной резины и характеристики старения.

### 4. Получение термопластичных эластомеров из регенерированной резины и полиэтилена низкой плотности

Термопластичные эластомеры получали из регенерированной резины шин и полиэтилена низкой плотности путем смешивания в пластикордере или валковой мельнице в присутствии вулканизирующего агента. Было замечено

увеличение когезионной прочности, улучшения стойкости к растворителям и свойств формования смесей.

Проведена и представлена сравнительная оценка процессов регенерации.

## 5. Применение регенерированной резины

Большое количество резиновой крошки используется в гражданском строительстве на игровых площадках, парковочных местах, для упрочнения откосов, в качестве модификатора асфальта. В России был разработан модифицированный асфальт, в котором резиновая крошка добавляется для изменения физических свойств и химических свойств вяжущего вещества. В результате повышается долговечность, сопротивление чрезмерному износу, пластичность и устраняется проблема раннего растрескивания асфальтовых покрытий. Текстура поверхности придает дорожному покрытию улучшенное сопротивление скольжению в гололед.

Битум с добавкой резины используется для гидроизоляции поверхностей, трещин, кровельных материалов.

Изготавливаются строительные изделия с превосходной атмосферостойкостью, износостойкостью и химической стойкостью, такие как тротуарная плитка, черепица.

Криогенно измельченная резина используется в производстве шин, шлангов, механических изделий, проводов и кабелей и т.д.. Чем мельче размер частиц, тем более гладкие и тонкие каландрированные листы, могут быть получены при экструдировании.

## 6. Преимущества использования регенерированной резины:

1. В процессе регенерации резина уже была пластифицирована из-за предварительной механической обработки, поэтому уменьшается цикл смешивания, тепловыделение, время смешивания.

2. Регенерированная резина потребляет меньше энергии во время разрушения и смешивания, чем новая резина. Материалы регенерированной резины можно обрабатывать при более низкой температуре, это обеспечивает в целом более быструю обработку во время экструдирования и каландрирования. Она менее термопластична, таким образом, сохраняет форму лучше при экструдировании и вулканизации.

3. Нерегенерированные соединения становятся более клейкими в жаркую погоду и сухими в холодную погоду, а соединения, содержащие регенерированную резину менее подвержены изменениям клейкости.

4. Содержание регенерированной резины в смесях, способствует замедлению и уменьшению миграции серы. Они вулканизируются быстрее, полученная экономия энергии представляет коммерческую выгоду. Во время вулканизации материалы, содержащие регенерированную резину, проявляют меньшее стремление к восстановлению, что указывает на лучшее сопротивление старению. Устойчивость к старению регенерированной резины

обусловлена предварительной обработкой окислением, нагреванием, деполимеризацией и механическим сдвигом, которая стабилизирует углеводороды от дальнейших изменений.

5. Включение регенерированной резины в новую резиновую смесь не только снижает стоимость готового продукта, но и экономит ископаемое сырье. Расходуется гораздо меньше энергии, чем при непосредственном производстве резинотехнических изделий из первичного сырья.

Регенерация резины, не только экономит ограниченные ресурсы ископаемого сырья, но и поддерживает улучшения качества окружающей среды.

### Список литературы

1. Тарасова Т. Ф., Чапалда Д. И. Экологическое значение и решение проблемы переработки изношенных автошин // Вестник ОГУ. 2006. №2-2. С.130-135.
2. Горовец В.Г. Утилизация шин. Проблема и ее аспекты /Горовец В.Г. //Автотранспортное предприятие, 2005.
3. Современные технологические линии переработки изношенных автопокрышек. Основные направления использования активного порошка дискретно девулканизованной шинной резины / Никольский В.Г., Внукова Л.В., Вольфсон С.А., Дударева Т.В., Красоткина И.А. // Вторичные ресурсы – 2008. – № 3.
4. B. Adhikari, D. De, S. Maiti. Reclamation and recycling of waste rubber// Progress Polymers. Science – 2000– № 25, p. 909–948.