

ПРОБЛЕМИ ПРАКТИЧНОЇ РЕАЛІЗАЦІЇ РАДІАЦІЙНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ РЕГЕНЕРАЦІЇ БУТИЛКАУЧУКОВИХ ВІДХОДІВ

*В.В. Шлапацька, Л.В. Солодовнік
ДП “Радма” ІФХ НАН України, м. Київ,*

*В.І. Сахно, С.П. Томчай
НЦ “ІЯД” НАН України, м. Київ.*

Бутилрегенерат - сировина, отримана в результаті регенерації відходів гумової промисловості та відпрацьованих гумових виробів з бутилкаучука. Переробка відходів передбачає відновлення початкових властивостей бутилкаучуку під дією іонізуючого випромінювання. За рахунок цього, без застосування хімічних реагентів, забезпечується велика однорідність регенерату і його більш висока якість для подальшої переробки. Ця технологія є одним з економічно доцільних шляхів повернення в господарче використання відпрацьованих бутилкаучукових виробів у вигляді дешевої вторинної сировини. На відміну від термохімічних технологій регенерації, радіаційні дешевші і дозволяють практично повністю виключити забруднення навколишнього середовища.

Бутилкаучук є основним зв'язуючим компонентом у виробництві різних технічних виробів з гуми (медичних, автомобільні шини, камери, діафрагми та ін.), а також різноманітних будівельних герметизуючих та клеючих мастик і матеріалів. Бутилкаучук отримується на нафтоперегонних заводах з різних фракцій нафти і завжди відносився до цінної сировини гумової промисловості.

Останнім часом через відсутність достатньої кількості промислових запасів нафти і зростання цін на імпортовану нафтову сировину, виробництво замінювачів бутилкаучука стало важливим, економічно виправданим і перспективним напрямком. Одним із можливих замінювачів бутилкаучука є бутилрегенерат - сировина, отримана в результаті переробки відходів гумової промисловості і відпрацьованої бутилкаучукової гуми. Слід зазначити, що гумові відходи утворюються на всіх етапах виробництва і експлуатації гумових виробів. В складі таких відходів міститься полімерна сировина, волокна, наповнювачі. Після регенерації їх можна використовувати як сировину для виробництва. Окрім того, наприклад, переробка і господарче використання відпрацьованих гумових виробів, в першу чергу автомобільних шин, має не тільки важливе економічне, а і екологічне значення. З урахуванням надзвичайно великих об'ємів вироблених і відпрацьованих гумових виробів (автошини, приводні вентиляторні паси, конвеєрні стрічки, електротехнічні та ін. вироби) можна стверджувати, що їх повторне використання дозволить формувати потужній промисловий резерв бутилкаучукової сировини. [1, 2].

З відомих методів, радіаційний метод регенерації гуми має ряд суттєвих економічних і екологічних переваг. Тут низькі енергетичні затрати не потрібно застосовувати хімічні реагенти, виключається забруднення навколишнього середовища. До того ж

радіаційний метод дозволяє отримувати продукт більш високої якості. Це власне і визначає зацікавленість технологів щодо його широкого промислового використання.

Дослідження проводились для технологічного процесу що складається з трьох стадій:

- подрібнення відходів (будь-яким способом);
- опромінення гуми прискореними електронами;
- механічна обробка регенерату у відповідності з

ТУ на продукцію.

Використовувалися виробничі відходи бутилкаучукової гуми ВО “Білоцерківщина”.

Дана робота мала на меті виявлення оптимальних умов опромінення, дослідження показників радіаційної деструкції бутилкаучукових гум, зміни їх властивостей під дією іонізуючих випромінювань, а також побічних ефектів.

Було встановлено, що бутилкаучук являє собою сополімер ізобутилена (95...99%) і ізопрена (1...2%). В складі бутилкаучукової гуми визначена велика кількість наповнювачів, є вулканізуючі агенти (алкілфенолоформальдегідні смоли, сірка), активатори та ін.

З теорії відомо [3], що саме для таких сумішей радіаційна стійкість визначається наявністю в макромолекулах бутилкаучука четвертинного атома вуглицю в кільці ізобутилена. Під впливом іонізуючого випромінювання в обробленій гумі з високою ефективністю утворюється вініліденова ненасиченість. Оскільки ненасиченість ізопренового типу при цьому практично не змінюється, то загальна кількість подвійних зв'язків модифікованого радіацією бутилрегенерату буде перевищувати кількість подвійних зв'язків вхідної гуми.

В результаті експериментальних досліджень радіаційно-хімічний вихід G (розрив зв'язків в бутилкаучуковому вулканізаті) був оцінений величиною 1,8 при поглинутій дозі 100 кГр. В табл. 1 наведено властивості, а в таб. 2 – склад радіаційно-модифікованого бутилрегенерату,

отриманого в такому режимі опромінення.

Випробування гумових діафрагм, виготовлених з використанням до 20 мас.% модифікованого радіацією бутилрегенерату показали, що за показниками міцності вони практично не відрізняються від діафрагм з натуральної сировини.

Контроль за деструкцією опромінених гумових відходів здійснювався різними методами [4]. Пластоеластичні властивості опроміненого матеріалу вимірювалися для різних поглинутих доз. Цей показник має велике значення, тому що свідчить про те, в якій мірі при радіаційній модифікації досягається основна ціль - перетворення еластичної гуми в пластичний продукт.

Для оцінки величини деструкції з регенерату виділявся:

- Ацетоновий екстракт, в якому з регенерату екстрагується основна маса органічних речовин (пластифікатори, антиоксиданти), що не входять в вулканізаційну сітку регенеруючої гуми.

- Хлороформенний екстракт, що дозволяє судити про кількість каучукового вуглецю, який досягає такого ступеню деструкції, при якій він стає розчинним в вуглеводних розчинниках.

Для оптимізації технологічного процесу була експериментально встановлена залежність величини зміни вулканізаційних зв'язків від поглинутої дози опромінення (малюнок).

В дослідженнях було встановлено, що в радіаційному процесі з використанням високоенергетичних електронів відбувається часткова деструкція поперечних зв'язків в вулканізаті. При цьому руйнуються переважно, слабкі (гнучкі) вулканізаційні зв'язки (типу полісульфідні, смоляні). Одночасно було встановлено, що при відповідному виборі дози опромінення зберігаються і навіть зміцнюються хімічно-міцні (С – С) зв'язки типу каучук–каучук, моно- і дисульфідні зв'язки, які відповідають за стійкість полімеру до процесів старіння (наприклад - теплового).

Дослідження показали, що відходи, модифіковані радіацією дозами 50...100 кГр і використані як бутилкаучукові компоненти дозволяють виробляти рулонний покрівельний чи гідроізоляційний матеріал без використання натурального бутилкаучуку. При цьому одночасно покращуються технологічні властивості полімерної маси. В проведених дослідженнях була показана важливість оптимального вибору дози опромінення і режиму променевої обробки матеріалу. Тут необхідно забезпечити оптимальне співвідношення між величиною і розподілом в об'ємі матеріалу поглинутої дози опромінення і економічно та технічно виправданим режимом роботи установки (прискорювача, транспортної системи та інших факторів).

При дослідженнях і промислових випробуваннях визначення оптимальних умов радіаційної обробки проводились за допомогою методів технологічної дозиметрії.

Для цього використовувались:

- Засоби вимірювання та індикатори дози радіаційної обробки типові для ДП "Радма".

- Засоби контролю параметрів роботи прискорювача електронів ІЛУ–(датчики струму пучка, енергії пучка, швидкості транспортної системи).

Робочими дозиметрами були стандартні зразки поглинутої дози фотонного і електронного випромінювань СО ПД / Ф / - 5 / 150 ГСО 4447-88. Як додатковий засіб вимірювання поглинутої дози використовувався нестандартний плівковий дозиметр ДПЦ – 10/100 власного виготовлення. Отримані результати було використано при реалізації в ДП "Радма" дослідно-промислові процеси радіаційної обробки відходів бутилкаучука різної товщини.

Опромінювання проводили мегавольтними електронами на прискорювачі ІЛУ-6 в інтервалі доз 100...300 кГр, з потужністю дози 20 кГр/протяжку. Зразки вагою 80...120г. і товщиною 0,5 см., при опромінюванні розміщувались в спеціальній герметичній кюветі об'ємом 500 см³.

Якісний та кількісний аналіз продуктів радіаційно-хімічної деструкції гуми під впливом електронної обробки проводився методами газової хроматографії. Розділення газоподібних продуктів проводили на приладі ЛХМ-8МД з детектором по теплопровідності. Газоносієм служив гелій. Використовувались колонки з NaX, l = 2 м, сілікогелем, l = 1 м, а також з скваланом, нанесеним (10%) на хроматин марки N-AW-НМPS, l = 1м.

Концентрація компонентів визначалась за площею піків на хроматограмі. Як стандартна речовина використовувався метан. Концентрації компонентів в опроміненій суміші розраховувались за формулою:

$$C_i = \frac{k_i \cdot Q_i}{Q_{cm}} \cdot C_{cm},$$

де k_i – коефіцієнт чутливості; Q_i і Q_{cm} – площі компонента і стандарта, що визначається, відповідно; C_{cm} – концентрація стандарту.

Розрахунки радіаційно-хімічних виходів продуктів радіолізу проводились по формулі

$$G_r = \frac{C \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 100 \text{ молекул}}{6,25 \cdot 10 \cdot D \cdot 100 \text{ еВ}}$$

C – концентрація продукта в молях, віднесена до 1г зразка гуми; D – поглинута доза.

В дослідженнях особливу увагу було надано проблемі виявлення летючих фракцій радіаційно-хімічних реакцій під дією опромінення. Важливо було встановити їх величину і оцінити практичну важливість для реалізації промислової технології радіаційної регенерації бутилкаучука.

На хроматограмах розділення продуктів

радіолізу при кімнатній температурі фіксуються компоненти повітря (азоту і кисню), піки водню, метану і сліди оксиду вуглецю. Встановлена також присутність в летючих продуктах ізобутана, CO₂. В табл 3 наведено дані щодо встановлених концентрацій основних летючих продуктів радіолізу CH₄ та H₂ (моль/г), радіаційно-хімічні виходи продуктів G_r (в молекулах / 100 еВ поглинутої енергії), а також результати розрахунку об'єму виділених летючих продуктів (в м³ / 1 т бутилрегенерату).

Таким чином, дослідження показали, що при радіаційних методах регенерації бутилкаучуку з гумових відходів шкідливі та летючі фрагменти радіолізу утворюються в дуже малих кількостях і не становлять ніякої небезпеки для навколишнього середовища. Була доведена перевага технології радіаційно-хімічної регенерації відходів та відпрацьованої гуми прискореними електронами в порівнянні з іншими (наприклад, термомеханічними [5]) технологіями.

Таблиця 1

Властивості радіаційно – модифікованого бутилрегенерата

Рівновісна ступінь набухання	400-420
Хлороформенний екстракт, %	35-40
В'язкість по Муни	15-50

Таблиця 2

Склад бутилрегенерата

Назва	На 100 м.ч. каучука	Масова я доля %
1. Бутилкаучук	95.0	54.65

2. Каучук	5.0	2.88
3. Наїрит	3.0	1.73
4. Смола	6.8	3.91
5. Белила цинкові	3.0	1.73
6. Стеарин	3.0	1.73
7. Масло ПМ	8.0	4.60
8. Вуглець	50.0	28.77
ВСЬОГО	173.8	100.0

За результатами досліджень можна зробити наступні висновки.

В оптимальному режимі обробки процес регенерації під дією прискорених електронів відбувається одночасно у всій товщині опромінюваного матеріалу. За рахунок цього забезпечується найбільш висока (в порівнянні з іншими технологіями) однорідність властивостей регенерату. Радіаційний процес дає можливість практично повністю виключити залишки від переробки.

Для ефективної реалізації радіаційної технології важливо оптимально вибрати метод опромінення та поглинуті дози. При виконанні цих вимог отримується бутилрегенерат – сировина з найбільш високими показниками.

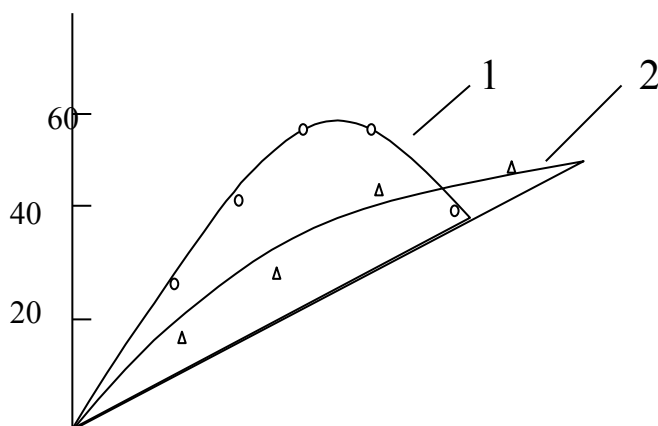
Модифікований радіацією бутилрегенерат має більш високу міцність і вже в процесі регенерації може бути отриманий з будь-якими бажаними пластоеластичними властивостями. За своїм складом регенерат близький до натуральної гуми. Вироби, виготовлені з застосуванням такого регенерату, своїми властивостями практично не поступаються виробам з натурального бутилкаучука.

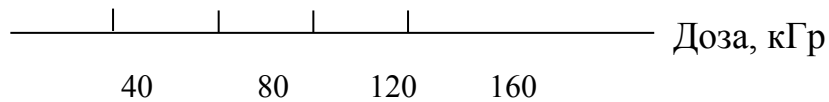
Таблиця 3

ЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ І РАДІАЦІЙНО-ХІМІЧНИХ ВИХОДІВ ПРОДУКТІВ РАДІОЛІЗУ ВІДХОДІВ РЕЗИНИ. ДОЗА 30 кГр

Вид випромінювання	Продукт	G, молек/100еВ	Концентрація Моль/г 10 ⁵	Г/т	М ³ /т
Прискорені електрони	Партія 1				
	CH ₄	0,090	0,304	48,6	0,068
	H ₂	0,37	1,17	23,4	0,262
	Изо-C ₄ H ₈	0,090	0,009	67,2	0,095
	CO	0,32	0,24	20,25	0,226
CO ₂	0,13	0,056	23,0	0,242	

Дестр. , %





Залежність деструкції вулканізаційних зв'язків від величини поглинутої дози опромінення.
 1 – смоляний вулканізація на основі бутилкаучука; 2 - сірчаний вулканізація на основі бутилкаучука

Відсутність сточних вод при реалізації технології радіаційної регенерації, висока ефективність на прискорювачах штатних засобів очистки повітря і знешкодження газоподібних викидів забезпечує найбільш високу екологічну чистоту виробництва.

Енерговитрати в порівнянні з традиційними технологіями регенерації при електронно-променевої переробці в 5-6 раз менші, що ставить радіаційну технологію поза межами конкуренції.

Спираючись на радіаційну регенерацію, як промисловий засіб виробництва дешевої бутилкаучукової сировини, можна частково чи повністю забезпечити підприємства цим важливим компонентом виробництва гуми. Низька (у порівнянні з натуральною) ціна отриманої сировини дозволяє виробляти не тільки більш дешеві гумові вироби, а також виробляти оригінальні вітчизняні будівельні матеріали, герметики, мастики з унікальними властивостями. Це дозволить розширити асортимент вітчизняних м'яких покрівельних і гідроізоляційних матеріалів для потреб будівництва, ремонту комунального майна,

антикорозійного покриття сталевих підземних трубопроводів.

ЛІТЕРАТУРА

- 1.Е.М. Соловьев, Н.Д. Захаров. *Переработка и использование отходов шинной промышленности*; Темат. Обзор. М.: "ЦНИИТ Энефтехим", 1983, 65с.
- 2.Н.А.Эйгина, В.С. Шмидов, Г.О. Савченко. *Состояние и перспектива развития способов переработки отходов в промышленности*. РТИ. М.: "ЦНИИТ Энефтехим", 1984.
- 3.В.С. Иванов. *Радиационная химия полимеров*. Л.: "Химия", 1988, 320с.
- 4.J.F.Rabek. *Experimental Methods in Polymer Chemistry. The Royal Institute of Technology. Stockholm, Sweden*, 1980.
- 5.А.П. Мелешевич, В.С. Шакарев и др. *Радиационная регенерация, резин на основе бутилкаучука и использование регенерата* //Тезисы докладов 2 Всесоюз. конф 2 Всес.конф., Обнинск, 23-25 октября, М., 1990.