

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ОТРАБОТАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН

RESEARCH OF THE SCRAP VEHICLE TIRE GRINDING PROCESS

Е. В. Ганин
Evgeny V. Ganin

Оренбургский
государственный университет,
г. Оренбург,
Российская Федерация

Orenburg State University,
Orenburg, Russian Federation

С. В. Антимонов
Stanislav V. Antimonov

Оренбургский
государственный университет,
г. Оренбург,
Российская Федерация

Orenburg State University,
Orenburg, Russian Federation

Н. Н. Мартынов
Nikolay N. Martynov

Оренбургский
государственный университет,
г. Оренбург,
Российская Федерация

Orenburg State University,
Orenburg, Russian Federation

Д. В. Мартынова
Darya V. Martynova

Оренбургский
государственный университет,
г. Оренбург,
Российская Федерация

Orenburg State University,
Orenburg, Russian Federation

Проблема переработки изношенных автомобильных шин и вышедших из эксплуатации резинотехнических изделий является актуальной и имеет большое экологическое и экономическое значение.

Наиболее популярные в России способы переработки шин — это пиролиз и измельчение. Согласно законодательствам ряда западных стран, пиролизные технологии запрещены как экологически небезопасные. Поэтому наиболее перспективным и более экологически безопасным можно считать способ измельчения изношенных шин. Целью исследования являлась разработка эффективной технологии переработки отработанных автопокрышек с точки зрения энергозатрат и глубины путем предварительной обработки в растворителях различного типа и последующего измельчения.

Обосновано использование способов механического воздействия на материал, в частности операции применения агрессивных сред. Результаты проведенных экспериментальных исследований показали, что дробление при воздействии различных агрессивных сред (растворителей) уменьшает энергозатраты, улучшает отделение металла и текстиля от резины, повышает выход резины.

The problem of scrap tires and out-of-service rubber products recycling is relevant and has great environmental and economic importance.

The most popular tire recycling methods in Russia are pyrolysis and grinding. According to the laws of several western countries, pyrolysis technologies are prohibited as environmentally unsafe. Therefore, the of scrap tires grinding method can be considered the most promising and more environmentally friendly.

The aim of the study was to develop an effective technology for scrap tires recycling in terms of energy consumption and depth by pretreatment in solvents of various types and subsequent grinding.

The use of methods of mechanical action on the material, in particular the operation of aggressive media, is substantiated. The results of experimental studies have shown that crushing when exposed to various corrosive media (solvents) reduces energy consumption, improves the separation of metal and textiles from rubber, improves rubber yield.

Ключевые слова

измельчение; растворители;
энергозатраты;
резина; набухание; твердость

Key words

grinding; solvents;
energy consumption;
rubber; swelling; hardness

Ежегодно у нас в стране объем образования вышедших из употребления автопокрышек увеличивается приблизительно на 50–90 млн шт.

Однако фактический объем переработки шин в России в настоящее время не превышает 17 %. Таким образом, можно констатировать, что проблема переработки изношенных автомобильных шин и вышедших из эксплуатации резинотехнических изделий является актуальной и имеет большое экологическое и экономическое значение [1, 2].

Наиболее популярные в России способы переработки шин — это пиролиз и дробление. В начале 2000-х гг. большой объем собранных шин сжигался, сегодня обе технологии занимают примерно равные доли с преобладанием механического метода. Недостаток пиролизных технологий очень наглядно иллюстрируется законодательством западных стран — пиролизные технологии запрещены в ряде из них как экологически небезопасные. Поэтому наиболее перспективным и более экологически безопасным можно считать способ измельчения изношенных шин [4, 5].

С целью добиться сокращения энергоемкости процесса измельчения на факультете прикладной биотехнологии и инженерии (ФПБИ) кафедрой машин и аппаратов химических и пищевых производств (МАХПП) Оренбургского государственного университета под руководством доцентов Ганина Е.В. и Антимонова С.В. ведется изучение процессов измельчения полимеров (эластомеров) при предварительной обработке различными агрессивными средами (растворителями) и исследование влияния этих сред на физические и химические свойства резин [3].

Первой стадией растворения любого полимера является его набухание. Набухание — это процесс поглощения полимером низкомолекулярной жидкости, сопровождающийся увеличением объема полимера и изменением конформаций его макромолекул [7, 8].

Таким образом, набухание можно представить как процесс одностороннего смешивания, при котором молекулы низкомолекулярного вещества благодаря большой подвижности проникают в пространство между молекулами высокомолекулярного вещества. Процессы набухания эластомеров в растворителях зависят, в первую очередь, от соответствия их параметров растворимости и связанной с ней плотностью энергии когезии [6].

Процесс набухания может вызывать необратимые изменения механических свойств эластомеров за счет ослабления межмолекулярных связей. При малой степени набухания преобладает положительное влияние гибкости цепей, способствующее ориентации, и прочность повышается. Если же эффект повышения гибкости цепей незначителен, то превалирует понижение прочности. Долговечность ненапряженных резин уменьшается тем значительнее, чем больше они набухают [4, 7].

Многообразие агрессивных сред, для которых требуется разработка резин, велико. Наибольшее распространение нашли следующие группы сред: сильные окислители (азотная, хромовая кислоты и др.); минеральные и органические кислоты (фосфорная, уксусная и др.); основания; органические соединения (нефтепродукты и др.); галогенсодержащие соединения [3, 9].

В таблице 1 приведены данные исследования влияния различных растворителей на каучуки и их набухание в них в течение 7 сут.

В первую очередь, нас интересуют бутадиен-стирольные и бутил-каучуки, которые используются в шинной промышленности. В случае с бутилкаучуком наибольшее набухание произошло при погружении его в оливковое масло (400 %), дихлорэтан (300 %) и четыреххлористый углерод (275 %).

В случае с бутадиен-стирольным каучуком (горячей полимеризации) наибольшее набухание произошло в дифениле, дихлорэтано (по 350 %) и четыреххлористом углероде (320 %). С аналогичными растворителями, но при холодной полимеризации — 375 %, 400 %, 400 % соответственно.

Таким образом, что для разложения представленных каучуков можно использовать:

- СКД — концентрированная азотная кислота, уксусная (как концентрированная так и нет), хлорная;
- СКС — хлорная, азотная, уксусная;
- СКМС — бензол, дифенил, дихлорэтан, четыреххлористый углерод.

Исходя из данных таблицы 1, можно сказать, что наиболее приемлемой кислотой для разложения каучуков являются азотная (25 %) и концентрированная азотная кислоты. Они не только разложили представленные образцы, но и сделали это при минимальной температуре 20–24 °С.

Согласно литературному обзору, мы сопоставили важнейшие свойства каучуков

Таблица 1. Набухание резин в различных растворителях. Приведены величины набухания в % при выдерживании резин в растворителях в течение 7 сут

Растворитель	Температура, °С	Натуральный каучук	Бутадиенстирольные каучуки		Бутадиеннитрильные каучуки		Сульфоновый полиэтилен	Бутил-каучук	Фторкаучуки (вайтон А) при 24° С	Хлоро-преновые каучуки	Силоксановые каучуки (СКТ, СКТВ)
			горячей полимеризации	холодной полимеризации	СКН-26	СКН-40					
Анилин	50	15	30	30	360	420	70	10	3	100	6
Бензин	50	250	140	140	15	6	85	240	12	55	230
Бензол	50	350	300	350	250	160	430	150	20	300	200
Вода дистиллированная»	100	10	4	25	10	12	4	5	2,7	10	1
морская	50	2	1,5	7	2	3	0,5	0,5	3	0,5
Гликоль	50	0,5	- 0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	-0,2	1,4	2,0	1,0
Дифенил	100	Разрушается	350	375	160	360	320	60	7,3	280	20
Дихлорэтан	50	420	350	400	290	230	600	300	16	320	250
Диэтилкетон	50	85	80	80	250	250	150	15	—	115	110
Диэтиловыйэфир	20	170	130	135	50	20	85	90	—	85	240
Ксилол	50	350	275	320	150	80	480	240		270	220
Масло диз.	50	250	150	150	20	5	120	250		70	120
» оливковое	100	Разрушается	220	220	22	6	160	400	2,5	80	140
» силиконовое	50	100	50	50	-2	-2	40	10		22	3
Фенол	50	35	50	60	450	510	80	3	7,3	70	8
Формальдегид	50	6	5	7	10	10	1,2	0,5		20	1
Циклогексанон	50	350	240	280	360	385	520	55	330	50
Четыреххлористый углерод	50	420	320	400	110	55	350	275	1,3	280	250
Этилацетат	50	90	90	90	170	135	100	20	280 *	100	135

различного строения и выбрали 5 основных видов, которые чаще всего встречаются в шинной промышленности:

- бутадиен-нитрильные,
- бутадиен-стирольные,
- полибутадиеновые,
- полиизопреновые,
- бутилкаучуки.

Из всех представленных каучуков бутадиен-нитрильный (СКН) обладает самыми лучшими качествами и лучше всех переносит воздействия различных агрессивных сред, поэтому он чаще всего и применяется в изготовлении различных масло- и бензиностойких изделий (прокладок, муфт, сальников и т.д.). Остальные каучуки из представленных менее или совсем не стойки к воздействию масел и бензинов. Что касается атмосферного воздействия (озона), представленные каучуки с этим справляются удовлетворительно (бутадиеновый (СКД) же маловосприимчив к нему).

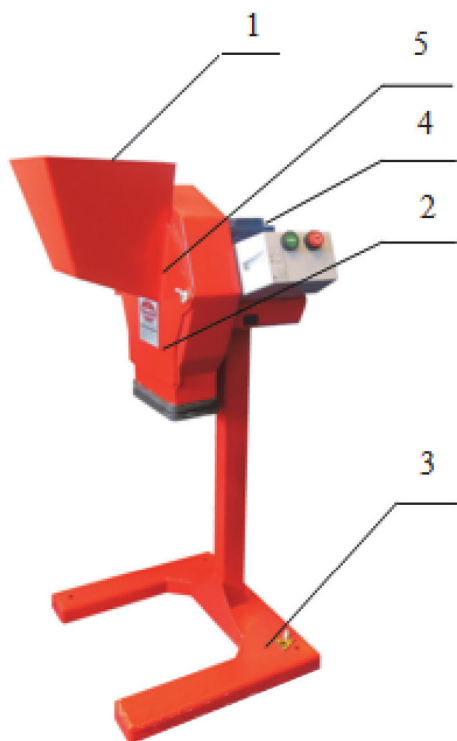
В кислотах представленные виды среднестойкие (кроме натурального и изопренового). Одинаково стойкие в щелочах и в спиртах, в алифатических растворителях (кроме бутадиен-нитрильного (СКН), все нестойкие). То же можно наблюдать в ароматических растворителях.

Таким образом, для эффективной утилизации отработанных шин путем измельчения, на основании анализа литературно-патентного обзора, перед измельчением отработанные шины необходимо подвергнуть процессу набухания в различных растворителях.

Целью исследования являлась разработка эффективной технологии переработки отработанных автопокрышек с точки зрения энергозатрат и глубины путем предварительной обработки в растворителях различного типа и последующего измельчения.

Для проведения исследований использовали следующее основное оборудование:

молотковая дробилка «МОЛОТ — 200/400» производства завода «ИН-ФЕЛ» (рисунок 1) с установленным ситом диаметром 10 мм; лабораторные весы АСОМЖВ-1-300; инфракрасный цифровой термометр; ваттметр; набор ситовых обечаек.



1 — бункер; 2 — кожух; 3 — основание;
4 — электродвигатель; 5 — ротор
с молотками

Рисунок 1. Устройство дробилки

Методика проведения экспериментального исследования заключалась в следующем.

1. Вначале подготовили образцы отходов резины размерами 4×10, 4×5, 3×5 и 3×2,5 см.

2. Далее отвешивали навеску нарезанных до заданного размера отходов резины различной массы, варьирувавшейся в зависимости от вида покрышек.

3. Подготовленные образцы в течение 30 мин, 60 мин, 1 сут и 1 недели держали в органических растворителях, причем через неделю контролировали изменение pH среды.

Подготовленные таким образом образцы измельчали на дробилке с установленными ситами диаметром 10 мм, в ходе измельчения измеряли производительность и потребляемую мощность.

Производительность измельчителя определяли массой продукта, загруженного в рабочую камеру измельчителя, и временем, в течение

которого она подвергается разрушению под воздействием рабочих органов до крупности заданной оператором.

Исходя из этого производительность измельчителя можно определить из следующего соотношения:

$$Q = \frac{m}{t}, \quad (1)$$

где m — масса навески зерна, загруженного в рабочую камеру измельчителя, кг;

t — время измельчения, с.

Энергоемкость процесса измельчения определяли как количество энергии, затраченной на проведение процесса измельчения заданной массы продукта до необходимой крупности.

Рассчитывается по следующей формуле:

$$W = \frac{N}{Q}, \quad (2)$$

где N — мощность процесса измельчения кВт;

Q — производительность процесса измельчения, кг/с.

Согласно литературному обзору, мы предъявили следующие требования к растворителям каучука в производстве резиновых изделий: хорошая растворяющая способность; стабильность, отсутствие химического взаимодействия с каучуком и отрицательного влияния на качество клея; достаточная скорость испарения растворителя; минимальная пожаро- и взрывоопасность; минимальное токсическое действие; доступность и невысокая стоимость; отсутствие неприятного запаха.

Согласно вышеперечисленным требованиям, мы остановились на следующих растворителях, которые будем использовать в наших исследованиях:

- бензин «Калоша (БР-1)»;
- уайт-спирит (нефрас — С4-155/200);
- ацетон;
- растворитель «В-646».

На рисунках 2 и 3 представлены результаты экспериментальных исследований зависимости мощности, затрачиваемой на процесс измельчения, и твердости образцов резины от времени нахождения в растворителях.

Проведенный анализ различных растворителей на процесс набухания показал, что наиболее эффективно позволяют реализовать процесс деструкции верхняя бензиновая фракция и различные углеводороды, например бензин «Калоша» (БР-1).

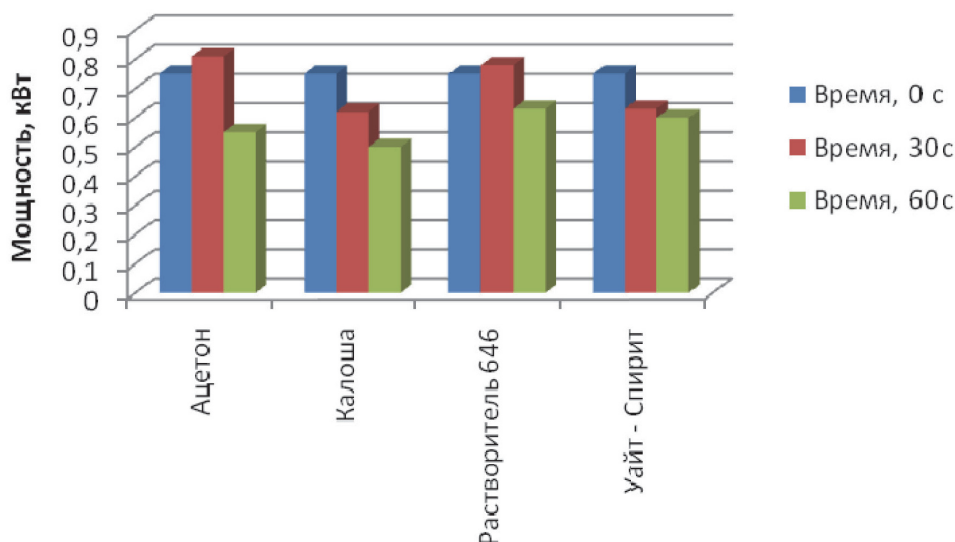


Рисунок 2. Зависимость мощности, затрачиваемой на процесс измельчения, от времени нахождения образцов резины в растворителях

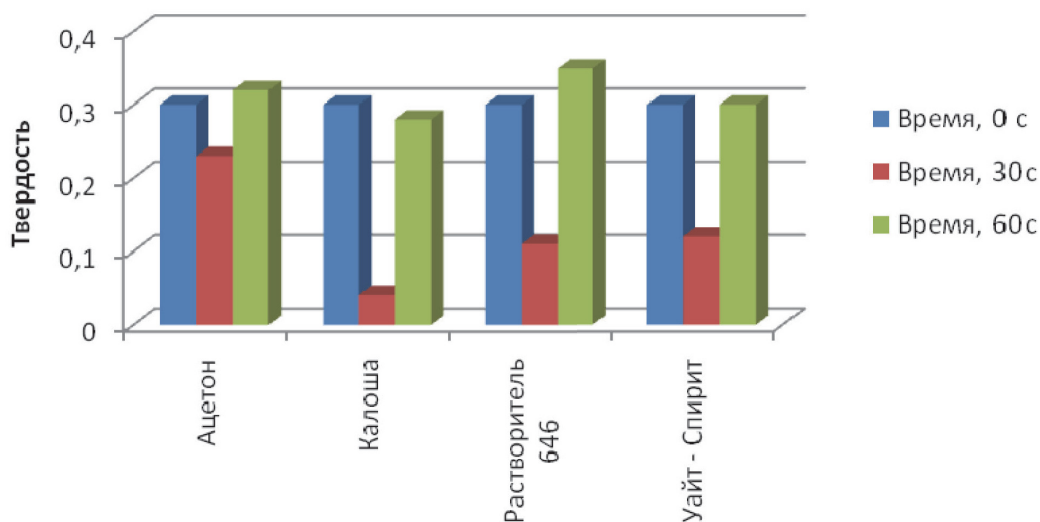


Рисунок 3. Зависимость твердости образцов резины от времени нахождения в растворителях

Выводы

1. Экспериментальные исследования показали, что предварительное использование различных видов растворителей, которыми обрабатывают утилизационные покрышки (камеры), позволяет снизить их твердость, что влияет на энергоемкость и производительность процесса измельчения.

2. Анализ полученных результатов показал, что наиболее эффективный растворитель — бензин марки «Калоша» (БР-1), который в наибольшей степени удовлетворяет всем рассмотренным требованиям, предъявляемым к растворителям неполярных каучуков. Другие растворители отличаются большей токсичностью, более резким запахом, дороговизной. Значительное преимущество этой марки бен-

зина по сравнению с другими бензинами состоит в более узком температурном интервале кипения и минимальном содержании ароматических углеводородов. Бензин выдерживает испытание на образование масляного пятна (остаток после фракционной перегонки бензина, нанесенный на фильтровальную бумагу, который не должен давать масляного пятна), не содержит механических примесей и воды. Он позволяет снизить твердость и имеет наиболее оптимальное время набухания.

Исследование выполнено при финансовой поддержке совместной программы «Михаил Ломоносов» Министерства науки и высшего образования РФ и DAAD (5.13442.2019/13.2).

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ганин Е.В., Антимонов С.В., Абдрахманова А.М., Иванова Ю.С. Переработка отработанных резинотехнических изделий автопрома // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2017. № 1. С. 121-131. URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/1_2017/ogbus_1_2017_p121-131_Ganin_EV_ru.pdf. (дата обращения: 20.10.2018).
2. Горелик Р.А. Вторая жизнь полимеров // Наука в России. 2003. № 6. С. 5–7.
3. Ганин Е.В., Мартынов Н.Н., Антимонов С.В., Мартынова Д.В. Исследование влияния различных агрессивных сред на физические и химические свойства резин // Инновации в науке. 2019. № 1 (89). С. 28–31.
4. Кузнецова Л.П., Павловский И.Н. Утилизация отработанных автомобильных шин // Молодой ученый. 2009. № 7. С. 57–60.
5. Левданский А.Э. Исследование двухступенчатой ударно-центробежной мельницы // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. № 9. С. 85–89.
6. Рахумова С.Ж., Попов В.П. Оптимизация технологического процесса производства синтетического этилового спирта // Перспективные разработки науки и техники: матер. XII Междунар. науч.-практ. конф. Пшемысль, 2016. С. 66–70.
7. Шаховец С.Е., Шмарев О.Ю., Николаев О.О., Богданов В.В. Мировая практика переработки и использования изношенных шин (обзор) // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2010. № 7. С. 70–76.
8. Klementina Khait, Stephen H. Carr, Martin H. Mack. Solid-State Pulverization: A New Polymer Processing and Power Technology. Technomic Publishing Co., Lancaster-Basel, 2001. 51 p.
9. John H. Fader Converting Scrap Automotive Tires and Automotive Shredder Residue into Hydrocarbon Fuels // Fader American Tire, 2000. No. 3. 11 p.

REFERENCES

1. Ganin E.V., Antimonov S.V., Abdrakhmanova A.M., Ivanova Yu.S. Pererabotka otrabotannykh rezinotekhnicheskikh izdelii avtoproma [Recycling of Automotive Rubber Waste]. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal «Neftegazovoe delo»* — *Electronic Scientific Journal «Oil and Gas*

ОБ АВТОРАХ

ABOUT THE AUTHORS

Ганин Евгений Владимирович, канд. техн. наук, доцент кафедры «Машины и аппараты химических и пищевых производств», ОГУ, г. Оренбург, Российская Федерация

Evgeny V. Ganin, Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor of Machines and Apparatuses for Chemical and Food Production Department, OSU, Orenburg, Russian Federation

e-mail: ganin-ev@mail.ru

Business», 2017, No. 1, pp. 121-131. Available at: http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/1_2017/ogbus_1_2017_p121-131_Ganin_EV_ru.pdf. (accessed 20.10.2018). [in Russian].

2. Gorelik R.A. Vtoraya zhizn' polimerov [The Second Life of Polymers]. *Nauka v Rossii* — *Science in Russia*, 2003, No. 6, pp. 5–7. [in Russian].

3. Ganin E.V., Martynov N.N., Antimonov S.V., Martynova D.V. Issledovanie vliyaniya razlichnykh aggressivnykh sred na fizicheskie i khimicheskie svoystva rezin [Study of the Influence of Various Aggressive Media on the Physical and Chemical Properties of Rubber]. *Innovatsii v nauke* — *Innovations in Science*, 2019, No. 1 (89), pp. 28–31. [in Russian].

4. Kuznetsova L.P., Pavlovskii I.N. Utilizatsiya otrabotannykh avtomobil'nykh shin [Utilization of Used Car Tires]. *Molodoi uchenyi* — *Young Scientist*, 2009, No. 7, pp. 57-60. [in Russian].

5. Levdanskiy A.E. Issledovanie dvukhstupenchatoi udarno-tsentrobeznoi mel'nitsy [Investigation of a Two-Stage Impact Centrifugal Mill]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* — *Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, 2006, Vol. 49, No. 9, pp. 85–89. [in Russian].

6. Rakhumova S.Zh., Popov V.P. Optimizatsiya tekhnologicheskogo protsessa proizvodstva sinteticheskogo etilovogo spirta [Optimization of the Technological Process of Production of Synthetic Ethyl Alcohol]. *Materialy XII mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii «Perspektivnye razrabotki nauki i tekhniki»* [Proceedings of the XII International Scientific-Practical Conference «Perspective Developments of Science and Technology»]. *Przemysl*, 2016. pp. 66–70. [in Russian].

7. Shakhovets S.E., Shmarev O.Yu., Nikolaev O.O., Bogdanov V.V. Mirovaya praktika pererabotki ispol'zovaniya iznoshennykh shin [World Practice of Recycling and Use of Used Tires]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo institute (tekhnicheskogo universiteta)* — *Bulletin of the Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University)*, 2010, No. 7, pp. 70–76. [in Russian].

8. Klementina Khait, Stephen H. Carr, Martin H. Mack. *Solid-State Pulverization: A New Polymer Processing and Power Technology*. Technomic Publishing Co., Lancaster-Basel, 2001. 51 p.

9. John H. Fader *Converting Scrap Automotive Tires and Automotive Shredder Residue into Hydrocarbon Fuels*. Fader American Tire, 2000, No. 3, 11 p.

Антимонов Станислав Владиславович, канд. техн. наук, доцент кафедры «Машины и аппараты химических и пищевых производств», ОГУ, г. Оренбург, Российская Федерация

Stanislav V. Antimonov, Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor of Machines and Apparatuses for Chemical and Food Production Department, OSU, Orenburg, Russian Federation

e-mail: antimonov.stas@yandex.ru

Мартынов Николай Николаевич, магистрант 1 курса факультета прикладной биотехнологии и инженерии, ОГУ, г. Оренбург, Российская Федерация

Nikolay N. Martynov, 1st year Undergraduate Student of Applied Biotechnology and Engineering Faculty, OSU, Orenburg, Russian Federation

e-mail: voshod2@list.ru

Мартынова Дарья Владимировна, канд. техн. наук, ведущий документовед отдела докторантуры и аспирантуры, ОГУ, г. Оренбург, Российская Федерация

Darya V. Martynova, Candidate of Engineering Sciences, Leading Documentary Officer of the Doctoral and Postgraduate Studies Department, OSU, Orenburg, Russian Federation

e-mail: panther89@mail.ru