

废旧橡胶微波脱硫再生工艺的研究

唐伟强¹, 卢俊杰¹, 谢民²

(1 华南理工大学工业装备与控制工程学院, 广州 510641; 2 华南理工大学科技事业总厂, 广州 510641)

摘要 介绍了应用微波技术对废旧橡胶脱硫再生的工艺实验过程, 对废旧橡胶在微波场下的脱硫的适宜温度、微波场均匀性对废旧橡胶的脱硫效率、脱硫再生后的再生胶的稳定性等问题进行了实验及研究, 为进一步开展应用微波技术对废旧橡胶脱硫再生提供了基础。

关键词 废旧橡胶 微波 脱硫

Study on Microwave Devulcanization Technology for Recycling Waste Rubber

TANG Weiqiang¹, LU Junjie¹, XIE Min²

(1 School of Industrial Equipment and Control Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510641; 2 The Science and Technology Industrial Factory of South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract This text introduces a microwave recycling process for waste rubber, including a study the optimum processing temperature, the effect of microwave uniformity on devulcanization efficiency, and the stabilization of product after devulcanization.

Key words waste rubber, microwave, devulcanization

0 引言

物资的循环再造和利用越来越受到人们的重视, 将数量极大的废旧橡胶再生利用, 也同样受到人们的重视, 废旧橡胶的回收再利用, 既有经济效益又有保护环境的社会效益。目前, 世界上已有了多项将废旧橡胶作为资源回收再利用的技术成果, 如原形改制、热能利用、热分解、轮胎翻新以及生产再生胶或胶粉等。在我国, 将废旧橡胶脱硫再生是利用的主要途径。据统计, 我国生产再生胶所利用的废旧橡胶量约占全国废旧橡胶利用量的 90%^[1]。但是, 对废旧橡胶再生主要使用“高温高压动态脱硫工艺”^[2,3]。该工艺存在能耗较大, 生产时间长, 生产效率低, 成本高, 产出的再生胶物理性能较低等缺点, 同时对环境还有一定的污染。因此, 深入研究废旧橡胶的再生回收工艺有着重要的意义。

微波法再生脱硫技术与传统方法比, 有着显著的优点: 节能性好, 能量利用率高; 脱硫效果好, 再生胶质量高, 微波对废旧橡胶脱硫所得的再生胶性能上接近原生胶; 生产效率高, 耗时少; 对胶粒的粒径要求不高, 发展前景好; 对极性强的橡胶尤为适合, 特别是一些用传统方法难以进行, 或者脱硫效果不好的胶种, 用微波法脱硫则效果很好; 污染较小; 经济性好。为此, 本文就微波针对废旧橡胶脱硫的关键因素、不同的废旧轮胎胶的脱硫工艺和条件进行了实验和研究。

1 实验

1.1 实验材料

GRT1(轮胎胎面、胎侧胶胶粉编号, 粒径约 2~4mm), 广东从化某厂提供。GRT2(轮胎胎面、胎侧胶胶粉编号, 粒径约 2~4mm), 广东三水某厂提供。促进剂 M; 硫黄; 硬脂酸; 活性氧化锌; 石蜡; 芳炔油。

1.2 再生胶试验配方

再生胶粉: 100; 硬脂酸: 1; 氧化锌: 2; 硫黄: 0.5; 促进剂 M: 0.4; 石蜡: 0.5; 芳炔油: 1; 共计 105.4(重量份)。

1.3 设备与仪器

XLB-D 橡胶平板硫化机, 宁波华液机械制造有限公司; 电子万能试验机, INSTRON 公司, 测试橡胶物理性能; MINITEMP MT 型红外测温仪, Raytek 公司; 长丰牌 MWJ-1 型微波漏能检测仪, 上海长丰微波技术公司; GT-M2000A 型橡胶硫化仪, 台湾高铁检测仪器公司; Moving Die Rheometer; GT 门尼仪, 台湾高铁检测仪器公司; XK-1600 型开放式炼胶机; 桂林中桂橡胶机械公司; G8023CTL-2 型微波炉, 格兰仕公司, 800W(2450MHz); WP750CTL23 型微波炉, 格兰仕公司, 750W(2450MHz); 邵尔 A 型硬度计, 江都市精测测试仪器厂。

1.4 测试方法

门尼粘度测试和硫化仪测试 门尼粘度测定按

GB/T1232.1-2000 未硫化橡胶:门尼粘度的测定;硫化特性测定按 GB/T16584-1996 橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性。

生硫化胶物理性能的测定 拉伸性能按 GB/T528-1998 硫化橡胶和热塑性橡胶拉伸性能的测定;撕裂强度按 GB/T529-1999 硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定。硬度按 GB/T1698-2003 硬质橡胶硬度的测定。

1.5 实验方法

将 GRT2 胶粉 300g 置于多模谐振腔微波场中,按不同的微波处理条件对 GRT 胶粉进行脱硫处理,达到预先设定的终止条件后,迅速投入水中,急速冷却,再将其置于一定条件下,除去水分。经一定的停放时间后,得到再生胶粉。

将上述制备的再生胶粉在开炼机上薄通 10min 后,再按再生胶试验配方(1.2 试验配方)进行混炼,得到再生胶片。

将上述制得的再生胶进行门尼粘度测试和硫化仪测试。硫化温度按 155℃ 条件,进而确定出其最优硫化条件。再将胶料根据确定出的最优硫化条件在平板硫化机上进行硫化,制取物理性能测试试片(胶条)。最后以其再生硫化胶的物理性能测试(包括强力,强伸,磨耗等)结果的优劣来判定脱硫效果的好坏。通过反复实验,并结合实际生产情况获取微波脱硫橡胶的最优工艺参数。

2 结果与讨论

2.1 废旧橡胶微波脱硫最佳温度的确定

橡胶是线状直链高分子聚合物塑性体,在一定条件下经硫化后,形成三维结构形态的无规则高分子弹性体。要再生回线形塑性的结构,必须打断已形成的牢固的以硫键为主的交联网点。废旧橡胶在微波的作用下脱硫时,再生温度会直接影响脱硫效果,再生温度过高(大于 200℃)时,橡胶分子的 C-C 主键将会遭到破坏,致使再生胶性能的急剧下降;再生温度过低(小于 70℃)时,则橡胶分子的断键作用不明显,至少在宏观上表现不出任何的再生效果。因此再生实验的温度范围选择在 70~200℃ 来寻找最佳脱硫温度点,同时,由于微波对废旧橡胶脱硫的过程中存在有微波非热效应的问题,在温度相对较低时,微波仍能在微观上表现出对橡胶分子的脱硫作用,因此在实验中,重点研究温度相对较低的情况,在一个较低的再生温度下,微波对于橡胶分子破坏可以是有选择的,并且达到最小程度的破坏;另一方面,温度较低时,硫化橡胶中的化学助剂较稳定,橡胶大分子更不会裂解,因此脱硫过程中产生的污染甚微。

表 1 和表 2 分别为是废轮胎胶粉 GRT2、GRT1 在微波功率为 800W 时,不同脱硫温度的橡胶物理性能表。可以看出,当温度低于 70℃ 时,宏观上微波对轮胎胶粉没有表现出明显的再生作用;而在温度为 140~150℃ 时,再生胶的综合物理性能达到最优;当温度高于 200℃ 时,橡胶分子受破坏较严重,其硫化胶的物理性能(特别是拉伸强度)急速下降。综上所述,对于 GRT2 轮胎胎面胶胶粉,其最佳脱硫温度为 140℃ 左右。

表 1 微波脱硫温度对橡胶再生的影响(GRT2)

Table 1 Devulcanization temperature influence the Physical character of the reclaimed rubber(GRT2)

指标 \ 脱硫温度 /℃	<70	120~130	140~150	≥200
拉伸强度 /MPa	--	10.8	12.3	4.35
300%定伸强度 /MPa	--	10.0	11.3	4.1
扯断伸长率 /%	--	335	360	340
邵 A 硬度	--	63	63	52
有无污染(烟气)	--	无烟气	微少烟气	有较浓烟气
再生效果(宏观上)	无再生效果	较好	最佳	再生过度

表 2 微波脱硫温度对橡胶再生的影响(GRT1)

Table 2 Devulcanization temperature influence the Physical character of the reclaimed rubber(GRT1)

指标 \ 脱硫温度 /℃	<70	120~130	140~150	≥200
拉伸强度 /MPa	--	8.01	9.13	8.10
300%定伸强度 /MPa	--	7.13	7.99	7.82
扯断伸长率 /%	--	324.4	382	332.3
邵 A 硬度	--	62	58	53
门尼粘度	--	104.7	82.2	77
有无污染(烟气)	--	无烟气	微少烟气	有较浓烟气
再生效果(宏观上)	无再生效果	较好	最佳	再生过度

对比表 1 和表 2 可以看出,对轮胎胎面、胎侧胶胶粉,微波脱硫处理的最佳温度相差并不大,而相对差别较大的则是不同厂家提供的轮胎胎面、胎侧胶经相同的微波脱硫处理后所得的再生胶的物理性能。

由此可得,对于轮胎胎胶粉的微波法再生而言,再生温度为 140~150℃ 为宜,尽管不同的轮胎废胶粉的组份上有所不同,但对于普通废轮胎(包括子午胎与斜交胎)橡胶粉而言,它们的最佳再生温度相差并不大,差别较大的是它们在微波场下表现出来的电热性质的差异。

2.2 微波谐振腔内胶粉温度的均匀性及提高再生效率的研究

微波对废旧橡胶脱硫的过程中,由于存在分子的极性与非极性,橡胶组分的均匀性,微波电磁场、以及所有影响微波与橡胶粉的耦合因素都影响着橡胶的再生效率。而在橡胶组分一定的情况下,如何去提高废旧橡胶粉的再生效率,是要研究的另一问题。温度的均匀性与提高再生效率有着直接的关系,它制约着再生效率的提高,温度的均匀性比较差时,脱硫后的再生胶品质就差,表 3、4 的实验结果反映了温度均匀性对脱硫效果的影响。实践证明,采用多个小功率磁控管辐射,进行多馈入口供应微波能的方式比使用单管大功率微波能馈入式好,多个小功率磁控管供能有以下优点:有助于提高场强分布的均匀性;多管交替工作,易于控制微波的输出;脱硫工艺性好。同时,被处理介质的移动(包括通过传输带、被处理介质在转盘上的转动、物料的翻转等)有助于对微波

能的吸收,和提高微波的再生效率。

表3 介质的运动与温度均匀性情况

Table 3 Movement of waste rubber powder influence the uniformity of its temperature

负载运动方式	转盘静止 (记为 XJTM-A)	转盘旋转 (记为 XJTM-B)
温度均匀性指标		
平均温度 $T_{200}/^{\circ}\text{C}$	106.6	135
最大温差 $\Delta T_{200}/^{\circ}\text{C}$	130	90

表4 介质的运动对微波脱硫效果的影响

Table 4 Movement of waste rubber powder influence effect of devulcanization

负载运动方式	转盘静止 (记为 XJTM-A)	转盘旋转 (记为 XJTM-B)
橡胶物理性能指标		
拉伸强度 /MPa	7.85	8.92
300%定伸强度 /MPa	--	8.56
扯断伸长率 /%	297.7	336.3
邵 A 硬度	63	63

2.3 废旧橡胶粉微波脱硫再生后效果稳定性的研究

由于微波对废旧橡胶脱硫后所得到的再生胶粉是否稳定是微波对废旧橡胶脱硫的一个值得注意的问题。本研究对同样试验配方的废旧橡胶粉经微波脱硫后,放置不同的时间,通过检测其物理性能的方法来判断其再生效果的变化,观察其再生效果。表5和表6为不同微波功率处理条件下,放置时间与再生硫化胶物理性能的关系表。

表5 波功率 800W,时间 3min 时胶粉脱硫效果与放置时间的关系

Table 5 Dependence of the effect of devulcanization on time of being placed at $P_{mic}=800\text{W}$, 100% power loaded, 3mins

停放时间	2天	10天	24天
橡胶物理性能指标			
拉伸强度 /MPa	9.80	10.23	10.07
100%定伸强度 /MPa	2.33	2.17	2.30
300%定伸强度 /MPa	9.72	9.80	8.48
扯断伸长率 /%	317.1	347.0	325.7
邵 A 硬度	63	63	63

由表5和表6可以看出,微波对废旧橡胶脱硫后得到的再生胶其物理性能与放置时间的关系。放置时间分别为2天、10天、24天,3者之间的再生胶物理上变化并不十分明显。这说明,微波对废旧橡胶脱硫的过程中,尽管有不同的处

理功率、不同处理时间,但只要达到脱硫,对废旧橡胶的脱硫作用是比较稳定的,微波对橡胶产生网络结构的断键作用,断裂后的化学键在常温下放置一段时间以后基本上不会再联接起来。综合对比表5和表6可以看出,微波处理工艺的不同对脱硫效果的稳定性几乎没有影响。

综上所述,经微波法脱硫的废旧橡胶粉,其脱硫效果是稳定的,微波脱硫过程中,橡胶网络的破坏在常温下不出现逆反,放置时间对脱硫效果没有影响。

表6 微波功率为 160W,时间 15min 时胶粉脱硫效果与放置时间的关系

Table 6 Dependence of the effect of devulcanization on time of being placed at $P_{mic}=160\text{W}$, power loaded, 15mins

停放时间	2天	10天	24天
橡胶物理性能指标			
拉伸强度 /MPa	9.27	10.52	10.47
100%定伸强度 /MPa	2.07	2.22	2.09
300%定伸强度 /MPa	9.27	10.52	10.46
扯断伸长率 /%	329.3	332.9	331.5
邵 A 硬度	63	63	63

3 结论

(1)再生温度是影响微波对废旧橡胶脱硫过程的一个重要的工艺条件。在一个较为合适的再生温度下,微波对于橡胶分子的破坏达到最佳状态(即仅切断 C-S 键和 S-S 键,而不破坏 C-C 主键)。综合分析实验情况,微波对废旧轮胎胶粉的脱硫,再生温度以 140~150 $^{\circ}\text{C}$ 为宜。

(2)微波谐振腔中,橡胶粉温度的均匀性制约着微波对废旧橡胶脱硫的再生效率,对于间歇式微波炉,橡胶粉在运动的状态下,不断更新与微波场的辐射面,有利用简化微波炉微波能馈入口的设计,有助于对微波能的均匀吸收,提高了再生的效率。

(3)微波脱硫后的再生胶粉,其放置时间对再生胶物理性能影响很小。废旧橡胶经过微波脱硫处理后,其再生胶在常温下的性质是稳定的。

参考文献

- 1 孙玉海,盖国胜,等.我国废橡胶资源化利用的现状和发展趋势[J].橡胶工业,2003,50(12):760
- 2 庾晋,白杉.废旧轮胎回收利用现状和利用途径[J].橡塑技术与装备,2003,29(9):11
- 3 <http://www.fxjly.cn/cnj/jsxx/jsxx200301-01.htm>
- 4 孙玉海,盖国胜,等.我国废橡胶资源化利用的现状和发展趋势[J].橡胶工业,2003,50(12):760
- 5 杨春晖,杨莘元.现代微波技术基础[M].哈尔滨:哈尔滨工程技术大学出版社,2001
- 6 Puschner H. Heating with microwaves[M]. New York:Springer-verlag Inc, 1986
- 7 王绍林,微波加热工艺及国外专利精选[M].北京:专利文献出版社,2000

(上接第 279 页)

- 2 亓育岱,郑金球.屋面工程防水构造设计图说[M].济南:山东科学技术出版社,2006
- 3 张宏祥.建筑防水工程便携手册[M].北京:机械工业出版社,2004
- 4 鲍家善.微波原理[M].北京:高等教育出版社,1986
- 5 陈振国.微波技术基础与应用[M].北京:北京邮电大学出版社