

УДК:661.66

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗИНОВЫХ КРОШЕК
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ****Н.А. Калибек¹, Н.Е. Отарова², Б. Баймаханова², Е. Тилеуберди^{1,2},
Е.К. Онгарбаев^{1,2}, З.А. Мансуров^{1,2}**¹Институт проблем горения, Алматы, Казахстан²Казахский национальный университет им. аль-Фараби², Алматы, Казахстан**Аннотация**

В работе рассмотрен метод переработки резиновой крошки из отработанных автомобильных шин для получения углеродных материалов. Изучены процессы при температурах 300-400 °С получения термически обработанного углеродного материала на основе резиновой крошки. Установлено, что спектр углеродных материалов, полученных термической обработкой с помощью ИК-спектроскопии, имеет функциональные группы, способные реагировать на активированные угли. При термической обработке определяли процент потери массы образцов и их удельную поверхность. Удельная поверхности, термически обработанная с температурой 350 °С достигла максимального значения, что является эффективной температурой обработки. Углеродные материалы, полученные из резиновой крошки при температурах 320 °С, 350 °С и 390 °С содержат углерод 83-88%.

Ключевые слова: резиновая крошка, углеродный материал, автомобильные шины, пористость, термическая обработка, удельная поверхность.

Введение

В последние годы большое внимание уделялось использованию промышленных и бытовых отходов. Это оптимальный способ утилизации отходов дважды, без ущерба для окружающей среды. Проблема удаления отходов на мировом уровне, рациональное использование сырья – важная проблема, требующая систематических исследований и исследований. В то же время концентрация отходов в зависимости от их физических и химических свойств особенно важна. Такие вещества не полностью разлагаются в течение сотен лет. Эти вещества в основном представляют собой полимеры с особым упором на катящиеся колеса и резиновые изделия. В настоящее время в нашей стране количество полимерных отходов составляет более одного миллиона тонн в год, а процент их использования до сих пор мал.

Устаревшие шины и использование резинотехнических изделий вызывают экологические и экономические проблемы во всех развитых странах. Колеса большие и очень токсичные по размеру и не подвержены естественному распаду, поэтому они занимают много места в мусорной свалке, загрязняют леса, степи и водоемы [1].

В Казахстане в настоящее время сложилась критическая ситуация с переработкой вторичных ресурсов. Резиносодержащие отходы, в том числе изношенные автомобильные шины, составляют относительно небольшую долю от всего количества отходов в целом, однако вовлечение их в производственный цикл дает возможность использовать ценные вещества, получение которых из природного сырья весьма дорого, трудоемко и зачастую экологически небезопасно. Объективными предпосылками использования данного вида отходов являются: необходимость сохранения природно-ресурсного потенциала; замена первичных ресурсов вторичными; значительный экономический потенциал, заключенный во вторичных ресурсах. Особое внимание также уделяется переработке отходов производства шинной промышленности.

Проблема утилизации отходов, в том числе отходов резины в современном обществе остается значительно важной, несмотря на развитие технологии производства новой технологичной и в меру экологически безопасной продукции [2].

Складирование и утилизация и захоронение отходов экономически неэффективно и экологически небезопасно, так как при длительном хранении они могут выделять в окру-

жающую среду вещества, способные привести к нарушению экологического равновесия.

К тому же, на момент утраты резиновыми изделиями их эксплуатационных свойств и качеств собственно полимерный материал претерпевает весьма незначительные структурные изменения, что порождает возможность и даже необходимость их вторичной переработки.

В процессе производства резиновых изделий и при эксплуатации образуется большое количество разнообразных отходов, содержащих ценное полимерное сырье: резину и волокна, которые после соответствующей обработки можно использовать в качестве сырья или как готовую продукцию.

Резиновая промышленность относится к группе производств, занимающихся механической и механохимической переработкой сырья и материалов. Отходами производства резиновых изделий являются остатки сырья, материалов и полуфабрикатов, образующихся в процессе изготовления продукции, не полностью утратившие свое качество, но не соответствующие стандартам [3].

Использование резиновой крошки в качестве вторичного композитного сырья решит проблему экономии битума, повышения его качества, удаления устаревших резиновых изделий и связанных с ними экологических проблем.

Резиновая крошка является одним из продуктов переработки вторичного резинового сырья (отходы резины, включая старые шины). Основным сырьем для получения резиновой крошки, следует считать изношенные покрышки, так как более половины вырабатываемой резины в мире используется в производстве шин [4].

Экспериментальная часть

В этой работе были использованы резиновые крошки с устаревших автомобильных шин с размерами 0,6-1,0 мм и менее 0,6 мм из завода Kazakhstan Rubber Recycling LLP, расположенная в городе Астане (рис. 1).



Рис. 1. Резиновые крошки.

Процесс карбонизации проводится в лабораторных условиях при нормальном атмосферном давлении. Резиновые крошки с фракционной составом 0,6-1 мм получают в течение 30 мин после достижения целевой температуры при температуре 300-400 °С. В качестве сырья для эксперимента исполь-

зовались резиновые крошки из старых автомобильных шин [5, 6].

ИК-спектры синтезированных образцов регистрировались на ИК-Фурье-спектрометре. Он основан на изучении поглощения световой энергии в инфракрасной области с помощью ИК-спектроскопии. Поглощение инфракрасных лучей вызывает изменение флуктуаций

электронов. Метод ИК-спектроскопии играет важную роль в анализе органического вещества. В настоящее время на аналитической частоте удельных колебаний отдельных органических соединений на ИК-спектре имеется обильный материал, а также характерные колебания многих групп атомов различного происхождения из органического происхождения. Используют информационные или поисковые системы для поиска ИК-спектра требуемого отдельного соединения из набора спектров [7].

Удельная поверхности углеродного материала на основе резиновой крошки определялась с использованием устройство Сорботметра-М. Принцип работы анализатора основан на использовании метода тепловой десорбции газа-адсорбата (азота) с поверхности исследуемых материалов в динамических условиях. В этом методе через адсорбер с размещенным в нем образцом пропускают стационарный поток гелий-азотной смеси (далее – газовая смесь) с заданным составом. Перед началом испытаний образца проводится его дегазация, заключающаяся в прогреве образца в стационарном потоке газа при заданной температуре с целью удаления с поверхности образца ранее адсорбированных газов. В ходе процессов адсорбции-десорбции объемная доля газа-адсорбата в смеси изменяется, что регистрируется с помощью детектора теплопроводности (ДТП).

Выходным рабочим сигналом ДТП является преобразованный в электрический сигнал пик повышенной концентрации газа-адсорбата при его тепловой десорбции с поверхности образца. Площадь этого пика пропорциональна объему газа-адсорбата, десорбированного с образца [8].

Морфологическая структура углеродного материала из резиновых крошек изучались с использованием сканирующего электронного микроскопа. Рисунки были сделаны в Национальной лаборатории нанотехнологий Казахского национального университета им. аль-Фараби.

Результаты и обсуждение

Процесс получения углеродных материалов на основе резиновой крошки был исследован при температурах 300 °С, 320 °С, 350 °С, 370 °С и 390 °С. Изучение углеродных материалов показало массовое изменение резиновой крошки размером 0,6 мм и 0,6-1,0 мм. В то же время процесс дробления и активации его с 0,6 мм до уровня меньше технических и экономических потерь. В связи с этим мы изучили способы получения углеродных материалов путем термической обработки резиновой крошки с размерами 0,6-1,0 мм. Изменение массы образца при термообработке резиновых крошек приведено в таблице 1.

Таблица 1. Изменение массы продуктов в процессе термической обработке резиновых крошек

Температуры образцах в процессе термической обработке, °С	Масса использованных резиновых крошек, г	Масса продукта, полученного термической обработкой, г	Массовые изменение продукта, %
300 °С	11,23	6,74	39,90
320 °С	15,35	7,40	51,80
350 °С	21,04	14,00	33,50
370 °С	11,25	8,43	25,06
390 °С	16,35	8,71	46,70

Как видно из таблицы 1, для всех термических обработок при разных температурах были получены различные типы углеродных материалов. В процессе термической обработки также изменялись расходы и массовые изменения продукта при разных температурах. Во время термообработки резиновых крошек при 300 °С, из первых 11,23 г резиновой крошки было получено 6,74 г углеродный материал, а его изменение массы составило 39%. При температуре 320 °С из

резиновых крошек было получено 7,40 г углеродного материала при 15,35 г. Во время термической обработки продукт потерял 51% массы по сравнению с сырьем. Во время термической обработки резиновых крошек при температуре 350 °С из исходных 21,04 г резиновых крошек было получено только 14,00 г. Массовое изменение в этом процессе термической обработки составило 33,5%. Это показывает, что 350 °С температура является эффективной температурой и большая часть

продукта становится золой в процессе обработки.

Установлено, что спектр углеродных материалов, полученных термической обработкой с помощью ИК-спектроскопии (рис. 2), имеет функциональные группы,

способные реагировать на активированные угли. Подходящими абсорбционными полосками функциональных групп являются: карбоксил ($1000-1300\text{ см}^{-1}$), карбонил ($1600-1800\text{ см}^{-1}$), фенол ($3700-3200\text{ см}^{-1}$) и амин ($2500-3300\text{ см}^{-1}$) [6].

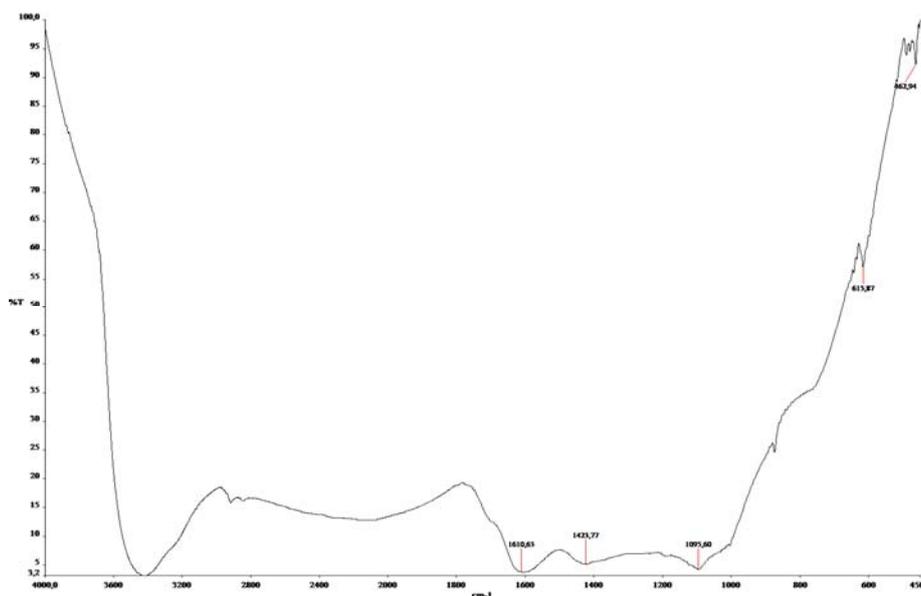


Рис. 2. ИК-спектр термообработанных образцов в температуре 350 °С.

Как видно на рисунке 2, алканы, характеризующиеся полосой поглощения сильного кислорода (C-O), $1423,77\text{ см}^{-1}$, характерные для поглощающего поля $1095,60\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре термически обработанных образцов при температуре 350 °С (-S(CH₃)) и амины (NH₂), характеризующиеся линией поглощения $1610,63\text{ см}^{-1}$. Также были видны

сильные ароматические соединения в диапазоне $860-800\text{ см}^{-1}$.

Определен элементный состав углеродного материала, полученный термической обработкой при температуре 320 °С, 350 °С, 390 °С (таблица 2).

Таблица 2. Элементный состав углеродного материала, полученный термической обработкой (температура обработки 320 °С, 350 °С, 390 °С)

Element	wt.%, (320 °С)	at.%, (320 °С)	wt.%, (350 °С)	at.%, (350 °С)	wt.%, (390 °С)	at.%, (390 °С)
C	86,16	90,88	88,21	92,44	83,61	92,15
O	7,96	6,30	6,20	4,88	5,98	4,95
Na	2,76	1,52	2,81	1,54	0,14	0,08
Si	1,19	0,54	0,91	0,41	0,45	0,22
S	1,93	0,76	1,87	0,73	0,80	0,38

Как видно из результатов анализа, содержание углерода в полученных образцов составляет 83-88%. Содержание кислорода составляет 6-8% и содержание натрия составляет 0,14-2,81%, кремний 0,45-1,19% и сера 0,80-1,93%. Содержание углерода в полученном углеродном материале достигало

350 °С максимума 88,21% и 390 °С минимум 83,61%.

Удельная поверхности образца углерода определяется устройством Сорбтометра-М. Удельная поверхности углеродного материала, полученного при термической обработке при скоростях течения 0,6-1,0 мм фракциями при

300 °С, составляла 2,096 м²/г. Температуру термической обработки увеличивали на 350 °С и удельная поверхности обработанного продукта повышали до 5,409 м²/г в течение 2 ч. А

удельная поверхности углеродного материала при температуре 390 °С термически уменьшилась до 3,021 м²/г. Полученные результаты показаны на рисунке 3.

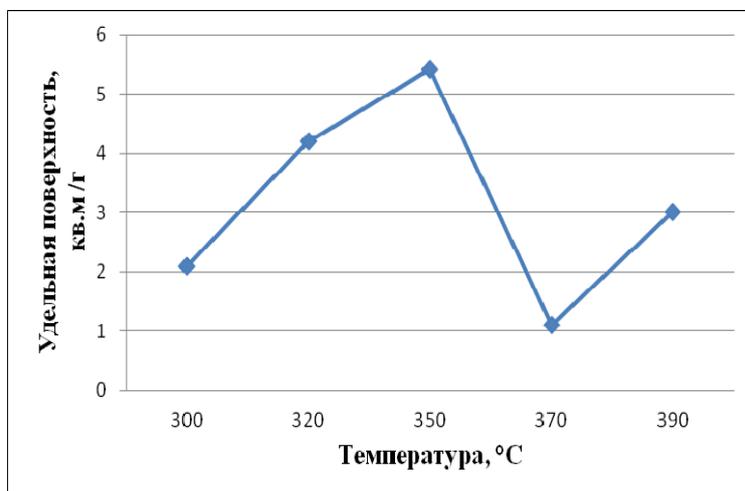


Рис. 3. Температурная зависимость удельная поверхности углеродного материала.

Поверхностная структура и морфология углеродного материала из резиновых крошек изучались с использованием сканирующего

электронного микроскопа. Это показано на рисунке 4.

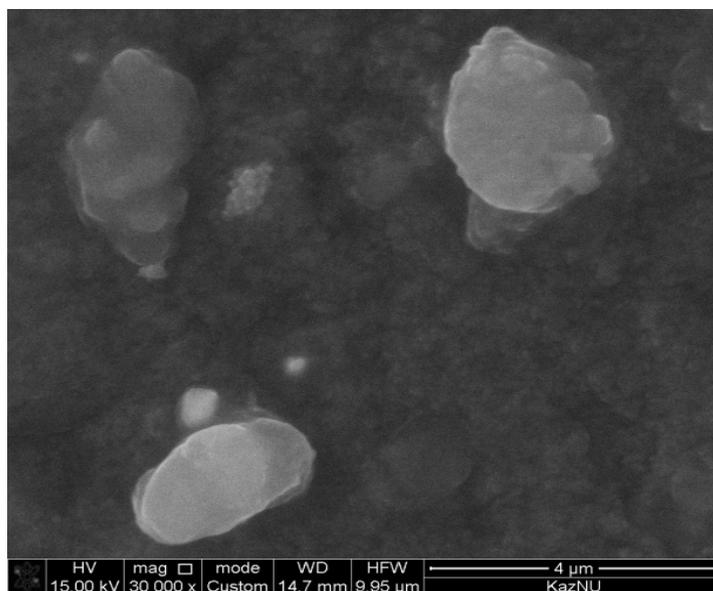


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения углеродного материала.

Из изображений электронной микроскопии можно видеть, что у образцов есть разная морфология. Углеродный материал, полученный из резиновой крошки, имеет аморфную структуру. Его поры очень маленькие. Поскольку поры не обрабатываются при низкой температуре, они не полностью открыты. Она покрыта смолой. Эти

поры являются аморфными, а металлы - белыми. Поэтому его нужно активировать перед использованием углеродного материала.

Заключение

Изучено процессы получения при температурах 300-400 °С термически

обработанного углеродного материала на основе резиновой крошки. Установлено, что спектр углеродных материалов, полученных термической обработкой с помощью ИК-спектроскопии, имеет функциональные группы, способные реагировать на активированные угли. По результатам анализа было установлено, что фракции резиновой крошки 0,6-1,0 мм имеют удельная поверхности всего 5,409 м²/г. А удельная поверхности углеродного материала при температуре 390 °С термически уменьшилась до 3,021 м²/г. При термической обработке определяли процент потери массы образцов и их удельных поверхности. Удельная поверхности, термически обработанной при температуре 350 °С, достигает максимального значения (5,409 м²/г), что является эффективной температурой обработки. Углеродные материалы, полученные из резиновой крошки при температурах 320 °С, 350 °С и 390 °С содержат углерод 83-88%.

Литература

[1] Никольский В.Г., Красоткина И.А. Модификатор нового поколения // Автомобильные дороги. – 2009. – С. 120-123.

[2] Mareike Hess, Harald Geisler, and Robert H. Schuster. Devulcanization as an opportunity to recycle rubber. Chem. Listy 103, s1–s148 (2009) PMA 2009 & 20th SRC 2009, pp. 58-60

[3] Переработка изношенных шин: Монография / Э.М. Соколов и др.; Тул. гос. ун-т; Тула, 1999.- 134 с.

[4] Eng. Vasco Pampulim. Cryogenic Rubber Powder in Asphalt Rubber. Moscow Conf. 1 – 2 June 2011. Slide № 11

[5] Ефанов М.В., Клепиков А.Г. Исследование сорбционной способности азотсодержащих производных древесины по отношению к ионам различных металлов // Журнал прикладной химии, 2001, Т. 74, № 2, С. 340-342

[6] Манвелова Н.Е., Вольф И.В., Синякова М.А. Пути создания малоотходной технологии очистки сточных вод, содержащих соединения тяжелых металлов // Журнал прикладной химии, 2001, Т. 74, № 10, С. 1651-1655.

[7] Калибек Н., Тилеуберди Е., Онгарбаев Е.К., Тилемисов А. Резеңке үгіндісін термиялық өңдеу // Химический Журнал Казахстана, 2017, №1(57), С. 102-106.

[8] Ye. Tileuberdi., Ye.K. Ongarbayev., Z.A. Mansurov., K.K. Kudaibergenov., Ye.O. Doszhanov. Ways of Using Rubber Crumb from Worn Tires// Applied Mechanics and Materials, 2014, p. 1512-1515.

РЕЗЕҢКЕ ҮГІНДІЛЕРІН КӨМІРТЕКТІ МАТЕРИАЛДАРДЫ АЛУҒА ПАЙДАЛАНУ

Н.А. Калибек¹, Н.Е. Отарова², Б. Баймаханова², Е. Тилеуберді^{1,2}, Е.Қ. Оңғарбаев^{1,2}, З.А. Мансұров^{1,2}

¹Жану Мәселелері Институты, Алматы, Қазақстан

²Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан

Түйіндеме

Бұл жұмыста ескірген автокөлік дөңгелектерінен алынған резеңке үгінділерінен көміртекті материалдарды өңдеу әдісі қарастырылған. Резеңке үгіндісі негізіндегі термиялық өңделген көміртекті материалдар алу процесі 300-400 °С температурада зерттелді. ИК-спектроскопиясы көмегімен түсірілген термиялық өңдеумен алынған көміртекті материалдардың спектрлерінде активтелген көмірлерге ұқсас реакцияға түсуге қабілетті функциональды топтары бар екендігі анықталды. Термиялық өңдеу кезінде үлгілер массасының жоғалуының пайыздық мөлшері және олардың меншікті беттік ауданы анықталды. Анализ нәтижелері бойынша, фракцияларының резеңке үгінділері өте кіші меншікті беттік ауданға ие екені анықталды. 350 °С температурада термиялық өңделген РҮ-нің меншікті беттік ауданы максималды мәнге жетеді және бұл өңдеудің тиімді температурасы екені анықталды. Резеңке үгінділерінен 320 °С, 350 °С және 390 °С температураларда алынған көміртекті материал құрамында көміртек мөлшері 83-88% құрайды.

Түйін сөздер: резеңке үгіндісі, көміртекті материал, автокөлік дөңгелектері, кеуектілік, термиялық өңдеу, меншікті беттік аудан.

USING RUBBER CRUMB TO PRODUCE CARBON MATERIALS

N.A. Kalibek¹, N.E. Otarova², B. Baymakhanova², Ye. Tileuberdi^{1,2},
Ye.K. Ongarbayev^{1,2}, Z.A. Mansurov^{1,2}

¹Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

Summary

In this work the method of processing of rubber crumb from the fulfilled automobile tires for reception of carbon materials is considered. Processes are studied at temperatures of 300-400 °C obtaining thermal processed carbon materials based on rubber chips. It is established that the spectrum of carbon materials obtained by thermal treatment with IR spectroscopy has functional groups capable of reacting to activated carbons. During heat treatment, the percentage of mass loss of the samples and their specific surface area were determined. According to the results of the analysis it was found that rubber crumbs have a minimum specific surface area. And showed that the specific surface of rubber crumbs, the size of which is less than 0.6 mm, is relatively high. The specific surface treated thermally with a temperature of 350 °C reached its maximum value, which is an effective processing temperature. Carbon materials obtained from rubber crumbs at temperatures 320 °C, 350 °C and 390 °C contain 83-88 % carbon.

Keywords: rubber crumb, carbon material, automobile tires, porosity, heat treatment, specific surface.