

专家论坛

我国的废橡胶资源循环利用现状和胶粉应用

纪奎江

(青岛科技大学, 山东 青岛 266042)

我国是世界上最大的橡胶消费国, 又是橡胶资源匮乏的国家, 2005 年的耗胶量达 517 万 t, 占世界耗胶量的 20% 以上, 其中一半靠进口。与此同时我国又是世界上废橡胶产生量最大国家。我国废橡胶利用除翻新轮胎外, 再生胶达 130 万 t, 占世界第一, 硫化胶粉产能约十几万 t。废橡胶回收利用率为 65% 左右。废橡胶是六大再生资源之一, 但近年兴起的土法炼油, 既浪费资源, 又污染环境, 应该严令禁止。

1 废橡胶的循环利用方法

废旧橡胶主要来源于废弃橡胶制品, 其次来自橡胶工厂生产过程中产生的边角余料和废品。它属于工业固体废物中的一大类, 作为高分子材料的循环利用资源, 已引起世界各国的关注。

多年实践表明, 其处理原则是: (1) 减少废料来源; (2) 再使用; (3) 循环利用; (4) 回收。

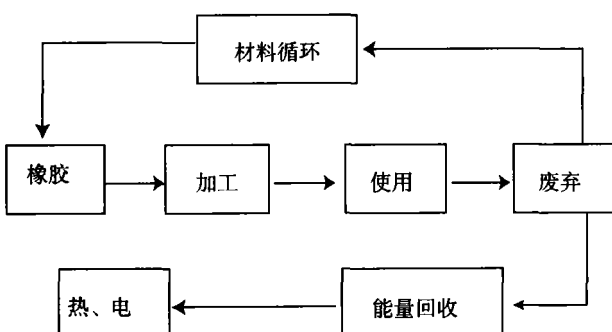


图 废旧橡胶材料循环利用图

2 我国胶粉工业的发展简况

硫化胶粉是以废橡胶为原料, 通过机械加工粉碎或研磨制成不同粒度的粉末状物质, 简称胶

粉。它依据废橡胶来源不同而加工成粉末的粒度不同, 分成很多品种和牌号, 是宝贵的聚合物回收利用材料。

胶粉工业是废橡胶综合利用产业的一个分支, 在我国始于上世纪 80 年代后期。在中国建设与发展的第 8 个五年计划中, 当时由于开始引进子午线轮胎的制造技术, 在配方软件中含有胶粉的组分, 加之 1989 年我国首次组团赴德国考察废橡胶利用情况, 才引起国人的注意, 但并非是再生胶生产过程中粉碎工序所得的粗胶粉。“八五”规划中由青岛化工学院与山东高密再生胶厂、航空航天部第 609 研究所合作, 承担原化工部下达的“低温冷冻法生产微细胶粉及其应用研究”攻关项目, 并于 1993 年通过鉴定。当时, 粗碎是利用再生胶生产的粉碎设备, 细碎则由四川亚西机械厂首次设计制造的齿盘粉碎机, 但由于金属材料等原因, 并没有彻底解决设备问题, 引进国外设备又太贵。然后, 天津橡胶工业研究所和一些再生胶生产厂利用粉碎后的粗胶粉, 经筛分获得的 40 目左右的胶粉, 经活化处理, 生产数量不多的活化胶粉, 并在轮胎厂中得到一定的推广应用(主要用于胎侧胶), 后因效果并不理想而被中止。

“九五”期间, 我国仍把胶粉生产技术与装备列为重点项目, 由于产业政策的导向, 使我国一些企业开始研究生产胶粉的设备, 最早江苏江阴市台联五金厂在吸取中药粉碎加工设备的基础上开发了胶粉(鞋材)细碎设备, 并通过了技术鉴定, 由此开始江苏、浙江一些厂家陆续生产制造原理相似的平磨式和锥磨式的废橡胶细碎设备。同时, 为了解决轮胎整体处理, 高密再生胶厂率先从美国引进了整胎破碎机, 后经测绘在大连等地开始仿制, 但是成套设备尚不能制造。因此, 河北、江

苏、辽宁、山东、广东、浙江、天津等一些省份为加快胶粉工业的发展,开始了从美国、意大利、德国等引进了 10 多条生产线和部分单机设备,但这些生产线多采用常温法生产胶粉,所得到的都是粗胶粉(胶粒),并没有达到制备细胶粉和微细胶粉的目的。种种原因这些企业均未成功,至今无一条线生产。总结经验,生产符合我国国情的胶粉成套生产设备已开始研究。1998 年深圳东部橡塑实业有限公司建成了常温粉碎胶粉生产线,2000 年 4 月进行技术鉴定;1999 年青岛绿叶橡胶有限公司研制冷冻粉碎胶粉生产线,于 2000 年 12 月通过技术鉴定。这些都为我国硫化胶粉生产线奠定了基础。当然,还都存在一些需要进一步研究和改进的问题。

“十五”期间,在我国橡胶工业发展规划中,仍旧把胶粉生产装备和胶粉在公路上应用推广列为重点攻关项目。因此一些企业开始研制胶粉生产的整套设备,其中有浙江绿环橡胶粉体工程有限公司的 FCS 废旧轮胎常温法精细胶粉成套生产线(细碎设备 2000 年 9 月通过技术鉴定);无锡博大橡塑粉体技术公司的常温胶粉生产线在山东成武建成(2001 年 7 月);大连三寰环保设备有限公司研制的废子午线轮胎处理生产线(2002 年 7 月技术鉴定);四川乐山盛兴机器有限公司的废钢丝轮胎剥离分解破碎成套生产线设备(2003 年 3 月鉴定);东莞市方达环宇环保科技有限公司研发的废轮胎常温制取胶粉新工艺及成套生产线(2004 年 10 月鉴定);上海虹磊精细胶粉成套设备有限公司的废轮胎胶粉生产线;台湾新胜光兴业机电有限公司的废轮胎回收磨粉处理设备。

除此之外,这十余年间,关于废橡胶制造胶粉的设备还有很多的研究,有的申请过专利,有的通过鉴定。如舟山凯源橡塑机械装备有限公司的多功能组合式破碎机组;徐州华冠橡塑机械厂制造的橡胶破碎机、粗碎机等;常州市三橡机械有限公司生产的 LP 系列轮胎破碎机;宜兴市第三工程设备厂的常温细碎机;四川亚西橡胶机械有限公司生产的 LP 1200 轮胎破碎机和 CQ 1600 钢丝搓切机;江阴万路机械制造厂生产的 ZM 22 型橡胶细碎机组和粗碎机;无锡华庆机械制造有限公司制造的废橡胶细粉碎机;山西介休市金利机械有限公司的橡胶细碎机;成都天利民橡胶有限公司

制造的 FMJ IV 单辊精细粉碎机;最近报导的辽宁东华机械厂研制的轮胎破碎技术装备。

四川海联环保科技有限公司采取“产学研”“供产销”强强联合的方式已建设一条年产 6000t 胶粉的自动化废轮胎处理成套装备生产线,其特点是:(1)绝大部分设备自己设计自己制造;(2)在废轮胎预加工和粉碎设备方面有创新的专利产品;(3)自控系统采用基于 Web 的 DCS 数据监控系统设计,这将使我国常温法胶粉装备达到新的高度;(4)主要市场锁定国际目标。

上述情况表明,我国的废橡胶(轮胎)制取胶粉设备,已经有了自主的知识产权,具备了自主设计、制造的能力,这是十多年来从事该专业设备人员潜心研究的成果,为胶粉工业的发展做了重要的贡献。

3 胶粉的工业制造方法

目前工业化胶粉生产工艺路线主要有两种:常温法和冷冻法。两种工艺路线均需要经过粉碎前预加工、粉碎、分离与输送、筛分和包装等过程。

3.1 废橡胶的预加工

废旧橡胶制品中一般都会有纤维和金属等非橡胶骨架材料,加之橡胶制品种类繁多,所以,在废旧橡胶粉碎前都要进行预先加工处理,其中包括分检、去除、切割、清洗等加工。

3.1.1 分检与去除

对废旧橡胶首先要进行检验和分类,对不同类型、不同来源的废橡胶及其制品按要求分类,最理想是采用回收管理循环方法,根据废胶来源有目的地进行处理。对于废轮胎这类体积较大的制品,则要除去胎圈,亦有采用胎面分离机将胎面与胎体分开。胶鞋主要回收鞋底,内胎则要除去气门嘴等。

3.1.2 切割

经过分检和除去非橡胶成分的废橡胶,由于长短不一,厚薄不均不能直接进行粉碎,必须对废橡胶切割。国外对轮胎普遍采用整胎切块机,切成 $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 不等胶块。大的胶块则重新返回切割机上再次切割。

3.1.3 洗涤

废橡胶特别是轮胎、胶鞋类制品,由于长期与地面接触,夹杂着很多泥沙等杂质,则应先采用转

桶洗涤剂进行清洗,以保证胶粉的质量。

3.2 粉碎

3.2.1 常温粉碎

常温粉碎分为粗碎(大于2目)、中碎(大于20目)和细碎(大于40目)。国外的粗碎和细碎设备普遍采用滚动剪切式结构。我国的橡胶粉碎设备主要有如下几种方式:

1. 辊筒式粉碎机。这是再生胶工业传统使用的粉碎设备,分有双沟辊、单沟辊和双光辊三种,具有剪切和挤压作用。对子午线轮胎,双沟辊有搓钢丝作用,单沟辊则为粗碎,双光辊为中碎。该设备粉碎胶粉粒度可达32目左右。

2. 齿盘式粉碎机。这是德国 CONDEX CO. 的专利设备。这种形式设备既可用于粗碎也可用于细碎。我国目前很多厂家制造的是依据动定磨盘的相对运动,产生剪切、研磨作用,结构形式有平磨和锥磨之分,多用于细碎工序,并取得较好效果。

3. 螺旋挤压粉碎机。转子螺旋为齿形,变距、变径螺杆,可使物料经压缩、粉碎,钢丝或纤维分离在同一工作室完成,在螺杆的前端设有粒度控制盘,用以调节胶粉的粒度。该机可作为中碎的理想设备。

4. 磨轮式粉碎机。系采用橡胶磨耗试验机原理,用特制的磨轮磨削橡胶,其优点是一次性获取较细胶粉,但被处理的物料需预先制备成条状,给连续化生产带来不便。

滚切式粉碎机主要是通过动刀与定刀主轴回旋过程中对废橡胶进行多次断续切削粉碎,多用于粗碎。国外常用于纯胶的切粒。

3.2.2 冷冻法粉碎

废橡胶的冷冻粉碎在国外早在上世纪70年代就已工业化,采用冷媒多为液氮。冷冻粉碎工艺有两种:一是废橡胶全部在冷冻环境下进行粉碎;二是冷冻和常温并用的粉碎工艺,即先将废橡胶在常温状态下粉碎达到一定粒度后再进入冷冻系统完成细碎。

我国在“八五”期间,由于当时的液氮价格昂贵,因此把航空系统的涡轮膨胀空气制冷技术移植到胶粉工业上来,冷冻温度可降至 -130°C ,按当时的电价,每吨胶粉冷冻费用约250元左右,后来也曾在河南、南京、宁夏等地建设了生产装置。

南京飞利宁深冷工程有限公司的深冷橡胶制粉技术改造项目于2002年6月进行了竣工验收。但终因成本偏高等其它原因而未能推广。原浙江平湖橡胶一厂和天津凯福粉末公司分别从德国引进的冷冻设备,都因液氮消耗量大,使胶粉成本过高,导致无法投入市场而搁置。1999年青岛绿叶橡胶有限公司与珠海业精机电研究所,青岛化工学院联合研发我国第一条利用液氮冷冻法生产微细胶粉生产线,由于液氮价格的回落和冷能多级回收利用的独特设计使制备微细胶粉已能走向市场,胶粉成本虽比常温法高,但却有广阔的应用范围,由于设备尚需完善等原因而未能进一步研究下去。作为我国这样的橡胶大国,采用冷冻法生产胶粉不应武断的采取否定态度,胶粉工业应采用常温粉碎和冷冻粉碎两种工艺并举的方针。

3.3 分离与输送

分离系指废轮胎粉碎后其中的纤维和钢丝与橡胶之间的分离。分离设备和物料输送直接关系到最终产品质量和生产正常运行,不可忽视。

1. 可调式空气分离机主要用于分离胶粉中的绒毛纤维,也可用于微细胶粉的气流分级,其效果优于筛网分级(有形分级)。目前对斜交轮胎粗碎后的纤维团分离还需研究更好的办法加以解决。

2. 磁选机。对废斜交轮胎由于金属含量少,常采用固定磁铁进行金属分离。但对子午线轮胎的钢丝分离则可选用鼓式磁选机。它是一种永磁式磁选器,分有单级和双级两种,选用优质强磁材料,具有较强的分离钢丝作用。还有一种方法是采用磁性皮带滚筒进行磁选,兼可输送物料。

3. 胶粉的输送。为保持生产的连续性,输送设备的选配也是很重要的。目前,机械化输送设备主要有螺旋输送机(包括垂直型)、斗式提升机和皮带输送机等几种通用输送设备。

3.4 筛分与包装

胶粉的筛分通常采用振动直线筛,近来开始选用旋振筛,它具有筛分能力强,密封性好,噪声低,平衡性能佳,占地面积小等优点,适于胶粉筛分分级。对冷冻法微细胶粉则采用气流筛进行分级(无形分级)。

包装机是较成熟的设备,凡对粉末材料进行包装的机械均可选用。

4 胶粉的应用

胶粉的应用概括起来可分为两大领域:一是回归到橡胶工业作为原料用于制造各种橡胶制品,可以直接用胶粉采用不同工艺方法和配方制造橡胶制品,亦可与其他橡胶并用制造各类橡胶制品;二是在非橡胶工业的广阔领域中应用,比如公路工程、铁道系统、建筑业、公用工程、农业以及其他聚合物材料共混改性等都有广泛应用。

4.1 公路工程

我国公路建设按交通规划正在实施“7918”工程。按此规划经过 10~20 年建设将会把我国建成交通十分便捷的国家,可以预见,胶粉改性沥青技术将会有很大的应用空间。交通部公路科学研究所已于 2004 年 7 月在北京召开了“废旧橡胶粉用于筑路的技术研究”课题鉴定。该课题采用的是干拌法施工,其推荐的胶粉沥青技术标准如下表所示。

表 胶粉沥青技术标准(推荐)

项目	指标
180℃旋转粘度/Pa·s	1~4
25℃针入度/0.1mm	40~80
软化点/℃	>47
弹性恢复/%	>55
5℃延度/cm	>10

研究表明,胶粉改性沥青具有显著的环保效益和明显的经济效益,应用前景良好。胶粉改性沥青可用于沥青混凝土,应力吸收中间层、防水层或其他的路面结构功能层。

资料报道,每英里 4m 宽的路面沥青层的标准厚度为 50mm,需要消耗废轮胎 2500 条。此外,在公路建设中胶粉还可以做斜坡固定和公路填充。斜坡地基通常由 60:40 的胶块和土混合组成,上面覆盖 1.5m 厚的土。在公路建设中胶粉与 PE 并用还可制作隔音板用于高速公路。

4.2 铁道工程

在铁路建设或城市地铁、轻轨交通中,胶粉也有很重要的应用领域,主要有铁路复合枕木、路基垫板、地铁站台胶板等。

铁路复合枕木是在特定的结构中,将胶粉和废 PE 按一定比例混合用于枕木制造,国外现已用于铁路枕木的更换和新建铁路当中。路基垫板和站台胶板,早已在一些国家中得到应用,并取得良

好的实用效果。

4.3 建筑业

建筑业中胶粉主要用于防水卷材、隔音材料制品和改性水泥等方面。在目前的 SBS 防水卷材中都添加一定比例的橡胶粉;在建筑物墙体隔音材料中,可采用 EPDM 胶粉制备隔音制品;胶粉混合到水泥中用来生产建筑材料称为“橡胶水泥”。已经证明,含有 10% 胶粉的水泥混合物具有足够的强度和刚性以代替传统的水泥,可用于制造桥梁覆盖层、人行道等。

4.4 公用工程

在该领域中,胶粉主要用于运动场覆盖层、跑道、互锁橡胶地砖、地毯衬里、防滑胶垫以及铺装材料。这些胶粉制品广泛用于体育场馆、飞机场、托儿所、幼儿园、居住小区活动空间、超级市场、工厂及办公楼的人行道及救生艇甲板的覆盖层等方面。

制造方法通常有两种,一是与其他高分子材料并用,另一种是采用胶粘剂法,所用胶粘剂的品种应依据粘合强度、无污染和成本等因素进行选择。

4.5 农业

我国是农业大国,近年来由于森林砍伐,水土保持变化和环境受到一定的破坏,致使土地沙化,导致生态赤字。为治理土地沙化和改良土壤,滴灌技术用输水管就是以胶粉为主要原料制造的。这种胶管通常用 70% 的胶粉和 30% 的 PE 组成,采用挤出工艺制成具有多孔渗水的滴灌胶管(也称泛水胶管)。在压力为 34~68kPa 下,每 30m 滴灌胶管的渗漏速度为每小时 45~75L。

再一个重要产品是畜栏垫用于饲养场。减少动物在水泥地上的擦伤危险,还可减少 50% 的草垫。有报告指出,在这种垫上养奶牛可以提高牛奶产量。这种畜栏垫可全部用胶粉制成。也有用胶粉做为土壤改良剂对贫瘠的土壤进行改良。

4.6 塑料改性

胶粉与热塑性树脂共混改性,实质上是橡胶与塑料并用,随着其种类和配比不同,可以制造多种共混体系,即具有不同特性的新型材料。一般来说,胶粉可填充所有热塑性树脂,但研究较多的是 PE、PP、PS、PVC、CPE 和 ABS 树脂等。掺用胶粉的热塑性树脂,可采用模压、层压、压延和挤出

等工艺加工成各种制品。胶粉和塑料并用,也可采用硫化或动态硫化法制备共混体。

4.7 热塑性弹性体改性

热塑性弹性体是指在常温下具有橡胶弹性,高温下又能塑化成型的材料。这类聚合物材料兼有塑料和橡胶的特点,导致该特性的原因,是这类聚合物具特定的微观结构,即大分子链中显示橡胶弹性的链段称为“橡胶段(软段)”,而约束成分则称为“塑料段(硬段)”。而约束成分聚集起来形成交联的范围,称之为“物理交联区域”。这些无数的物理交联区域分散在周围大量的橡胶弹性链段之中,导致具有上述特性。硫化橡胶粉可以与上述各种热塑性弹性体共混改性,制备具有特定性能的材料,并进一步加工成聚合物产品。

4.8 在橡胶工业中的应用

胶粉可以添加在原料橡胶中用于制造各种橡胶制品,达到节约原料橡胶,减少进口,降低橡胶制品成本和改善性能的多重效果。一般来说,当未经处理的粗胶粉加入到橡胶制品中,会提高体系的粘度,降低拉伸强度,这些因素致使橡胶制品只能用于非技术场合,如地板材料、胶垫和鞋类。因此,对性能要求较高的制品,胶粉必须要有较小的粒度并经过活化处理。以汽车轮胎为例,经对常温法和冷冻法胶粉的应用研究结果表明:

1. 拉伸强度、耐磨性有大幅度下降;
2. 轮胎动态疲劳性能提高,生热性降低;
3. 对混炼工艺影响不大;
4. 提高挤出效率,减少焦烧,半成品尺寸稳定;
5. 对硫化性能无大影响;
6. 用于胎面、胎侧胶料,每千克可节约成本0.15元左右。

上述结果是对斜交轮胎的应用情况,而对子午线轮胎我国尚未进行深入研究,胶粉尚未应用。值得指出的是,米其林公司已将10%的胶粉用于轮胎生产中,2000年已装在Ford汽车上,并表明轮胎能够满足当前的行驶安全性能要求。这是值得我国轮胎工业深思的课题。其他橡胶制品无疑均可使用一定量的胶粉填充其中。

梅赛德斯-奔驰公司运动车型 选用邓禄普轮胎

德国德梅勒克来斯勒公司已指定邓禄普轮胎作为2007年最新的三种梅赛德斯——奔驰豪华汽车的轮胎。

邓禄普公司的 **SP Sport 5000M 265/60R18** 和建议使用的 **SP Sport Maxx 275/55R19** 特性轮胎专门为梅赛德斯-奔驰的第一款体育运动效用车辆(**SUV**) **GL450** 而设计。

另外,邓禄普的19英寸高性能全天候轮胎 **SP Sport 01** 被指定为奔驰 **S** 型体育运动车轮胎的升级轮胎。同时还为 **S550** 和 **S600** 小轿车特殊设计了前轮轮胎 **255/40R19** 和后轮轮胎 **275/40R19**。

胡春林

普利司通 费尔斯通 在佛罗里达建立轮胎配送中心

日前,普利司通/费尔斯通北美轮胎有限公司宣布将在佛罗里达的 **Cecil** 商业中心修建100万平方英尺的配送中心,项目计划总投资4400万美元。配送中心的建设将新增250个工作岗位,在三年建设期内将发放950万美元的工资。该中心的建设还将为港口和海运业创造220个工作岗位。政府以近320万美元的价格将土地出售给普利司通/费尔斯通公司,公司希望其配送中心在2007年6月开始建设。

胡春林

(上接第3页)

3. 轮胎翻新要及时跟上。无内胎全钢子午线轮胎一般都用在长途集装箱卡车、大型公交车、旅游车上,不超载,早期损坏少,胎体保护好,在正常使用条件下,当轮胎胎面磨耗到磨损标志时停止使用,经翻新胎面后再继续使用。一个胎体好的轮胎可以多次翻新,这样轮胎的综合行驶里程就会大大提高,既节约了许多宝贵的原辅材料,又减少了工业固体废物,做到了循环利用。在这方面建议国家降低翻新轮胎企业的税赋,鼓励翻胎企业的积极性,使轮胎真正做到物尽其用。