

废旧橡胶的再生与利用

胡 涛, 李爱平, 徐海青, 吴 坚

(淮阴工学院生化学院, 江苏 淮安 223001)

摘要: 介绍了废旧橡胶的再生方法, 重点介绍了物理再生、化学再生和生物再生, 对它们的优缺点进行了比较, 并介绍了再生橡胶的应用情况。

关键词: 废橡胶; 脱硫; 再生; 应用

我国是世界上最大的橡胶消耗国, 废旧橡胶的产生量也位居世界首位。合理利用废旧橡胶资源能在一定程度上缓解我国天然橡胶短缺, 石油资源匮乏的矛盾。废旧橡胶资源主要是以废轮胎、胶鞋和橡胶工厂模压制品的边角料为主。废旧橡胶尤其是废旧轮胎具有很强的抗热、抗机械性, 很难降解。长期露天堆放, 不仅占用大量土地, 而且极易滋生传播疾病, 还容易引发火灾, 被人们称为“黑色污染”。目前, 废轮胎在废旧橡胶总量中占 60% ~ 70%, 其它含骨架材料的管带、特种橡胶的密封件、胶布、防水材料的再利用率仅为 1.5%, 乳胶制品的再利用率更低。

废旧橡胶的再生是指利用物理或化学方法使其还原为未硫化状态, 即 S-S键、S-C键重新被打开, 而不破坏 C-C键, 使橡胶具有可逆回收过程, 并且保持或恢复橡胶的原始物性。

1 再生方法

再生方法按照再生的机理, 一般分为物理再生、化学再生和生物再生。

1.1 物理再生

物理再生主要是指通过机械力、温度变化、光波等物理手段来实现废旧橡胶的再生过程。

1.1.1 机械粉碎再生

主要分为常温粉碎和低温粉碎。常温粉碎又可分为干法和湿法。常温干法粉碎工艺可以在低污染、无溶剂和高效率的前提下加工和利用废旧橡胶, 同时投资规模符合国情, 能产生很好的社会效益和经济效益。常温湿法粉碎工艺以水或其它溶剂作为研磨介质, 温度不超过 82℃。此法生产出的胶粉洁净、低杂质且能保持特定聚合物的流

变特性和化学性质, 不足之处在于生产效率太低、设备投资较大。

低温粉碎是在常温下将废轮胎粉碎至小于 5mm 的碎块, 然后经液氮冷冻后粉碎成 80 目以下的胶粉。这种胶粉不仅可代替部分生胶, 还可以用于塑料、涂料、粘合剂等产品的制造, 但此法的一次性投资较大, 运行费用极高, 胶粉的制造成本很高。由于在我国液氮的价格较高, 且还存在着供应、贮运等一系列问题, 液氮冷冻粉碎法生产精细胶粉难以广泛采用。空气冷冻粉碎法是 80 年代末开始在我国首先发展起来的处理废旧轮胎的技术, 采用空气循环涡轮膨胀制冷技术, 以空气取代液氮来制冷并生产胶粉的新工艺。采用空气冷冻粉碎工艺的胶粉生产厂比采用液氮冷冻工艺的工厂可节省投资 1/3 可建年产千吨以上的精细胶粉生产线, 实现工业化规模生产。

仅靠机械粉碎很难达到彻底破坏 S-S C-S键的目的, 因此只能获得未脱硫的胶粉, 再利用范围有限, 通常还需要进行表面改性才能获得更广泛的应用。日本研究开发出一种新的橡胶再生技术, 被称之为剪断流动场反应控制技术, 其特点是不使用化学药剂, 只消耗电能和水, 通过对废旧橡胶施加热能、压力、剪切力, 使硫化胶的硫键发生断裂, 成为性能好且有弹性的新型再生胶。

1.1.2 微波再生

微波脱硫法是一种非化学、非机械的一步再生法, 它利用微波能量切断 S-S键或 S-C键而不切断 C-C键, 从而达到废旧橡胶再生的目的。由于微波断键是有选择性的, 故用这种方法生产的再生胶性能接近原胶种。微波脱硫过程无须添加任何助剂, 基本上无污染。但微波脱硫要求废旧

橡胶必须具有极性,微波照射后能产生脱硫所需的能量,因此微波再生只适合于极性橡胶。

1.1.3 超声波再生

利用超声波空化作用可将超声波的能量集中于分子键的局部位置,这种局部的能量集中会产生惊人的效果,破坏硫化胶中能量比 C-C键更低的 C-S和 S-S键。如废旧胎面胶、丁腈橡胶、氟橡胶以及过氧化物交联的 EVA 超声波对它们均有不同程度的脱硫或降交联作用。超声波也能够选择性地破坏交联键而保留主链,使硫化橡胶达到再生的目的。

1.1.4 远红外线脱硫

利用远红外线强大的穿透力直接加热,可使废旧橡胶内外层同时升温,故不存在温差和热滞后。借助于远红外线使废旧橡胶氧化断链,再通过炼胶机混炼均匀,脱硫后再生胶的性能保持率较高,可达 80%左右。

1.1.5 电子束辐照再生

电子束辐照法再生是利用橡胶对射线敏感的特征,借助电子加速器产生的高能电子束产生断键—解聚效应,使之获得再生的工艺过程。辐射加工不仅应用广泛,而且还具有能耗低、环境污染小、生产工艺简单等优点。如辐射法丁基再生胶可以任意比例与天然橡胶并用,并用硫化胶的物理性能较好,还可明显提高胶料的耐老化性能,同时可以提高耐热性和耐透气性。

1.2 化学再生

化学再生主要是通过添加再生剂,降低交联键的硫化能,再进一步将交联键分隔开启,即可恢复废旧橡胶的活性。而被再生剂开启的橡胶分子键重新排列组合,还原为未硫化状态的橡胶。

1.2.1 无机金属类再生剂

无机金属类再生剂常用的有金属钠、苯基锂以及铁基催化剂和铜基催化剂等。如将胶粉悬浮于甲苯、环己烷等溶剂中,在钠的存在下,于 300℃隔氧处理,可使单硫键、双硫键和多硫键断裂,使再生橡胶具有与初始生胶完全相同的结构。但这些再生剂或多或少存在一定问题,如金属硫化物的存在可能会影响再生胶的稳定性,使用的溶剂会污染环境。

1.2.2 De-link再生剂

De-link再生剂是一种包含硫化剂、促进剂、

活性剂和软化剂等混合物。De-link再生剂的再生机理是在 40℃以下引发质子交换,与 S-S键反应,不与 C-C键反应,保持橡胶主链大分子量,而使硫化网络断裂。同时,由于 De-link再生剂中含有硫化剂、促进剂等,所以再生胶料重新硫化时不需要再添加其它助剂。该再生剂也可用于工厂中焦烧胶料的处理。在再生过程中,如添加适量的塑炼胶和增粘树脂,还可以提高再生胶的粘附性和物理机械性能。

1.2.3 RRM再生剂

可再生资源 RRM(Renewable Resource Material)再生剂是印度的研究人员开发的一种植物产品,主要成分为 DADS(二硫化二烯丙基)以及其它成分,如环状一硫化物、多硫化物、各种二硫化物以及砷类化合物。利用 RRM再生废旧橡胶,操作条件接近环境温度,耗能小,没有污染。RRM再生剂作为一种天然植物再生剂,具备了可持续发展的优势。

1.2.4 其它植物再生剂

由于植物再生剂的优点,我国科研学者在这方面也进行了大量的研究开发,如以大蒜汁、柠檬皮汁作为橡胶再生剂。以大蒜汁作为植物橡胶再生剂,可以使硫化胶的交联键断裂,同时限制氧化作用对橡胶高分子主链的损害。柠檬皮汁作为植物橡胶再生剂的再生效果优于 DeLink再生剂,且对环境无污染。

1.3 生物再生

将废旧橡胶粉碎到一定粒度后,将其放入含有噬硫细菌的溶液中,通入空气使其进行生化反应,在噬硫细菌的作用下,橡胶粒子表面的硫键断裂,硫黄从表层游离出来或者经反应生成硫酸,但胶粒内部仍是交联橡胶状态,分解出的硫黄可以回收再利用,橡胶中的氧化锌和其它金属氧化物与硫黄一样,也可以从橡胶中分离出来。废旧橡胶中的其它添加剂如炭黑、硬脂酸等仍留在再生胶中,这种脱硫再生方法的费用很低,不使用化学药品,且可以迅速反应。该技术距大规模工业化生产还有一段距离,但发展动向及其深远意义值得进一步关注。

2 再生橡胶的利用

废旧橡胶可以作为燃料使用,也可以用于制

备活性炭,但要注意处理好含硫废气的大气污染问题。我国生胶消耗量巨大,更应该充分利用再生胶来缓解天然橡胶资源短缺的矛盾。

2.1 制造新轮胎

普通再生胶粉在新轮胎胶料中的掺入量一般仅为 10份,活化改性胶粉可达 20份以上。若按轮胎每年用胶 100万,胶粉掺入量 20份计算,再生胶粉的年需求量可达 20万 左右。活化改性的方法包括表面氧化、表面降解、表面接枝、表面互穿网络、表面喷涂、表面用硫化活化体系、老化体系或增塑体系处理等。但活化工艺复杂,成本较高,加入再生胶粉的硫化胶和热塑性弹性体性能的提高也有一定的限制。

2.2 用于沥青改性

掺有废再生橡胶的沥青混凝土的沥青用量减小,弹性增加,耐水性、抗飞散剥离和抗滑等性能均得到改善,改性沥青混凝土还具有防路面冻结性能。当橡胶粉的添加量为沥青混合料总质量的 10%时,其力学性能及稳定性是最佳的。

2.3 制造胶鞋

将未经表面改性的胶粉加入到橡胶中,通过 CTC-IPN原位改性技术制备硫化橡胶,胶粉添加量大,产品性能优良,可用作鞋底材料。若按我国胶鞋年产量 60亿双,每双鞋掺用胶粉 50份计算,胶粉的年需求量就在 30万 左右。

2.4 复合井盖

再生橡胶复合井盖具有良好的吸音减震性,汽车通过时没有声音,避免了汽车通过时铸铁井盖产生扰人的噪声。再生橡胶复合井盖的性能和成本都具有很强的市场竞争力和生命力,还能从根本上解决井盖丢失的问题,是取代传统铸铁井盖的理想产品。

2.5 彩色弹性地砖

再生橡胶生产出的地砖具有最佳的摩擦系数和吸收冲击的能力,产品无毒、防滑、防霉、耐磨,外观典雅、行走舒适、成本较低、铺设方便,可广泛适用于广场、人行通道、幼儿园、浴室地面及其它各种器械运动场地的铺设。生产彩色安全橡胶地砖,能使再生橡胶回收利用率高达 70%以上。

2.6 其它应用

用再生胶可以制作高分子防水卷材、防水涂料、防水密封件等,性能优良,防水效果好。再生

胶还可以用于生产包括汽车配件、胶板、缓冲材料等,品种多、开发前景广阔。

3 结束语

对废旧橡胶采用焚烧或掩埋处理均会产生二次污染。废旧橡胶再生利用新技术不断被开发出来,现在应进一步完善现有的橡胶再生技术,降低再生成本;同时加大再生橡胶在橡胶制品中的掺用比例,进一步扩大再生橡胶的应用范围,力求使废旧橡胶资源物尽其用。

Lancaster Colony公司出售 Koneta厂

Lancaster Colony公司已经将其下属的 Koneta股份有限公司汽车配件厂卖给一家私人资产管理公司,作为其剥离非核心业务的措施之一。此次出售包括位于俄亥俄州 Wapakoneta的与汽车配件有关的所有资产及生产设施,买主是 KN橡胶公司。对总部设在纽约的私人投资公司——Kinderhook工业公司而言,这是近期运作的第二个并购项目。今年 2月份,该公司收购了 NRI工业股份有限公司,并将其改组为此次的投资组合公司——KN橡胶公司。虽然 Lancaster Colony公司没有公开售价,但已承认是现金交易,税前总额将是 100万~200万美元,交割已于 3月 31日结束。Wapakoneta厂现有员工约 200人,生产橡胶垫供皮卡、货车、载重拖车使用,2006财政年度的净销售收入约为 2600万美元。Kinderhook工业公司创办于 2003年,有 4.7亿美元承付资本金。其对 Koneta股份有限公司的吸引力主要是可以进军皮卡、重型卡车市场以及汽车原配件市场。

海燕

米其林罗马尼亚子公司 扩大轮胎产量

米其林罗马尼亚子公司宣布,该公司在 2006年期间轮胎产量上升 23%。现阶段,该公司轮胎年产量为 60万条,主要生产载重汽车轮胎和工程轮胎。由于农用重型车辆和卡车市场对轮胎需求量的不断增大,今年轮胎产量还将保持 10%的增长率。

邵建文