



Научная статья

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)

УДК665.775

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.02.032

 EDN: JDFVHM

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Евгений Андреевич Бурькин

Филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», Смоленск, Россия
burykin-2000@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0004-8385-4032>

Аннотация. Увеличившийся объем резиновых отходов является значительной экологической проблемой. Один из подходов к решению этой проблемы заключается в использовании резиновой крошки при производстве модифицированного битума. В настоящее время технологии модификации предполагают использование полимерных добавок, выступающих в роли армирующего агента. Однако использование полимерных модификаторов, которые являются продуктами химической промышленности, увеличивает затраты на производство. В отличие от этого, резиновая крошка, являющаяся побочным продуктом механической переработки резины, служит экономически выгодным ресурсом. Температурно-временные режимы и количество этапов процесса модификации битума с использованием резиновой крошки мало изучены, что порождает множество мнений и способов производства. Это является ключевым фактором, который не позволяет эффективно и в полной мере заменить используемые полимеры на резиновую крошку в производстве. В данной статье представлено экспериментальное исследование, направленное на оптимизацию процесса использования отходов резины при модификации нефтяного битума. Основой проведенного эксперимента является исследование степени набухания резиновой крошки в битуме путем экстракции ацетоном. На основе анализируемых параметров оценивается эффективность поэтапной подготовки модифицированного битума. Разработана двухэтапная технология, включающая предварительное формирование битумно-резинового композита, для улучшения реологических свойств материала.

Ключевые слова: битум, резиновая крошка, модификация, переработка, двухступенчатая система, набухание, смешивание, отходы, ацетоновая экстракция, реологические свойства, углеводороды, полимерные материалы.

Для цитирования: Бурькин Е. А. Оптимизация процесса переработки резинотехнических отходов // Ползуновский вестник. 2024. № 2, С. 243–248. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.02.032. EDN: <https://elibrary.ru/JDFVHM>.

Original article

OPTIMIZATION OF RUBBER WASTE RECYCLING PROCESS

Yevgeny A. Burykin

Branch of the National Research University Moscow Power Engineering Institute, Smolensk, Russia
burykin-2000@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0004-8385-4032>

Abstract. The increased volume of rubber waste is a significant environmental problem. One approach to solving this problem is to use crumb rubber in the production of modified bitumen. Currently, modification technologies involve the use of polymer additives acting as reinforcing agents. However, the use of polymeric modifiers, which are products of the chemical industry, increases production costs. In contrast, crumb rubber, which is a by-product of mechanical rubber processing, serves as an economically advantageous resource. Temperature and time regimes and the number of steps in the process of bitumen modification using crumb rubber are poorly understood, giving rise to a multitude of opinions and production methods. This is a key factor that does not allow to effectively and fully replace the used polymers with crumb rubber in production. This paper presents an experimental study aimed at optimizing the process of using waste rubber in the modification of petroleum bitumen. The basis of the conducted experiment is the study of the degree of swelling of crumb rubber in bitumen by extraction with acetone. On the basis of analyzed parameters the efficiency of step-by-step preparation of modified bitumen is estimated. A two-stage technology including preliminary formation of bitumen-rubber composite to improve the rheological properties of the material is developed.

© Бурькин Е. А., 2024

Keywords: bitumen, crumb rubber, modification, processing, two-stage system, swelling, mixing, waste, acetone extraction, rheological properties, hydrocarbons, polymer materials.

For citation: Burykin, Y.A. (2024). Optimization of rubber waste recycling process. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 243-248. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.02.032. EDN: <https://JDFVHM>.

ВВЕДЕНИЕ

Резиновые изделия находят применение в различных сферах общественной деятельности и в повседневной жизни. Прогресс в ключевых отраслях промышленности, таких как угольная, нефтяная, автомобильная, судостроительная, электротехническая и производство шин, в значительной степени зависит от разработок в области резиновых изделий. Уникальные свойства резины, ее особенности конструкции определяют широкое применение. Однако в последние десятилетия наблюдается огромное накопление резиновых отходов [1]. Резина обладает высокой устойчивостью к воздействию окружающей среды, что приводит к накоплению больших объемов изношенной резины. Поэтому на данный момент существует потребность в поиске способов утилизации таких отходов, которые пока не нашли широкого применения в нашей экономике. Целесообразным методом утилизации резинотехнических отходов является измельчение, ведь распространённые химические и высокотемпературные методы разрушают углеводородные соединения, что ведёт к потере всех ценных свойств материала и препятствует повторному использованию.

Дальнейшее использование резиновой крошки в качестве модификатора органических вяжущих показывает свою эффективность уже несколько десятилетий [2–3]. Распространённой технологией является модификация нефтяных битумов, что позволяет увеличить срок службы строительного материала. Существует несколько способов модификации, однако так называемый "сухой способ", предполагающий использование резиновой крошки в качестве заполнителя, не показал достаточную эффективность, в связи с расслаиванием конечной смеси. Этот эффект вызван чрезмерным набуханием резиновой крошки [4], что приводит к уплотнению покрытия, выделению минеральных частиц и, в целом, разрушению структуры под воздействием сезонного замораживания-оттаивания влаги, содержащейся в нем. "Мокрый способ" выполняется при температуре 170–220 °С в течение 1–3 часов. Этот способ основан на поглощении резиновой крошкой лёгких фракций битума и пластифицирующих добавок [4]. Это образует каркас прочных связей резино-битумной смеси, что формирует гелеобразный материал с более близ-

кими друг к другу частицами и увеличивает вязкость до 10 раз. Данный метод позволяет получить стабильное вяжущее, менее восприимчивое к температурным перепадам.

Стандартным способом получения модифицированного битума является введение резиновой крошки в его объем, после чего смесь подвергается перемешиванию и температурной обработке. Однако такие материалы обычно не обладают долговечностью [5]. В свою очередь, для создания более совершенных материалов следует увеличить степень взаимодействия используемых компонентов. Но для этого необходимо в процессе смешивания разрушить поперечные молекулы каучука, чтобы на их месте образовались связи с углеродными компонентами нефтяного битума. Самым очевидным способом данной цели является повышение температуры реакции [6]. Но ввиду того, что при слишком высокой температуре резко повышается деструкция каучука, а вследствие понижается эластичность конечного материала, данный способ является недопустимым.

Таким образом, распространённые методы являются недостаточно эффективными и требуют дальнейшего исследования. На качество получаемого модифицированного битума значительно влияют способ, продолжительность, температура смешивания. Если принять во внимание тот факт, что температура смешивания является неизменной, вопрос о влиянии количества стадий процесса остаётся актуальным.

Это исследование направлено на оптимизацию процесса переработки резинотехнических отходов с целью их использования в качестве модификатора нефтяного битума. Для этого проведен анализ влияния стадий приготовления битумного вяжущего на набухание резиновой крошки. Величины набухания резиновой крошки были определены с помощью метода ацетоновой экстракции. Основная цель этой статьи – создание оптимальной технологии для производства битума модифицированного измельченной резиной.

МЕТОДЫ

Для проведения исследования набухания резиновой крошки в среде битума при производстве модифицированного битума были использованы битум нефтяной дорож-

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

ной марки БНД 130/200, физико-химические свойства представлены в таблице 1 [7]. Также для повышения распределения и растворимости модификатора было решено использовать в качестве пластифицирующей добавки нефтяное масло ПН-6К.

Таблица 1 – Физико-химические свойства битума нефтяного дорожного вязкого марки БНД 130/200

Table 1 - Physicochemical properties of oil road viscous bitumen of BND 130/200 grade

Наименование показателя	Значение показателя
Глубина проникания иглы, 0,1 мм: при 25 °С при 0 °С, не менее	131–200 18
Температура размягчения по кольцу и шару, °С, не ниже	38
Растяжимость, см, не менее:	80
Температура хрупкости, °С	–12
Температура вспышки, °С	230
Индекс пенетрации	От –1,5 до +1,0
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С	7

Масло-пластификатор ПН-6К представляет собой концентрат ароматических углеводородов, получаемый компаундированием экстрактов масляных фракций. Физико-химические свойства масла ПН-6К представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические свойства масла-пластификатора ПН-6К

Table 2 - Physicochemical properties of plasticizer oil PN-6K

Наименование показателя	Значение показателя
Плотность при 20 °С, кг/см ³	950–970
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при 100 °С	30–35
Температура вспышки в открытом тигле, °С	230
Температура застывания, °С	36
Анилиновая точка, °С	55–67
Показатель преломления при 50 °С	1,520–1,535
Массовая доля:	
Механических примесей, %	Отсутствует
Воды	Следы
Фенола, %	0,01
Парафино-нафтеновых углеводородов, %	14
Смол, %	8

Фракция используемой резиновой крошки выбрана размером от 0.1 до 1 мм, так как

более крупные частицы резины медленнее растворяются и набухают, что увеличит длительность технологического процесса.

Целью исследования является анализ влияния стадий процесса модификации битума на набухание и деструкцию резиновой крошки. Величину степени набухания определяли по методу получения ацетонового экстракта.

Содержание ацетонового экстракта характеризует количество растворимой в ацетоне части девулканизата, в состав которого входят растворимые в ацетоне нелетучие мягчители и другие составные части вулканизованных отходов, а также нелетучие мягчители, введенные при девулканизации резины [8].

С этой целью была разработана экспериментальная лабораторная установка, представленная на рисунке 1. Установка для проведения экстракции включает в себя нагревательный элемент 1, поддерживающий необходимую температуру реакции, колбу с исследуемым образцом 2 и закреплённый на штативе 5 зажимом 4 обратный шестишариковый холодильник 3, обеспечивающий конденсацию экстракта.

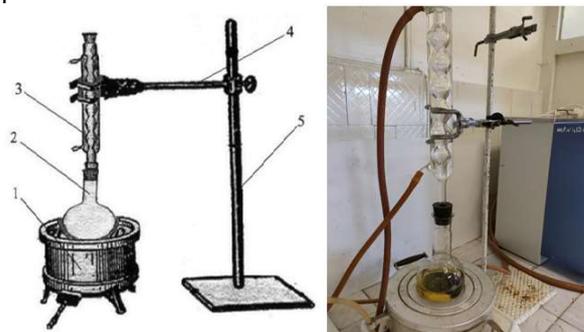


Рисунок 1 – Экспериментальная лабораторная установка для проведения экстракции

Figure 1 - Experimental laboratory setup for the extraction process

Для определения степени набухания резиновой крошки была выбрана следующая методика: резиновая крошка подверглась статической термообработке в среде битума и пластификатора. Смесь имела следующие пропорции: битум – 75 %, пластификатор – 7 %, резиновая крошка – 18 %. Каждые 30 минут отбирали образцы резиновой крошки, и затем, взвешивая 1 грамм из среднего образца с точностью, не превышающей 0,0002 грамма, помещали его в колбу. Далее добавляли 150 мл ацетона и присоединяли к колбе, установленной на водяной бане, обратный холодильник. Процесс кипячения содержимого колбы продолжался в течение 2 часов. После экстракции образец материала дважды промывали 10 мл ацетона. Затем после

остывания взвешивали пробу с точностью не более 0,0002 грамма. Для исключения влияния пластификаторов, содержащихся в резине в соответствии с рецептурой производства, резиновая крошка предварительно также подвергалась ацетоновой экстракции.

Массовую долю мягчителей (X) в процентах вычисляли по формуле:

$$X = \frac{100(m - m_1)}{m}, \quad (1)$$

где m – масса навески материала, г;

m_1 – масса высушенного остатка, г.

Величину полученного ацетонового экстракта соответствующей пробы вычитали из общей величины доли пластификаторов в резине. Полученные значения характеризуют степень набухания резиновой крошки.

Для анализа двухстадийного способа приготвления модифицированного битума, термообработка резиновой крошки была проведена по следующей методике: в процессе нагрева и аккуратного перемешивания, при котором температура достигла 230 °С, в дисперсионную среду, состоящую из 50 % битума и 14 % пластификатора, внесли 36 % резиновой крошки, которая имела комнатную температуру. Через 2,5 часа добавляли нефтяной битум в количестве 50 % от итоговой смеси. Полученную суспензию перемешивали в течение 0,5 часа при температуре 80–90 °С. Время отбора проб резиновой крошки соответствовало времени в первом методе.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По итогам проведённого экспериментального исследования получены значения степени набухания резиновой крошки в среде нефтяного битума, представленные в таблице 3. Наблюдаемые результаты, изображенные на рисунке 2,

Таблица 3 – Степень набухания исследуемых образцов резиновой крошки

Table 3 - Swelling degree of the tested samples of rubber crumb rubber

Наименование пробы	Время выдержки, мин	Степень набухания резиновой крошки при одностадийном способе, %	Степень набухания резиновой крошки при двухстадийном способе, %
Проба 1	30	14,6	21,5
Проба 2	60	27,3	34,3
Проба 3	90	34,8	44,3
Проба 4	120	42	54,5
Проба 5	150	47,8	65,1
Проба 6	180	51,6	76,7

Также в ходе исследования было выявлено, что при температуре ниже 230 °С процесс пластификации и девулканизации каучука протекает слишком медленно, из-за чего

указывают на то, что набухание происходит по линейной зависимости в течение первых 20 минут, а затем увеличивается с убывающей скоростью. Размеры резиновых частиц увеличиваются до тех пор, пока концентрация смеси не станет равномерной по всему объёму и не будет достигнуто химическое равновесие. При малом времени реакции при одностадийном методе наблюдается слабая девулканизация резиновой крошки. Если резина недостаточно девулканизирована, то она образует гетерогенное вязущее вещество, в котором резина действует в основном как наполнитель [9]. Это также выражено невысокой степенью набухания, определённой из эксперимента. Во избежание падения жесткости и упругости вязущего возникает необходимость увеличения времени технологического процесса [10]. Это неизбежно повлияет на экономической эффективности производства и приведёт к повышению окисления битума, что негативно скажется на долговечности материала.

Рассматривая же двухстадийный метод, можно предположить, что предварительное получение концентрированной суспензии позволяет разрушить поперечные связи в молекулах каучука и повышает взаимодействие резиновой крошки с лёгкими компонентами нефтяного битума на втором этапе. Это позволяет достигнуть более высокой скорости набухания резиновых частиц и обеспечить их равномерное распределение по всему объёму битума. Смешивание компонентов на первой стадии образует эмульсию с параметрами растворимости близкими к параметрам нефтяного битума, что также увеличивает диффузное взаимодействие на втором этапе. Увеличение степени молекулярного взаимодействия ведёт к повышению прочности структурного каркаса смеси, что, в свою очередь, приводит к уменьшению чувствительности к температуре и снижает восприимчивость вязущего к старению [11].

необходимо увеличивать время обработки. Это может привести к резкому повышению температуры размягчения и понижению упругости продукта. При температуре 260 °С угле-

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

водородные связи начинают выгорать, образуя соединения низкомолекулярных углеводородов, вследствие чего резино-битумная композиция начинает расслаиваться [12]. Контролируемый процесс деструкции каучука достигается только при температуре не выше

230 °С. При данной температуре с увеличением времени воздействия степень набухания резиновой крошки постоянно увеличивается, что подтверждает плавная пластификация и частичное растворение в битуме.

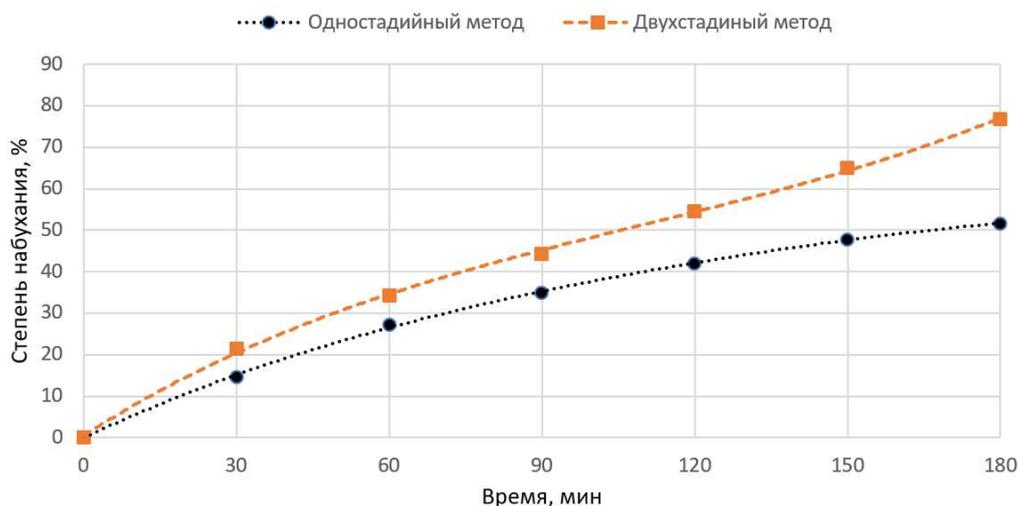


Рисунок 2 – Зависимость степени набухания резиновой крошки от времени выдержки в статическом режиме в среде нефтяного битума при температуре 230 °С

Figure 2 - Dependence of the degree of rubber crumb swelling on the exposure time in static mode in the medium of oil bitumen at a temperature of 230 °C

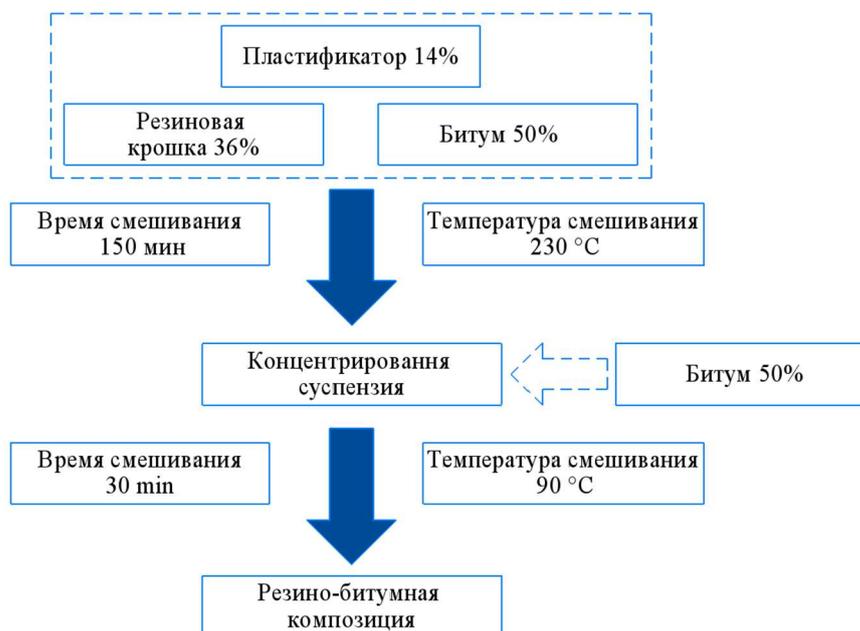


Рисунок 3 – Технология двухступенчатого производства битума модифицированного резиновой крошкой

Figure 3 - Technology of two-stage production of bitumen modified with crumb rubber

Подводя итоги, можно выделить следующие преимущества двухступенчатой технологии модификации битума перед одноступенчатой: на первом этапе резиновая крошка быстрее абсорбирует легкие углеводородные компоненты, в то время как на втором этапе

пластификация и растворение происходят в меньшем объеме, что позволяет сохранить уже сформировавшиеся связи. Данный метод включает длительное высокотемпературное воздействие только на часть объема нефтяного битума, присутствующего в конечном

продукте, что позволят снизить степень окисления углеводородов. В результате двухстадийный метод является более бережным, в сравнении с одностадийным. Таким образом, двухступенчатый способ модификации может решить проблему низкокачественных битумных материалов на основе резинового модификатора и тем самым повысить объёмы переработки резинотехнических отходов.

ВЫВОДЫ

В данной работе проводится анализ степени набухания каучуковой крошки в битуме с целью оптимизации процесса переработки резиновых отходов. С помощью метода экстракции ацетоном получена зависимость, указывающая на замедление набухания с увеличением продолжительности процесса модификации и усилением взаимодействия между компонентами в двухэтапном способе. Выявлено, что многостадийный процесс может решить проблему деградации углеводородов нефтяного битума при температуре процесса в 230 °С. Также за счёт достаточно высокой температуры первой стадии достигается значительное ускорение технологического процесса и более эффективное сцепление молекул каучука, битума и пластификатора. В результате образуется концентрированная суспензия, которая обеспечивает эффективную модификацию вяжущего на второй стадии. Это способствует усилению однородности системы и созданию дисперсного каркаса, укрепляющего вяжущее в целом. С учетом вышеперечисленного можно заключить, что двухступенчатый способ модификации битума резиновой крошкой с предварительным созданием концентрированной резино-битумной суспензии представляет собой эффективный метод производства, позволяющий достигнуть значительное улучшение свойств вяжущего. Данный метод позволит расширить использование измельчённой резины в качестве модификатора, что поспособствует утилизации резинотехнических отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ziari H. Characterization of rutting resistance of EBS-modified asphalt mixtures // Petroleum Science and Technology. 2016. № 13. P. 1107–1112. doi.org/10.1080/10916466.2016.1181655.
2. Development of bio-based stabilizers and their effects on the performance of SBS-modified asphalt / L.T. Geng [et al.] // Construction and Building Materials, 2021. № 271. P. 8. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121889.
3. Zhu J., Birgisson B., Kringos N. Polymer modifi-

cation of bitumen: advances and challenges // European Polymer Journal. 2014. № 54. P. 18–38. doi : org/10.1016/j.eurpolymj.2014.02.005.

4. McNally T. Polymer modified bitumen Properties and characterization. Woodhead publishing, 2011. 413 p.

5. Бурькин Е.А. Методы производства модифицированного битума способствующие уменьшению негативного влияния на окружающую среду // Актуальные проблемы формирования здорового образа жизни студенческой молодежи : материалы XIII Международной студенческой научно-практической конференции. Смоленск : филиал ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ», 2022. С. 225–227.

6. Бурькин Е.А. Исследование влияния температуры приготовления модифицированного битума на его свойства // Информационные технологии, энергетика и экономика : материалы XIX Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов. Смоленск : Филиал ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ», 2022. С. 17–21.

7. ГОСТ Р 22245-90. Битумы нефтяные дорожные вяжкие. Технические условия : введ. 1991-01-01. Москва, 2023, 9 с.

8. ГОСТ Р 8407-89. Сырье вторичное резиновое. Покрышки и камеры шин. Технические условия : введ. 1991-01-01. Москва, 2021, 7 с.

9. Бурькин Е.А. Влияние резиновой крошки на свойства модифицированного битума // Энергетика, информатика, инновации : материалы XI Международной научно-технической конференции. Смоленск : филиал ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ», 2022. С. 7–10.

10. Бурькин Е.А. Исследование влияния времени приготовления модифицированного битума на его свойства // Информационные технологии, энергетика и экономика : материалы XIX Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов. Смоленск : филиал ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ», 2022. С. 21–24.

11. Lee S.J., Akisetty C.K., Amirkhanian S.N. The effect of crumb rubber modifier (CRM) on the performance properties of rubberized binders in HMA pavements // Construction and Building Materials. 2008. Vol. 22. № 7. P. 1368–1376. doi : org/10.1016/j.conbuildmat.2007.04.010.

12. Lo Presti D., Airey G., Partal P. Manufacturing terminal and field bitumen-tyre rubber blends: the importance of processing conditions // Procedia. 2012. Vol. 53. P. 485–494. doi : org/10.1016/j.sbspro.2012.09.899.

Информация об авторах

Е. А. Бурькин – магистрант кафедры «Технологические машины и оборудование» филиала ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ».

Information about the authors

Y.A. Burykin - Master's student of the Branch of the National Research University Moscow Power Engineering Institute in Smolensk.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 25 октября 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 06 мая 2024.

The article was received by the editorial board on 25 Oct 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 06 May 2024.