

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СПОСОБОВ ПРОИЗВОДСТВА
НОВОГО НАНОПОЛИМЕРБИТУМНОГО ВЯЖУЩЕГО ДЛЯ ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ****Корнейчук Г.К.***Доцент,**кандидат химических наук,**Дальневосточный Федеральный университет,**г. Владивосток***TECHNOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL ASPECTS OF PRODUCTION METHODS OF NEW
NANO POLYMER BITUMEN BINDER FOR ROAD SURFACES****Korneichuk, G. K.***Associate Professor,**candidate of chemical Sciences,**far Eastern Federal University,**Vladivostok***Аннотация**

В результате синергетического эффекта вследствие одновременного термического и ультразвукового воздействия на резиновую крошку шинных отходов в нефтяном битуме, происходит деструкция и девулканизация резины. При этом процессе происходит не только разрушение пространственной каучуковой сетки резины, но и диспергирование образовавшихся линейных каучуковых цепей. Этот процесс сопровождается, в основном, двумя негативными для человека и окружающей среды факторами: 1) вредное воздействие звука и 2) выделение сернистых соединений.

Abstract

As a result of the synergistic effect due to the simultaneous thermal and ultrasonic impact on the rubber crumb of tire waste in petroleum bitumen, the destruction and devulcanization of rubber occurs. In this process, there is not only the destruction of the spatial rubber mesh of rubber, but also the dispersion of the formed linear rubber chains. This process is accompanied mainly by two negative factors for humans and the environment: 1) the harmful effects of sound and 2) the release of sulfur compounds.

Ключевые слова: шинные отходы; деструкция; девулканизация; каучук; вяжущее; ультразвук; сера.

Key words: tire waste; destruction; devulcanization; rubber; astringent; ultrasound; sulfur.

Возможность деструкции и девулканизации резины шинных отходов под воздействием ультразвука описана в [1]. В этой статье отмечается, что девулканизация резины, в основном, происходит путем разрыва связей C...S (углерод – сера). Однако, по нашему мнению, авторами [1] были созданы не достаточно хорошие условия для прохождения интенсивной девулканизации резины. Дело в том, что для этого необходимо достаточное количество жидкой фазы, так как только в этом случае происходит интенсивная ультразвуковая кавитация [9], являющаяся основным механизмом девулканизации резины. В случае смеси резиновой крошки с нефтяным битумом мы создали такие условия. Кроме того, для усиления интенсивности всех процессов была создана высокая температура. Однако, в данной системе она не должна превышать 180 °С. Это ограничение связано с тем, что при более высоких температурах происходит выкипание легких фракций битума, что не желательно. При таком одновременном термическом и ультразвуковом воздействии в данной системе наблюдается синергетический эффект – резкое усиление двух факторов. В результате синергетического эффекта усиливаются диффузионные процессы в объеме жидкости и в порах резины. Резина быстро набухает и в результате ультразвуковой вибрации разрушается, а под действием ультразвуковой кавитации

девулканизируется. Образующиеся длинные каучуковые цепи опять же под действием ультразвуковой кавитации диспергируются [7]. В результате всех этих процессов образуется полимербитумная композиция с высокими физико-механическими характеристиками, матрицу которой составляют наноразмерные частицы минеральных наполнителей резины (графит, кремнезем, тальк, мел и др.). Поэтому она и была названа нанополимербитумной (НПБК). Все это было подтверждено исследованиями на лабораторных, пилотных и опытных установках [6]. Высокие физико-механические характеристики НПБК делают ее отличным вяжущим для дорожных асфальтов, а также для различных изоляционных мастик (для кровли, трубопроводов различного назначения и др.). Значения всех характеристик НПБК зависят от количества и качества (процент и вид каучука) резиновой крошки шинных отходов в исходной смеси с битумом. В [8] показан случай такой зависимости, когда резиновая крошка была из одной партии. В этом случае физико-механические характеристики растут с увеличением количества резины в исходной смеси и достигают максимального значения при весовой концентрации ее, равной 50 %. Нами были исследованы характеристики НПБК с таким содержанием резины шинных отходов, полученные при использовании совершенно различных партий отработанных шин. В итоге

температура размягчения таких НПБК лежала в интервале 80 - 90 °С, температура хрупкости в интервале (-40) – (-50) °С, при эластичности порядка 70 % и отличной адгезии к минеральным веществам (наполнителям асфальтобетона) с основной и кислой поверхностями. НПБК с такими высокими характеристиками удовлетворяют климатическим условиям любого региона РФ и мира, поэтому были названы универсальным нанополимербитумным вяжущим (УНПБВ). В литературе до сих пор не рассматривались ни технологические ни экологические аспекты производства и применения такого вяжущего.

Для использования нового эффективного вяжущего типа НПБВ необходимо знать технологические особенности и экологические аспекты производства этого нового вяжущего. В процессе разработки основ технологии производства нового вяжущего НПБВ были проведены лабораторные, пилотные и опытные исследования на соответствующих установках. При этом установки были двух типов: динамического и статического. Установка динамического типа (проточная) принципиально состоит из следующих основных частей: смесителя битума с резиновой крошкой шинных отходов и реактора, в котором исходная смесь подвергается одновременному термическому и ультразвуковому воздействию. Герметический смеситель должен быть оснащен мощным перемешивающим устройством (пропеллерной и (или) шнековой мешалкой), нагревателем. В смеситель подается определенное количество битума и резиновой крошки шинных отходов. Дисперсность резиновой крошки должна составлять от 0,1 до 0,5 мм. В смесителе смесь обезвоживают, нагревают до 180 °С и доводят до однородного состояния. Реактор включает в себя ультразвуковой аппарат специальной конструкции и температурно-управляемый нагреватель в рубашке. Подготовленная смесь битума с резиновой крошкой шинных отходов, нагретая до 180 °С, подается посредством винтового насоса в реактор, где обрабатывается и выводится в накопительную емкость. Скорость потока регулируется винтовым насосом и выходным вентилем из реактора. Оптимальная скорость потока зависит от мощности ультразвукового аппарата и емкости реактора. Для определения оптимальной скорости потока проводят специальные опыты (можно назвать калибровкой). Такая калибровка необходима для смеси только определенной концентрации резиновой крошки. Цель калибровки – установление скорости потока обеспечивающей оптимальные физико-механические характеристики получаемой НПБВ. В принципе, она необходима для каждой отдельной партии битума и резиновой крошки шинных отходов. Особенно, для последней, так как оптимальная скорость потока будет зависеть от количества и вида каучука и вулканизатора резины шинных отходов. Чтобы уменьшить количество калибровок необходимо заранее хорошо механически перемешать большое количество резиновой крошки, такое, чтобы ее хватало на большой объем выпускаемого НПБВ. Наши

исследования показали, что с увеличением времени термо-ультразвуковой обработки исходной смеси в реакторе уменьшается вязкость получаемой композиции. Это связано со следующими двумя причинами: 1) появлением в объеме смеси пластификатора (например, мазута) при деструкции резины и 2) уменьшением размеров молекул каучука и наполнителей резины. В [5] было показано, что при одновременной термо-ультразвуковой обработке размеры молекул каучука снижаются до микроразмеров, а частиц наполнителей резины (графит, кремнезем, тальк, мел и др.) до наноразмеров. При этом оптимальная вязкость получаемой композиции не более, чем вязкость битума при этой же температуре. Поэтому получаемые НПБВ имеют достаточно хорошую технологическую характеристику для получения асфальтобетонов. С другой стороны, учитывая то, что процесс термо-ультразвуковой обработки в реакторе ведет к уменьшению вязкости получаемых композиций, мы предложили способ калибровки по зависимости вязкости обрабатываемой смеси от скорости потока. Скорость потока, при которой вязкость смеси уже практически не изменяется, можно считать оптимальной. Для измерения динамической вязкости смеси в процессе обработки очень хорошо подходит ротаметрический метод измерения вязкости при высоких температурах. Описанный динамический способ получения НПБВ имеет ограничения, связанные с тем, что, как выше упоминалось, для интенсивной ультразвуковой кавитации необходимо достаточное количество жидкой фазы. Это приводит к тому, что динамический способ применим только для смеси битума с резиновой крошкой до 30 % (весовых) резины. Можно применять этот способ и в случае необходимости получать НПБВ с использованием большего количества резиновой крошки. Но в этом случае необходимо в полученную НПБВ на основе исходной смеси с 30 % резины добавить еще необходимое количество резиновой крошки, перемешать, обезводить, нагреть до 180 °С и снова прогнать через реактор с определенной скоростью. Видимо, для этого необходимо использовать «каскадную» систему – смеситель1-реактор1-смеситель2-реактор2-накопительная емкость. Необходимо отметить, что реактор выполняют из специального коррозионного сплава или из титана.

Установка статического типа состоит из одной емкости, которая играет роль смесителя-реактора. Готовая НПБВ сливается в накопительную емкость или в установку для гранулирования полученного вяжущего. Эта емкость должна иметь регулируемый нагреватель, помещенный в рубашку, достаточно мощное перемешивающее устройство, герметически закрывающееся отверстие для ввода битума и резиновой крошки, штуцер для вывода образующихся газов. В емкость вводят или встраивают один или несколько ультразвуковых аппаратов специальной конструкции и выбранной мощности. При этом непрерывным условием является обеспечение полной герметичности смесителя-реактора, так, чтобы в процессе приготовления НПБВ газовые

выбросы выводились только через специальный штуцер. Естественно, смеситель-реактор должен выполняться из специального коррозионностойкого сплава. Такая установка пригодна для производства НПБВ из смесей битума с резиновой крошкой до ее содержания 50 % (вес.). При этом процесс начинают с исходной смеси с 25-30 % резины. По мере ее обработки для обеспечения необходимого количества жидкой фазы периодически добавляют «ступенчато» резиновую крошку до необходимого количества. Это становится возможным из-за значительного понижения вязкости в результате синергетического эффекта. Нами установлено, что даже при использовании резиновой крошки в количестве 50 % (вес.) получаемая НПБВ – УНПБВ имеет вязкость порядка вязкости битума БНД 90/130 при одной и той же температуре. Одними из важных достоинств этого способа по сравнению с динамическим является то, можно сразу использовать ультразвуковые аппараты для ускорения обезвоживания смесей битума с резиновой крошкой и, что такую, как при динамическом способе, калибровку можно предварительно не делать, а вести процесс до постоянной ротаметрической вязкости композиции выбранного состава. Другими достоинствами являются отсутствие специального обогреваемого винтового насоса и обогреваемого трубопровода к ультразвуковому реактору. Недостатками по сравнению с динамическим способом являются большая трудность с обеспечением герметичности, большая стоимость смесителя-реактора из-за гораздо большего его объема и некоторые другие.

Из полученного опыта можно сделать вывод, что для производства НПБВ на основе смесей битума с резиновой крошкой с концентрацией резины до 30 % наиболее рационально использовать динамический способ. Для производства НПБВ на основе больших концентраций резины более выгодно использовать статический способ. Особенно, это касается производства УНПБВ.

При промышленном производстве НПБВ на первый план выходят экологические вопросы, связанные с защитой обслуживающего персонала и окружающей среды от вредного звукового воздействия и вредных газовых выбросов. От вредного звукового воздействия необходимо принять следующие меры. Если для производства НПБВ используется установка динамического типа, то только ее ультразвуковой реактор необходимо изолировать звукоизоляционным материалом необходимой толщины. Если используется установка статического типа, то необходимо полностью ее изолировать звукопоглощающими материалами. Толщину изоляционного покрытия должна быть такая, чтобы уровень звука не превышал установленных норм [2]. При этом определение уровней звуковой мощности производят по [3,4]. В процессе производства НПБВ происходят технологические газовые выбросы. В основном, они обусловлены процессом девулканизации резины. В этом

процессе происходит разрыв связей C-S. При этом образуются сернистые соединения, в основном, в виде SO₂, которые в виде газов выбрасываются из объема смеси. Поэтому установки и динамического и статического типа должны быть полностью герметизированы, а технологические выбросы должны выводиться из специального патрубка в ж/б – резервуар с водой. При этом посредством специального автоматического датчика должно непрерывно измеряться количество и концентрация выходящих сернистых соединений. Кроме всего прочего, он будет давать информацию об интенсивности происходящих процессов девулканизации, по которому дополнительно можно будет судить об завершении этого процесса и оптимальном времени готовности НПБВ. В ж/б – емкости можно будет или нейтрализовать (например, содой или известью) образующуюся серную кислоту или ее утилизировать для потребителя. При небольших мощностях производства НПБВ будет иметь смысл нейтрализация, при больших – утилизация.

Список литературы

1. Абрамов В.О., Абрамов О.В., Дьячковский Ф.С. и др. Девулканизация резины в ультразвуковом поле // Материаловедение. 2005. № 1. С. 3–9.
2. ГОСТ 12.1.003-83. Допустимые уровни шумов в производственных помещениях.
3. ГОСТ 30457-97. Акустика. Определение уровней звуковой мощности источников шума на основе интенсивности звука. Измерение в дискретных точках. Технический метод.
4. ГОСТ 30457.3 -2006. Акустика. Определение уровней звуковой мощности источников шума на основе интенсивности звука. Часть 3. Точный метод для измерения сканированием.
5. Корнейчук Г.К., Никифоров П.А., Пигильдин О.С., Буценко Ю.А. Деструкция резины под действием ультразвука // Южно-сибирский научный вестник. 2015. № 3(11). С. 41–51
6. Корнейчук Г.К., Буценко Ю.А. Разработка универсального нанополимерного вяжущего для дорожных асфальтобетонов // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. 2017. № 1 (30). С. 68-74.
7. Маргулис, М.А. Звукохимические реакции и сонолюминисценция [Текст] / М.А. Маргулис. – М.: Химия, 1986. – 300 с.
8. Пат. 2550888 Российская Федерация: Способ приготовления резинобитумной композиции / Г.К. Корнейчук; заяв. 2012154148 от 13.12.2013, рег.15.04.2015
9. Хмелев В.Н., Леонов Г.В., Барсуков Р.В. и др. Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве / Алтайский гос. тех. ун-т, БТИ. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2007. 400 с.