

Т. Б. Минигалиев, А. Р. Мухтаров, В. П. Дорожкин

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИЗОПРЕНА

Ключевые слова: 1,4-цис полиизопрен, резина, кинетика, термодеструкция, воздух, аргон, углекислый газ

В работе произведена оценка временных характеристик процесса термодеструкции вулканизатов каучука 1,4-цис полиизопрена в окислительной (воздушной), инертной (аргон), и в среде углекислого газа. Установлено, что в диапазоне температуры до 600-650 °С обеспечиваются максимальные выходы газообразной и жидкой фракции.

Keywords: 1,4-cis polyisoprene, rubber, kinetic, thermal degradation, air, argon, carbonic gas

In operation the appraisal of time performances of process of thermal degradation of cured stocks of rubber 1,4-cis polyisoprene in oxidising (air), inert (argon), and in the environment of a carbon dioxide has been effected. It is erected that in a range to temperatures 600-650 °C the maximum yields of gaseous and liquid fraction are provided.

Введение

Пиролиз резин в газовой среде один из сложных процессов переработки изношенных шин, его скорость зависит от многих факторов газовой среды [1] морфологии применяемого сырья [2].

Например исследователями из Новосибирска предлагается для термодеструкции применять закись азота [3]. В работе произведена оценка времени затрачиваемого на переработку.

Оценка кинетических особенностей термодеструкции каучука на основе полиизопрена отражена в работе [4].

Экспериментальная часть

Объектом исследования был вулканизат следующего состава: каучук - 100 мас.ч.; стеариновая кислота - 1,0; алтаск - 0,6; дифенилгуанидин - 3,0; оксид цинка - 5,0; неозон Д - 0,3; сера - 1,0. Вулканизацию проводили при температуре 150 °С в течение 30 минут.

Процесс пиролиза полиизопрена и резин на его основе проводили в цилиндрическом реакторе, описанном в статьях [5] и [6].

Эксперимент проводили в воздушной среде и в среде углекислого газа. Температура процесса варьировалась от 600 до 700 °С. Время термообработки до 60 минут.

Обсуждение результатов

В процессе термодеструкции вулканизатов полиизопрена получают три фракции: газ, жидкая фракция, твердая фракция (пирокарбон).

Результаты количественной обработки данных экспериментов по изучению термической деструкции вулканизатов полиизопрена в присутствии кислорода аргона и углекислого газа представлены на рисунках 1 – 4.

При рассмотрении полученных зависимостей можно увидеть, что применение углекислого газа ускоряет процессы распада вулканизационной сетки и деполимеризации каучука при температурах до 650 °С.

При оценке констант скоростей разложения каучука применялось уравнение вида:

$$W = kC^n$$

где C - доля не разложившегося каучука, %; k - константа скорости, мин^{-1} , n - порядок скорости реакции

Установлено, что порядок скорости реакции лежит в пределах 1,13 - 1,33. Константы скорости варьируются в пределах 0,053 - 7,118 мин^{-1} . Скорость процессов распада вулканизационной сетки и деполимеризации каучука с образованием газовой фракции существенно не растет с увеличением температуры. Энергия активации данных процессов лежит в диапазоне 9,86 - 83,6 кДж/моль.

Энергия активации процессов образования пирокарбона из резины лежит в диапазоне 211,8 - 224,3 кДж/моль.

$\omega_{Г.С_1-C_4}$, %мас.; W , %мас./с.

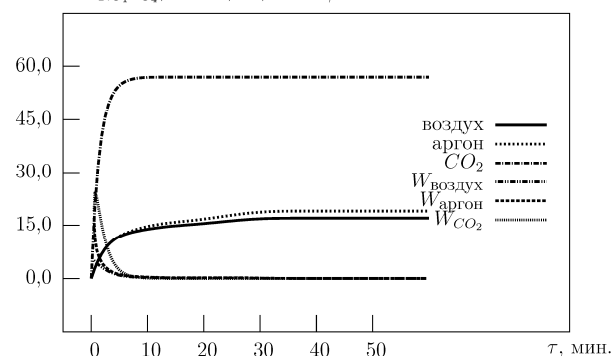


Рис. 1 - Доля газа и скорость его выделения при термодеструкции вулканизата на основе полиизопрена в разных средах в зависимости от времени при температуре 600 °С

Интересным температурным режимом в плане предполагаемого технологического процесса пиролиза резин является температура 600 (рис.1). При данной температуре углекислотная газовая среда увеличивает глубину переработки и скорость выделения газа.

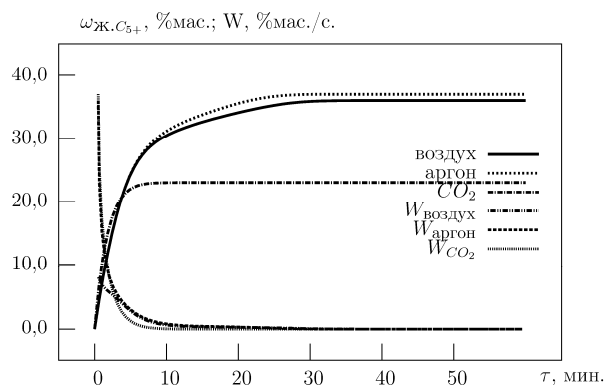


Рис. 2 - Доля жидкой фракции и скорость её выделения при термодеструкции вулканизата на основе полиизопрена в разных средах в зависимости от времени при температуре 600 °С

Оценив скорости образования жидких фракций (рис. 2) можно отметить, что на начальной стадии процесса (в период от 0 до 5 минут) скорость деструкции резин максимальна в среде углекислого газа, что обеспечивается высокой скоростью первичной реакции деполимеризации (рис. 1)

Для обеспечения приемлемой глубины переработки отходов резин, содержащих полиизопрен наиболее приемлемым является термический режим обеспечивающий глубину термодеструкции резин порядка 80%. Наиболее приемлемым диапазоном температур можно считать 600 - 650 °С (рис. 3 и 4) при этом основная часть процессов завершается на сороковой минуте пребывания в реакторе. Так как на производстве практически нет возможности обеспечить точный состав газовой среды в реакторе то предпочтительной является данная температура.

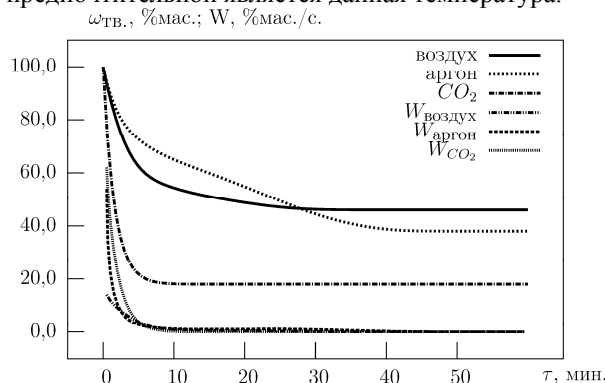


Рис. 3 - Доля конденсированной части (каучук + техуглерод) и скорость её выделения при термодеструкции вулканизата на основе

полиизопрена в разных средах аргона в зависимости от времени при температуре 600 °С

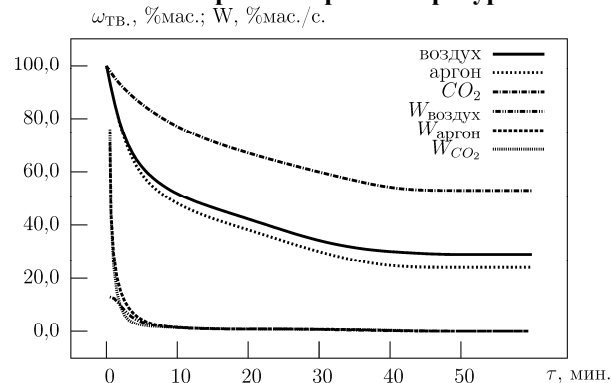


Рис. 4 - Доля конденсированной части (каучук + техуглерод) и скорость её выделения при термодеструкции вулканизата на основе полиизопрена в разных средах в зависимости от времени при температуре 650 °С

Выводы

В работе произведена оценка временных характеристик процесса термодеструкции вулканизатов каучука 1,4-цис полиизопрена в окислительной (воздушной), инертной (аргон), и в среде углекислого газа. Установлено, что в диапазоне температур до 600-650 °С обеспечиваются максимальные выходы газообразной и жидкой фракции.

Литература

1. H. Karatas, H. Olgun, F. Akgun, *Fuel Proc. Tech.*, 102, 1, 166-174 (2012).
2. F. Sadaka, I. Campistron, A. Laguerre, J.F. Pilard, *Polym. Deg. Stab.*, 97, 5, 816-828 (2012).
3. K.A. Dubkov, S.V. Semikolenov, D.P. Ivanov, *Polym. Deg. Stab.*, 97, 7, 1123-1130 (2012).
4. S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, *J. Haz. Mat.*, 172, 2-3, 1690-1694 (2009).
5. О.А. Коробейникова, Т.Б. Минигалиев, В.П. Дорожкин, *Вестник КГТУ*, 14, 11, 195-201 (2011).
6. Т.Б. Минигалиев, О.А. Коробейникова, В.П. Дорожкин, *Вестник КГТУ*, 15, 18, 144-146, (2012).

© В. П. Дорожкин – докт. хим. наук, профессор кафедры химической технологии НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»; Т. Б. Минигалиев – канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», e-mail: minigaliyev.tb@gmail.com; А. Р. Мухтаров – студент НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ».