

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

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

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

При рассмотрении кинетических особенностей термодеструкции вулканизатов полибутадиена в газовой среде воздуха, аргона и углекислого газа установлено, что рекомендуемый диапазон температур пиролиза лежит в пределах 500-600°C. При данных температурах состав газовой среды существенно не влияет на процесс, обеспечивая необходимые глубины переработки.

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

By consideration of kinetic features of thermal degradation of cured stocks of polybutadiene in a gaseous fluid of air, an argon and a carbon dioxide it is erected that recommended temperature range of pyrolysis lies within 500-600°C. At the produced temperatures composition of a gaseous fluid essentially does not influence process, providing indispensable depths of waste-handling.

Введение

В работе [1] был предложен механизм термодеструкции вулканизата бутадиенового каучука в виде двух упрощённых химических реакций идущих в диапазоне температур 177-577°C в атмосфере азота, порядок реакций для них лежал в диапазоне от 1,27 до 1,49.

Исследователи Чен и Тонг [2] определили кинетические характеристики термодеструкции резины при температуре 458-511 К в среде азота. Энергия активации составила 147.95 ± 0.21 кДж/моль и порядок реакции 1.81 ± 0.18 .

Кинетическая стадия термодеструкции резины на основе полибутадиена с среде фракции углеводородов также описана в работе [3].

Исследователями университета Аликанте [4] была предложена кинетическая модель термодеструкции каучуков при температурах 150-500°C

Экспериментальная часть

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

Процесс термодеструкции путем пиролиза резин на основе полиизопрена проводили в цилиндрическом реакторе, описанном в статьях [5, 6]. Температура процесса варьировалась от 400 до 600°C, время термообработки достигало 60 минут.

Обсуждение результатов

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

$\omega_{Г.С1-C4}$, %мас.; W , %мас./с.

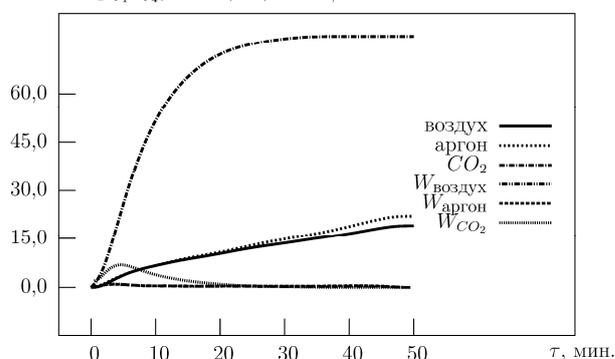


Рис. 1 - Доля газа и скорость его выделения при термодеструкции вулканизата на основе полибутадиена в разных средах в зависимости от времени при температуре 600 °C

Результаты количественной обработки данных экспериментов по изучению термической деструкции вулканизатов полибутадиена в присутствии кислорода, аргона и углекислого газа представлены на рисунках 1 - 3.

$\omega_{Г.С1-C4}$, %мас.; W , %мас./с.

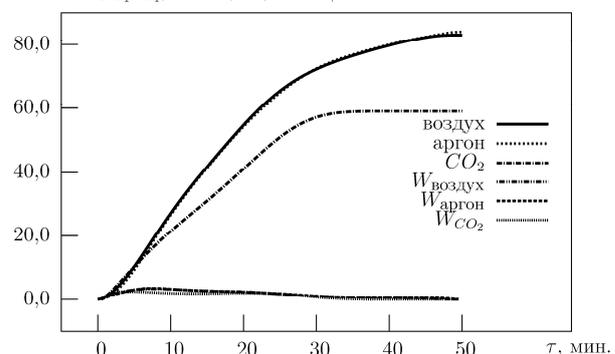


Рис. 2 - Доля газа и скорость его выделения при термо деструкции вулканизата на основе полибутадиена в разных средах в зависимости от времени при температуре 650 °C

Интересным температурным режимом в плане предполагаемого технологического процесса пиролиза резин является температура 650°C (рис. 2).

При данной температуре газовая среда не оказывает существенного влияния на скорость и глубину процесса.

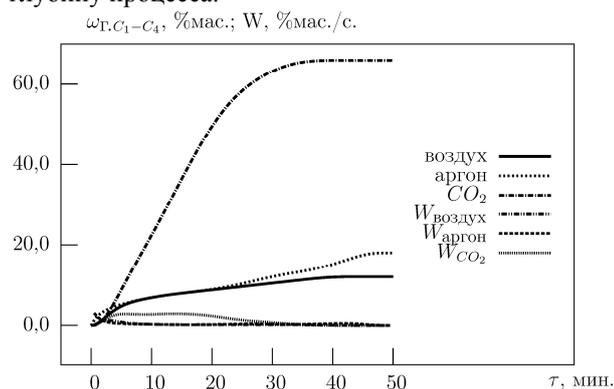


Рис. 3 - Доля газа и скорость его выделения при термодеструкции вулканизата на основе полибутадиена в разных средах в зависимости от времени при температуре 700 °C

Выход доли жидких продуктов пиролиза резины составляет от 0,20 до 0,62 % от массы каучука. Такое значение лежит в пределах погрешности измерений, поэтому этот процесс не рассматривается.

При рассмотрении полученных зависимостей можно увидеть, что применение углекислого газа ускоряет процессы распада вулканизационной сетки и деполимеризации каучука при температурах до 600°C.

При оценке констант скоростей разложения каучука применялось уравнение вида:

$$W = kC^n$$

где C - доля неразложившегося каучука,%; k - константа скорости, мин^{-1} , n - показатель степени при концентрации.

Установлено, что порядок скорости реакции лежит в пределах 1,103 - 1,29. Константы скорости варьируются в пределах 0,042 - 6,118 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 12,3 - 53,4 кДж/моль.

Энергия активации процессов образования пирокарбона из резины лежит в диапазоне 241,9 - 274,3 кДж/моль.

Для обеспечения приемлемой глубины переработки отходов резин, содержащих полибутадиен, наиболее приемлемым является термический режим обеспечивающий глубину

термодеструкции резин порядка 80%. Наиболее приемлемым диапазоном температур можно считать 550 - 650°C (рис. 4) при этом основная часть процессов завершается на сороковой минуте пребывания в реакторе.

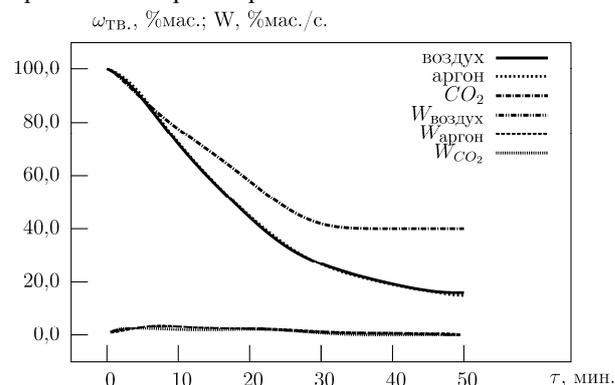


Рис. 4 - Доля конденсированной части (каучук + техуглерод) и скорость её выделения при термодеструкции вулканизата на основе полибутадиена в разных средах в зависимости от времени при температуре 650 °C

Так как на производстве практически нет возможности обеспечить точный состав газовой среды в реакторе, то предпочтительным является данный температурный диапазон.

Выводы

При рассмотрении кинетических особенностей термодеструкции вулканизатов полибутадиена в газовой среде воздуха, аргона и углекислого газа установлено, что рекомендуемый диапазон температур пиролиза лежит в пределах 500-600°C. При данных температурах состав газовой среды существенно не влияет на процесс, обеспечивая необходимые глубины переработки.

Литература

1. J.P.Lin, C.-Y. Chang, C.-H. Wu, S.-M. Shih, *Polym. Degr. Stab.*, 53, 3. 295 – 300 (1996).
2. J.H. Chen, K.S. Chen, L.Y. Tong, *J. Haz. Mat.*, 84, 1, 43--55 (2001).
3. J.-L. Shie, C.-Y. Chang, J.-P. Lin, *J. Chem. Tech. Biotech.* 75, 6, 443-450 (2000).
4. J.A. Conesa, A. Marcilla, *J. Anal. Appl. Pyr.*, 37, 1, 95-110 (1996).
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: minigaliev.tb@gmail.com; **А. Р. Мухтаров** – студент НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ».