

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 K 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 в 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; альтакс - 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). 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. Рис. 2 - Доля газа и скорость его выделения при термодеструкции 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.