О.И.Тужиков, Т.В.Хохлова, Л.Г.Лазебная, Г.Р.Гаджиев, А.Ю.Самойленко, О.О.Тужиков
Волгоградский технический университет

УДК 678.065.004

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СУЛЬФИДИРОВАНИЯ И ГИДРОСУЛЬФИДИРОВАНИЯ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ

С целью изыскания новых направлений использования полимерного материала изношенных резинотехнических изделий проведено гидросульфидирование измельченной резины протектора автомобильных покрышек двумя способами: полисульфидированием с последующим десульфидированием щелочью и взаимодействием с сероводородом. По первому варианту содержание меркаптогрупп достигает 10 %, по второму при атмосферном давлении и комнатной температуре до 0,6 %, при избыточном давлении до 1 атм 1,5 %. Показано, что при обработке сероводородом имеет место как физическая абсорбция, так и хемосорбция. Получены данные о влиянии температуры на скорость сорбции газообразного сероводорода.

With the purpose of research of recent trends of use of a polymeric material of the worn out rubber-technical products two ways carried out hydrosulphidation of the crushed rubber of a protector of automobile tire covers: by polysulphidation with subsequent desulphidation by alkali and interaction with hydrogen sulphide. On the first variant the contents of mercapto groups reaches 10 %, on second: at atmospheric pressure and ambient temperature – up to 0,6 %, at excessive pressure up to 1-1,5 %. Is shown, that at processing by hydrogen sulphide the physical absorption and chemsorption takes place. The data on temperature effect on speed of sorption of gaseous hydrogen sulphide.

Проблема утилизации изношенных и бракованных шинных покрышек в последнее время приобретает все более острый характер. Ежегодно десятки миллионов покрышек оказываются на свалках, нанося окружающей среде непоправимый урон.

В настоящее время технологии по переработке изношенных и бракованных покрышек в различного рода резинотехнические изделия позволяют перерабатывать лишь малую часть вторичной резины. Основная же ее часть используется в качестве инертного наполнителя дорожных покрытий. В развитых промышленных странах строятся специальные ТЭЦ, сжигающие изношенные покрышки с целью получения энергии [1], однако эти способы переработки выводят из производственного цикла миллионы тонн ценного полимерного сырья.

Более перспективным вариантом переработки изношенных и бракованных покрышек является получение измельченной протекторной резины (ИПР) с ее последующей химической модификацией. В этом случае в ИПР вводятся различные функциональные группы, которые позволяют расширить направления переработки.

На основе анализа химических свойств вулканизированных каучуков была предло-

жена химическая модификация ИПР в следующих направлениях:

- обработка серой, а затем раствором щелочи;
- обработка сероводородом.

В обоих случаях в результате химического взаимодействия на поверхности ИПР образуются меркаптановые группы.

Полимеры с меркаптановыми группами относятся к очень слабым катионитам, которые применяются для отделения катионов четвертой и пятой аналитических групп от элементов первой и второй групп [2], а также для извлечения металлов, образующих труднорастворимые сульфиды: Mn^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+} Ni^{2+} Hg^{2+} Ag^{+} Pb^{2+} Сульфгидрильные катиониты обладают высокой селективностью и имеют очень высокую рабочую емкость по отношению к ртути (40-45 % и более от массы сухого ионита) [3].

Нами проведены лабораторные исследования процессов модификации ИПР по предложенным схемам. Для экспериментальной работы использован ИПР Волжского шинно-регенератного завода фракций 0,2-0,5; 0,5-0,63 и 0,63-1,2 мм.

Особенностью реакции серы с ИПР является то, что элементарная сера взаимодействует с каучуком преимущественно на поверхности полимерной композиции, а не по всему объему, как при вулканизации резиновых смесей. При последующем десульфировании раствором щелочи была получена полимерная композиция, содержащая до 10,6 % меркаптановых групп (1,9 мг-экв/г ИПР). Более эффективно процесс химической модификации серой протекает в присутствии ускорителя вулканизации: тиурама Е и каптакса.

При модификации ИПР сероводородом наблюдаются два процесса: адсорбция поверхностью ИПР и хемосорбция в результате присоединения сероводорода по двойным связям ИПР В зависимости от условий реакция может иметь как ионный, так и радикальный механизм.

Химическая модификация ИПР газообразным сероводородом при атмосферном давлении оказалась малоэффективной. Полученные модифицированные образцы содержали до 0,6 % (0,18 мг-экв/г ИПР) сульфгидрильных групп. Увеличение давления повышает эффективность модификации: при избыточном давлении 1 атм и 20 °С получена ИПР с содержанием сульфгидрильных групп до 1,5 % (0,45 мг-экв/г ИПР).

Скорость поглощения сероводорода характеризуют следующие данные:

Температура процесса, °С	-6	+ 20	+ 47	+ 85	+ 105
Скорость поглощения, мг/мин					
в начальный момент	1,408	0,675	0,3656	0,0106	0,0089
через 60 мин	0,0026	0,0038	0,0087	0,0055	0,0051

С увеличением температуры скорость поглощения сероводорода в начальный момент времени существенно снижается, что можно объяснить преобладанием процессов сорбции над химическим взаимодействием. Через 60 мин после начала реакции увеличение скорости поглощения с ростом температуры наблюдается до температуры 47 °С, что связано с увеличением скорости химического взаимодействия. Дальнейшее снижение скорости процесса можно объяснить увеличением вклада десорбции сероводорода при повышенных температурах.

С целью изучения сорбционных процессов проведены исследования процесса поглощения сероводорода на ИПР в циклах сорбирование – десорбирование – сорбирование. Десорбция сероводорода осуществлялась вакуумированием до постоянной массы образца.

Исследованы четыре цикла взаимодействия ИПР фракции 0,63-1,2 мм с газообразным сероводородом при температуре 20 °С. Количество поглощенного исходной ИПР сероводорода в первом цикле соответствует суммарному объему сорбированного и химически связанного сероводорода. Количество поглощенного сероводорода в первом цикле значительно больше, чем в последующих, видимо, потому, что химическое взаимодействие ИПР с сероводородом практически завершилось в первом цикле и поглощение в следующих циклах протекает, в основном, в результате адсорбции. Сопос-

тавление кривых поглощения сероводорода ИПР в первом и последующих циклах позволяет сделать вывод о значительном вкладе хемосорбции в процесс поглощения.

При модификации ИПР водными и толуольными растворами сероводорода получена ИПР, содержащая 1,5 и 2,1 % сульфгидрильных групп соответственно (0,45 и 0,64 мг-экв/г ИПР). Рассчитаны начальные скорости поглощения сероводорода:

Температура, °С	5	20	47
Концентрация сероводорода в воде, моль/л	0,174	0,116	0,055
Начальная скорость поглощения, мг/мин	3,886	1,639	0,989

Из полученных данных видно, что с ростом температуры процесса начальная скорость поглощения сероводорода уменьшается, что, возможно, объясняется уменьшением концентрации сероводорода в воде и увеличением вклада процессов десорбции.

Проведенные исследования по взаимодействию резиновой крошки с газообразным и водным раствором сероводорода при атмосферном давлении показали, что степень поглощения невысока. Взаимодействие с толуольными растворами сероводорода более эффективно. Достигнутая максимальная степень насыщения резиновой крошки сероводородом составляет 20 мг H_2S на 1 г ИПР фракции 0,2-0,5 мм.

В настоящее время проводятся исследования по изучению сорбционных свойств полученных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дроздовский В.Ф.* Применение модифицированных и немодифицированных измельченных вулканизатов // Каучук и резина. 1997. № 2.

2. *Зубакова Л.Б.* Синтетические ионообменные материалы / Л.Б.Зубакова, А.С.Тевлина, А.Б.Даванков. М.: Химия, 1978.

3. *Аширов А.* Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983.