

橡胶循环利用技术丛书



丛书主编：纪奎江 程源

再生橡胶

——原理·技术·应用

朱信明 辛振祥 卢灿辉 编著

ZAISHENG XIANGJIAO
YUANLI JISHU YINGYONG



化学工业出版社

橡胶循环利用技术丛书



丛书主编：纪奎江 程源

再生橡胶

——原理·技术·应用

朱信明 辛振祥 卢灿辉 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是《橡胶循环利用技术》丛书的一个分册,主要对再生橡胶的基础知识、制造技术与原理、实际应用及标准、检测方法等进行介绍。具体包括再生橡胶的分类和历史、生产用原材料、再生工艺方法、安全清洁生产、特种合成橡胶再生、再生橡胶标准、质量检测及再生橡胶的应用等。

该书内容全面、具体,实用性强,可供从事橡胶综合利用、再生橡胶生产的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

再生橡胶——原理·技术·应用/朱信明,辛振祥,
卢灿辉编著. —北京:化学工业出版社,2016.3

(橡胶循环利用技术丛书)

ISBN 978-7-122-26166-3

I. ①再… II. ①朱…②辛…③卢 III. ①再生胶-基
础知识 IV. ①TQ335

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 014906 号

责任编辑:赵卫娟

文字编辑:林 丹

责任校对:陈 静

装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张28 字数569千字 2016年6月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:118.00 元

版权所有 违者必究

《橡胶循环利用技术》丛书编审工作委员会

主任委员：朱 军

副主任委员：马连湘 袁仲雪 韦俊康 纪奎江

丛 书 主 编：纪奎江 程 源

委员（按姓氏笔画为序）：

马连湘	马瑞刚	王书光	王带兴	王彩霞	韦俊康	牛 斌
仇世剑	毛庆文	卢灿辉	田建国	朱 军	朱信明	延万华
李如林	刘双喜	刘彦昌	刘裕平	纪奎江	杜爱华	吴琼瑛
汪传生	辛振祥	张万明	张树清	陈占勋	余 强	林从海
易泽文	罗亚中	赵冬梅	宫相勤	袁仲雪	高世兴	高孝恒
倪雪文	徐建光	郭素炎	韩清洁	黄祥洪	程一祥	程 源

秘书长：辛振祥

秘书处：周兆敏 陈春花 谭钦艳 刘 娟

本书编写人员名单

前言	朱信明
第1章 总论	朱信明
第2章 再生橡胶生产用原材料	沈梅 杨慧 朱信明
第3章 硫化橡胶的再生机理	谭钦艳 侯亚合
第4章 高温动态法再生橡胶生产工艺	朱信明 张兆红
第5章 再生橡胶清洁生产及工艺操作规程	张馨 朱信明
第6章 常压连续法再生橡胶生产工艺	辛振祥 陈春花 谭钦艳 房海滨 沈军 郭素炎
第7章 常温法再生橡胶生产工艺	马瑞刚 刘娟 马亦骁
第8章 螺杆挤出法橡胶再生	辛振祥 陈春花 高文廷 郭素炎
第9章 固相力化学技术橡胶再生	卢灿辉 张新星
第10章 废橡胶的超声波再生	陈春花 李琳 辛振祥
第11章 特种合成橡胶硫化胶再生	周睿 卢娜 张兆红
第12章 再生橡胶标准和质量检验方法	朱信明 高建国 周兆敏 孙鹏
第13章 再生橡胶的应用	李文博 杨慧
本书统稿、审定	纪奎江

丛书序言

中国正处于 21 世纪前 20 年的重要战略机遇期，由于人口众多，资源人均占有率低，环境容量已不容乐观。由于粗放型的经济增长模式尚未发生根本性转变，发展循环经济、建设生态文明已成为历史的必然趋势。循环经济本质上是一种生态经济，它要求遵循生态学规律，合理利用自然资源和环境容量，在物质不断循环利用的基础上发展经济，使经济系统和谐地纳入到自然生态系统的物质循环过程中，实现经济生活的生态化。它倡导的是一种与环境和谐的经济发展模式，遵循“减量化、再利用、资源化”原则，使“资源—产品—废弃物”的线性增长模式，转变为“资源—产品—废弃物—再生资源”的闭环反馈式循环过程，最终实现可持续健康发展之目的。今后的中国再不能以牺牲环境和对能源过度消费为代价来取得经济高速增长。

橡胶是具有高弹性的高分子材料，是公认的战略物资。我国现已成为橡胶工业大国，2012 年的原料橡胶消耗量高达 730 万吨，约占世界橡胶消耗量的 20%，轮胎生产量达 4.56 亿条，均居世界第一位。很显然废橡胶（轮胎）的产生量也将是世界上最多的国家之一，其中废旧轮胎约有 3 亿多条。经过 60 余年的发展过程，我国的废旧橡胶（制品）循环利用产业现已发展成四大门类：旧轮胎翻修再制造；硫化橡胶粉；再生橡胶；废橡胶热裂解。国家发改委发布的《“十二五”资源综合利用指导意见》中指出：“规范废旧轮胎回收利用，加速推进废旧轮胎综合利用技术研发和产业升级，提高旧轮胎翻新率，鼓励胶粉生产改性沥青等直接应用，推广环保型再生橡胶等清洁生产工艺，提升无害化利用水平。”这将进一步促进我国废旧橡胶资源再利用企业的发展。

本丛书以“建设资源节约型和环境友好型”的循环经济社会指导思想为基础，并按我国已形成的四个产业部门编写。全面地介绍当前废旧橡胶循环利用现状、利用技术、回收方法、工艺装备、标准和检测手段等内容，是新中国成立以来该领域第一套出版的系列科技类图书。其目的是为我国从事橡胶循环利用产业的部门和相关人士提供完整的可供学习参考的适用书籍，让我们共同走一条最有效利用资源和保护环境的循环经济之路。

该套丛书是由该领域的众多专家教授参与，历时四年多，在中国轮胎翻修与循环利用协会的领导下，由青岛科技大学高分子科学与工程学院具体实施并完成的系

列科技著作。希望能对橡胶循环利用产业发展有所帮助。

需要特别提出的是：青岛软控股份有限公司、赛轮股份有限公司、中胶橡胶资源再生有限公司、三力士股份有限公司和青岛海力威股份有限公司的鼎力支持，及中国化学工业桂林工程有限公司、肇庆骏鸿实业有限公司、东莞市鸿运轮胎有限公司、江苏逸盛投资集团有限公司、河北瑞威科技有限公司、上海裕浩轮胎有限公司、青岛海佳助剂有限公司、济南世纪华泰科技有限公司、滨州丰华橡胶粉制造有限公司、江西亚中橡塑有限公司、焦作市艾卡橡胶工业有限公司、四川乐山亚联机械有限公司、青岛新天地静脉产业园、青岛万方循环利用环保科技有限公司、山东金山橡塑装备科技有限公司、唐山兴宇橡塑工业有限公司、天津海泰环保科技发展有限公司、南通回力橡胶有限公司、台州中宏废橡胶综合利用有限公司对丛书出版给予大力支持，丛书编写工作还得到了青岛科技大学热情周到的安排，特此致谢。

尽管编著者全力以赴，不足之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

丛书编委会

2014年8月

序

由我国著名橡胶工程专家、青岛科技大学纪奎江教授倡导并组织编写的《橡胶循环利用技术》丛书，在业内专家、学者的共同努力下，历时四年多终于面世了。本套丛书作为我国轮胎翻新与循环利用行业的第一部系列科技、教育丛书，是长期工作在生产、教学、科研第一线的专家和学者向本行业的广大科技工作者和从业人员及大专院校师生献上的一份厚礼。在此，我谨代表中国轮胎翻修与循环利用协会，对本书的问世表示热烈祝贺，对几年来辛苦撰写丛书的诸位专家、学者表示衷心地感谢！

近年来，随着我国国民经济快速增长、产业结构的调整，橡胶资源的供需矛盾越来越突出，而以节能环保和资源循环再利用为显著特征的轮胎翻新与循环利用行业，备受世人瞩目。在国家产业政策的支持和业内广大会员单位的努力下，轮胎翻新与循环利用行业呈现出了发展良好的态势和可喜的局面：生产规模不断扩大，产品品种不断增加，生产技术水平不断提升，产业结构日趋合理，废旧轮胎综合利用水平不断提高，人们的环保意识不断增强，并已经形成了旧轮胎翻新、废橡胶（轮胎）生产橡胶粉、再生橡胶和废橡胶热解的完整产业链，大大缓解了我国橡胶资源严重不足的局面。然而，在整体产业发展欣欣向荣的背后，也存在诸多的问题，比如，相关法律亟须进一步规范完善，管理制度亟待进一步建立健全等。其中，科技人才匮乏、生产装备和工艺流程缺少统一规范、相关技术标准缺失和不完善等，制约着整个行业向产业化、规模化、集约化发展。因此，在这样的产业背景下，《橡胶循环利用技术》丛书的出版堪称行业之幸事。

《橡胶循环利用技术》丛书从轮胎翻新、硫化橡胶粉、再生橡胶、废橡胶热裂解和热能利用及废橡胶循环利用设备五个方面入手，集技术性、权威性和学术性于一体。丛书在内容上力求技术水平先进、数据资料翔实，在体现科学性、先进性和系统性的基础上，努力突出实用性、全面性、简明性等特点，以反映行业的最新进展。在选材上，丛书力求吸纳成熟、可靠、稳定、先进的技术，对于轮胎翻新与循环利用行业的生产、工艺、设备、制造与发展具有较强的指导作用，对于促进我国轮胎翻新与循环利用事业的进一步提升具有重大的现实意义和深远的历史意义。

在本书付梓之际，我们应感谢各位专家的辛勤耕耘，为丛书提供集理论性、实

践性、前瞻性于一体的高质量文稿；特别是担任丛书主编的纪奎江教授与程源教授及各分册的主编高孝恒教授级高级工程师、袁仲雪研究员、朱信明教授、杜爱华教授，为使丛书呈现较高质量水平而付出不懈努力；同时要感谢青岛科技大学、青岛软控股份有限公司为编纂本书而付出的辛勤劳动和帮助，以及部分企业的资助和化学工业出版社的大力合作。正是由于社会各界的鼎力支持，才有《橡胶循环利用技术》丛书的出版。当然，囿于时间、精力，丛书中或有诸多不尽如人意之处，尚祈各位专家和读者不吝指正。

朱軍

前言

再生橡胶是我国橡胶循环利用主要方式之一，约 80% 废橡胶用于生产再生橡胶，我国是世界上生产再生橡胶的大国，连续 13 年位居世界第一。再生橡胶缓解了我国橡胶资源短缺的瓶颈，达到了节约橡胶资源的目的。

近年来，我国再生橡胶工业取得了长足的发展，产量上每年以超过 10% 速度增长；品种上由原来不到 10 种，增加到现在的 20 多种；工艺技术上不断创新，在高温动态再生法之后，又推出了常压连续再生新工艺；装备上改进了高能耗的粉碎和精炼装备，推出了智能再生及后处理新装备。中国的再生橡胶产品、技术、装备已大量出口，并在一些国家投资建厂。

我国虽然再生橡胶工业发展很快，但是客观上说，还是存在不少问题。例如，生产厂家数量多，规模小；生产工艺单一；没有彻底解决好节能环保；装备的自动化水平落后；新技术的应用不够多；没有完善的废橡胶（轮胎）回收体系；缺少再生橡胶的科学研究机构等，制约了再生橡胶工业的现代化生产水平。从橡胶材料角度看，再生橡胶与硫化胶粉作为废橡胶循环利用的两个工业部门，如何处理好彼此的关系及其发展还是存在问题的，这些给未来的再生橡胶工业提出了值得思考的空间。

近二十多年来，全面系统介绍再生橡胶方面的书籍未见出版，本书的出版以求填补再生橡胶这一领域的空缺。全书共分有 13 章内容，主要介绍再生橡胶生产原理，采用的新材料、新工艺、新技术、新装备，环保安全要求，污染治理方法，再生橡胶的标准、规范，质量控制与检验方法，以及再生橡胶应用技术。

本书编写时，对行业习惯而不够科学和规范的一些名词叫法，例如：再生橡胶称为复原橡胶（还原橡胶），膨润剂原称软化剂，再生工艺原称脱硫工艺等进行了修正统一，以实现名词的标准化。

本书内容力求实用、新颖，本书作者多年从事再生橡胶研究、生产与教学工作，书中一部分内容有作者的研究成果和生产实例，对引入的某些理论及新的生产技术多用实例加以佐证。为增加读者视野及开发思路引入了一些国内外再生橡胶行

业仍在研究的技术，以供读者参考。

本书是在青岛科技大学、徐州工业职业技术学院的大力组织、指导下，众多国内专家、教授参与编写，并得到有关企业支持下完成的，特在此表示感谢。

由于编者水平及经验的局限，不足之处难免，敬请广大读者不吝指正。

编著者

2015 年 12 月

目 录

第1章 总 论 /1

1.1 再生橡胶的定义和分类	1
1.1.1 再生橡胶的涵义	1
1.1.2 再生橡胶的分类	1
1.1.3 再生橡胶在国民经济中的作用	5
1.2 再生橡胶发展史	6
1.2.1 再生橡胶的诞生和早期发展情况	6
1.2.2 再生橡胶工业发展时期	8
1.2.3 近期再生橡胶工业发展	9
1.3 中国再生橡胶发展概况	10
1.3.1 新中国成立前的再生橡胶工业	10
1.3.2 新中国成立后的再生橡胶工业	10
1.4 再生橡胶工业发展趋势	13
1.4.1 再生橡胶工业二次污染问题将得到解决	13
1.4.2 再生橡胶工业将得到规范平稳发展	14
1.4.3 再生橡胶工业将向清洁化、自动化生产方向发展	14
1.4.4 关于热可逆共价交联聚合物	14
参考文献	15

第2章 再生橡胶生产用原材料 /16

2.1 硫化胶粉	16
2.1.1 硫化胶粉的分类	16
2.1.2 胶粉的基本性质	17
2.2 再生活化剂	18
2.2.1 再生活化剂作用	18
2.2.2 品种及性能	18

2.3 再生膨润剂	26
2.3.1 再生膨润剂的作用	26
2.3.2 再生膨润剂的品种及性能	26
2.4 补强、增黏树脂	31
2.5 其他助剂	33
2.5.1 门尼稳定剂	33
2.5.2 除味剂	34
2.5.3 加工助剂	34
参考文献	34

第3章 硫化橡胶的再生机理 / 37

3.1 硫化橡胶再生目的	37
3.2 硫化橡胶再生历程	38
3.2.1 橡胶烃的降解	38
3.2.2 硫交联键的断裂	40
3.3 硫化橡胶再生机理	41
3.3.1 物理再生	42
3.3.2 力化学再生	44
3.3.3 热化学再生	51
3.3.4 硫化橡胶自然氧化	53
3.3.5 生物再生	55
3.4 影响硫化橡胶再生的主要因素	56
3.4.1 机械力的作用	56
3.4.2 热氧的作用	57
3.4.3 膨润剂的作用	57
3.4.4 再生活化剂的作用	57
3.5 关于废橡胶的再生次数	57
参考文献	58

第4章 高温动态法再生橡胶生产工艺 / 60

4.1 基本生产工艺过程	60
4.2 粉碎工段	61
4.2.1 废斜交轮胎及废橡胶制品的粉碎	61
4.2.2 钢丝子午线轮胎的粉碎	68

4.3 再生工段	74
4.3.1 再生橡胶配方	74
4.3.2 配料工序	79
4.3.3 再生操作与设备	80
4.3.4 再生工艺	84
4.3.5 影响再生的主要因素	85
4.3.6 不同废橡胶的再生工艺要点	86
4.4 精炼工段	88
4.4.1 精炼工段的主要设备简介	88
4.4.2 精炼工段设备的工艺布置方式	93
4.4.3 精炼工艺	95
4.4.4 提高精炼质量的方法——二次法	97
参考文献	98

第5章 再生橡胶清洁生产及工艺操作规程 / 100

5.1 清洁生产	100
5.1.1 废弃橡胶的主要来源和污染	100
5.1.2 橡胶焚烧对人类生存的影响	101
5.1.3 废弃橡胶制品的回收利用	102
5.1.4 废橡胶再生的废水和粉尘处理	102
5.1.5 橡胶再生的废气处理	103
5.2 安全生产	113
5.2.1 橡胶企业消防安全设计	114
5.2.2 库房防火	116
5.2.3 堆场防火	121
5.3 工艺操作规程和检验规范	124
5.3.1 再生橡胶生产工艺条件及工艺规程	124
5.3.2 再生橡胶生产技术检验规范总则	127
5.3.3 原材料技术检验规范	128
5.3.4 原材料收发技术规范	128
5.3.5 切胶、水洗技术检验规范	128
5.3.6 粗碎技术检验规范	129
5.3.7 细碎、磁选、风选、筛选技术检验规范	129
5.3.8 储粉仓技术检验规范	129

5.3.9	再生油房技术检验规范	130
5.3.10	高温动态再生法配料技术检验规范	130
5.3.11	高温动态再生技术检验规范	130
5.3.12	捏炼技术检验规范	130
5.3.13	滤胶技术检验规范	131
5.3.14	返炼技术检验规范	131
5.3.15	精炼出片技术检验规范	131
5.3.16	成品技术检验规范	132
5.4	再生橡胶生产的安全技术操作规程	132
5.4.1	安全生产通则	132
5.4.2	生产区安全守则	132
5.4.3	仓库安全管理规程	133
5.4.4	废胶处理工段安全技术操作规程	133
5.4.5	高温动态法再生安全技术操作规程	135
5.4.6	精炼工段安全技术操作规程	136
	参考文献	137

第6章 常压连续法再生橡胶生产工艺 / 138

6.1	常压连续法再生的特点和工艺流程	138
6.1.1	常压连续再生的特点	138
6.1.2	常压连续再生工艺流程	139
6.2	自动化计量高混预处理	139
6.2.1	自动化计量系统	139
6.2.2	混料系统	141
6.2.3	预混装置及工艺原理	142
6.2.4	预处理工艺对再生橡胶性能的影响	143
6.3	常压连续法再生装置	145
6.3.1	单螺旋连续再生装置	145
6.3.2	双螺旋连续再生装置	146
6.4	常压连续法再生工艺	148
6.4.1	单螺旋再生工艺对再生橡胶性能的影响	148
6.4.2	双螺旋再生工艺对再生橡胶性能的影响	149
6.4.3	废橡胶再生历程分析	150
6.5	常压连续法再生配方	151

6.5.1	再生橡胶配方中相关的概念与名词	151
6.5.2	膨润剂的优化	152
6.5.3	再生活化剂的优化	157
6.5.4	酚醛树脂/古马隆树脂对再生橡胶性能的影响	159
6.6	常压连续法再生的后处理	163
6.6.1	再生橡胶的连续后处理方法	163
6.6.2	远程集中控制系统	164
6.6.3	再生橡胶门尼黏度反弹	164
6.6.4	再生橡胶门尼黏度反弹机理	166
6.6.5	再生橡胶储存稳定性试验	166
6.7	常压连续法再生发展方向	168
	参考文献	169

第7章 常温法再生橡胶生产工艺 / 171

7.1	常温橡胶再生工艺的操作方法	171
7.1.1	开炼机再生工艺	171
7.1.2	密炼机再生工艺	173
7.1.3	螺杆挤出机再生工艺	173
7.2	RV 再生橡胶的物理性能	173
7.3	RV 橡胶再生工艺的应用范围	174
7.4	RV 橡胶再生剂的应用实例	174
7.4.1	RV 再生剂在翻胎中的应用	174
7.4.2	废轮胎胎面胶粉再生	176
7.4.3	废轮胎全胎胶粉再生	176
7.4.4	RV 再生剂再生丁腈橡胶密封件硫化胶	177
7.4.5	阿迪达斯废白色鞋底胶粉再生	178
7.4.6	阿迪达斯废黑色鞋底胶粉再生	179
7.5	再生活化剂的优化	179
7.5.1	MBTS 作为再生剂	180
7.5.2	防老剂作为再生剂	183
7.5.3	柠檬皮汁作为再生剂	185
7.5.4	大蒜汁作为再生剂	188
7.5.5	TMTD 作为再生剂	189
7.5.6	TMTD/DTDM 作为再生剂	191
	参考文献	195

第 8 章 螺杆挤出法橡胶再生 / 196

8.1 螺杆挤出机	196
8.1.1 单螺杆挤出机	196
8.1.2 双螺杆挤出机	198
8.2 单螺杆挤出机加工工艺对再生橡胶性能的影响	201
8.2.1 实验方案	201
8.2.2 挤出和产量	201
8.2.3 红外分析	202
8.2.4 热重分析	202
8.2.5 再生橡胶的流变性能	203
8.2.6 溶胶-凝胶部分	205
8.3 双螺杆挤出机加工工艺对再生橡胶性能的影响	205
8.3.1 实验方案	205
8.3.2 物理机械性能	206
8.3.3 平衡溶胀度	207
8.3.4 挤出再生橡胶的 SEM 形貌分析	207
8.4 挤出法橡胶软化油的制备	208
8.5 超临界 CO ₂ 用于废橡胶再生	209
8.5.1 超临界流体	209
8.5.2 超临界 CO ₂ 的橡胶再生机理	210
8.5.3 超临界 CO ₂ 再生技术	210
参考文献	211

第 9 章 固相力化学技术橡胶再生 / 213

9.1 磨盘形固相力化学反应器	214
9.1.1 废橡胶固相力化学碾磨粉碎	216
9.1.2 固相力化学反应器诱导废橡胶再生	217
9.2 基于螺杆挤出的废橡胶固相剪切粉碎	218
9.3 基于高能球磨和机械合金化的废橡胶回收技术	219
9.4 废橡胶粉碎过程和机理分析比较	220
9.5 固相力化学技术在废轮胎橡胶回收利用中的应用	221
9.5.1 固相力化学在废橡胶室温超细粉碎中的应用	221
9.5.2 固相力化学在废橡胶再生中的应用	222
9.5.3 膨润剂对再硫化胶力学性能的影响	229