



再/生/资/源/科/学/与/工/程/技/术/丛/书

废旧橡胶再生 利用技术

刘明华 主编

FEDIU XIANGJIAO
ZAISHENG
LIYONG JISHU



化学工业出版社

再生资源科学与工程丛书

废旧橡胶再生利用技术

刘明华 主编



化学工业出版社

本书是《再生资源科学与工程》丛书中的一分册，全书共分5章，主要介绍了废旧橡胶的种类、来源、再生利用途径、再生利用现状及展望，胶粉的概念、分类、基本性能、生产方法、应用和活化胶粉的生产方法及性能，再生橡胶生产及其应用，废旧橡胶的热裂解利用和燃烧热利用，废旧轮胎再生利用等内容。

本书可供再生资源科学与工程等领域的工程技术人员、科研人员和管理人员参考，也可供高等学校相关专业的本科生和研究生参考使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

废旧橡胶再生利用技术/刘明华主编. —北京: 化学工业出版社, 2013. 5

(再生资源科学与工程丛书)

ISBN 978-7-122-16718-7

I. ①废… II. ①刘… III. ①橡胶制品-化学工业废物-废物综合利用 IV. ①X783.305

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 050861 号

责任编辑: 刘兴春

装帧设计: 史利平

责任校对: 边涛



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 装: 三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 16 字数 392 千字 2013 年 7 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: 48.00 元

版权所有 违者必究

前言

Preface

随着科学技术的发展和生活水平的提高，废旧橡胶、轮胎产生量也急剧增大，废旧橡胶具有稳定的化学结构，不易降解，堆放在大自然中既污染环境又浪费宝贵的资源。实现废旧橡胶的资源化处置，不仅能保护人类赖以生存的生态环境，同时又能实现其所含价值组分的回收利用，摆脱自然资源匮乏，有利于循环经济发展。

为了促进废旧橡胶再生利用技术的推广和应用，推动我国再生橡胶的持续发展，我们通过查阅历年来的相关研究成果并综合编者在橡胶领域的研究心得，编写了《废旧橡胶再生利用技术》一书，希望本书的出版能够给相关技术人员在从事废旧橡胶再生利用技术工作时提供一定的指导作用，给科研、生产、教育等领域的人员提供帮助，同时为高等学校相关专业的师生提供教学参考书。

全书共分为5章：第1章介绍了废旧橡胶的种类、来源、再生利用途径、再生利用现状及展望；第2章介绍了胶粉的概念、分类、基本性能、生产方法、应用和活化胶粉的生产方法及性能；第3章介绍了再生橡胶生产及其应用；第4章介绍了废旧橡胶的热裂解和燃烧热利用；第5章详细阐述了废旧轮胎再生利用。

本书由刘明华主编，参加编写的人员还有颜爱、龚洪秀、刘志鹏等；最后本书由刘明华统稿、定稿。

由于编者的专业水平和知识范围有限，虽已尽力，但疏漏和不足之处仍在所难免，恳请广大读者和同仁不吝指正。

编者

2013年1月

Contents

| | | |
|--------------|--------------------|-----------|
| 第 1 章 | 绪论 | 1 |
| 1.1 | 废旧橡胶概述 | 1 |
| 1.1.1 | 废旧橡胶的种类 | 1 |
| 1.1.2 | 废旧橡胶的来源 | 2 |
| 1.1.3 | 废旧橡胶的产生量 | 2 |
| 1.1.4 | 废旧橡胶重新利用的价值 | 3 |
| 1.2 | 废旧橡胶再生利用途径 | 3 |
| 1.2.1 | 翻新 | 4 |
| 1.2.2 | 原形改制 | 4 |
| 1.2.3 | 热能利用 | 4 |
| 1.2.4 | 再生胶 | 5 |
| 1.2.5 | 胶粉 | 5 |
| 1.2.6 | 热分解 | 6 |
| 1.3 | 废旧橡胶再生利用现状 | 7 |
| 1.3.1 | 废旧橡胶国内再生利用现状 | 7 |
| 1.3.2 | 废旧橡胶国外再生利用现状 | 7 |
| 1.4 | 废旧橡胶再生利用展望 | 8 |
| 1.4.1 | 胶粉生产及应用展望 | 8 |
| 1.4.2 | 再生橡胶生产与应用展望 | 10 |
| 1.4.3 | 热分解利用 | 10 |
| 1.4.4 | 燃烧热利用 | 11 |
| 1.4.5 | 原形及改制利用 | 11 |
| | 参考文献 | 12 |
| 第 2 章 | 胶粉 | 13 |
| 2.1 | 胶粉概述 | 13 |
| 2.1.1 | 胶粉的概念 | 13 |
| 2.1.2 | 胶粉的分类 | 13 |
| 2.2 | 胶粉的基本性能 | 14 |
| 2.2.1 | 胶粉的形状和表面形态 | 14 |

| | | |
|-------|--------------------|----|
| 2.2.2 | 胶粉的粒度分布 | 15 |
| 2.2.3 | 胶粉的性质 | 15 |
| 2.2.4 | 胶粉的表面改性 | 17 |
| 2.3 | 胶粉的生产方法 | 25 |
| 2.3.1 | 常温粉碎法 | 25 |
| 2.3.2 | 低温粉碎法 | 31 |
| 2.3.3 | 湿法或溶液粉碎法 | 45 |
| 2.3.4 | 固相剪切粉碎新技术 | 49 |
| 2.3.5 | 其他一些特殊粉碎方法 | 51 |
| 2.4 | 活化胶粉的生产方法及其性能 | 51 |
| 2.4.1 | 胶粉活化改性的方法 | 51 |
| 2.4.2 | 胶粉活化改性原理 | 56 |
| 2.4.3 | RDF 机械化学法制活化胶粉及其性能 | 58 |
| 2.4.4 | 酚醛活化胶粉的性能 | 62 |
| 2.5 | 胶粉的应用 | 64 |
| 2.5.1 | 概述 | 64 |
| 2.5.2 | 在橡胶工业中的应用 | 64 |
| 2.5.3 | 在塑料工业中的应用 | 74 |
| 2.5.4 | 在建筑材料工业中的应用 | 80 |
| 2.5.5 | 在热塑性弹性体中的应用 | 85 |
| 2.5.6 | 在铺装材料工业中的应用 | 86 |
| 2.5.7 | 在阻尼材料中的应用 | 91 |
| 2.5.8 | 其他应用 | 94 |
| | 参考文献 | 95 |

第3章 再生橡胶生产及其应用 96

| | | |
|-------|----------------|-----|
| 3.1 | 再生橡胶的概述 | 96 |
| 3.1.1 | 再生橡胶的概念 | 96 |
| 3.1.2 | 再生橡胶的种类 | 97 |
| 3.1.3 | 再生橡胶的生产概况 | 98 |
| 3.2 | 再生橡胶的再生机理与再生方法 | 99 |
| 3.2.1 | 废旧橡胶的再生反应机理 | 99 |
| 3.2.2 | 废旧橡胶的再生方法 | 100 |
| 3.2.3 | 影响废旧橡胶再生的主要因素 | 102 |
| 3.2.4 | 再生橡胶生产基本工艺流程 | 103 |
| 3.2.5 | 再生橡胶的质量标准 | 104 |
| 3.3 | 废旧橡胶再生的配合与再生配方 | 108 |
| 3.3.1 | 软化剂 | 108 |
| 3.3.2 | 活化剂 | 114 |
| 3.3.3 | 增黏剂 | 116 |

| | | |
|--------|------------|-----|
| 3.3.4 | 其他助剂 | 119 |
| 3.3.5 | 再生橡胶的配合方法 | 120 |
| 3.3.6 | 再生橡胶配方 | 123 |
| 3.3.7 | 再生橡胶生产工艺 | 124 |
| 3.4 | 再生橡胶生产新工艺 | 137 |
| 3.4.1 | 快速脱硫工艺 | 137 |
| 3.4.2 | 高温连续脱硫工艺 | 138 |
| 3.4.3 | 低温塑化工艺 | 141 |
| 3.4.4 | 螺杆挤出工艺 | 148 |
| 3.4.5 | 密炼机再生工艺 | 152 |
| 3.4.6 | 无油脱硫工艺 | 152 |
| 3.4.7 | 微波脱硫工艺 | 153 |
| 3.4.8 | 超声波脱硫工艺 | 156 |
| 3.4.9 | 其他一些脱硫工艺 | 157 |
| 3.5 | 特种再生橡胶生产方法 | 158 |
| 3.5.1 | 彩色再生橡胶 | 158 |
| 3.5.2 | 香味再生橡胶 | 158 |
| 3.5.3 | 乳胶再生橡胶 | 158 |
| 3.5.4 | 液体再生橡胶 | 159 |
| 3.5.5 | 丁腈再生橡胶 | 160 |
| 3.5.6 | 乙丙再生橡胶 | 160 |
| 3.5.7 | 丁基再生橡胶 | 160 |
| 3.5.8 | 硅橡胶再生橡胶 | 161 |
| 3.5.9 | 氟橡胶再生橡胶 | 161 |
| 3.5.10 | 丙烯酸酯再生橡胶 | 162 |
| 3.6 | 再生橡胶的应用 | 162 |
| 3.6.1 | 轮胎中的应用 | 163 |
| 3.6.2 | 胶带、胶管中的应用 | 163 |
| 3.6.3 | 鞋底中的应用 | 164 |
| 3.6.4 | 胶黏剂中的应用 | 164 |
| 3.6.5 | 硬质胶中的应用 | 164 |
| 3.6.6 | 工业制品中的应用 | 164 |
| 3.6.7 | 其他领域的应用 | 164 |
| | 参考文献 | 165 |

第4章 废旧橡胶的热裂解和燃烧热利用 166

| | | |
|-------|-----------------|-----|
| 4.1 | 废旧橡胶的热裂解利用概述 | 166 |
| 4.1.1 | 废旧橡胶热裂解生成物的组分 | 166 |
| 4.1.2 | 废旧橡胶热裂解生成物的利用形式 | 166 |
| 4.1.3 | 废旧橡胶热裂解技术概况 | 166 |

| | | |
|-------|---------------|-----|
| 4.2 | 废旧橡胶热裂解的工艺方法 | 169 |
| 4.2.1 | 移动床热解工艺 | 169 |
| 4.2.2 | 流动床热解工艺 | 169 |
| 4.2.3 | 烧蚀床热解工艺 | 170 |
| 4.2.4 | 回转窑热解工艺 | 170 |
| 4.2.5 | 固定床热解工艺 | 170 |
| 4.2.6 | 其他热解工艺 | 171 |
| 4.3 | 废旧橡胶热裂解新技术 | 171 |
| 4.3.1 | 废旧橡胶低温微负压催化裂解 | 171 |
| 4.3.2 | 废旧橡胶超临界流体处理技术 | 172 |
| 4.4 | 废旧橡胶热裂解材料的应用 | 173 |
| 4.4.1 | 废轮胎热解油应用 | 173 |
| 4.4.2 | 废旧橡胶热解炭黑的应用 | 175 |
| 4.4.3 | 废旧橡胶热解气体的应用 | 183 |
| 4.5 | 废旧橡胶的燃烧热利用 | 183 |
| 4.5.1 | 废旧橡胶的燃烧热利用概述 | 183 |
| 4.5.2 | 废旧橡胶燃烧方式 | 185 |
| 4.5.3 | 燃烧炉 | 185 |
| 4.5.4 | 废旧橡胶燃烧热回收方法 | 187 |
| 4.5.5 | 热回收效率和热利用方法 | 187 |
| 4.5.6 | 废旧橡胶燃烧热利用实例 | 189 |
| | 参考文献 | 190 |

第5章 废旧轮胎再生利用 192

| | | |
|-------|------------------------|-----|
| 5.1 | 概述 | 192 |
| 5.1.1 | 国内外轮胎回收利用概况 | 192 |
| 5.1.2 | 废旧轮胎回收利用途径 | 204 |
| 5.2 | 废旧轮胎翻新工艺 | 207 |
| 5.2.1 | 轮胎翻新的基本工艺流程 | 209 |
| 5.2.2 | 轮胎翻新的意义和要求 | 209 |
| 5.2.3 | 轮胎翻新方法的特点和选择 | 210 |
| 5.3 | 斜交轮胎的翻新 | 210 |
| 5.3.1 | 斜交轮胎翻新工艺流程 | 211 |
| 5.3.2 | 斜交轮胎翻新工艺简述 | 211 |
| 5.3.3 | 翻新轮胎技术要求 | 214 |
| 5.4 | 子午线轮胎的翻新 | 215 |
| 5.4.1 | 子午线轮胎翻新工艺的特点 | 215 |
| 5.4.2 | 子午线轮胎的选胎标准 | 215 |
| 5.4.3 | 子午线轮胎翻新工艺与斜交轮胎翻新工艺的不同点 | 216 |
| 5.5 | 预硫化胎面的翻新 | 217 |

| | |
|--------------------------|-----|
| 5.5.1 预硫化胎面翻新工艺的特点 | 217 |
| 5.5.2 预硫化胎面翻新工艺 | 218 |
| 5.6 无内胎轮胎的翻新 | 220 |
| 5.7 注射法轮胎翻新新技术 | 220 |
| 5.8 工程机械轮胎的翻新 | 221 |
| 5.9 农业机械轮胎的翻新 | 222 |
| 5.10 轮胎翻新配方举例 | 223 |
| 5.11 翻新轮胎常见的外观质量缺陷 | 227 |
| 5.12 废轮胎回收利用实例 | 228 |
| 参考文献 | 244 |

第 1 章

绪 论

1.1 废旧橡胶概述

废橡胶是固体废弃物的一种，其来源主要是废橡胶制品，即报废的轮胎、力车胎、胶管、胶带、胶鞋、工业杂品等；另外，一部分来自橡胶制品厂生产过程中产生的边角余料和废品。

1.1.1 废旧橡胶的种类

废旧橡胶制品种类繁多，按橡胶制品的品种主要分以下几类。

(1) 轮胎

轮胎按有无内胎分为无内胎轮胎、有内胎轮胎。一般轮胎由外胎、内胎组成。外胎使用的橡胶主要是天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶和异戊橡胶等；内胎使用的橡胶主要是天然橡胶、丁苯橡胶和丁基橡胶等。轮胎按用途可分为汽车轮胎、飞机轮胎、拖拉机轮胎、摩托车轮胎、力车轮胎和自行车等。

(2) 胶带

胶带按其用途主要分为输送带和传动带，胶带使用的橡胶主要是天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、乙丙橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶和聚氨酯橡胶等。

(3) 胶管

胶管按结构分为夹布胶管、纺织胶管、缠绕胶管、针织胶管和其他胶管。胶管使用的橡胶主要是天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、氯醚橡胶、乙丙橡胶、丁基橡胶、硅橡胶、丙烯酸酯橡胶和氟橡胶等。

(4) 胶鞋

胶鞋分为布面胶鞋和胶面胶鞋，胶鞋使用橡胶主要是天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯橡胶等。另外，橡塑并用材料、热塑性弹性体在胶鞋中应用也占一部分。

(5) 工业橡胶制品

工业橡胶制品主要有密封制品、减震制品、胶板、防水卷材、胶辊及其他制品等。工业橡胶制品使用的橡胶基本占据所有橡胶材料。如耐油密封制品主要使用丁腈橡胶、丙烯酸酯橡胶、硅橡胶和氟橡胶；减震制品主要使用天然橡胶、丁苯橡胶和乙丙橡胶；防水卷材则主要使用氯丁橡胶、乙丙橡胶；普通用途胶板、胶辊使用天然橡胶居多，其次为丁苯橡胶。

高分子材料科学的发展，使得橡胶材料也发生了很大变化，橡塑共混合金材料、热塑性

弹性体已渗透应用于各种橡胶制品。许多橡胶制品厂为提高产品性能、改善生产工艺,降低生产成本,已采用了橡胶材料或热塑件弹性体来制造橡胶制品。这些新型材料的应用,给废旧橡胶的分类、处理和利用带来了一些新的困难。但就目前回收利用的主要橡胶制品轮胎而言,仍主要由橡胶材料制造,并以天然橡胶、丁苯橡胶和顺丁橡胶为主。

1.1.2 废旧橡胶的来源

一般来说,废旧橡胶的来源渠道或途径较为复杂多样。随着橡胶种类的增加,产量的提高以及各种配合材料的多样化。再加上橡胶加工成型机械的日益完善,使几乎各行业都使用了不同数量与品种的橡胶制品。这无疑给废旧橡胶的回收工作带来一定困难。废旧橡胶有两大基本来源:一是橡胶制品生产过程中;二是在各类橡胶制品的使用、消费过程中。弄清楚废旧橡胶的来源,便可有针对性地加以有效回收。

在橡胶制品的生产过程中,不可避免地会出现废品、边角料、试验料等。如模压或注射硫化产生的废品以及飞边和流道胶;在挤出连续硫化时产生的废品、胶边等;混炼压延、压出过程由于工艺控制不当产生的焦烧胶;在成型过程中产生的边角料;试验过程中产品的废品及边角料等。一般在橡胶制品生产过程中产生的废旧橡胶约占整个橡胶厂用橡胶的5%~10%。

在使用、消费过程中产生的废旧橡胶是废旧橡胶的主要来源,也是研究和开发回收利用的基本点。在交通运输和汽车行业,其消耗生胶约占整个世界橡胶消费量的75%,其中轮胎是一大废旧橡胶主要来源,其占整个橡胶消耗量的50%左右。从世界各国废旧橡胶的来源看,均主要为废旧轮胎,因此,废旧橡胶的利用重点就是废旧轮胎的利用。废旧橡胶的另一来源则主要为胶鞋,其他如胶带、胶管及工业橡胶制品等,由于使用分散、数量品种繁杂,回收工作比较困难,因此来源远远不如轮胎。例如,废旧橡胶的主要来源废旧轮胎,全世界每年产生量在10亿条以上,达1000万吨还多,是废旧橡胶的主要来源。为此,世界各国均将废旧轮胎回收利用作为重点来抓,并制定一些相应回收政策法规。在中国,随着汽车产量和用量的急速增加,废旧轮胎的回收工作将在近期提到日程上来。合理回收利用这些废旧轮胎,对中国这样一个橡胶资源缺乏的国家具有重要意义。

1.1.3 废旧橡胶的产生量

一般认为,橡胶制品的生产力约为生胶消耗量的2倍。世界目前生胶消耗中,天然橡胶约占37%,合成橡胶约占63%。而据统计资料表明,橡胶制品经过一段时间使用后,废旧橡胶的产生量一般约占当年橡胶制品产量的40%~45%。

目前,全世界生胶年消耗量已达1700万吨。以此推算橡胶制品的生产量约为3400万吨,那么这些橡胶制品使用一段时间后将约有约1600万吨报废。表1-1为2005年世界各国和我国的轮胎报废数量。另据资料介绍目前世界每年轮胎报废量达15亿条之多,重量在1500万吨以上。

表 1-1 2005 年的废旧轮胎的产生情况

| 新旧轮胎及生胶消耗量 | 中国 | 世界 | 新旧轮胎及生胶消耗量 | 中国 | 世界 |
|---------------|------|----|------------|-----|------|
| 废旧轮胎所生成量/亿条 | 1.4 | 10 | 生胶消耗量/万吨 | 460 | 2000 |
| 未处理废旧轮胎积存量/亿条 | 10 | 30 | 天然橡胶/万吨 | 200 | 826 |
| 废旧轮胎回收利用量/% | 60 | 90 | 合成橡胶/万吨 | 260 | 1126 |
| 新轮胎生产量/亿条 | 2.98 | 13 | | | |

1.1.3.1 工业发达国家的废旧橡胶概况

废旧橡胶的产生主要集中在发达国家,并主要以废旧轮胎为主。在美国,据估计,1997年报废轮胎为2.7亿条,重量约280万吨。另外历年堆放累积的废旧轮胎已超过了8亿条。美国是世界上橡胶消耗第二大国,是废旧橡胶产生最大的国家。日本每年废旧橡胶产生量约100万吨,其中废旧轮胎约5000万条,占废旧橡胶总量的60%。德国、英国年报废轮胎各为55万吨和45万吨。欧盟年报废轮胎为200万吨左右。

过去工业发达国家一直把这些废旧橡胶当作废物处理,以填埋为主。到20世纪80年代后,出于对环境保护和资源利用考虑,开始把废旧橡胶作为新黑色黄金(New Black Gold)来对待,将其做燃料、胶粉和再生橡胶等来加以利用。

1.1.3.2 中国废旧橡胶的产生量

中国目前已成为世界第一大橡胶消耗国,2006年生胶年消耗量为480万吨,到2010年达到约660万吨,其中合成橡胶、天然橡胶的比例分别为55%和45%。中国橡胶制品的生产量约为生胶消耗量的2倍。因此,中国废旧橡胶目前年产生量约为300万吨(中国废旧橡胶的产生量约为橡胶制品生产量的40%),其中主要为废旧轮胎,年报废量在1.2亿条,若以每条15kg计,产生量为160万吨。中国废旧橡胶利用目前主要以生产再生橡胶为主,能耗高、工艺复杂、环境污染严重,与工业发达国家利用相反。再生橡胶生产在工业发达国家已逐渐淘汰,代之以生产胶粉为主。目前中国是世界再生橡胶生产大国,年生产量发展达245万吨,年产销量均居世界第一,胶粉生产量25万吨,轮胎翻新1200万条(60万吨),裂解利用50万吨。

1.1.4 废旧橡胶重新利用的价值

橡胶工业的原料,很大程度上依赖于石油。特别是在天然橡胶资源少、大量使用合成橡胶以及合成纤维的国家,70%以上的原材料是以石油为基础原料制造的。在美国每生产1条乘用车轮胎要消耗26L(7gal)石油,每生产1条载重车轮胎要消耗106L(28gal)石油。另外废旧橡胶本身就是一种高热值的燃料,其发热量一般为31397kJ/kg(7499kcal/kg),在产业废弃物中是发热量较高的物质,与煤的发热量差不多(详见表1-2),废轮胎的发热量更高,为33494kJ/kg(8000kcal/kg)。全世界废弃轮胎为900万吨每年,就等于损失理论值为 3×10^{14} kJ (7.2×10^{13} kcal)的热量。所以,可以说不管通过什么形式利用废旧橡胶,其最终结果都是提高了石油的使用价值,在目前能源日趋紧张的形势下,利用废橡胶对节约能源具有重要意义。

表 1-2 产业废弃物的发热量

| 种 类 | 发热量/(kJ/kg) | 种 类 | 发热量/(kJ/kg) |
|-----------|-----------------------|----------|-------------|
| 煤(作为比较列出) | 16747~3349(4000~8000) | 废纤维 | 16986(4057) |
| 类焦油沥青 | 24283(5800) | 废塑料 | 30714(7336) |
| 废油(石油系) | 43793(10460) | 废橡胶 | 31397(7499) |
| 废纸 | 16195(3868) | 皮革类 | 18968(4530) |
| 稻秆 | 14511(3466) | 与动物有关的残渣 | 17049(4072) |
| 木屑 | 17459(4170) | 与植物有关的残渣 | 14172(3385) |

注:()内单位换算为 kcal/kg。

1.2 废旧橡胶再生利用途径

废旧橡胶是指被更换下来的各种橡胶制品以及橡胶制品生产过程中产生的边角料和废

料,其处理工艺在 20 世纪 90 年代初主要是掩埋或堆放。随着经济的不断发展,废旧橡胶的数量不断增加,公众的环境保护意识亦逐渐增强,废旧橡胶的利用日益受到重视。如何将废旧橡胶资源化、减量化、无害化,不仅关系到环境保护这个重要的社会问题,而且关系到持续发展这一全球性的战略问题。

橡胶是我国的四大战略物资之一,我国是世界上最大的橡胶消费国,橡胶消费量已连续 7 年居世界第一位;我国也是橡胶资源十分匮乏的国家,75% 以上的天然橡胶依赖进口;我国还是世界上最大的废旧橡胶生产国之一,废旧橡胶制品污染问题不容忽视。因此做好国内废旧橡胶综合利用工作意义重大。

废旧橡胶的综合利用途径主要有翻新、原形改制、热能利用、再生胶、胶粉、热分解等。

1.2.1 翻新

翻新是利用废旧轮胎的主要方式和最佳选择。轮胎翻新最早起始于 1907 年的英国,1993 年后传入中国。传统的翻新工艺是热硫化法,该法目前仍是我国翻新业的主导工艺,但在美国、法国、日本等发达国家已逐渐遭淘汰。最先进的翻新工艺是环状胎面预硫化法,由意大利朗贡尼(Marangoni)集团于 20 世纪 70 年代研发,并于 1973 年投放市场。近年来崛起的后起之秀米其林轮胎翻新技术公司拥有两项专利技术,即预硫化翻新(Recamic)技术和热硫化翻新(Remix)技术。

美国 30% 以上的废旧载重轮胎得到翻新,欧盟规定 2000 年废旧轮胎 25% 必须得到翻新,而我国与发达国家之间存在较大的差距,目前得到翻新的废旧轮胎还不到 10%。

1.2.2 原形改制

原形改制是通过捆绑、裁剪、冲切等方式,将废旧橡胶改造成有利用价值的物品。最常见的是用作码头和船舶的护舷、沉入海底充当人工鱼礁、用作航标灯的漂浮灯塔等。

美国每年产生的废旧轮胎 2.54 亿条,通过原形改制可使其中的 500 万~600 万条变废为宝。日本有人发明了用废旧轮胎固坡的技术。法国技术人员用废旧轮胎建筑“绿色消声墙”,吸声效果极佳,音频在 250~2000Hz 的噪声可被吸收掉 85%。与其他综合利用途径相比,原形改制是一种非常有价值的回收利用方法,在耗费能源和人工较少的情况下,可使废旧橡胶物尽其用,而且给人们提供了充分发挥想象力的空间以及大胆实践的机会。但该方法消耗的废旧橡胶量较少,且在利用时影响环境美化,所以只能当作一种辅助途径。

1.2.3 热能利用

废旧橡胶是高热值材料,其每千克发热量比木材高 69%,比烟煤高 10%,比焦炭高 4%。热能利用就是废旧橡胶代替燃料使用,主要有两种方法:一种方法是将废旧橡胶破碎,此法虽然简单,但会造成大气污染,不宜提倡;另一种方法是将废旧橡胶破碎,然后按一定比例与各种可燃废旧物混合,配制成固体垃圾燃料(RDF),供高炉喷吹代替煤、油和焦炭,供水泥回转窑代替煤以及火力发电用。同时,该法还有副产品——炭黑生成,经活化后可作为补强剂再次用于橡胶生产。

如今在美国、日本以及欧洲许多国家,有不少水泥厂、发电厂、造纸厂、钢铁厂和冶炼厂都在用废旧橡胶作燃料,效果很好,不仅降低了生产成本,而且从根本上解决了废旧橡胶

引起的环境问题。相对于其他综合利用途径,热能利用的设备投资最少。因此,近年来热能利用已逐渐引起各国政府和环保组织的重视,被认为是处理废旧橡胶的最好办法,从而被确定为综合利用废旧橡胶的重点发展方向。

1.2.4 再生胶

废橡胶的再生,可以节约大量的橡胶资源,减少对环境的污染。从总体而言,橡胶再生方法大体上可以分为物理再生和化学再生两类。

(1) 物理再生

物理再生是利用外加能量,如力、微波、超声、电子束等,使交联橡胶的三维网络被破碎为低分子的碎片。除微波和超声能造成真正的橡胶再生外,其余的方法只能是一种粉碎技术,即制作胶粉。当这些胶粉被用回橡胶行业时,只能作为非补强性填料来应用。利用微波、超声等物理能量能够达到满意的橡胶再生效果,但设备要求高,能量消耗大。

(2) 化学再生

化学再生是利用化学助剂,如有机二硫化物、硫醇、碱金属等,在升温条件下,借助于机械力作用,使橡胶交联键被破坏,达到再生目的。化学再生过程中,要使用大量的化学品,并需要高温和高压,这些化学品几乎都是气味难闻和有害的。

目前,化学再生橡胶采用的再生剂主要有二硫化物、硫醇、烷基酚硫化物、二芳基二硫化物,可以选择地断裂 C—S, S—S 键的化学试剂、无机化合物、铁基催化剂、铜基催化剂等。

此外,还有生物技术再生、De-Link 再生剂、RRM 再生剂、力化学再生等废旧橡胶再生技术。再生胶的主要用途是在橡胶制品生产中,按一定比例掺入胶料,一来取代一小部分生胶,以降低产品成本;二来改善胶料加工性能。掺有再生胶的胶料可制造多种橡胶制品。再生胶在轮胎中的用量一般为 5%,在工业制品中的用量一般为 10%~20%,在鞋跟、鞋底等低档制品中用量一般能达到 40%左右。

近些年来,随着全球环保意识的增强,再生胶工业的诸多劣势,譬如工艺复杂、耗费能源多、生产过程污染环境,造成第二次公害等愈加引起公众关注。另一方面,与橡胶相比,再生胶由于性能欠佳,应用范围受到限制。基于上述原因,发达国家早已逐年削减再生胶产量,有计划地关闭再生胶厂,用生产胶粉来逐渐取代制造再生胶。

1.2.5 胶粉

胶粉就是通过机械方式将废旧橡胶粉碎后得到的粉末状物质。目前国内外制造胶粉主要有常温粉碎、冷冻粉碎、湿法粉碎、臭氧粉碎四种方法。

(1) 常温粉碎

常温粉碎是最原始也是最常用、最普及的一种方法,所采用的设备是滚筒式粉碎机。与其他方法相比,具有投资少、工艺流程短、能耗低的优点,因此正如国外专家所评价,机械粉碎法有着不可替代的作用和效能。在美国,每年胶粉总量的 63%是靠常温粉碎生产的。

(2) 冷冻粉碎

冷冻粉碎于 20 世纪 70 年代初在国外就迅速发展起来。其技术上借鉴于航空、制冷工业,并由此派生出许多不同种类的粉碎装置,先后提出了液氮喷淋、液态浸渍的低温锤击,低温研磨等工艺。

(3) 湿法粉碎

湿法粉碎是将废旧橡胶先浸渍于碱溶液中，使废胶表面龟裂变硬后进行高冲击能量粉碎，然后将胶粉放置于酸溶液中进行中和、滤水、干燥而得到粒径分布较宽乃至微细的胶粉。美国用此方法生产胶粉量最大，占其胶粉总量的13%。

(4) 臭氧粉碎

臭氧粉碎是将废胎整体置于一个充有超高浓度臭氧的密封装置内约60min，然后启动密封装置的电动装置，使轮胎骨架材料与硫化橡胶分离，并进行粉碎。

(5) 其他方法

此外，胶粉的制造还有高压爆破粉碎法、细菌法、水冲击法等多种新方式。与再生胶相比，胶粉无需脱硫，所以在生产过程中耗能能源少、工艺较再生胶简单得多，不排放废水、废气，而且胶粉性能优异，用途极其广泛。通过生产胶粉来回收废旧橡胶是集环保与资源再利用于一体的很有前途的方式，这也是发达国家摒弃再生胶生产，将废旧轮胎利用重点由再生胶转向胶粉和开辟其他利用领域的根源。有专家预言，制造胶粉有望成为排在翻新、热能利用之后的废旧橡胶的第三种主要途径。

胶粉的应用概括起来可分为两大领域：一是直接成型或与新橡胶并用，这属于橡胶工业范畴；二是在非橡胶工业领域中的应用。

① 轮胎、胶管、胶带、胶鞋等橡胶制品中使用较多的是0.3~0.1mm料径的胶粉，其掺用比例大体为轮胎胎面及帘布层胶料的10%~20%，鞋底的30%，密封圈的30%，减震垫、三角带的40%左右。

② 弹性运动场 据报道，一个网球场要消耗500条轮胎胶粉，一个田径比赛用综合运动场要消耗数千条废轮胎胶粉。这种运动场的发展无疑是胶粉利用的重要途径。我国举办亚运会的田径场地就是用胶料生产的塑胶跑道。

③ 隔声壁 隔声壁是为降低噪声，在住宅区沿公路、机场、建筑工地等噪声发生地所设置的隔声装置。利用胶粉制造的复合隔声壁，具有良好的噪声反射性和吸声性，而且对风化和应力具有较高的抵抗性。其单位面积质量轻，运输、组装、解体容易。

④ 铺路材料 胶粉与沥青共混得到改性沥青，将其用于公路建设是最近十年间世界各国的重点发展方向。胶粉掺入沥青中，可提高沥青的韧性，而且由于能够吸收沥青中的油蜡，减少游离蜡含量，从而使沥青对温度的敏感性下降。用胶粉改性沥青铺设的路面比普通沥青路面更耐用，低噪声、少裂纹，耐候性更好，寿命长一倍，严寒大气下不易结冰。据介绍，用胶粉改性沥青铺设一条双向高等级公路，每千米路面可消耗1万条废旧轮胎制成的胶粉。目前，胶粉改性沥青的生产方法主要有湿法和干法。

⑤ 塑料制品 在塑料制品中使用较多的是0.3~1.0mm粒径胶粉，其掺用比例为5%~20%。另外，还有防水卷材、电线、电缆等其他用途。

1.2.6 热分解

热分解就是用高温加热废旧橡胶，促进其分解成油、可燃气体、炭粉。热分解所得到的油与商业燃油特性相近，可用于直接燃烧或与石油提取的燃油混合后使用，也可以用作橡胶加工软化剂。热分解所得的可燃气体主要由氢和甲烷等组成，可作燃料用，也可就地供热分解过程燃烧需要。热分解所得的炭粉可代替炭黑使用，或经处理后制成特种吸附剂。这种吸附剂对水中污物，尤其是汞等有毒金属具有极强的滤清作用。

最近,英国研究人员对传统分解技术进行了改革,由先前的有氧状态变为无氧状态,进一步提高了分解产物的经济价值,从而使该技术具有更广阔的应用前景。

据美国的一份资料介绍,利用热分解技术处理废旧轮胎,每分解4条轮胎可获得3美元利润。但热分解技术目前存在设备投资大、操作费用高的问题仍然有待解决,否则势必妨碍该方法的推广和扩大使用。

1.3 废旧橡胶再生利用现状

1.3.1 废旧橡胶国内再生利用现状

虽然我国在总的橡胶制品产量上与工业发达国家相比差距很大,但是我国橡胶工业发展速度很快,废橡胶的再生利用率高,年生产再生胶比例名列世界前茅。我国废橡胶的利用主要是对废轮胎的利用,一是加工后生产再生胶和胶粉,二是旧轮胎翻修利用。据统计,2003年全国橡胶消耗量为310万吨,产生的废橡胶量约为200万吨,利用量为130万吨,其利用率为65%。据测算,废轮胎中含有22%~24%的尼龙等合成纤维,可加工成塑料制品;16%~24%的钢丝是优质弹簧的原料;58%~60%橡胶混合物,可制成再生胶的胶粉,用于橡胶制品、建材、道路建设等领域。当前我国废橡胶的回收利用正好与国外相反,国外大多以生产胶粉为再生利用的主要手段,生产再生胶为辅,而我国则以生产再生胶为主,约占全国废橡胶利用总量的90%。胶粉工业刚刚起步,胶粉所占比例仅为再生胶的2%,且基本上是生产粗胶粉。同时,我国对再生胶和胶粉的后续加工利用,没有普遍展开。其他在直接利用或改性利用方面也比发达国家少得多。

另外,从美国、日本等发达国家废轮胎的利用渠道分析,旧轮胎符合翻新条件的,首先进行翻新,一般都翻新3~5次,不能翻新的才进行其他利用。而我国翻胎业落后,大量新胎为一次性用品。特别是我国废橡胶的再生利用,多数工厂规模较小,布局分散,管理粗放,污染严重。同时产品质量不稳定,生存发展缺乏后劲,导致了新的资源浪费。

1.3.2 废旧橡胶国外再生利用现状

一般认为,橡胶制品的产生量约为消耗生胶产量的2倍。在生胶产量中,天然橡胶约占30%,合成橡胶占70%。统计资料表明,20世纪80年代中后期的废橡胶产生量约占当年橡胶制品产量的40%~45%,而废橡胶的回收量大约是废橡胶产生量的50%以下。

20世纪80年代初期,世界年均生胶总消耗量为1550万吨左右,年生产橡胶制品3100万吨,其中50%为轮胎,其余制品为胶鞋、胶管、胶带及各类杂品。20世纪80年代后期,世界各国所产生的废橡胶已超过1300万吨,美国年橡胶制品产量约500万吨,其中轮胎为300万吨,每年报废轮胎量约为2亿条。此外,每年还产生工厂废橡胶(即边角料等)约45万吨,美国年均再生处理废橡胶量占20%,被堆存量为60%。大量的废橡胶作为工业锅炉、热电厂的燃料,并回收部分能量。日本每年产生的废橡胶量约为96万吨,其中废轮胎约5000万条,废轮胎占废橡胶的60%,废胶管、胶带及工业杂品占17%,其余为废胶鞋、电缆等。日本再生利用废橡胶中37%废轮胎被制成再生胶或胶粉,13%翻新为轮胎。

20世纪90年代以后,美国、英国、德国、澳大利亚、加拿大和日本等国相继建成了废轮胎低温粉碎工厂,将废橡胶制成精细胶粉或超细胶粉,其粒径为30~60 μm 。国外废橡胶

利用重点已从再生胶转向制造胶粉和开辟其他领域。

1.4 废旧橡胶再生利用展望

废旧橡胶是固体废弃物的一种，其主要来源有两个：一是报废的橡胶制品，如轮胎、胶带、胶管、胶鞋和工业杂品等，其中以废旧轮胎为主；二是橡胶厂在橡胶制品生产过程中产生的边角余料和废品。

废旧橡胶的再生利用主要分直接利用和物理化学加工利用两大类。直接利用主要用于轮胎翻修、水土保持、船舶护舷、体育娱乐、轨道缓冲和施工用灰桶等。物理化学加工利用主要用于生产胶粉、再生橡胶、橡胶沥青、热裂解和直接作燃料使用等。

中国是一个橡胶应用大国，目前年消耗生胶近 600 万吨，居世界第一，同时也是一个橡胶资源短缺的国家，几乎每年橡胶消费的 45% 左右需要进口，而且短时期内这种状况很难改变。因此，处理好废旧橡胶，对充分利用再生资源，摆脱自然资源匮乏，减少环境污染，改善我们的生存环境具有重要意义。在国内废旧橡胶再生利用的主要方向是胶粉、再生橡胶、热裂解、燃烧热和改制利用。

1.4.1 胶粉生产及应用展望

废旧橡胶的再生利用的主要方法是生产再生橡胶和胶粉。生产再生橡胶由于存在能耗大、生产效率低、污染环境和工艺流程长等缺点，工业发达国家已基本停止了生产，主要转为生产胶粉。国内再生橡胶生产仍居首位，短期内变化不大，但从长远看胶粉将是废旧橡胶再生利用的发展方向。中国是世界再生橡胶生产第一大国，有生产企业近 500 家，总生产能力 300 万吨/年以上，年产量为 245 万吨。胶粉的生产才刚起步，现有生产厂家约 40 余家，年总产量约 25 万吨，其生产和应用与世界先进国家差距很大。根据世界经济发展的规律，以适应环保日趋严格的要求，中国应尽快对再生橡胶行业发展的方向和出路做出根本的调整。胶粉的生产与应用是最有希望并符合中国国情的有效方式之一，应加大应用和开发的力度。

胶粉的生产方法，主要有常温粉碎法、低温粉碎法、湿法或溶液法粉碎三种。由于采用原料、设备、冷冻介质、生产技术、工艺条件等的不同，造成了胶粉生产中胶粉质量、产量、生产效率、经济状况的不同。不管采用什么方法生产胶粉，共同的目的是是否可适用于工业化生产，并能为企业带来经济效益。常温粉碎法是胶粉生产的主要方法，今后以至将来在胶粉的总产量中，常温粉碎法胶粉仍将占主导地位。

胶粉的生产经历了由粗到细，从普通胶粉、精细胶粉、微细超细胶粉到改性胶粉的发展过程。一定粒度的胶粉在一定性能要求下，其在高分子基材中的掺用量受到较大限制（尤其是橡胶基材中应用）。提高胶粉的掺用量以发挥其应用价值，就要对胶粉改性。胶粉经过改性，不仅可大幅度提高掺用量，改善与基质材料的相容性，而且配合胶料的拉伸性能、疲劳生热、抗撕裂性、耐磨性都有所提高，扩展了胶粉代替橡胶的应用范围，改善了胶料的加工性能，降低了产品生产成本。另外，改性的胶粉与塑料或沥青等材料掺混，可获得性能良好的复合材料，进一步扩展了塑料、沥青材料的应用范围。胶粉的改性方法主要有机械力化学方法、脱硫再生法、接枝法、聚合物涂层法、核-壳改性法、互穿聚合物网络法、辐射法和气体表面改性法等。对于橡胶制品中应用的改性胶粉，机械力化学法是较佳的，并且改性过