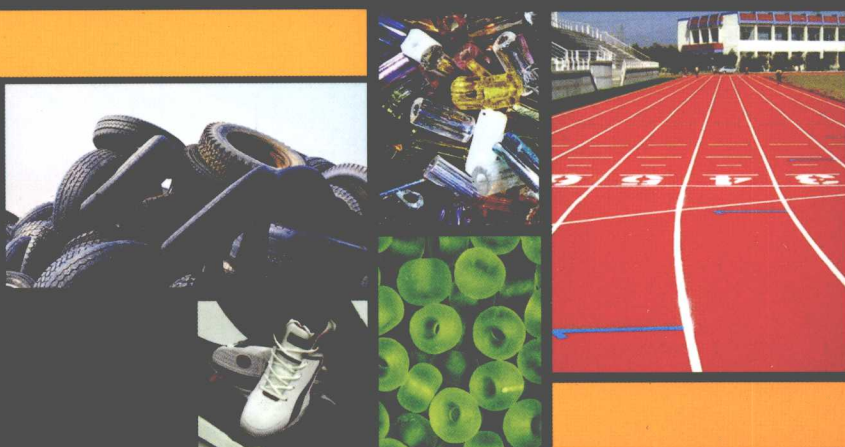


废旧橡胶材料 及其再资源化利用

刘玉强 马瑞刚 殷晓玲 编著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

废旧橡胶材料 及其再资源化利用

刘玉强 马瑞刚 殷晓玲 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书在简要介绍废旧橡胶再资源化利用概况的基础上,对废旧橡胶利用的胶粉、再生橡胶、改性沥青、直接作燃料和热裂解生产技术及其应用情况作了系统的、详细的论述,并对废旧橡胶再资源化利用的环境保护、废旧轮胎翻新直接利用作了介绍。

本书可供废旧橡胶回收利用的生产应用厂商和研究开发部门人员使用,也可供高等院校、科研院所、企事业单位从事废旧橡胶再资源化利用的师生、科技工作者及相关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

废旧橡胶材料及其再资源化利用/刘玉强,马瑞刚,
殷晓玲编著. —北京:中国石化出版社,2009
ISBN 978-7-5114-0089-5

I. 废… II. ①刘…②马…③殷… III. 橡胶-废物综合
利用 IV. X783.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 165903 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京科信印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 18.5 印张 458 千字

2010 年 1 月第 1 版 2010 年 1 月第 1 次印刷

定价:42.00 元

前言

21 世纪, 橡胶工业是一大行业, 由于其产生的废旧橡胶数量巨大, 如果对其不加以利用, 不仅是对资源的巨大浪费, 而且还会造成严重的环境污染。我国自 2002 年后已成为世界第一大橡胶消耗国, 同时也是橡胶资源十分短缺的国家, 开展废旧橡胶再资源化利用具有重要意义。

本书结合当代资源利用与环保要求, 全面总结国内外废旧橡胶再资源化的先进、创新技术, 论述了废旧橡胶再资源化利用的主要方法、设备及应用, 并列举了大量的应用实例, 同时对我国废旧橡胶再资源化过程的节能与环保进行了介绍。该书的出版对推进我国废旧橡胶再资源化利用技术发展和落实国家可持续发展战略均具有现实和长远的意义。

本书共分 8 章, 第 1 章废旧橡胶再资源化利用概论; 第 2 章胶粉生产及其应用; 第 3 章再生橡胶生产及其应用; 第 4 章废旧橡胶改性沥青的生产与应用; 第 5 章废旧橡胶直接作燃料和热裂解应用; 第 6 章废旧橡胶利用质量控制与生产管理; 第 7 章废旧橡胶再资源化利用的环境保护; 第 8 章废旧轮胎直接翻新利用。全书由昆明学院刘玉强、河北瑞威科技有限公司马瑞刚、昆明理工大学殷晓玲合作共同完成。

本书内容新颖、翔实、可靠和实用, 力求使读者通过本书阅读对国内外废旧橡胶材料再资源化利用有较为全面的了解和认识, 并希望对我国废旧橡胶回收利用行业的发展有所帮助。

本书在撰写过程中得到了昆明学院、河北瑞威科技有限公司、昆明理工大学有关领导和专家的支持与关怀。特别感谢昆明凤凰橡胶有限公司孙星女士、浙江绿环橡胶粉体工程有限公司傅祥正先生和深圳何永峰先生对本书出版的支持。中国石化出版社同志为本书的出版付出了辛勤劳动, 在此一并表示深深谢意。需要说明的是书中所选参考文献资料的作者, 未能一一全部列出特此致歉。

限于作者水平, 书中不当及错误在所难免, 欢迎读者批评指正。欢迎联系和交流: liuyuqiang1963@126.com; maruigang@126.com; linlekair@163.com。

目 录

第1章 废旧橡胶再资源化利用概论

1.1 废旧橡胶资源概况	(1)
1.1.1 废旧橡胶的种类	(1)
1.1.2 废旧橡胶的产生量	(2)
1.2 废旧橡胶的再资源化利用	(3)
1.2.1 直接利用	(3)
1.2.2 间接利用	(4)
1.3 废旧橡胶再资源化利用展望	(6)
1.3.1 胶粉生产与应用展望	(6)
1.3.2 再生橡胶生产与应用展望	(8)

第2章 胶粉生产及其应用

2.1 胶粉生产概述	(10)
2.1.1 废旧橡胶的来源	(11)
2.1.2 废旧橡胶的分类	(11)
2.1.3 废旧橡胶的加工处理	(14)
2.2 胶粉的生产方法	(16)
2.2.1 常温粉碎法	(16)
2.2.2 低温粉碎法	(23)
2.2.3 湿法或溶液粉碎法	(37)
2.2.4 固相剪切粉碎新技术	(40)
2.2.5 其他一些特殊粉碎方法	(42)
2.3 胶粉的基本性能	(43)
2.3.1 各种方法生产胶粉的特性	(43)
2.3.2 胶粉的性质	(44)
2.3.3 胶粉的表面改性	(56)
2.3.4 胶粉改性设备	(64)
2.4 胶粉的应用	(68)
2.4.1 概述	(68)
2.4.2 在橡胶工业中的应用	(69)
2.4.3 在塑料工业中的应用	(79)
2.4.4 在建筑材料工业中的应用	(86)
2.4.5 在铺装材料工业中的应用	(90)
2.4.6 在热塑性弹性体中的应用	(96)

2.4.7 胶粉在阻尼材料中的应用	(96)
2.4.8 胶粉的其他应用	(99)
2.5 胶粉应用技术发展新方向	(99)
2.5.1 胶粉的高温高压直接反应成型加工新技术	(99)
2.5.2 胶粉基热塑性弹性体	(100)

第3章 再生橡胶生产及其应用

3.1 再生橡胶生产概述	(102)
3.1.1 再生橡胶的概念	(102)
3.1.2 再生橡胶的生产概况	(102)
3.2 再生橡胶的再生机理与再生方法	(104)
3.2.1 废旧橡胶的再生反应机理	(104)
3.2.2 废旧橡胶的再生方法	(105)
3.2.3 影响废旧橡胶再生的主要因素	(107)
3.2.4 再生橡胶生产基本工艺流程	(107)
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	(109)
3.3.3 增黏剂	(111)
3.3.4 新型再生橡胶用助剂	(112)
3.3.5 再生橡胶配方及应用举例	(113)
3.3.6 再生橡胶生产工艺	(115)
3.4 再生橡胶生产新工艺技术	(128)
3.4.1 快速脱硫工艺	(128)
3.4.2 低温塑化工艺	(129)
3.4.3 高温连续脱硫工艺	(130)
3.4.4 螺杆挤出工艺	(130)
3.4.5 密炼机再生工艺	(131)
3.4.6 无油脱硫工艺	(132)
3.4.7 超临界流体中废旧轮胎橡胶脱硫	(132)
3.4.8 PTC-R 橡胶催化再生工艺	(132)
3.4.9 丁基橡胶常温再生还原及工艺	(135)
3.4.10 De-Link 工艺	(135)
3.4.11 其他一些脱硫工艺	(136)
3.5 橡胶常温 RV 再生还原新技术——RV 工艺	(138)
3.5.1 RV 橡胶再生还原工艺介绍	(138)
3.5.2 RV 再生还原操作工艺	(138)
3.5.3 再生还原橡胶使用方法和特点	(139)
3.5.4 RVR 再生还原橡胶与普通再生橡胶和生胶在橡胶制品生产中的对比	(139)
3.5.5 RVR 还原橡胶的物理性能	(140)

3.5.6	RV 橡胶再生剂的应用范围	(140)
3.5.7	RV 橡胶再生剂优点	(141)
3.5.8	RV 橡胶再生还原工艺的验证性试验	(141)
3.6	RV 橡胶再生剂的应用	(143)
3.6.1	RV 橡胶再生剂在翻胎行业中的应用	(143)
3.6.2	RV 橡胶再生剂在垫带胶中的应用	(145)
3.6.3	RV 橡胶再生剂在再生废 NBR 硫化胶中的应用	(147)
3.6.4	采用 RV 橡胶再生剂再生丁腈橡胶密封件硫化胶	(149)
3.6.5	RV 橡胶再生剂在橡胶粉循环使用的情况	(151)
3.6.6	RV 橡胶再生剂在 EPDM 中的应用	(153)
3.7	特种再生橡胶生产方法	(153)
3.7.1	彩色再生橡胶	(153)
3.7.2	香味再生橡胶	(154)
3.7.3	乳胶再生橡胶	(154)
3.7.4	液体再生橡胶	(154)
3.7.5	丁腈再生橡胶	(155)
3.7.6	乙丙再生橡胶	(155)
3.7.7	丁基再生橡胶	(155)
3.7.8	硅橡胶再生橡胶	(156)
3.7.9	氟橡胶再生橡胶	(156)
3.7.10	丙烯酸酯再生橡胶	(156)
3.8	再生橡胶的应用	(157)
3.8.1	再生橡胶应用概述	(157)
3.8.2	再生橡胶在汽车轮胎垫带上的应用	(158)
3.8.3	再生橡胶在皮鞋大底上的应用	(158)
3.8.4	再生橡胶在橡胶管带上的应用	(159)
3.8.5	再生橡胶直接应用生产胶板	(159)
3.8.6	丁腈再生橡胶应用于耐油制品	(160)
3.8.7	丁基再生橡胶应用于防水卷材	(160)
3.8.8	三元乙丙再生橡胶应用于防水卷材和地砖	(161)

第4章 废旧橡胶改性沥青的生产与应用

4.1	废旧橡胶改性沥青概况	(163)
4.1.1	国内外废旧橡胶粉改性沥青利用现状	(163)
4.1.2	废轮胎橡胶沥青定义	(164)
4.1.3	废轮胎橡胶沥青制作方法	(164)
4.1.4	废轮胎橡胶改性剂(CRM)性质检测及规范	(165)
4.2	废旧橡胶改性沥青材料的组成与配方设计	(166)
4.2.1	废旧橡胶改性沥青材料的组成	(166)
4.2.2	废旧橡胶改性沥青的配方设计	(167)

4.3 废旧橡胶改性沥青的生产方法	(168)
4.3.1 基本情况简介	(168)
4.3.2 原材料的要求	(169)
4.3.3 集料和填料要求	(170)
4.3.4 混合料设计	(170)
4.3.5 胶粉改性沥青混合料的施工	(170)
4.4 废旧橡胶改性沥青在公路建设中的应用	(172)
4.4.1 胶粉改性沥青概况	(172)
4.4.2 胶粉改性沥青修建公路的优越性	(172)
4.4.3 胶粉改性沥青的性能	(173)
4.4.4 废旧橡胶粉改性沥青的经济效益	(175)
4.5 废旧橡胶改性沥青在建筑工业材料的应用	(175)
4.5.1 废旧橡胶粉改性沥青防水卷材	(175)
4.5.2 废旧橡胶粉改性沥青彩色瓦	(177)
4.5.3 废旧橡胶改性沥青防水涂料	(177)
4.6 废旧橡胶改性沥青的标准	(178)
4.6.1 废旧橡胶粉改性沥青技术标准	(178)
4.6.2 废旧橡胶粉改性沥青的防水卷材标准	(179)

第5章 废旧橡胶直接作燃料与热裂解应用

5.1 废旧橡胶直接作为燃料和热裂解概况	(180)
5.1.1 废旧橡胶直接作为燃料应用概况	(180)
5.1.2 废旧橡胶热裂解技术概况	(180)
5.2 废旧橡胶直接作为燃料的方法	(182)
5.2.1 机械炉排焚烧炉	(182)
5.2.2 回转窑焚烧炉	(183)
5.2.3 流化床焚烧炉	(183)
5.3 废旧橡胶热裂解的工艺方法	(184)
5.3.1 移动床热解工艺	(184)
5.3.2 流化床热解工艺	(185)
5.3.3 烧蚀床热解工艺	(185)
5.3.4 回转窑热解工艺	(185)
5.3.5 固定床热解工艺	(185)
5.3.6 其他热解工艺	(186)
5.4 废旧橡胶热裂解材料的应用	(186)
5.4.1 废轮胎热解油应用	(186)
5.4.2 废旧橡胶热解炭黑的应用	(188)
5.4.3 废旧橡胶热解气体的应用	(188)
5.5 废旧橡胶热裂解新技术	(188)
5.5.1 废旧橡胶低温微负压催化裂解	(188)

5.5.2 废旧橡胶裂解制取柠檬油精	(189)
5.5.3 废旧橡胶超临界流体处理技术	(190)

第6章 废旧橡胶利用质量控制与生产管理

6.1 胶粉标准概述	(191)
6.2 胶粉标准	(191)
6.2.1 美国胶粉标准	(191)
6.2.2 日本胶粉标准	(193)
6.2.3 中国胶粉标准	(194)
6.3 胶粉的试验方法	(195)
6.3.1 粒径及其分布测定	(196)
6.3.2 密度的测定	(197)
6.3.3 橡胶烃含量的测定	(198)
6.3.4 丙酮抽出物的测定	(200)
6.3.5 炭黑含量的测定	(201)
6.3.6 金属铁含量的测定	(201)
6.3.7 灰分的测定	(202)
6.3.8 水分的测定	(203)
6.3.9 纤维含量的测定	(203)
6.3.10 表面含氧基团的测定	(203)
6.3.11 拉伸性能测定	(204)
6.4 再生橡胶标准概述	(205)
6.5 再生橡胶标准	(205)
6.5.1 再生橡胶的种类	(205)
6.5.2 再生橡胶技术指标	(206)
6.6 再生橡胶的试验方法	(208)
6.6.1 再生橡胶的性能检验规则与取样方法	(208)
6.6.2 再生橡胶的各项性能测定	(208)
6.7 再生橡胶的生产过程管理	(213)
6.7.1 再生橡胶生产工艺条件及工艺规程	(213)
6.7.2 再生橡胶生产技术检验规范	(217)
6.7.3 再生橡胶生产的安全技术操作规程	(222)

第7章 废旧橡胶再资源化利用的环境保护

7.1 概 述	(229)
7.2 废纤维的种类	(229)
7.3 废纤维的回收利用	(230)
7.3.1 纤维粉	(230)
7.3.2 短纤维母胶	(230)
7.3.3 树脂颗粒	(231)

7.3.4 纤维胶板	(232)
7.3.5 橡胶制品	(332)
7.3.6 塑料制品	(233)
7.3.7 建筑材料	(234)
7.3.8 分解回收有机化工原料	(234)
7.4 废钢丝的回收利用	(235)
7.5 废旧橡胶再生过程的环境保护	(235)
7.5.1 废旧橡胶再生的尾气处理方法	(235)
7.5.2 生物法再生橡胶尾气治理	(236)
7.5.3 再生橡胶尾气处理实例	(237)
7.6 橡胶沥青路面的环境影响	(238)

第8章 废旧轮胎直接翻新利用

8.1 概述	(241)
8.2 斜交轮胎的翻新	(242)
8.2.1 斜交轮胎翻新工艺流程	(242)
8.2.2 斜交轮胎翻新工艺简述	(242)
8.2.3 翻新轮胎技术要求	(245)
8.3 子午线轮胎的翻新	(247)
8.3.1 子午线轮胎翻新工艺特点	(247)
8.3.2 子午线轮胎翻新工艺与斜交轮胎翻新工艺的不同点	(247)
8.3.3 子午线轮胎的选胎标准	(248)
8.4 无内胎轮胎的翻新	(249)
8.5 预硫化胎面的翻新	(249)
8.5.1 预硫化胎面翻新工艺的特点	(249)
8.5.2 预硫化胎面翻新工艺	(250)
8.6 工程机械轮胎的翻新	(252)
8.7 翻新轮胎常见的外观质量缺陷	(253)
8.8 农业机械轮胎的翻新	(255)
8.9 轮胎翻新配方举例	(256)
8.10 注射法轮胎翻新新技术	(259)
参考文献	(261)
附录1 中华人民共和国国家标准 GB/T 19208—2008 硫化橡胶粉	(263)
附录2 中华人民共和国国家标准 GB/T 13460—2008 再生橡胶	(273)
附录3 橡胶低温再生还原工艺简介	(283)

第1章 废旧橡胶再资源化利用概论

1.1 废旧橡胶资源概况

废旧橡胶是固体废弃物的一种,其主要来源为废旧橡胶制品。废旧橡胶制品主要有轮胎、胶带、胶管和工业橡胶制品等,其中以废旧轮胎为最多。此外,废旧橡胶还有橡胶制品生产过程中产生的边角料及报废旧橡胶制品。废旧橡胶材料数量在废旧高分子材料中居第二位,仅次于废旧塑料。目前,全世界废旧橡胶的年产生量约2000万t,我国废旧橡胶的产生量估计已达300万t。其中全世界汽车轮胎年报废量在15亿条以上,中国在1.2亿条以上。废旧橡胶材料的回收利用主要以废旧轮胎为主。

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。

1.1.1.1 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、力车轮胎和自行车轮胎等。

1.1.1.2 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。

1.1.1.3 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。

1.1.1.4 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。

1.1.1.5 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,已采用了橡塑材料或热塑性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 废旧橡胶的产生量

一般认为，橡胶制品的生产量约为生胶消耗量的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2300万t，以此推算橡胶制品的生产量约为4600万t，那么这些橡胶制品使用一段时间后将约有2000万t报废。表1-1为2005年世界各国和我国的轮胎报废数量。表1-2为世界橡胶产业未来发展情况预测。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t以上。

1.1.2.1 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t。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t，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t和45万t。欧共体年报废轮胎为200万t左右。

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
废旧轮胎所生成量/亿条	1.4	10
未处理废旧轮胎积存量/亿条	10	30
废旧轮胎回收利用量/%	60	90
新轮胎生产量/亿条	2.98	13
生胶消耗量/万 t	460	2000
天然橡胶/万 t	200	826
合成橡胶/万 t	260	1126

表 1-2 世界橡胶产业未来情况发展预测

项 目	2006 年	2010 年预测	5 年增幅/%
中国			
橡胶消耗量/万 t	480	660	37.5
其中：合成橡胶	280	360	28.6
天然橡胶	200	300	50.0
合成橡胶生产量/万 t	180	270	50.0
天然橡胶生产量/万 t	58	70	20.7
轮胎生产量/亿条	3.6	5.0	38.9
世界			
橡胶消耗量/万 t	2150	2400	11.6
其中：合成橡胶	1240	1360	9.7
天然橡胶	910	1040	14.3
合成橡胶生产量/万 t	1260	1400	11.1
天然橡胶生产量/万 t	890	1010	13.5
轮胎生产量/亿条	13.2	15.0	11.1
中国在世界所占比率/%			
橡胶消耗量	22	27	
合成橡胶生产量	14	20	
天然橡胶生产量	6.5	7	
轮胎生产量	27.2	33.3	

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,将其作燃料、胶粉和再生橡胶等来加以利用。

1.1.2.2 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 t,到 2010 年将达到约 660 万 t,其中合成橡胶、天然橡胶的比例将分别为 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 t(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,产生量应为 160 万 t。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,年生产量发展到 245 万 t,年产量均居世界第一,胶粉生产量 25 万 t,轮胎翻新 1200 万条(60 万 t),裂解利用 50 万 t。

1.2 废旧橡胶的再资源化利用

橡胶工业的原料生胶、纤维、炭黑,很大程度上依赖于石油。特别是在天然橡胶资源少、大量使用合成橡胶和合成纤维的国家,70% 以上的原料是以石油为基础材料制造的。在美国每生产 1 条乘用车轮胎要消耗 26L 石油,每生产 1 条载重车轮胎消耗 106L 石油。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,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(煤的发热量在 16747 ~ 33494kJ/kg)。废旧轮胎的发热量更高,为 33494kJ/kg。全世界目前每年废旧轮胎为 1000 万 t 之多,就等于损失理论值热量 3.35×10^{14} kJ。所以,可以说不管采用什么方式利用废旧橡胶,其最终结果都是提高了石油的使用价值,在目前世界能源日趋紧张的形势下,回收利用废旧橡胶具有重要意义。

废旧橡胶的资源化利用有直接利用和间接利用两种方式。现以废旧轮胎回收为例,其利用的各种方法如图 1-1 所示。

高分子材料科学的发展,一方面为废旧橡胶回收利用提供了广阔的前景和有利的条件;另一方面橡塑合金材料、热塑性弹性体的研究与开发给橡胶制品的分类、处理和应用也带来困难,使人们必须不断开拓新思路,采用新的回收工艺。

1.2.1 直接利用

轮胎翻修是废旧轮胎直接利用中最有效、最直接而且经济的利用方式。世界各国都普遍重视轮胎翻修工作。因为一条轮胎胎面磨光,只用去整条轮胎经济价值的 30%,还有 70% 可再利用。轮胎翻修不仅节约资源、延长轮胎使用寿命,而且减少了对环境的污染。轮胎翻修主要局限于卡车轮胎、客车轮胎及轻型轿车轮胎,这些轮胎约占报废轮胎的 22% 左右。经过一次翻修的轮胎寿命一般为新胎寿命的 60% ~ 90%,平均行驶里程可以达到新轮胎的 75% ~ 100%。在使用保养良好的情况下,一条轮胎可多次翻修。如尼龙帘线轮胎可翻修 2 ~ 4 次,钢丝子午线轮胎可翻修 4 ~ 6 次,而飞机轮胎则可翻修 10 次以上。总的翻胎寿命为新胎的 1 ~ 2 倍,而所耗原材料仅为新胎的 15% ~ 30%。最近开发的翻胎新工艺,翻新胎面材料为聚氨酯,其性能优越,这一工艺技术必将促进轮胎翻修利用有更大的发展。

废旧轮胎的直接利用还有很多。作人工鱼礁在工业发达国家比较普遍;废旧轮胎还大量

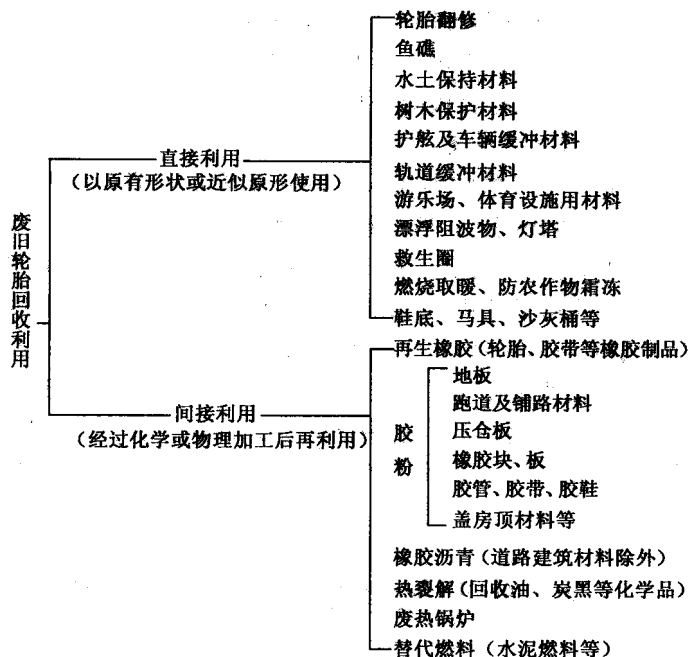


图 1-1 废旧轮胎的资源化利用

用作船只、码头的护舷以及车辆等的缓冲材料；在美国还有将其做成高速公路隔音墙使用。另外，废旧橡胶还有防止重金属污染的作用。如英国将废旧轮胎投入被原子能发电站排出水污染的河中，发现重金属污染很快消除，而且又能钓鱼。据分析，是因为水银和轮胎中的硫黄及其他化合物反应，生成硫化银的缘故。

1.2.2 间接利用

间接利用是将废旧橡胶通过物理或化学方法加工而制得系列产品利用。废旧橡胶间接利用主要有生产再生橡胶、胶粉、热分解回收化学品和燃烧热利用等方式。世界各国由于情况不同，所以其物理或化学加工利用方法也不同，各有自己的特点。

1.2.2.1 再生橡胶

再生橡胶生产于 20 世纪五六十年代世界发展达到鼎盛时期，但到了 70 年代，随着子午线轮胎的出现，再生橡胶使用比例大幅度下降，合成橡胶尤其是充油丁苯橡胶以低价优势夺去了大部分再生橡胶的市场。另外，再生橡胶生产能耗大，“三废”治理难，无法适应环境提出的要求。这些原因使再生橡胶生产逐渐衰退，发达国家的废旧橡胶利用重点逐渐向生产胶粉和开辟其他用途方向转移，如英国已全面停止生产再生橡胶。但对于生胶资源缺乏且劳动力成本不高的发展中国家和地区，生产再生橡胶仍然是利用废旧橡胶的主要手段，中国就是一例，为全世界再生橡胶生产与利用的第一大国，再生橡胶年产量达 245 余万 t。

再生橡胶是指把硫化过程中形成的硫交联键切断，但仍保留其原有成分的橡胶。在橡胶制品中掺用适量再生橡胶有利于橡胶的混炼加工，其工艺性能也优于胶粉。传统的再生橡胶生产方法主要为油法和水油法。这种方法生产效率低，存在环境污染、能耗大等诸多缺点。为此，世界各国相继开发了如动态脱硫、常温脱硫、低温脱硫、相转移催化脱硫、力化学脱硫、微波脱硫、超声波脱硫、辐射脱硫和生物脱硫等多种脱硫方法。尽管这些脱硫方法在工业实际应用中仍存在某些技术或经济方面的原因，但其将成为再生橡胶生产工业化技术的转

折点。如微波脱硫就是一项突破技术,该法干态脱硫,没有污染,而且再生橡胶质量好。

1.2.2.2 胶粉

废旧橡胶加工成胶粉利用是很早以来就采用的方式。目前把废旧橡胶加工成胶粉包括精细胶粉是废旧橡胶再利用的主导方向。生产精细胶粉在发达国家已广为采用,具有明显的经济效益和社会效益。生产精细胶粉与生产再生橡胶相比,其方法简单、能耗少、成本低,节约脱硫的软化剂、活化剂等化工原料,可部分取代生胶,使制品成本降低,不存在对环境的污染,在掺入再生料制品中,其比再生橡胶掺入量大且力学性能较好。胶粉在国外发达国家已获得广泛应用,主要用于橡胶制品、塑料制品、改性沥青和道路铺设等行业。最有发展前途的是胶粉与废塑料制备热塑性弹性体。

胶粉的主要生产方法有常温粉碎法、低温粉碎法、湿法或溶液法三种。其中常温粉碎法是世界胶粉生产的主要方法。工业生产的胶粉往往以粒度划分为粗胶粉、细胶粉、精细胶粉和超细胶粉。为改进胶粉性能还有根据不同用途而生产的表面改性胶粉。不同品种的胶粉适应不同的工业用途。如铺地材料主要使用粗胶粉,沥青改性主要使用细胶粉,而橡胶、塑料主要使用精细胶粉,涂料则使用超细胶粉。

1.2.2.3 热裂解

废旧橡胶的热裂解主要指废旧轮胎的热分解,它是一种有前途的再生利用技术。通过废旧轮胎热裂解可以回收液体燃料和化学品。液体燃料质量符合燃油标准,可作燃料,也可作催化裂化原料,生产高质量汽油;化学品主要为炭黑,可用于制备橡胶沥青混合物,也可作为固体燃料,或作为沥青、密封产品的填充剂和添加剂。废旧轮胎热分解主要包括热解和催化降解。热解主要有常压惰性气体热解、真空热解和融盐热解3种。催化降解则采用锌和钴盐等作为催化降解剂。如德国的流化床热分解工艺,热分解温度为 $500 \sim 800^{\circ}\text{C}$,一套设备的处理废旧轮胎量近1万t。热分解工艺不足之处是设备投资高,所得燃料和化学品质量还有待提高,需进一步开发利用。废旧轮胎热裂解生产燃料及化学品在发达国家已实现了工业化。该方法不仅能够处理大量的废旧轮胎,没有污染物排放,保护环境,而且节约回收了能源,并有可观的经济效益。

1.2.2.4 改性沥青

废旧轮胎橡胶与沥青混合制备废旧橡胶沥青材料,主要用于公路铺设中。这种应用有利于缓解废旧橡胶造成的环境问题及资源的利用。废旧橡胶添加沥青后,改善了普通沥青路面的高温车辙、低温开裂性能,并提高了路面的抗疲劳性能,降低了水敏感性。

由废旧橡胶与沥青在 $130 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 下混合,废旧橡胶颗粒可吸收沥青中较轻的油而使体积膨胀。由于在废旧橡胶与沥青间形成部分的增容和化学作用力,混合的沥青橡胶混合物黏度增大,化学反应发生使混合物形成三维网状结构混合物。这样的沥青橡胶混合物适合于路面铺设中,尤其适用于作路面和桥面。它具有以下优良性能:改善了路面的防渗性;改善了路面的耐低温断裂性,增加了高温稳定性;使路面具有优秀的行驶性能,良好的防滑性能,减少噪音,大大地减少了静负荷以及维护路面的费用。

1.2.2.5 燃料和热裂利用

废旧轮胎是一种由橡胶、炭黑、化学助剂以及纤维、钢丝等组成的复合物,是一种高热值燃料,与优质煤相当,一般可采用原来的燃烧煤设备进行替代煤作燃料利用。废旧轮胎作为燃料利用是目前发达国家如美国、日本、德国等处理废旧轮胎最为经济合理的方法。如美国1997年的轮胎作为燃料利用占总废旧轮胎利用的64%,超过了1.72亿条,是废旧轮胎回

收利用最大用户。废旧轮胎的燃烧利用主要用于焙烧水泥、发电和作为固体燃料与其他燃料或废弃物、生活垃圾一起混合燃烧使用。在这些利用中焙烧水泥为主要利用方式,在水泥焙烧过程中,钢丝变成氧化铁,硫黄变成石膏,所有燃烧残渣都成了水泥的组成原料,不影响水泥质量,不会产生黑烟、臭气,无二次公害。在日本有 50% 的废旧轮胎作为燃料利用都是用于焙烧水泥,就此,日本每年可节约焙烧水泥的重油约 1 亿升。另外一方面,也可通过热裂解生成炭黑、燃油和钢丝利用。

1.3 废旧橡胶再资源化利用展望

废旧橡胶是固体废弃物的一种,其主要来源有两个: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;另外为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 t,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。在国内废旧橡胶再资源利用的主要方向是胶粉和再生橡胶的生产应用。

1.3.1 胶粉生产与应用展望

废旧橡胶的资源化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资源化利用的发展方向。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 t/年以上,年产量为 245 万 t。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 t,其生产和应用与世界先进国家差距很大。根据世界经济的发展规律,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,并且改性过程可在胶粉生产的最后一道工序进行,实现改性胶粉的连续化生产,工业化实用性强。而其他的一些改性方法,应针对专门的用途,采取与之相应的改性方法。如聚合物涂层法、接枝法胶粉,可根据实际应用的塑料材料,选择相应的聚合物或接枝单体进行改性,以获得与塑料材料相容性良好的改性胶粉。

胶粉的应用主要有两大领域,一为橡胶工业,另一为非橡胶工业。在橡胶工业中,世界各国均采用胶粉替代生胶材料使用,其不仅有益于环境保护和资源再生,而且降低橡胶产品的生产成本,并提高产品的性能。在各种橡胶制品中,轮胎是胶粉应用的主要对象。精细胶粉是子午线轮胎生产的原料之一,如果按子午线轮胎年生产 2000 万套计,需精细胶粉就达 7 万 t,加上其他橡胶制品等应用估计全国市场需求在 20 万 t 以上。在非橡胶工业应用范围将更为广泛。在塑料工业中掺用胶粉,用量将更大。目前塑料制品的产量大约是橡胶制品产量的三倍。胶粉掺入塑料,可以提高塑料的弹性、耐屈挠、耐冲击、抗老化和抗滑等性能。一般塑料价格均比橡胶混炼胶价格要高,像发泡聚氨酯树脂价格是橡胶的两倍还多。在塑料中掺用胶粉经济上是可行的,且胶粉在塑料中的掺用量可大于塑料,消耗的胶粉量也比较大。中国胶粉在塑料中的应用刚处于起步阶段,在聚乙烯(聚丙烯或聚苯乙烯)中掺用胶粉制成低压输水胶管、渗灌管,将胶粉改性聚氯乙烯作鞋类材料、地板和防水材料等;在发泡聚氨酯树脂中掺用胶粉制软、硬发泡材料;在聚丙烯中掺用胶粉制汽车保险杠等等。在所有这些方面的应用均显示胶粉蕴藏巨大的市场和良好的经济效益。另外,胶粉与塑料共混制成热塑性弹性体,实现了橡胶的热塑性循环加工利用,有利于环境保护。胶粉废塑料基热塑性弹性体的开发,将在技术、经济、环境、资源方面显示巨大的优越性,并具有广阔的市场。

在公路铺装上,胶粉改性沥青在国外公路已获得实际应用,中国也铺设了试验路段。胶粉改性沥青,可以减少路面龟裂和老化,路面不易结冰和打滑,提高了行驶安全和路面使用寿命,胶粉改性沥青路面是一般沥青路面使用寿命的 1 倍以上。一条长 1.63km、宽 40m 的公路路面可消耗 1 万条废旧轮胎生产的胶粉,市场需求量很大。在飞机场上的沥青跑道中掺入胶粉,可增加跑道的弹性和摩擦性,并能提高夏日抗日晒、冬天防冰冻的能力,从而使飞机起降平稳,安全性提高,并能缩短飞行跑道长度,延长跑道使用寿命。采用胶粉改性沥青比目前广为使用的 SBS 改性沥青在技术、经济、环境保护和资源利用上的综合优势是显而易见的。因此,胶粉改性沥青在我国公路建设上显示良好的应用前景,是今后胶粉应用的一个主要生力军。

在体育运动场上胶粉也将是一大消耗材料。由聚氨酯与胶粉复合的各种运动场地,如田径跑道、网球场已广为使用。一个田径比赛用综合运动场要消耗数千条废旧轮胎胶粉。一个网球场要消耗 500 条废旧轮胎加工的胶粉。

将胶粉通过黏合剂黏合成型的橡胶安全地板或地砖,具有弹性好、防滑、耐磨、耐候、防震、耐冲击、阻燃和绝缘等特点,尤其适用于幼儿园、敬老院、病房地面、球场、操场、健身房等各种娱乐场所。人行道、过路天桥、地下通道、机场、码头、物料搬运区的防滑道路等,采用胶粉经黏合成型橡胶地砖铺设也效果良好。