

功率超声波在废橡胶再生中的应用

朱 武, 张佳民

(上海电力学院, 上海 200090)

摘要: 全世界每年要产生一千五百多万吨废旧橡胶, 由于废橡胶具有三维稳定的化学结构, 需要很长时间才能降解, 堆放在大自然中, 既污染环境, 又浪费宝贵的资源, 废橡胶的回收利用是解决这一问题的最好方法。再生橡胶的制造方法很多, 近来出现的超声波脱硫法具有高效、环保、产品质量高等优点, 被认为是最有希望的方法, 已受到广泛关注。详细地介绍功率超声波在废橡胶脱硫中的应用、介绍近年来国际上的进展情况和一些典型的装置, 具有一定意义。

关键词: 功率超声波; 废橡胶; 脱硫; 再生

中图分类号: TB55

文献标识码: A

文章编号: 1000-3630(2008)-01-0061-05

Application of power ultrasonic to devulcanization of waste rubber

ZHU Wu, ZHANG Jia-min

(Shang Hai University of Electric Power, Shang Hai 200090, China)

Abstract: It is estimated that currently about 15 million tons of waste rubbers are produced annually. Because of having steady three-dimensional chemical network, degradation of them needs long time and piling up them in the nature without being disposed, brings serious environmental pollution and wastage of valuable rubber. Reclaiming rubber from waste rubber is the best approach to solving this problem. In companions with several other methods, the ultrasonic devulcanization having advantages of high efficiency, no pollution and good quality is regarded as the most promising method. In this paper the applications of power ultrasonic to devulcanization of waste rubber was introduced in detail.

Key words: power ultrasonic; waste rubber; devulcanization; reclaim

1 引 言

我国已连续 3 年成为世界第一橡胶消耗大国^[1], 耗胶量超过全球橡胶工业耗胶量的 1/5, 而我国橡胶资源仅占世界总资源量的约 10%。因此, 近几年我国每年都需进口天然橡胶 120 万吨以上, 合成橡胶 60 万吨左右。这种资源匮乏的严峻形势, 使加快提高废旧橡胶综合利用水平成为我国橡胶行业发展循环经济所面临的重要任务。

废旧橡胶的处理, 一直是环境保护和橡胶再利用领域的一个难题, 这主要是由于废旧橡胶具有稳定的三维稳定的化学网状结构, 使其既不熔化也不溶解。目前, 全世界每年约产生一千五百万吨的废旧橡胶, 它们积攒在大自然中对环境构成了严重的污染。废橡胶的再利用方法一般是制成胶粉或再生胶。再生胶是指废旧硫化橡胶经过粉碎、加热、机械处理等物理化学过程, 使其从弹性状态变成具有塑性和粘性的、能够再硫化的橡胶。再生过程的实质是在热、氧、机械作用和再生剂的化学与物理作用等综合作用下, 使硫化胶网络破坏降解, 断裂位置既有交联键, 也有交联键之间的大分子键。近年来, 由于专家学者的深入研究, 现已有了多种再生方法, 再生胶技术已较为成熟, 传统的脱硫方法有油法、水油法以及

收稿日期: 2007-06-22; 修回日期: 2007-09-24

基金项目: 上海市教委优秀青年教师后备人选培养计划(04YQHB1-26); 上海市重点学科建设资助项目(P1303)

作者简介: 朱武(1969-), 男, 湖北随州人, 博士, 副教授, 硕士生导师。主要从事检测技术、智能仪器、大功率超声应用等方面的研究。

通讯作者: 朱武, E-mail: zjmwzsy@126.com

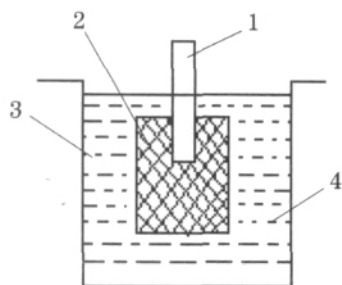
国内广泛用于再生胶生产的高温高压动态脱硫法^[2,3]。这些方法除能切断硫键交联网络外,还会引起橡胶主链键的氧化和部分热裂解。此外,二次污染严重,生产效率低,能耗大。电子束辐射脱硫法,再生效果较好,加工过程中无废料产生,不会对环境带来污染。但此方法只适用于 IIR 和 IIR 硫化胶等少数胶种^[4]。微生物脱硫法,再生成本低,反应迅速,但只在表层厚度为几个微米脱硫,胶粒内部仍为交联橡胶状态^[5-7]。微波脱硫法,污染小、效果好,但只适合于极性橡胶^[8-11]。其应用受到一定的限制,只有超声波法,被认为是最具有发展前途的方法^[12,13]。

新近出现的超声波脱硫法具有高效、环保、产品质量高等优点,已受到广泛关注^[15,16]。超声波利用声空化作用可将能量集中于分子键的局部位置,这种局部能量会产生惊人的效果,破坏硫化胶中能量比 C-C 键低的 C-S 键和 S-S 键,从而有选择的破坏橡胶三维网络结构,而不是大分子键断裂。为此人们进行了大量的试验,并给出了肯定的答案,并发明了相应的装置。

2 超声波再生橡胶的起始研究

废橡胶具有稳定的三维化学网络结构,既不溶化,也不溶解,对环境构成了严重的污染。另一方面,由于合成橡胶的主要原材料的石油储量的枯竭,废旧橡胶作为一种宝贵资源的重要性日益凸现,并受到各国的十分重视。早在上个世纪七十年代初,美国学者 Pelofsky 等人最早将功率超声波引入废橡胶再生利用的领域,并在 1973 年发明了用功率超声波在液体里传播的空化效应来促使橡胶在有机溶剂中降解的装置,开创了超声波在废橡胶再生利用的先河。

Pelofsky 等人设计了如图 1 的实验装置,图中容器 3 内充满有机溶剂,在溶剂中浸泡硫化橡胶块



1 超声探头 2 废橡胶块 3 容器 4 有机溶剂

图 1 废橡胶超声溶解装置

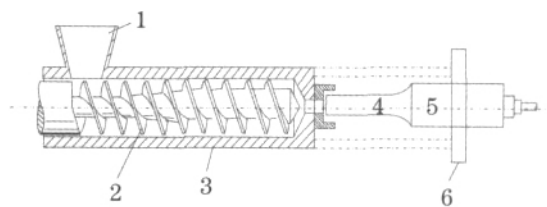
Fig.1 Apparatus for dissolving rubber with ultrasonic

2,功率超声波振动探头 1 与橡胶块接触并发射功率超声波。将 33 克废旧橡胶材料浸泡在 56 克芳香族炭氢有机溶剂中,用频率为 20kHz,超声强度为 100W/cm² 的超声波持续辐照样品 5 分钟,发现橡胶溶于有机溶剂中,使样品的质量减少 15%。另一组实验,将 344 可苯乙烯玻璃轮胎材料放入 716 克芳香族有机溶剂中,采用频率为 20kHz,超声强度为 100W/cm² 的超声波辐射样品,样品质量减少大约 70 克,这些成功的实验为后期超声波在废橡胶脱硫再生利用打下了坚实基础^[16]。

3 压电换能超声波连续脱硫装置

3.1 纵向声耦合连续脱硫装置

Isayev 最先尝试在挤出机机头上安装压电陶瓷换能器振动系统,用功率超声波作用于硫化的人造橡胶,实现废橡胶的连续脱硫。他把压电陶瓷换能器安装在挤出机的出料口,使声波的传输方向与物料流动方向相反,实现声能的纵向耦合,安装如图 2(a) 所示^[17],图 2(b) 为超声反应器脱硫工作区的结构图。他对该装置的机械结构参数与脱硫效果的关系进行了深入研究。他发现挤出机出口到超声辐射面的距离 c ($c=I_p-I_b$) 对脱硫至关重要。实验发现,当这个距离 c 大于废橡胶颗粒大小时,废橡胶从超声工作室逸出时,不发生脱硫现象;当距离 c 太小时,



1 上料漏斗 2 进料螺杆 3 加热外壳
4 变幅杆 5 前盖 6 安装支架

图 2(a) 超声反应器沿纵轴的剖面图

Fig.2(a) Sectional view of the ultrasonic reactor along its longitudinal axis

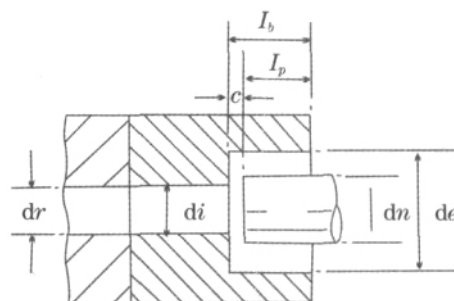


图 2(b) 超声反应器工作区平面图

Fig.2(b) Plane view of the die of ultrasonic reactor

由于超声辐射面受到压力太大,使超声换能器的工具头停振。因此,工作室距离参数 $c(c=I_p-I_b)$ 的大小要根据废橡胶微粒大小和振动系统的振幅大小进行优化。实验发现这个距离在 0.2mm~0.8mm 之间时,声耦合较好,振动系统能正常工作,脱硫效果较好。此外,振动系统工具头的直径 d_h 与入口开孔直径 d_i 也是很关键的技术参数,如图 2b 所示。当 d_h 小于 d_i 时,废橡胶将通过工作区,声耦合效果差,不能使废橡胶脱硫;当 d_h 略大于 d_i 时,声耦合效果好,能使废橡胶脱硫。该装置可以根据不同的情况,选择不同的参数,振动频率在 15kHz 至 50kHz 之间进行变化,振幅从 20 μm 到 200 μm 之间变化都可以使废橡胶脱硫。发明者对工艺参数作了大量实验。其中一组实验选取工作室间隔 c 为 0.5mm, 废橡胶温度为 200°C, 工具头振幅为 96 μm , 进料速度分别为 (1) 5rpm (600psi) (2) 15rpm (1200psi) (3) 25rpm (1800psi), 三种不同进料速度下进行试验,然后和未硫化的氢化晴橡胶进行比较。不同工艺参数下的废橡胶经大功率超声处理后的粘度性能比较如图 3 所示^[17]。从图中可以看出超声脱硫显著,并且进料速度越慢,废橡胶通过工作区的时间越长,不仅使废橡胶中的 C-S 键和 S-S 键断裂,而且还使废橡胶种部分 C-C 键断裂。因此,只要对脱硫参数进行合理设置,就能达到较好的脱硫效果。

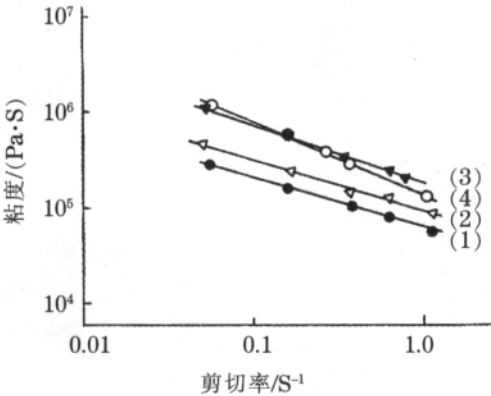
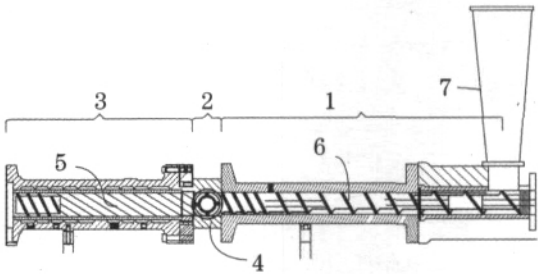


图 3 剪切率对数与粘度对数关系图
Fig.3 Graph of logarithmic viscosity vs. logarithmic shear rate

3.2 横向声耦合连续脱硫装置

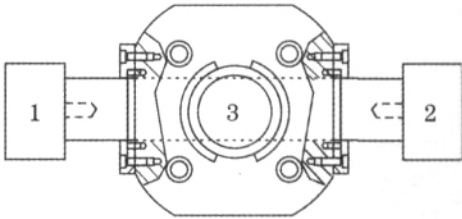
用功率超声波进行废橡胶脱硫, Isayev 等人在专利 No.5258413 和 No.5284625 中较有详细的说明。由于 Isayev 等人发明的装置处理材料流动方向与超声变幅杆的安装方向共轴,处理材料从挤出器出口输出时,受到变幅杆的阻碍,物料通过超声处理区的速度慢。因此,脱硫速度较慢,不能提供大量材料连续低成本的处理。针对这种情况,Roberson 等

人发明了一种新装置,改变了压电超声换能器的安装方式,采用横向声耦合,使超声换能器的变幅杆与材料的流动方向垂直,减小变幅杆对流动材料的阻碍,大大提高废橡胶材料的处理速度,如图 4 所示^[18],图 5 为超声换能器安装横切面示意图。该装置由三部分组成:预处理部分 1;超声处理部分 2;后处理部分 3。预处理部分主要由加热桶 8 和进给丝杠 6 组成,对处理材料进行加热和加压,使材料进入工作区之前具有最佳脱硫的温度和压力参数;超声处理部分对流过工作区的废橡胶进行声处理;后处理部分由封闭的冷却桶和进给丝杠 5 组成,其主要作用冷却处理后的材料以避免直接暴露空气中引起热降解和再度硫化,溢出处理后的副产品。由于采用横向声耦合技术,物料速度比上述装置快,因而脱硫速度有明显改善。



1 预处理部分 2 超声处理区 3 后处理部分
4 安装座 5 进料螺杆 6 进料螺杆 7 漏斗
图 4 装置的侧面图

Fig.4 Side sectional view of the apparatus



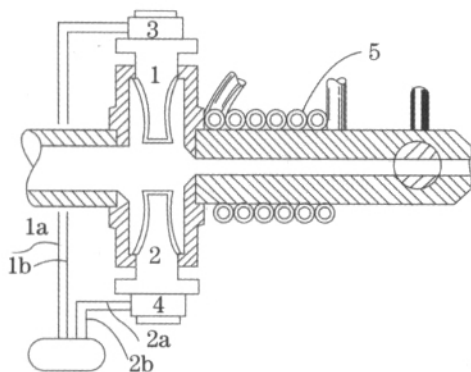
1 换能器 2 换能器 3 超声辐照区
图 5 超声辐照区的端面组装图

Fig5 The end sectional view of the ultrasonic exposure portion

3.3 复合横向声耦合连续脱硫装置

在过去的一些发明中,超声脱硫有了相当的进展,但是,由于废橡胶颗粒是一个非均匀体,适合吸收超声能量,使超声波能量很难在橡胶颗粒中传播。因此,超声脱硫并没有象人们想象的那样具有高效率,为此许多学者积极寻找将超声能量更有效地传送到脱硫工作区的新方法。为此 Dinzburg 等人在前人的基础上发明了一种连续脱硫新装置,该装置采用多个超声振动源协同作用,如图 6、7 所示^[19]。该装置的脱硫部分,在垂直物料流动方向上安装 2 个

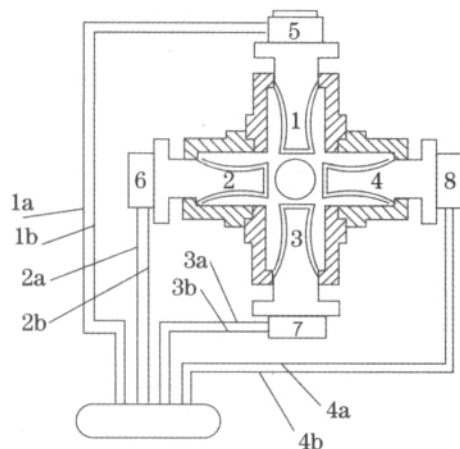
或4个压电换能振动系统,通过调整图6中1a、1b、2a和2b延迟线使对接的2个振动系统处于同频同相的工作状态,使声能在两个声辐射面上来回反射,加强脱硫区的声振动,大大提高了声能利用效率,加快了脱硫速率。5为出料延长管,延长管的外壁安装中空的水冷散热器,控制出料温度为100℃~140℃,避免脱硫后的物料过热降解和再硫化。图7为四振动源的复合横向声耦合连续脱硫装置,工作原理与两振动源脱硫装置类似。该装置根据使用情况,振动系统的频率可以在20kHz~50kHz之间、振幅在20μm~150μm之间调整。



1,2 变幅杆 3,4 压电换能器 5 散热管

图6 两超声振动系统垂直装置图

Fig.6 Vertical sectional view of two ultrasonic vibration systems



1 2 3 4 变幅杆 5 6 7 8 压电换能器

图7 四超声振动系统垂直装置图

Fig.7 Vertical sectional view of four ultrasonic vibration systems

4 磁致伸缩超大功率超声脱硫装置

由于压电陶瓷换能器能量密度小,容量小,容易破碎,在大功率使用时易产生热斑现象,因而为超声脱硫商业化运行提供超大功率的脱硫装置,上述发

明装置只适合实验室处理少量废橡胶的应用场合,限制了超声脱硫商业化的进程。随着材料科学的发展,科学家们开发出稀土超磁致伸缩材料,使商业化的超声脱硫装置成为可能。磁致伸缩换能器比压电陶瓷换能器有更高的能量密度和容量,更适合在高温条件下作高频振动器,很适合超声脱硫的应用场合。因此,Ruhman 等人在2003年发明了基于稀土磁致伸缩换能器的超声脱硫装置,如图8所示^[20]。图8(a)为换能器侧面图,图8(b)为换能器截面图。换能器是一个管状圆柱体如图8(a)所示,中空的管道作为废橡胶的流动导管,导管外的环状圆柱体内嵌入多个绕组,均匀分布在圆周上,如图8(b)所示,每一个绕组平面通过中空导管的中轴线,以种方式安装绕组时,将产生径向振动,如图8(b)所示。从中空导管的中轴线到导管的外周,振幅由0逐渐变到最大,压力由最大逐步减小。换能器的工作频率由换能器材料的声速和换能器的平均直径决定,满足下式:

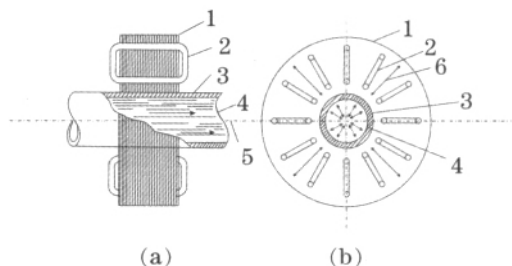
$$\pi \times D = (c/F) \times q_F \quad (1)$$

式中: D-换能器的平均直径;

c-换能器材料的声速;

F-换能器的工作频率;

q_F 为校正系数。



1 圆环 2 绕组 3 导管 4 人造橡胶
5 导管中轴线 6 径向振动方向

图8 磁致伸缩换能器的结构图

Fig.8 Structure diagram of magnetostrictive transducer

校正系数随换能器的数量和开孔直径变化而变化,一般不会超过1.0的10%。由上式可知,这种换能器可以通过改变物料导流管的直径改变振动系统的频率,改变圆柱体的长度改变振动系统的输出功率。同时,采用耐疲劳的稀土材料做换能器,减小中空管壁的厚度,提高电声转换效率。目前,以这种稀土超磁致伸缩材料的换能器可以在18kHz~30kHz的频率范围内工作,输出功率可以达到15kW~180kW。

Ruhman 等人设计了另一种超声振动系统,他们采用多个磁致伸缩换能器复合而成,每一个磁致伸缩换能以纵向棒的形式连接在导管的外面,多棒在导管上均匀分布,如图9所示。此结构为两组四

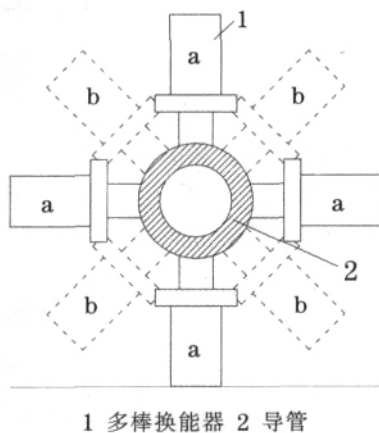


图 9 两组四棒换能器结构

Fig.9 Structure diagram of two sets of four rod transducers

棒换能器的结构, 一组换能器为 a, 由实线标出, 另一组换能器为 b, 由虚线标出, 两组换能器沿导管纵向排列。其中虚线示出的换能器在实线示出的换能器的后面。为了加强每个换能棒的声功率, 每个棒内有两个磁致伸缩换能器, 每个换能器都为半波长单元, 相位相差 180° ; 通过振幅的叠加增加声能。这种结构的振动系统在美国和俄罗斯等国得到了商业化应用^[20]。

5 结束语

废旧橡胶超声脱硫法, 具有环保、高效的特点, 其产品值质量也比传统方法更高, 因此受到世界各国学者的广泛关注。随着材料科学的发展, 我国是世界上仅有 2-3 个国家可生产稀土超磁致伸缩材料的国家之一, 为设计超大功率超声振动系统提高了先进的材料, 推动了我国超声脱硫的商业化、工业化的进程, 为取代我国的再生胶生产一直沿用的大污染、大能耗的生产方法打下基础。如果国家加大力度支持, 橡胶再生行业积极响应, 各学科的科研工程人员的大力协作, 超声法脱硫在我国实现商业化运行指日可待。

参 考 文 献

- [1] 赵光贤. 橡胶再生资源的开发和利用[J]. 橡胶工业, 2005, 52(10): 632-636.
ZHAO Guangxian. Exploitation and using of reclaiming rubber[J]. Rubber Industry, 2005, 52(10): 632-636.
- [2] 董诚春. 废橡胶综合利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 378-381.
DONG Chencun. Comprehensive utilization of waste rubber[M]. Bei Jin: Publishing House of Chemistry Industry, 2003.
- [3] 彭光晶. 废橡胶综合利用现状及发展前景[J]. 再生资源研究, 1994, 9: 10-13.
PENG Guangjing. Comprehensive utilization and prospective development of waste rubber[J]. Development of Re-

- claiming Resource, 1994, 9: 10-13.
- [4] 赵文瑾. 电子束辐射再生丁基橡胶[J]. 橡胶技术与装备, 2000, 26(1): 7-12.
ZHAO W J. Electron beam irradiating reclaimed butyl rubber[J]. Rubber Technology and Equipment, 2000, 26(1): 7-12.
- [5] 思明. 微生物再生废橡胶技术[J]. 中国橡胶, 2003, 19(5): 25.
SI Ming. Technology of reclaiming waste rubber with microbe[J]. China Rubber, 2003, 19(5): 25.
- [6] Arenskotter M, Baumeister D, Broker D. Microbial degradation of natural and synthetic rubber[J]. Bioforum, 2002, 25(3): 124.
- [7] Bredberg K, Christiansson M, Bellander M. Properties of rubber materials containing recycled microbially vulcanization cryoground tire rubber[J]. Progress in Rubber and Plastics Technology, 2001, 17(3): 149.
- [8] 罗鹏, 年永祥. 废橡胶微波再生法的实验研究[J]. 橡胶工业, 1996, 43(12): 733-736.
LUO Peng, Nian Yongxiang. Experimental study of microwave reclaim technology[J]. Rubber Industry, 1996, 43(12): 733-736.
- [9] 赵树高, 张萍. 非极性硫化橡胶微波脱硫的研究[J]. 橡胶工业, 1999, 46(5): 292-297.
ZHAO Shugao, ZHANG Ping. Study on microwave devulcanization of Non polar Vulcanizates[J]. Rubber Industry, 1999, 46(5): 292-297.
- [10] 董诚春. 微波脱硫法生产再生胶[J]. 特种橡胶制品, 2003, 24(5): 10-17.
DONG Chencun. Production of reclaim by microwave devulcanizing process[J]. Special Purpose Rubber Products, 2003, 24(5): 10-17.
- [11] 董诚春. 用微波脱硫法从废三元乙丙橡胶中制取再生胶的实验[J]. 世界橡胶工业, 2004, 31(9): 27-30.
DONG Chencun. Experiment of making reclaim rubber from waste EPDM by microwave devulcanizing process[J]. World Rubber Industry, 2004, 31(9): 27-30.
- [12] 卢俊杰, 唐伟强, 朱亚峰. 废旧橡胶再生方法的研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2004, 25(4): 55-57.
LU Junjie, TANG Weiqiang, ZHU Yafeng. Progress study on reclaiming technology of waste rubber[J]. Special Purpose Rubber Products, 2004, 25(4): 55-57.
- [13] 曾海泉. 超声波在废橡胶再生中的应用的最新进展[J]. 应用声学, 2002, 21(2): 35-39.
ZENG Haiquan. Application of ultrasound to devulcanization of waste rubber[J]. Applied Acoustics, 2002, 21(2): 35-39.
- [14] Isayev A, Chen J, Tukachinsky A. Novel ultrasonic technology for devulcanization of waste rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1995, 68(2): 267.
- [15] Achinsky, Schworm D, Isayev A. Devulcanization of waste rubber by powerful ultrasound[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1996, 69(1): 92.
- [16] Pelofsky A H, East Brunswick N J. Rubber reclamation using ultrasonic energy[R]. United States Patent. 3725314. Apr.3, 1973.
- [17] Avraam Isayev, Jianhua Chen. Continuous ultrasonic devulcanization of vulcanized elastomers[R]. United States Patent. No.5284625, Feb.8, 1994.
- [18] Roberson P R. Method and apparatus for continuous devulcanization of rubber[R]. United States Patent. No.5799-880, 1998, 1.
- [19] Dinizburg. Method for devulcanization of crosslinked elastomers[R]. United States Patent, 6416705B1, 2002, 9.
- [20] Ruhman. Magnetostriction-based ultrasound in rubber devulcanization and related processes[R]. United States Patent, 6545060B1, Apr. 8, 2003.