

超声波在废橡胶再生中应用的最新进展 *

曾海泉^{1,2} 罗跃纲^{2,3} 闻邦椿² 连永祥¹ 蒋彦强¹

(1 沈阳化工学院 沈阳 110021) (2 东北大学 沈阳 110006) (3 沈阳工业大学 沈阳 110023)

2001年6月4日收到

摘要 全世界每年产生大量废旧橡胶,它们需要很长时间才能降解,这既污染环境,又浪费资源。解决此问题的唯一方法是再生利用。在众多再生方法中,新近出现的超声波脱硫再生法,被认为是最有希望的方法。本文详细地介绍了这方面的最新进展情况。

关键词 超声波,废橡胶,脱硫

Application of ultrasound to devulcanization of waste rubber

ZENG Haiquan^{1,2} LUO Yuegang^{2,3} WEN Bangchun² LIAN Yongxiang¹ JIANG Yanqiang¹

(1. *Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110021*)

(2. *Northeast University, Shenyang 110006*)

(3. *Shenyang University of Technology, Shenyang 110023*)

Abstract It is estimated that currently about 15 million tons of waste rubbers are produced annually. Degradation of them needs a long time. This poses two major problems: environmental pollution and wastage of valuable rubber. Recycling is a major approach to solve this problem. Ultrasonic method is regarded as the most promising method. This paper gives a review on the latest research progress of ultrasonic devulcanization of waste rubber.

Key words Ultrasound, Waste rubber, Devulcanization

1 引言

全世界每年要产生一千多万吨的废旧橡胶,它们具有稳定的三维化学网络结构,既不熔化也不溶解,积攒在大自然中,对环境构成了严重的污染。另一方面,由于作为合成橡胶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,大量的废旧

橡胶得不到有效的利用,不能不说是巨大的资源浪费。因此,废旧橡胶的再生利用是具有战略意义的重要课题,各国对此都十分重视。

废旧橡胶的处理方法主要有填埋、作为燃料焚烧以及再生利用^[1]。随着可用于填埋的土地的减少以及填埋物对土地及地下水资源污染认识的加深,填埋处理法可以说已经走到了尽头;同时,由于燃烧废旧橡胶产生大量有害

* 国家自然科学基金资助项目(50075015)

气体及残灰，严重地污染环境，再加上焚烧利用的价值很低，所以，焚烧处理法也面临着危机；可以说，只有再生利用才是真正有效、经济且符合环保要求的解决途径。

再生橡胶的方法有许多，油法、水油法、快速脱硫法及连续挤出脱硫法是现今正被广泛采用的方法^[2]。但它们均存在一些这样那样的缺点。油法生产能耗大、效率低；水油法生产会产生大量的污水废油；快速脱硫法因速度快，工艺不易控制，产品质量不够稳定；连续挤出脱硫法则产品质量较差。为此，人们一直在不懈地努力，寻找更好的脱硫再生方法，并且取得了不少进展。这些方法主要有微波再生法、化学再生法及超声波再生法^[1,3]。微波再生法清洁、效果好，但它只适合于极性橡胶；化学再生法对橡胶种类的要求比较严格，而废旧橡胶制品常常是几种橡胶混合制成，很难将它的严格地区分出来，再加上它的脱硫速度非常慢，又会产生一些污染，因此，其使用也受到限制；只有超声波法，被认为是最具发展前途的方法^[1,3]。

废旧橡胶的再生，其实质就是打断 C-S 和 S-S 键而又不破坏 C-C 键，从而有选择地破坏橡胶三维网络结构，而不是大分子链断裂，这对传统的再生方法是很难做到的。借助于其四个基本作用^[4]，超声波已经在塑料粉末压制成型^[5]、泡沫塑料挤出^[6]等方面得到了广泛的应用。因此，人们自然会想到将这种高能量密度的超声波用于橡胶的再生。也许利用声空化作用可将超声波的能量集中于分子键的局部位置，这种局部的能量集中会产生惊人的效果，破坏硫化胶中能量比 C-C 键更低的 C-S 和 S-S 键^[7]。为此，人们进行了大量的试验，并得到了肯定的答案，并发明了相应的装置。

2 早期的超声波再生橡胶装置

Pelofsky 是最早将超声波用于橡胶再生利用的人，1973 年，他发明了用超声波来促使橡

胶在有机溶剂中降解的装置^[8]。虽然严格地说，其装置不能称为超声波再生橡胶装置，但他开了超声波在橡胶再生利用中使用的先河，为后人开拓了更广泛的想像空间，故后来出现的超声波再生橡胶装置，一般都将其列为参考文献。

前边说过，硫化橡胶是既不溶化也不溶解的物质，有机溶剂只能将其溶胀，这样就使得它的再生利用相当困难。针对这种情况，Pelofsky 设计了图 1 和图 2 所示的装置，成功地将废旧橡胶制品溶入有机溶剂，为其后期使用创造了条件。

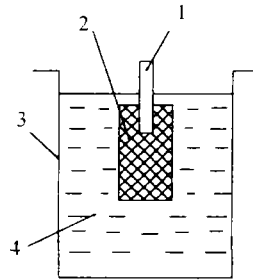


图 1 橡胶超声溶解装置

1. 探头 2. 胶块 3. 容器 4. 溶液

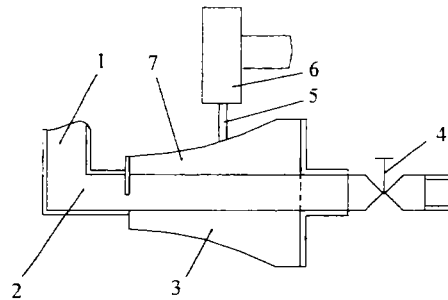


图 2 连续橡胶超声溶解装置

1. 喂料口 2. 盛料槽 3. 下超声换能器 4. 阀门
5. 拉杆 6. 驱动油缸 7. 上超声换能器

图 1 是此装置的示意图，图中，容器 3 内装有溶剂，在溶剂中浸泡有硫化橡胶块 2，超声波探头 1 一直与橡胶块接触并发射超声能，当超声波频率为 20kHz，超声强度 100W/cm²，持续时间 5 分钟后，350g 的胶块的重量只剩

下 300g，泡下的纤维及金属增强物则沉淀于容器的底部，溶化的胶或悬浮在溶剂中的微小胶粒则变成了均匀的粘稠物，它可以直接用于建筑物防水及结构防腐，也可以进一步分离之后，再加使用。图 2 所示的装置是对图 1 结构的改进，它能实现工作过程的连续化，图中盛装溶剂的容器是长形的方槽，槽的左上方开有喂料口，槽的底部装有超声波换能器，在槽的右端出口装有过滤装置，经过过滤的粘稠液可经阀门排出，在底部超声换能器的正上方装有一个同样的超声换能器，它也构成长槽的顶，但上部的超声换能器可在油缸及拉杆的作用下上下移动。当从喂料口装入了溶剂及橡胶混合物后，上下换能器发射超声波，同时，在油缸的作用下，上边换能器缓慢地向下运动，在保证与液面接触的条件下，将粘稠物通过过滤装置挤出盛液槽，向外排放。

在此之后，日本人奥田昌幸和波多野保夫申请了有关用超声波来再生橡胶的专利^[9]，他们的专利说明写道：不管极性或非极性硫化胶，当受到由频率为 50kHz 功率为 500W 的超声功率发生器发出的超声波作用 20 分钟后，三维结构出现变化，C-S 键和 S-S 键断裂而 C-C 的键则保存完好，实现了硫化胶的脱硫。他们将脱硫后的橡胶重新加工硫化，结果发现，脱硫后再硫化的橡胶，具有与原胶相似的性能。这是最早有关用超声波来进行脱硫的报道，但其生产过程是间断性的。

3 超声波连续脱硫装置

Isayev 最先试着在挤出机机头上装上超声功率发生器来实现橡胶的连续脱硫^[10,11]。他分别在一台直径为 25.4mm、长径比为 24 的实验塑料挤出机和一台直径为 38.1mm、长径比为 24 的橡胶挤出机上，安装上图 3 及图 4 所示的两个脱硫机头，其中图 3 是直角机头型脱硫装置，其挤出机螺杆与机头出口物料流向相互垂直，超声波装置由超声功率发生器、换能器、

变幅杆及工作头组成，超声波功率为 900W，工作头产生 20kHz 的纵向振动，振幅变化范围为 6-50 μm 。工作头平面与口型底壁间距可以调节，调节范围为 0-12mm。在机头上分别装有热电偶和压力传感器，用于测试挤出温度和压力。通过改变口型的出口直径，可以改变胶料走过的径向路径。冷却水夹套用于控制挤出温度。

图 4 所示为同轴型脱硫装置，它也由超声功率发生器、换能器、变幅杆及工作头组成，其功率为 3000W，产生 20kHz 的纵向振动，振幅变化范围为 6-50 μm 。整个机头由四根刚性杆固定在挤出机上。其口型间隙可以调节，调整范围为 0.3-3.8mm。机头上也设有测温测压装置，它们均置于脱硫间隙附近。机头由冷却水冷却。

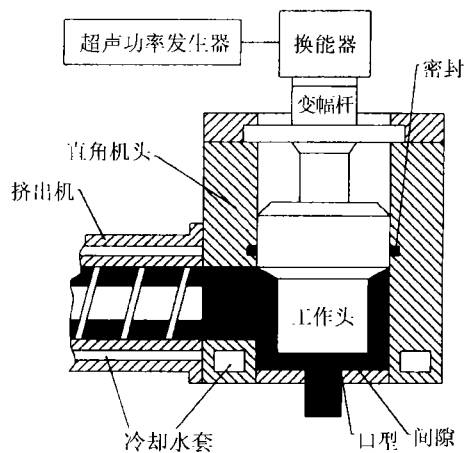


图 3 直角机头超声波脱硫装置原理图

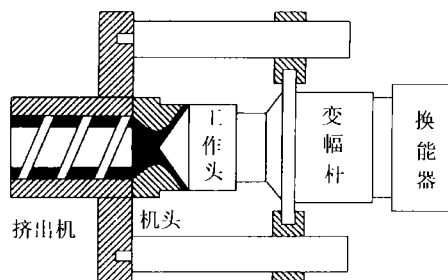


图 4 同轴机头超声波脱硫装置原理图

整个脱硫过程很简单,将粉碎好的直径大致为 0.5mm 的硫化胶粉由挤出机喂料口送入,经过螺杆的输送,达到脱硫所需温度及压力,进入脱硫机头进行脱硫。

Isayev 及其同事们用粉碎的丁苯胶硫化胶和粉碎的废轮胎胶粉(详细成份不知,但主要由天然胶和丁苯胶组成)对图示的脱硫装置进行了实验,并对结果进行了详细分析^[7,12],结果表明,从工作头与口型壁之间的环形间隙出来的胶料没有发生脱硫,而在此环形间隙中胶料受到剪切超声波的作用,故剪切超声波不起脱硫作用。当胶料流经工作头平面与口型底壁之间的可调间隙后,胶料变得柔软而有流动性,因此,在此处胶料发生了脱硫,而在此处胶料是受到高强度的纵向波作用,在此区域,超声波产生巨大的机械能,致使分子链受到巨大的伸缩应力作用,导致化学键断裂。这种高应力首先是由工作头边缘区域的声波空化作用引起的,然后向纵深发展。随着胶料径向进程的增加,脱硫将进一步深化。但当间隙大于 5mm 时,不发生脱硫。

为研究不同工艺参数对脱硫过程的影响,Isayev 及其同事们,还在不同温度、不同压力、不同流动速率、不同超声功率和振幅条件下,研究了脱硫胶的硫化性能、流变性能、结构特征、力学性能等。他们开始用交联密度及胶凝率来表征脱硫程度,当粉碎的废轮胎胶粉温度为 121°C 时,经过超声处理,其胶凝率可由 83% 降到 64-65%,而交联密度可由 0.21 kmol/m³ 降到 0.02 kmol/m³。胶凝率及交联密度的降低量随滞留超声作用区的时间、超声波振幅、单位重量胶料的超声能量消耗(能量比耗)的增加而增加。而后又发现,由于其他工艺参数与超声能量比耗的关联作用,因此,在不同工艺条件下脱硫,只要其能量比耗不相上下,那么其交联密度也必然不相上下,同时,交联密度与胶凝率之间具有与超声无关的独立关系,因而只要用它们中的一项就可表征脱硫程度。所以,他们定义脱硫度为新鲜硫化胶的交联密

度与脱硫胶的交联密度之差与新鲜硫化胶的交联密度的比值。

将脱硫后的胶料重新硫化,按几种配方制成试件,然后用拉力实验机进行测试,结果表明,随着脱硫橡胶交联密度的降低,试件的拉伸强度从 1.5MPa 上升到 10.5MPa,而扯断伸长率则由 130% 增加到 250% 左右。根据实验结果,Isayev 指出,如果交联密度低于 0.06 kmol/m³,则可以认为是过脱硫,而如果交联密度高于 0.1 kmol/m³,则可以认为是欠脱硫。过脱硫时,大分子主链产生了断裂,而欠脱硫时,则硫化键没有充分破坏。对所试的胶料来说,最佳的能量比耗为 1kJ/g,所对应的脱硫胶交联密度为 0.08 kmol/m³,再硫化胶的拉伸强度在 10.5MPa 以上,扯断伸长率在 250% 以上。但它同时表明,再生试件的强度比原胶低,这是因为超声波脱硫过程不但使 S-S 及 C-S 键断裂,也导致了一些大分子链的 C-C 键破坏。

在对未填充 NR 硫化胶进行的脱硫试验中^[13],他们发现有一个独特的现象,那就是在初始阶段,增加超声幅值时,脱硫度增加,但增加到一定后,脱硫度反而降低,即脱硫度存在一个最大值。对此,他们解释为是因为超声波不但具有脱硫作用,而且还同时存在再硫化作用,当幅值超过一定时,再硫化作用占主导地位,因此,脱硫度反而变小。

Isayev 等人还对超声波脱硫过程进行了数学描述^[14-16],基于网络结构的破裂是由超声波在一定温度、压力下产生的空化所引起这一假设,建立了一个拓扑学模型,在模型中,主链的断裂与交联键的断裂被认为是相互无关的随机事情。正是这种断裂导致了可溶支链的形成,同时这也说明了超声波脱硫过程中,溶胶分子量下降的事实。

Eduardo 等人则对银菊胶进行了脱硫试验^[17],他们的结果稍有不同,他们发现,当超声波功率小于 100W 时,交联密度随超声波功率的增加稍有增加,而功率大于 100W 时,则随着

超声波功率的增加，交联密度下降。这表明，在低功率阶段，超声波功率的提高增加了硫化作用。这是橡胶网状结构中存在悬挂硫基团的结果。而当功率再增加时，因为超过了交联键的键能，因而导致交联键的断裂，交联密度开始下降。

4 改进后的超声波连续脱硫装置

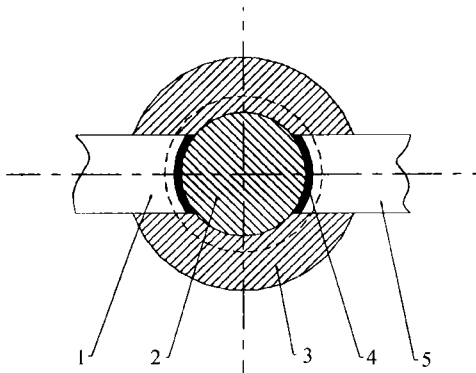


图5 机筒带螺槽的超声波连续脱硫装置

1. 工作头 2. 螺杆柱形段 3. 机筒 4. 胶料

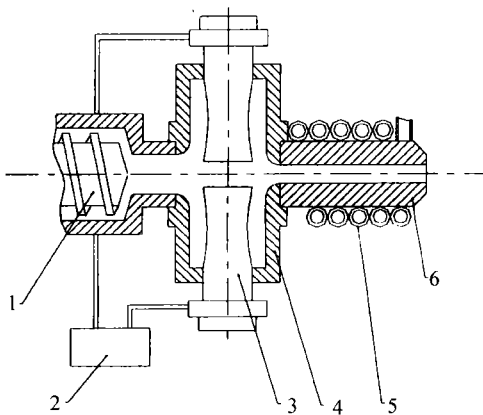


图6 相互作用式超声波连续脱硫装置

1. 螺杆 2. 控制装置 3. 工作头 4. 脱硫室
5. 冷却水管 6. 出口

Isayev 发明的连续脱硫装置能够有效地进行硫化橡胶的脱硫，但这种结构不能有效和经济地进行大量硫化胶的脱硫，因为工作头正对着出料口，挡住了胶料的顺利排出。因此，提

应用声学

供一种让胶粒高效而经济地接受超声波作用的途径是当务之急^[18]。于是，Paul R. Roberson 设计了图5所示的连续超声波脱硫装置，其特点在于工作头是布置于两侧且方向是与胶料流向相垂直的径向，这样，就克服了工作头档料的问题。为实现此目的，设计者巧妙地将螺杆的一段做成光圆柱，而让物料从开在静止不动的机筒上的螺槽中流过。

以上介绍的装置都只重视每个工作头本身对胶料的作用，而忽略了工作头之间的相互作用。针对这种情说，Borts Dinzbarg 设计了图6所示的超声波连续脱硫装置^[19]，该装置的脱硫部分，垂直于物料流动方向布置了两个工作头，而且两个工作头由一个控制装置控制，使两个工作头在相位上相互调谐，超声能相互反射，充分地作用在脱硫区域，同时，设计者还在整个脱硫部分的设计过程中，充分地考虑了如何防止超声能散失等问题，最大程度地提高了效率。

5 结束语

废旧橡胶超声波脱硫法，具有环保、高效的特点，其产品质量也比传统方法更高，因此，它一被提出就受到广泛的关注，目前，有关这方面的研究正进行得轰轰烈烈，工业化生产指日可待。作为再生胶生产大国，我国的再生胶生产一直沿用传统的大污染、大能耗的生产方法，这不利于社会的可持续发展，进行超声波脱硫的研究，用先进的脱硫工艺来取代传统的生产方法是解决此问题的唯一途径。

参 考 文 献

- 1 Adhikar D D, Maiti S. *Prog. Polym. Sci.*, 2000, **25**: 909-949.
- 2 谢遂志, 刘登详, 周鸣峦. 橡胶工业手册. 第一分册. 修订版. 北京: 化学工业出版社, 1989. 1044-1068.
- 3 Warner W C. *Rubber Chem. Technol.*, 1994, **67**(3): 559-566.
- 4 应崇福. 超声学. 北京: 科学出版社, 1990.

(下转第 49 页)

超声波作用于固定化酶的效果受超声强度、连续超声时间、超声介质、底物、固定化酶颗粒、载体颗粒、反应系统等多种因素影响。超声波在固定化酶中的应用，有些问题还不能解决。如高大维等研究超声波催化糖化酶水解淀粉时发现，酶活力在酶重复使用 8 次后有下降趋势，他们推测可能是超声波使酶在载体上的结合力受影响，但具体原因尚不清楚。对不同的酶来说，适宜的超声强度并不相同，因此要根据需要选择超声范围，这给研究和应用带来了一定的困难。固定化酶已成功地工业化了，如何利用超声波的促进传质作用，克服固定化技术中存在的传质障碍，以提高酶固定化技术在工业上的应用度，是亟待深入探讨的问题。

参 考 文 献

- 1 朱国辉, 黄卓烈, 丘泰球等. 应用声学, 2001, 20(4): 45-47.
- 2 Tshimori Y, Karube I, Suzuki S. *Enzyme Microb. Technol.*, 1982, (4): 85-88.
- 3 Sakakibara M, Wang D, Akahashi R T. *Enzyme Microb. Technol.*, 1996, 18: 444-448.
- 4 Evgeni N, Vulfson D, Sarney B, et al. *Enzyme Microb. Technol.*, 1991, 13: 123-126.
- 5 Toba T, Hayasaka I, Taguchi S. *J. Sci. Food Agric.*, 1990, 52: 403-407.
- 6 Ishimori Y, Karube I, Suzuki S. *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1981, 13(4): 197-201.
- 7 Ishimori Y, Karube I, Suzuki S. *J. Mol. Catal.*, 1981, 12(2): 253-259.
- 8 Rosenfeld E, Schmidt E. *Archives of Acoustics*, 1984, 9: 105.
- 9 Chetverikova E P, Pashovkin T N, Rosanova N A, et al. *Ultrasonics*, 1985, (7): 183-188.
- 10 高大维, 陈满香等. 华南理工大学学报(自科版), 1994, 22(1): 70-74.
- 11 林影, 高大维, 李国基等. 华南理工大学学报(自科版), 1997, 25(9): 142-144.
- 12 邱树毅, 姚汝华, 宗敏华. 生物工程进展, 1999, 19(3): 45-48.
- 13 Schmidt P, Rosenfeld E, Millner R, et al. *Ultrasonics*, 1987, 25: 295-299.
- 14 宗敏华, 刘耘, 尹顺义等. 生物化学杂志, 1995, 11(6): 721-724.
- 15 刘耘, 宗敏华, 黄秋月等. 中国生物化学与分子生物学报, 1999, 15(1): 151-153.

(上接第 39 页)

- 5 Benatar A. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1992, 46: 581-594.
- 6 Byon Sung K. *Polym. Eng. Sci.*, 1990, 30(3): 147-161.
- 7 Isayev A I. *Rubber Chem. Technol.*, 1995, 68(2): 267-276.
- 8 Pelofsky A H, EastBrunswick N J. Rubber reclamation using ultrasonic energy. United States Patent, 3725314. Apr.3, 1973.
- 9 奥田昌本, 波多野保夫. 超音波によるゴムの脱硫方法. 公开特许公报, 62121741. 1987
- 10 Isayev A I. Continuous ultrasonic devulcanization of vulcanized elastomers. United States Patent, 5258413. Nov.2 1993.
- 11 Isayev A I, Jianhua Chen. Continuous ultrasonic devulcanization of vulcanized elastomers. United States Patent, Feb.8, 1994.
- 12 Tukacchinsky A, Schworm D, Isayev A I. *Chem. Technol.*, 1996, 69(1): 92-103.
- 13 Tapale M, Isayev A I. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 70: 2007-2019.
- 14 Yushanov S P, Isayev A I, Chen J. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 59(5): 803-815.
- 15 Yushanov S P, Isayev A I, Chen J. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 59(5): 815-824.
- 16 Yushanov S P, Isayev A I, Levin V Y. *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, 1996, 34: 2409-2417.
- 17 Gonzalez-de los Santos, Eduardo A. *Rubber Chem. Technol.*, 1999, 72(5): 854-861
- 18 Roberson P R, Tim M. Method and Apparatus for Continuous devulcanization of rubber. United States Patent, 6059440. Aug.1, 2000
- 19 Borts Dinzburg, Niles. Method and Apparatus for Continuous devulcanization of cross-linked elastomers. United States Patent, 5955035. Sep.21, 1999.