



УДК 541.64:678.6

**JUSTIFICATION OF THE RECYCLING OF NATURAL RUBBER
PRODUCTION WASTE FOR THE PRODUCTION OF LATEX ENR**
**ОБґРУНТУВАННЯ РЕЦИКЛІНГУ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА НАТУРАЛЬНОГО
КАУЧУКУ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ЛАТЕКСУ ЕНК**

Karnaushenko D.O./ Карнаушечко Д.О.*post graduate student / аспірант*

ORCID: 0009-0000-9350-0888

Zybailo S.M./ Зибайло С.М.*c.t.s., as.prof. / к.т.н., доц.*

ORCID: 0000-0001-5122-7692

Ved V.V./ Ведь В.В.*senior teacher / старший викладач*

ORCID: 0000-0002-2391-6463

Stovpnyk O.V./ Стовпник О.В.*c.t.s., as.prof. / к.т.н., доц.*

ORCID: 0000-0003-4391-6644

Ukrainian State University of Sciences and Technologies, Dnipro, Lazaryana, 2, 49000
Український державний університет науки і технологій, Дніпро, Лазаряна, 2, 49000

Анотація. В роботі встановлено, що рециклінг відходів виробництва НК є перспективним напрямком досліджень. Було розглянуто сучасні технології отримання латексу епоксидованого натурального каучуку, як спосіб переробки відходів НК. Запропоновано методика розрахунку процесу випарювання розчинника з водного розчину епоксидованого скрапу НК з метою отримання нового перспективного матеріалу - латексу скрапу натурального каучуку (LSENr).

Ключові слова: відходи натурального каучуку, синтетичний латекс, епоксидування, схема рециклінгу

Вступ.

Епоксидований латекс натурального каучуку (НК) - це хімічно модифікований латекс НК, виготовлений у процесі епоксидування, що передбачає використання органічних перекислот [1]. Хімічна модифікація НК була запроваджена для покращення його властивостей та розширення його використання як матеріалу в латексі та сухих продуктах [2,3].

Латекс епоксидованого натурального каучуку (ENRL) має високий потенціал у застосуванні для латексних виробів, таких як хірургічні та побутові рукавички, завдяки своїм відмінним властивостям, які можна порівняти з нітриловими та поліхлоропреновими рукавичками [4].

У статті [5] наведено результати досліджень технології епоксидування з концентрованою латексу натурального каучуку (CNRL) та *in situ* пероксиформової кислоти, яка синтезується з мурашиної кислоти і пероксиду водню. Досліджено вплив таких технологічних параметрів процесу епоксидування, як вміст стабілізатора (нонілфенол етоксилат, NP9), вміст сухого каучуку, кількості ізопрену, швидкості перемішування, часу реакції, температури реакції та молярного співвідношення пероксиду водню та ізопрену на вміст епоксидної групи в продукті, який варіювався від 23,4 до 43,6 % мас. Це дослідження є основою для створення серії продуктів та побудови процесу



виготовлення епоксидованого натурального каучуку (ENR) на основі виробництва НК, які є відновлюваними, екологічно чистими, дешевими, що має промислове застосування [5].

Результати досліджень [1] показали, що різні джерела сировини та системи нейтралізації впливають на типові специфікації ENRL, поведінку стабільності та розподіл частинок за розміром. Морфологічні спостереження, проведені на цих системах ENRL, узгоджуються з отриманими характеристиками ENRL. Оскільки експериментування з цими двома основними факторами призвело до обнадійливих висновків, має бути детально досліджено пошук оптимальних умов виробництва товарного ENRL спеціально для продуктів на основі латексу.

В роботі [6] запропонована схема процесу та здійснено епоксидування натурального каучуку перкислотами в середовищі вода-ксилол нафтовий в термоізолюваному реакторі. Досліджено склад та дане оцінювання можливого застосування одержаних продуктів [7,8]. Як сировину запропоновано використовувати відходи виробництва НК, які регенерують у ЕНК [6]. Однак дана технологія ресурсозатратна через необхідність виділення ЕНК із розчину ксилол-вода, отриманий ЕНК не має стабільності фізико-хімічних показників.

Відомий процес переробки відходів НК [9], який включає розчинення скоагульованого каучуку в ароматичному розчиннику або карбоциклічного типу, наприклад, бензолі, толуолі або ксилолі, поряд з агентом, що омиляється, наприклад рідкої жирною кислотою або глицеридами жирних кислот, у кількості близько 5 % мас. або менше від ваги каучуку. До розчину поступово додають воду, що містить омилюючий агент, наприклад аміак або відповідний амін, в результаті чого в розчині утворюється мило. Розчин спочатку загусає, причому вода є дисперсною фазою. Додавання води продовжують доти, доки не настане звернення фаз і вода зрештою буде представляти безперервну фазу, а каучук з його розчинником - дисперсну фазу емульсії. Усі це проводиться без застосування нагрівання, але при безперервному перемішуванні, спочатку для забезпечення освітлення дисперсії речовини в розчині, а після того як відбулось виділення фаз - дисперсії розчину каучуку в неперервному середовищі. Дотримуючись цього методу, можна перетворити в емульсію зкоагульовану гуттаперчу, балату або інші відходи НК, що видобуваються спочатку у вигляді латексу [9]. Але за даною технологією можливо отримати лише некомерційні низькоконцентровані види латексу.

В роботі [4] розробили ENR латекс для занурених продуктів, який був сконцентрований за допомогою процесу керамічної ультрафільтраційної мембрани. При цьому вміст сухого каучуку у розчині збільшено до 50-60 мас. %.

На цей час не існують дослідження по переробці відходів НК у латексну форму для подальшого використання у промисловості, тому ці дослідження є актуальними.

Основний текст.

Ціллю дослідження є вирішення проблеми накопичення відходів виробництва НК та розробка шляхів їх переробки в промислово-затребуваний продукт – латекс ЕНК.

Методом вирішення проблеми є обґрунтування рециклінгу відходів



виробництва НК та визначення умов виділення розчинника із водно-ксилольного розчину епоксидованого скрапу ЕНК з концентруванням латексу.

В роботі запропоновано замість отримання водно-ксилольного розчину ЕНК, як це наведено в роботах [6-9], переведення отриманого ЕНК в латексну форму без стадії виділення сухого продукту.

У цьому разі нова блок-схема отримання латексу ЕНК із відходів виробництва НК наведена на рисунку 1.



Рисунок 1 - Блок-схема рециклінгу відходів виробництва НК

Переробка відходів НК являє собою процес епоксидування каучуку в середовищі нафтовий ксилол-вода, випарювання розчинника і води з розчину шляхом барботування води, конденсацію ксилолу з подальшим його поверненням до стадії розчинення вихідної сировини.

Розчинені відходи НК та додаткові компоненти (поверхнево активні речовини - ПАР, антикоагулянти, протистарювачі, мурашина кислота, пероксид водню, вода і т.д.) надходять до реактора, що являє собою ємкісний апарат з сорочкою для обігріву [10]. Водяна пара надходить до сорочки обігріву для нагрівання реактору. Реактор працює періодично. При досяганні рівноважної температури кипіння вода і ксилол нафтовий барботують через розчин, перемішуючи його і прискорюючи протікання реакцій. Надалі пари потрапляють до теплообмінника-конденсатора типу «труба в трубі», де вони конденсуються та повертаються до реактору. Реакція протікає на протязі 5 годин. Після стадії епоксидування запропановано випарити нафтовий ксилол та отримати водний розчин латексу ЕНК без охолодження реакційної суміші.

Сутність процесу епоксидування в такому разі полягала у доставці епоксидуючого агенту до каучуку і перемішуванні розчину барботуванням [6]. Для протікання реакції необхідний перемішування в результаті барботажу парами води. Надалі водяна пара конденсується і повертається до апарату. Для створення бульбашкового режиму барботажу необхідно за 5 годин протікання процесу епоксидування 2-чі випарувати присутню у суміші воду. Разом з парами води відганяються і пари розчинника (випаровування мурашиної кислоти та пероксиду водню нехтують через малу концентрацію, високу температуру кипіння і участь компонентів у реакції епоксидування).



Тому важливою стадією є введення води у НК та отримання латексної форми. У багатьох випадках це можна здійснити, принаймні, частково, простим додаванням до каучуку води невеличкими порціями в змішувач при замісі. Більшість видів НК поглинає воду за достатнього часу змішування в кількості приблизно до 26% мас. від ваги каучуку; зазвичай перші 10% води поглинаються швидко. З метою прискорення цієї операції рекомендовано застосовувати гідрофільні агенти: ПАР або диспергатори. Слід зауважити, що у деяких випадках ці добавки не завжди є необхідними, тому що вода в кількості, достатній для диспергування, може поглинатися некаучуковими компонентами, які вже є у каучуку. У будь-якому випадку поглинання води каучуковою масою та її ретельне розподілення по поверхнях поділу між глобулами має першорядне значення при отриманні дисперсій [9].

Видалення розчинника - нафтового ксилолу із реакційної суміші є останньою стадією отримання латексу ЕНК: можливо здійснити при сумісній перегонці з водяною парою, яка проводиться при безперевному додаванні води.

Розрахунок цього процесу проводили з використанням найбільш широко розповсюдженого для опису залежності $P(T)$ рівняння Антуана. Пружність парів ксилолу нафтового (P_p) та води (P_v) над сумішшю знаходили з умови [10]:

$$P = P_p + P_v \quad (1)$$

Рівноважну температуру T та тиск пару P над сумішшю визначали вирішивши систему рівнянь Антуана (2) для розчинника та водяної пари. З побудованих кривих (рисунок 2) отримали рівноважну температуру спільного кипіння суміші вода-ксилол нафтовий $T=92,4^\circ\text{C}$ при $P = 101300 \text{ Па}$.

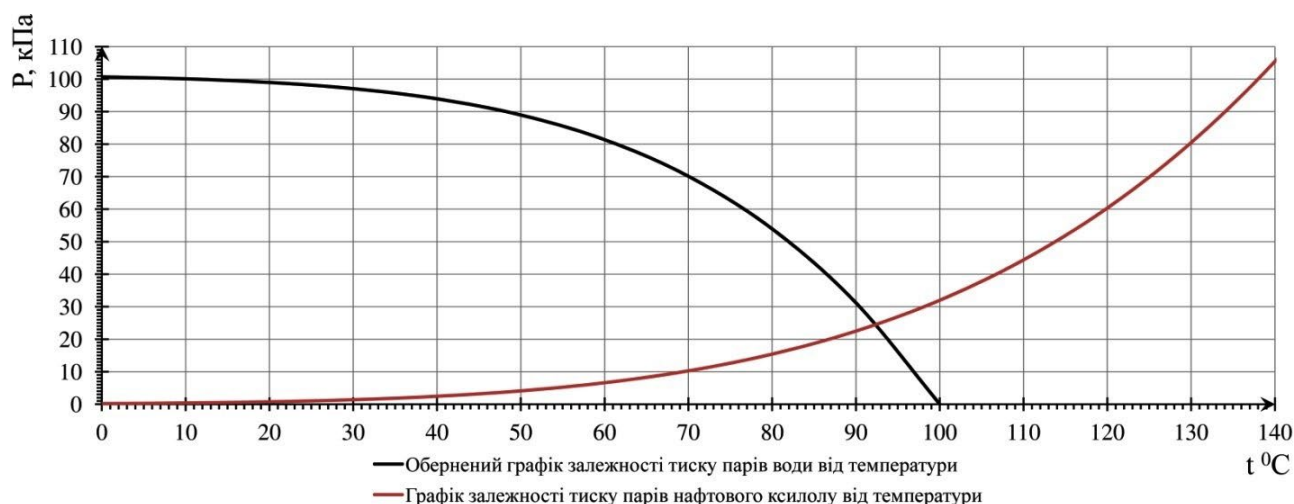


Рисунок 2 - Діаграма пружності парів ксилолу нафтового, який нагрівається з водяною парою

Відповідно до довідних джерел [11,12], система рівняння Антуана для води і ксилолу нафтового має вигляд:

$$\left. \begin{aligned} \ln(P_B) &= 18,3036 - \frac{3816,44}{-46,13 + (T + 273,15)} \\ \lg(P_P) &= 8,7729 - \frac{1235,56}{189,49 + T} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$



Вирішуючи рівняння (2) отримали:

$$P_p = 24543,6 \text{ Па} - \text{тиск парів розчинника.}$$

Так як процес відбувається при атмосферному тиску, то парціальний тиск парів розчинника можна виразити як різницю атмосферного тиску і парціального тиску парів води. Тоді з рівняння (1) маємо тиск водяної пари:

$$P_B = P - P_p = 101300 - 24543,6 = 76756,4 \text{ Па}$$

Так як на практиці пари води, що покидають апарат не повністю насичуються парами розчинника, то теоретична витрата водяної пари буде менша за практичну. Тому необхідно враховувати коефіцієнт насичення ϕ .

Числове значення коефіцієнта насичення ϕ залежить від гідродинамічного режиму процесу перегонки. При перегонці з водяною парою, пар вводиться в шар рідини, при цьому він може проходити через шар рідини або у вигляді окремих бульбашок, або утворювати з рідиною піну, або проходити через шар рідини у вигляді суцільного струменя. Ці відмінності в барботажі при перегонці водяною парою обумовлюються насамперед швидкістю пари і обсягом пара, що утворюється з рідини, що випаровується.

При перегонці з водяною парою можуть бути три різних гідродинамічних режими: 1) бульбашковий, 2) пінний, 3) струменний. За даними Сийрде Є.К. можна приймати коефіцієнт насичення пари для бульбашкового режиму перегонки $\phi=1$ [11]. При цьому маса перегнаного розчинника може бути розрахована за формулою:

$$G_P = \frac{P_P \cdot M_P \cdot \phi \cdot G_B}{P_B \cdot M_B} \quad (3)$$

де M_P – молекулярна маса розчинника, M_B – молекулярна маса води, G_B – маса води.

Підставивши знайдені значення в рівняння (3) отримали вираз для визначення маси відіганого розчиннику:

$$G_P = 1,89 \cdot G_B \quad (4)$$

Рівняння (4) дозволяє корегувати технологічний режим відгонки нафтового ксилолу та концентрування латексу ЕНК відповідно до наведеної схеми рециклінгу.

Таким чином, питання оптимізації складу, технологічних процесів отримання та дослідження латексів епоксидованого натурального каучуку є актуальним, з огляду на постійні зміни вимог до матеріалів у сучасній техніці. Розробка цих матеріалів має потенціал для заміни дорогих синтетичних латексів, що дозволить знизити виробничі витрати та підвищити екологічну безпеку виробничих процесів, враховуючи застосування відходів виробництва НК у якості сировини.

Висновки. Були розглянуті сучасні технології отримання латексу епоксидованого натурального каучуку.

В наведених дослідженнях встановлено, що рециклінг відходів виробництва НК є перспективним напрямком досліджень. Запропоновано методика розрахунку процесу випарювання розчинника з водного розчину епоксидованого скрапу НК з метою отримання нового перспективного матеріалу - латексу скрапу натурального каучуку (LSENR).



Було отримано рівняння залежності маси ксилолу від маси водяної пари при спільній перегонці, що дозволяє отримувати водний розчин та концентрувати латекс ЕНК в одному реакційному просторі.

Література:

1. Exploiting epoxidized natural rubber latex (ENRL) as a starting raw material for latex-based products / M. Siti Nor Qamarina, M. R. Fatimah Rubaizah, A. Nurul Suhaira, M. Y. Norhanifah. //AIP Conf. Proc. – 2017 – Vol. 1901 (1). – P. 130006. DOI: 10.1063/1.5010566.
2. Gelling I.R. Epoxidised natural rubber // J. Nat. Rubb. Res. – 1991. – Vol. 6(3). – PP. 184–205.
3. Baker C.S.L., Gelling I.R., Azemi S. Epoxidised natural rubber //J. Nat. Rubb. Res. – 1986. – Vol. 1(2). – PP. 135–144.
4. Darji D., Mohd Rasdi F.R., Abdul Rahim M.A. et al. Epoxidised natural rubber (ENR) latex: an alternative raw material for latex dipped products.// J. Rubber Res. – 2020. – Vol. 23. – PP. 375-385. DOI: 10.1007/s42464-020-00065-5.
5. Research on the production technology of rubber epoxy from concentrated natural rubber latex / V. D. Trinh et al. // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. – 2024. Vol. 1340 - P. 012003. DOI: 10.1088/1755-1315/1340/1/012003.
6. Shapovalov D. O., Ved V. V., Zibailo S. M., & Iushko V. L. Epoksiduvannia naturalnogo kauchuku v seredovischi voda-ksilol. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. - 2014. Vol. 3. - PP. 102-106. DOI: 10.6084/m9.figshare.12084069.
7. Zybaylo S. Optimization of the process of obtaining epoxidized natural rubber for the development of new composite materials on its basis / S. Zybaylo, V. Ved, O. Okhtina, V. Kiselev, D. Shapovalov // Technology audit and production reserves. – 2019. – Т. 6. – № 3. – P. 10-13. DOI: 10.15587/2312-8372.2019.184364.
8. Features of process of epoxidation of natural rubber scrap in water-xylene / S. Zybaylo, V. Ved, D. Shapovalov // Геотехнічна механіка. – 2020. – Вип. 155. – С.197-201. DOI: 10.1051/e3sconf/202016800039.
9. Р. Дж. Нобль. Латекс в технике. Л.: Ленинградское отделение Госхимиздат, 1962. - 896 с.
10. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. 7-е изд. - М.: Госхимиздат, 1961. - 830 с.
11. Стекольщиков М. Н. Углеводородные растворители: Свойства, производство, применение: Справочное изд. - М.: Химия, 1986. - 120 с.
12. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и живостей: Справочное пособие/Пер. с англ. По ред. Б.И. Соколова. - Нью-Йорк, 1977.- 592 с.

Abstract. The article establishes that the recycling of NR production waste is a promising area of research. Modern technologies for obtaining epoxidized natural rubber latex were considered as a method of processing NR waste. A method for calculating the process of solvent evaporation from an aqueous solution of epoxidized scrap NR in order to obtain a new promising material - latex scrap natural rubber (LSENR) was proposed.

Key words: natural rubber waste, synthetic latex, epoxidation, scheme of recycling



Науковий керівник: к.т.н., с.н.с. Зибайло С.М.

Стаття відправлена: 25.11.2024 р.

© Карнаушекно Д.О., Зибайло С.М., Ведь В.В., Стовпник О.В.