

условиях Узбекистана, тезисы докладов Республиканского совещания (г.Ташкент, 1982).

3.Волжанский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества, М.: стройиздат 1979.

4.Тешабоева Н.Д., Тешабоев Р.Д.Бетон ишлари техноогияси.,2019й.

5.Тешабоева Н.Д. Способ определения капиллярной проницаемости бетона в условиях сухого жаркого климата.66-69стр. ЕВРАЗИЙСКИЙ СОЮЗ УЧЕНЫХ (ЕСУ).,Ежемесячный научный журнал.,№ 10 (67) / 2019.,7 часть.

6.Тешабоева Н.Д.Влияние высыхания Аральского моря и сухого жаркого климата Центральной Азии на несущие и ограждающие конструкции зданий и сооружений.170-171стр.,Молодой ученный. межд.научн.журнал.2019 г.№25.част. II.

7.Тешабоева Н.Д. Improvement of the structure and properties of concrete under the conditions of dry hot climate hydrophobic-plastic additive.

8.Эффективные направления регулирования структуры бетона и повышения его долговечности.185стр. «Современные методы и средства неразрушающего контроля и технической диагностики». г.Ялта.4-8 октябрь 2010г.

Современные методы и средства неразрушающего контроля и технической диагностики.г.Ялта 4-8 октябрь 2010г.

9.Разработка эффективных гидрофобно-пластифицирующих добавок на основе местного сырья.186-187стр. Современные методы и средства неразрушающего контроля и технической диагностики г.Ялта 4-8 октябрь 2010г.

УДК 678:54.384.2/67.03

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ, НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩИМ МАТЕРИАЛОМ

DOI: [10.31618/ESU.2413-9335.2020.2.72.622](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2020.2.72.622)

Джуроев Ш.Т.

докторан кафедры «Химическая технология»
Навоийского государственного горного института,
г.Навои, Узбекистан

Мухиддинов Б.Ф.

профессор кафедры «Химическая технология»
Навоийского государственного горного института,
г.Навои, Узбекистан

Ибодуллаев А.С.

профессор кафедры связи и системотехники
Ташкентского института инженеров железнодорожного транспорта

RESEARCH OF TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF RUBBER MIXTURES BASED ON SYNTHETIC RUBBERS FILLED WITH CARBON-CONTAINING MATERIAL

Dzhuraev Sh.T.,

PhD student of the Department of Chemical Technology,
Navoi State Mining Institute,
Navoi, Uzbekistan

Mukhiddinov B.F.,

Professor, Department of Chemical Technology,
Navoi State Mining Institute,
Navoi, Uzbekistan

Ibodullaev A.S.,

Professor, Department of Communications and Systems Engineering,
Tashkent Institute of Railway Engineers

АННОТАЦИЯ

В работе приводятся результаты исследования физико-химических характеристик углеродсодержащего материала, полученного пиролизом изношенных автомобильных шин.. Рентгенофазовым анализом определено что, в основном, углеродсодержащий материал состоит из аморфного углерода (88,4 %), кальцита (7,59 %), анкерита (1,21%), окиси цинка (1,14 %) и других компонентов.

Разработаны композиционные эластомерные материалы на основе каучуков СКИ-3 и наирит КР-50, наполненные углеродсодержащим материалом. Обнаружена взаимосвязь между структурными характеристиками, природы поверхности углеродсодержащего материала и макромолекул каучука. Изучены технологические и реологические свойства наполненных эластомерных композиций углеродсодержащим материалом, при этом показано их оптимальное содержание в резиновых смесях.

ANNOTATION

The paper presents the results of studies of the physicochemical characteristics of the carbon-containing material obtained as a result of the pyrolysis of worn automobile tires. Ankerite (1.21%), zinc oxide (1.14%) and other components. Composite elastomeric materials based on rubbers SKI-3 and Nairit KR-50, filled with carbon-containing material, have been developed. Interconnections between structural radiations and the natural surface of a carbon-containing material and rubber macromolecules were found. The technological and rheological properties of the floor-elastomeric compositions with a carbon-containing effect were studied, and their optimal content in rubber compounds was shown.

Ключевые слова: Пиролиз, углеродсодержащий материал, резина, насыпная плотность, зольность, влажность, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, микроскопия. Каучук, резина, ингредиент, натуральный каучук, синтетический каучук, наполнитель, СКИ-3, наирит КР-50, эластомер, вязкость, структура.

Key words: pyrolysis, carbon-containing material, rubber, bulk density, ash content, moisture, X-ray phase analysis, IR spectroscopy, microscopy. Rubber, rubber, ingredient, natural rubber, synthetic rubber, filler, SKI-3, Nairit KR-50, elastomer, viscosity, structure.

Введение. В мире ежегодно увеличиваются количество автотранспортных комплексов, что, естественно, приводит к образованию свалок изношенных шин. По статистике Европейской Ассоциации, по вторичной переработке шин в Европе образуется более 9 млн тонн амортизированных автомобильных шин. В США количество изношенных шин составляет около 1,5 млн. тонн, в Великобритании ежегодно образуется почти 500 тыс. тонн изношенных шин, из них 34% - этого объёма перерабатывается, 26 % - восстанавливается, 15 % сжигается и 6 % вывозится на полигоны для захоронения. В Японии образуется примерно 96 млн. изношенных шин, из них перерабатывается 88,5 %, во Франции - более 400 тыс. тонн, в Германии – 460–510 тыс. тонн, а в России образуется более 1млн тонн изношенных шин, из них перерабатывается не более 10 % [1-4]. По данным в нашей республике, статистики только в НГМК ежегодно накапливается около 1,0 тысячи тонн изношенных шин (2018 г.).

Для улучшения физико-механических и динамических свойств композиционных эластомерных материалов и изделий на их основе применяются более 120 наименований ингредиентов, натуральных и синтетических каучуков [5-7]. Разработка углеродсодержащих наполнителей композиционных эластомерных материалов использующихся для получения с заданными структурами, физико-механическими и динамическими свойствами изделий на их основе, остается одной из актуальных задач.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования был выбран углеродсодержащий материал, полученный пиролизом изношенных автомобильных шин. Определены некоторые физико-химические характеристики, такие как насыпная плотность (P_n)-ГОСТ 16190-70; pH определяли по методике [8], зольность (A^d)-ГОСТ 1022-95; массовая доля влаги (W^a)-ГОСТ 52917-2008; гранулометрический состав-ГОСТ 2093-82. Дифрактограммы были получены на порошковом рентгеновском

дифрактометре марки «Shimadzu XRD-6100», оснащенным с медной (Cu) трубкой ($K \alpha_1=1,5406\text{\AA}$, $K \alpha_2 = 1,5443\text{\AA}$, $K \alpha_2 / K \alpha_1=0,5$. Детектор-сцинтилляционный. ИК спектры получали на спектрофотометре Shimadzu IRTracer-100 с бромистым калием. Микроскопический анализ снимался на приборе Dioto x1500.

Смеси изготавливали на лабораторных вальцах, а также в смесительной камере пластикордера Брабендер типа PIU-151 объемом 75 см³ при частоте вращения роторов 30 мин⁻¹ и начальной температуре камеры 343±3К. Степень объемного заполнения камеры составляла 78%. Наполнители вводили в камеру после предварительной пластикации каучука в течение 3 мин. По полученным зависимостям крутящего момента $M_{кр}$ от времени из пластограммы рассчитывали [9] показатель обрабатываемости (λ), степень пластикации смеси $M_{макс}/M_{мин}$, относительное возрастание максимального крутящего момента при введении наполнителя $M_{отн}$, условную скорость пластикации $V_{пл}$ и максимальное значение температуры в смесительной камере $T_{макс}$. Шприцуемость резиновых смесей изучали с помощью приставки, используя фильеры $d=3$ мм и мундштук «Гарвей». Образцы шприцевали при частоте вращения шнека 20-120 мин⁻¹ и температуре 293-363 К [10]. Пластоэластические свойства резиновых смесей определяли по ГОСТ 1020-95-жесткость ЖД и эластическое восстановление ЭД по Дефо; по ГОСТ 10722-94-вязкость по Муни (ML4-373 К).

Результаты и их обсуждение. Исследованы микроскопический анализ измельченного углеродсодержащего материала, полученного методом пиролиза изношенных автомобильных шин результаты которых предоставлены на рис.1а,б. Образующийся углеродсодержащий материал, представляет собой относительно хрупкий, кусковый черный с сероватым оттенком, с неприятным запахом (рис.1а), в некоторых кусках которого присутствуют металлические включения (рис.1б).

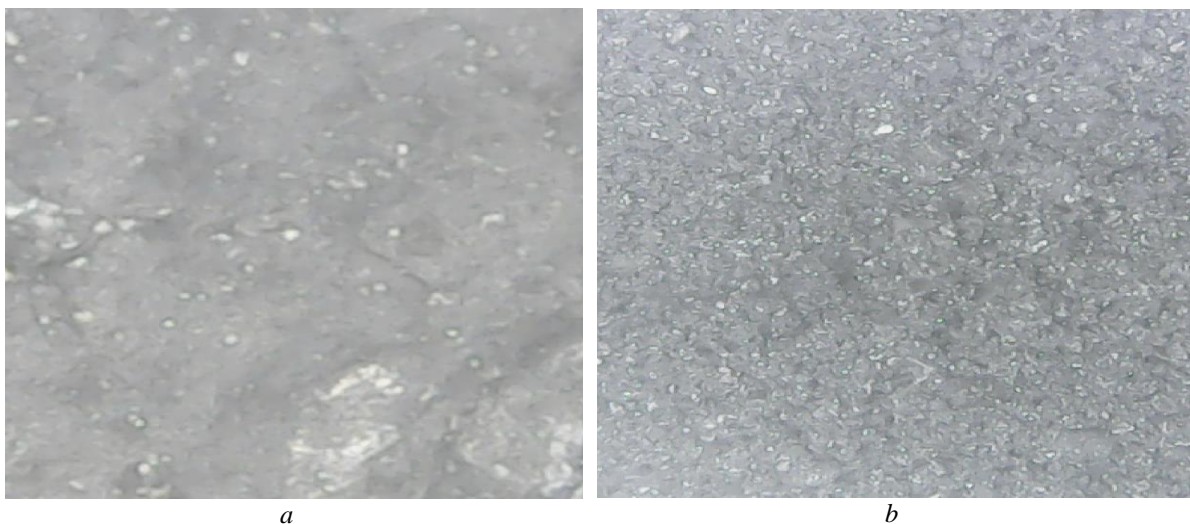


Рис.1. Микроскопический общий вид углеродсодержащего материала после пиролиза

Перед использованием углеродсодержащего материала его измельчали лабораторной щековой дробилкой марки ВВ 600. Определяли его гранулометрический состав, показывающий, что частицы имеют разную крупность.

Среди частиц углеродсодержащего материала больше 0,045 мм и меньше 0,25 мм ($>0,045 < 0,25$),

т.е. 0,063 мм, это составляет 63,0% от общего содержания частиц. Частицы с размером от 0,063 мм до 0,5 мм, т.е. частицы 0,25 мм составляет 24,0 масс %. Также частицы с размером 0,5 мм составляют около 9,0 масс %.

Таблица 1

Физико-химические характеристики углеродсодержащего материала исходного (до измельчения ТУ-1) и измельченного (ТУ-2)

Характеристики	ρ_n , г/см ³	pH	A ^d , %	W ^a , %
ТУ-1	$0,408 \pm 0,02$	6,5-5,4	$22,70 \pm 0,44$	$0,40 \pm 0,05$
ТУ-2	$0,323 \pm 0,02$	6,5	$22,65 \pm 0,44$	$0,24 \pm 0,05$

Анализ результатов исследования (табл.1) показывает, что уменьшение размера частиц углеродсодержащего материала приводит к увеличению насыпной плотности, кислотности, влажности и практически не влияет на зольность. Увеличение кислотности, влаги связано с тем, что частицы меньшего размера, с большой удельной поверхностью, легче сорбируют кислород из окружающей среды с образованием комплексного соединения.

Исследован также состав углеродсодержащего материала методом рентгенофазового анализа, результаты которой предоставлены на рис.2. Дифрактограммы были получены на порошковом рентгеновском дифрактометре марки «Shimadzu XRD-6100», оснащенным с медной (Cu) трубкой ($K \alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$, $K \alpha_2 = 1,5443 \text{ \AA}$, $K \alpha_2 / K \alpha_1 = 0,5$. Детектор-сцинтилляционный.

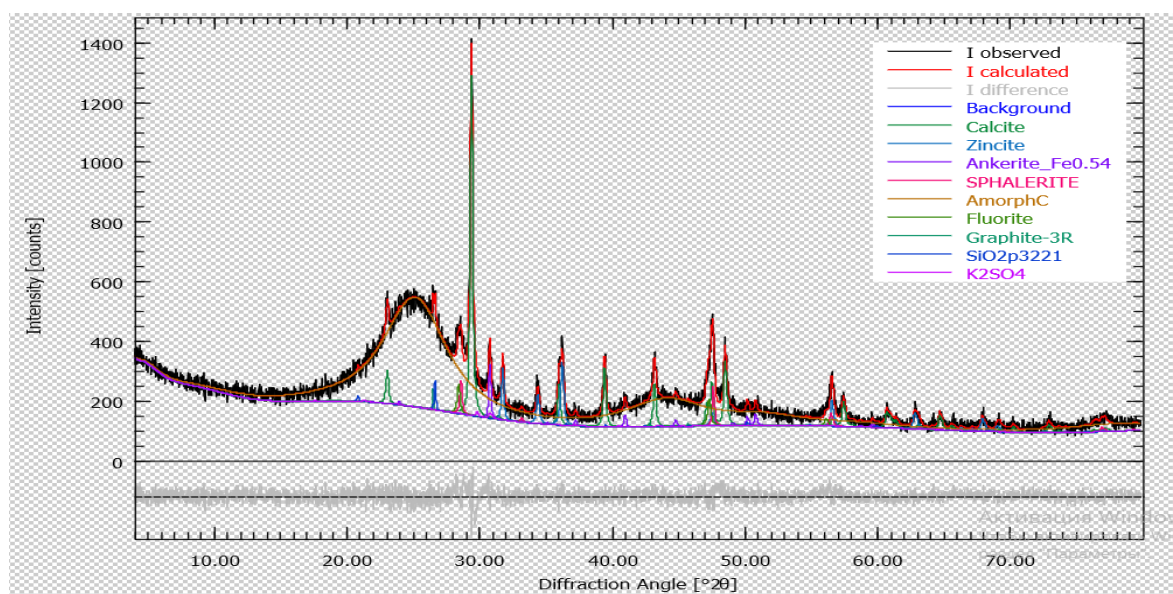


Рис.2. Рентгенограммы углеродсодержащего материала, полученного пиролизом изношенных автомобильных шин

Рентгенофазный анализ методом Рietвельда производился на программном обеспечении “Profex-

Open source XRD and Reitveld Refinement” [11], результаты которого представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты полуколичественного рентгенофазного анализа углеродсодержащего материала

№	Состав	Содержание, %	Погрешность, %
1.	Кальцит	7,59	0,46
2.	ZnO	1,14	0,07
3.	Анкерит ($\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{CO}_3]_2$)	1,21	0,1
4.	ZnS	0,39	0,04
5.	Аморфный углерод	88,24	0,71
6.	Флюорит	0,66	0,07
7.	Графит-3h (кристаллический)	0,24	0,06
8.	Кварц	0,32	0,06
9.	K ₂ SO ₄	0,22	0,07

Анализ результатов исследования (табл. 2) по методу Рietвельда показывает, что углеродсодержащий материал состоит в основном из аморфного углерода (88,4 %), кальцита (7,59 %), анкерита (1,21%), окиси цинка (1,14 %) и других компонентов.

Структура углеродсодержащего материала, полученного пиролизом изношенных автомобильных шин также исследована ИК-спектроскопическим методом (рис.3).

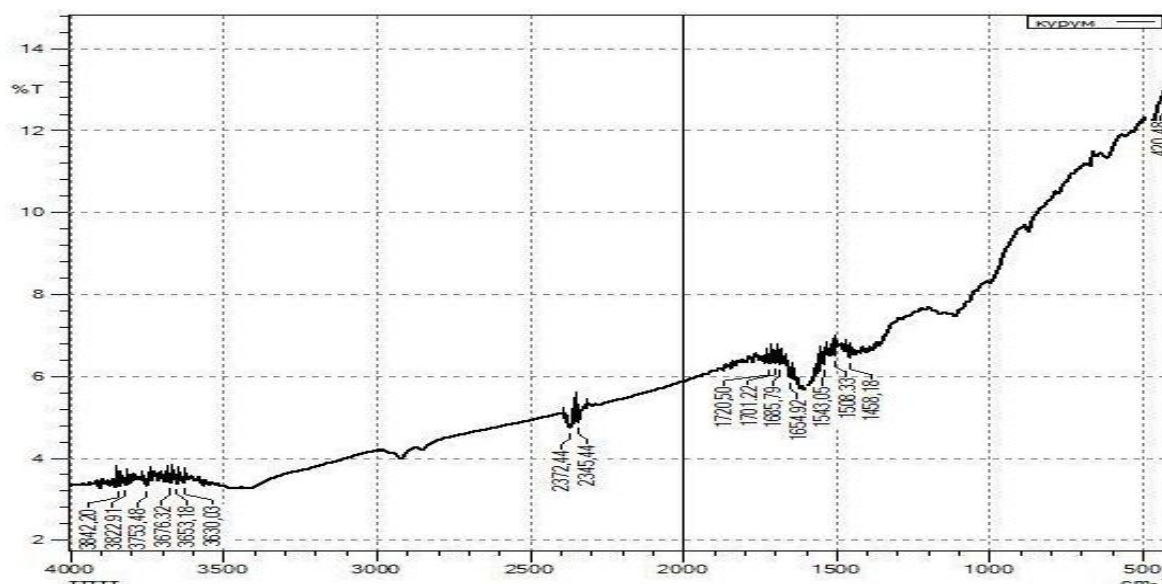


Рис. 3. ИК- спектры углеродсодержащего материала

Анализ спектров показывает, что в ИК-спектрах углеродсодержащего материала наблюдаются полосы поглощения с очень слабой интенсивностью в области $> 3600 \text{ см}^{-1}$, указывающие, что некоторые органические спирты, и влажный воздух адсорбированы на его поверхности, валентные колебания $\text{C}\equiv\text{C}$ тоже наблюдается в этой области. После пиролиза, все характерные полосы поглощения исчезают, из-за сгорания органического состава. Очень слабое поглощение наблюдается в области 2916 см^{-1} , которую можно отнести к $-\text{CH}_2$ группе, помимо продуктов разделения, некоторые виды углеводородов частично поглощаются образуемой сажей. Виды пологих полос слабой интенсивности появляются в области 693 см^{-1} , а также 600 см^{-1} , обычно относящиеся к непредельным углеводородам ($-\text{CH}=\text{CH}-$). В спектрах появляются полосы поглощения, характерные для CH_2 и CH_3 групп в области 2372 и 2345 см^{-1} . В области 1720 – 1684 см^{-1} появляются полосы, относящиеся к ароматическим углеводородам. В области 1458 – 1543 см^{-1} наблюдаются характерные полосы CH_3C , $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -групп. Колебания в диапазоне 1100 – 1000 см^{-1} можно отнести к содержанию $(\text{SiO}_4)^{4-}$ или SiO_2 , при 800 см^{-1} также появляются полосы, относящиеся к этой группе. В ИК-спектрах колебания в диапазоне от 400 см^{-1} до 500 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения относящиеся к оксидам металлов Me-O .

Таким образом, полученный углеродсодержащий материал по физико-химическим характеристикам можно рекомендовать для получения наполненных эластомерных композиции.

В процессе смешивания каучуков с углеродсодержащим материалом (УМ) $M_{кр}$ заметно возрастает по мере заполнения камеры материалами и достигает максимальной величины по окончании загрузки и опускании верхнего затвора, затем крутящий момент начинает

уменьшаться в результате протекания процессов механодеструкции каучуковой фазы смеси, а также повышения температуры в камере. На основании полученных плотограмм, показывающих изменения крутящего момента во времени (16 мин), рассчитывали характеристики резиновых смесей. Установили, что по мере увеличения времени смешивания наблюдается постепенное втирание и поглощение наполнителя каучуком. При этом лучшая втираемость и поглощение наполнителя наблюдаются в случае смешения каучука с УМ, чем с техуглеродом П 803. Это подтверждается относительно меньшим значением $M_{кр}$, что в свою очередь приводит к лучшей обрабатываемости и $M_{\text{макс}}/M_{\text{мин}}$. На процесс смешения влияет не только тип наполнителя, но и природа эластомера. Так, при наполнении СКИ-3 УМ (до 40 мас.ч. па 100 мас.ч. каучука) значения λ и $M_{\text{макс}}/M_{\text{мин}}$ резко уменьшаются, а при дальнейшем (≥ 40 мас.ч.) повышении содержания УМ эти значения практически не изменяются. В то время как при наполнении наирита КР-50 УМ (до 40 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука) увеличивается λ и уменьшается $M_{\text{макс}}/M_{\text{мин}}$.

При введении в состав эластомеров УМ также наблюдается существенное возрастание $M_{отн}$ и увеличение $V_{пл}$. При этом характер изменения $M_{отн}$ и $V_{пл}$ в зависимости от степени наполнения определяется каучуковой фазой смеси и наполнителя. Например, $M_{отн}$ и $V_{пл}$ смеси на основе каучуков СКИ-3 и наирита КР-50 непрерывно увеличивается с возрастанием степени наполнения УМ и П 803 до 40 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Смеси, содержащие УМ, приводят к сравнительно меньшему показателю $M_{отн}$ эластомерной композиции, особенно в случае наирита КР-50. Проведенные исследования показали относительно меньшее возрастание температуры камеры ($T_{\text{макс}}$) при повышении объемного заполнения резиновой смесью с УМ по сравнению с П 803.

В таблице 3. показано изменение пластоэластических характеристик резиновых смесей в зависимости от содержания УМ. Из этой таблицы видно, что с увеличением содержания УМ в резиновых смесях монотонно возрастает их

жесткость, вязкость, уменьшается пластичность и эластическое восстановление. Однако по абсолютным значениям технологических показателей смеси, содержащие УМ и техуглерод П803, различаются между собой незначительно.

Таблица 3

**Пластоэластические свойства резиновых смесей на основе СКИ-3 и наирита КР-50.
Наполненных УМ и техуглеродом П 803**

Содержание наполнителя, мас.ч.	ML 4-373K		P, отн. ед.		ЖД, Н		ЭД, мм	
	СКИ-3	КР-50	СКИ-3	КР-50	СКИ-3	КР-50	СКИ-3	КР-50
УМ 0	31	62	0,78	0,62	2,6	6,1	0,5	3,1
20	39	70	0,76	0,49	3	6,5	0,4	2,5
40	44	80	0,7	0,4	3,5	9	0,4	2,2
60	51	98	0,64	0,31	6	13	0,3	1,8
П 803 20	39	69	0,7	0,55	3,1	7	0,3	2,1
40	42	78	0,64	0,42	4,5	10	0,3	1,8
60	49	90	0,62	0,38	5	17	0,2	1,6

Например, при 40 мас.ч. УМ и техуглерода П 803 на 100 мас.ч. каучука СКИ-3 и наирита КР-50 значение P_m составляет 17,1 и 17,7 МПа, 18,2 и 18,8 МПа соответственно. Введение УМ в состав эластомерных композиций также существенно изменяет характер зависимостей объемного расхода смесей при шприцевании от давления в головке. Помимо снижения P_m в присутствии УМ заметно уменьшается угол наклона, α прямых и, следовательно, тепловыделение при шприцевании по сравнению с П 803. Так, максимальная разность температуры ΔT при переработке резиновых смесей, содержащих 40 мас.ч. модифицированного углерода и техуглерода П 803 на основе СКИ-3 и наирита КР-50, составляет 16 и 21°C, 18 и 24°C соответственно. Следовательно, в присутствии УМ уменьшается вероятность преждевременной вулканизации резиновых смесей и обеспечивается возможность интенсификации процесса шприцевания путем увеличения частоты вращения шнека.

Выводы. Таким образом, полученные результаты показывают улучшение технологических свойств резиновых смесей, наполненных углеродсодержащим материалом по сравнению с техуглеродом П 803.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы физико-химические характеристики углеродсодержащего материала, полученного пиролизом изношенных автомобильных шин. Определены насыпная плотность, зольность, рН, массовая доля влаги и гранулометрический состав измельченного углеродсодержащего материала. Установлено, что уменьшение размера частиц углеродсодержащего материала приводит к увеличению насыпной плотности, кислотности, влажности и практически не влияет на зольность. Рентгенофазовым анализом

определено что, в основном, углеродсодержащий материал состоит из аморфного углерода (88,4 %), кальцита (7,59 %), анкерита (1,21%), окиси цинка (1,14 %) и других компонентов. Рекомендован углеродсодержащий материал как наполнитель резино-технический изделий. Исследованы влияния углеродсодержащего материала на технологические свойства композиционных эластомерных материалов на основе каучуков СКИ-3 и наирита КР-50. Обнаружена взаимосвязь между структурными характеристиками, природы поверхности углеродсодержащего материала и макромолекулами каучука. Предложены научно-технологические принципы создания высокоэффективных эластомерных композиционных материалов с использованием углеродсодержащего материала. Полученные научные результаты, технологические разработки явились основой для создания эластомерных композиционных материалов с заданной структурой и свойствами. Изучены технологические и реологические свойства наполненных эластомерных композиций углеродсодержащим материалом, при этом показано их оптимальное содержание в резиновых смесях.

ЛИТЕРАТУРА

- Булавин О.В., Пашкевич В.М. Экологические проблемы индустриальных мегаполисов: Материалы международной научно-практической конференции. В 2-х томах. -Т.2. -Донецк 000" Лебедь\2004. - С.103-108
- Хептнер, Ханс-Дитнер. Рециклинг отработанных шин: технологические новации/ Ханс-Дитнер Хептнер//Твердые бытовые отходы.- 2014.-№3. С.56-58

3. Электронный ресурс: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/7486>
4. Электронный ресурс: <http://biznesprost.com/otkryt-biznes/pererabotka-shin.html>
5. Sadhan K. De and Jim R. White «Rubber Technologists Handbook» 2011. P. 559.
6. Sh.T. Juraev, A.S. Ibodullaev, B.F. Mukhiddinov. Investigation of The Properties Of Rubber Compositions Filled With Carbon Material// International Journal of Recent Advancement in Engineering & Research. Volume 04, Issue 04; April – 2018.
7. Ибодуллаев А.С., Тешабаева Э.У., Сейдабдуллаев Я.О., Исследования углеродистого материала и его влияние на свойства кабельных резин // Журнал «Композиционные материалы» - Ташкент, - 2015. - №3. - С.25-28.
8. Babayevskiy P.G. Practical work on Polymer materials [Text]/ ed.P.G.Babayevskiy.-M.:Chemistry. 1980.-256 p.
9. Уральский М.Л., Горелик Р.А., Буканов А.М. Контроль и регулирование технологических свойств резиновых смесей.-М.: Химия, 1983.-126 с.
10. Востракнутов Е.Г., Новиков М.И., Новиков В.И., Прозоровская Н.Я. Переработка каучуков и резиновых смесей (реологические основы, технология, оборудование).- М.: Химия, 1980. - 280 с.
11. Рентгонофазный анализ методом Рietveld производится на программном обеспечении “Profex-Open source XRD and Rietveld Refinement”, Dobelin, N Kleeberg, R., “Profex : a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN”, Journal of Applied Crystallography 48 (2015), 1573-1580.

ИССЛЕДОВАНИЯ ХЛОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ МАГНИТНОЙ ФРАКЦИИ

DOI: [10.31618/ESU.2413-9335.2020.2.72.623](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2020.2.72.623)

Хужакулов Н.Б.

доцент кафедры «Металлургия»

Навоийского государственного горного института,

г.Навои, Узбекистан,

Пулатова Ш.Б.

магистрант кафедры «Металлургия»

Навоийского государственного горного института,

г.Навои, Узбекистан

Бозоров М.Ф.

студент кафедры «Металлургия

Навоийского государственного горного института,

г.Навои, Узбекистан

RESEARCH OF CHLORIDE TECHNOLOGY FOR PROCESSING GOLD-CONTAINING MAGNETIC FRACTION

Khuzhakulov N.B.

Associate Professor, Department of Metallurgy,

Navoi State Mining Institute,

Navoi, Uzbekistan

Pulatova Sh.B.

master student of the "Metallurgy" department

of the Navoi State Mining Institute,

Navoi, Uzbekistan

Bozorov M.F.

bachelor student of the "Metallurgy" department

of the Navoi State Mining Institute,

Navoi, Uzbekistan

АННОТАЦИЯ

В данной статье приведены результаты исследования хлоридной технологии переработки золотосодержащей магнитной фракции. Изучен вещественный состав исходного сырья, из которого следует, что среднее содержание общего железа в МФ составляет 75,5 %, содержание золота колеблется от 9 до 15 г/т.

ANNOTATION

This article presents the results of a study of the chloride technology for processing a gold-containing magnetic fraction. The material composition of the feedstock has been studied, from which it follows that the average total iron content in MF is 75.5%, and the gold content ranges from 9 to 15 g / t.

Ключевые слова: хлоридовозгонка, гидрохлорирование, магнитная фракция, рентабельность, хлорирующий обжиг, хлоринатор