

## ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН

**Авторы:** О.В.Булавин, В.М.Пашкевич

**Описание:** Статья на Международную научно-практическую конференцию. Изучена возможность переработки автомобильных шин низкотемпературным пиролизом, разработана и смонтирована технологическая установка.

**Источник:** Экологические проблемы индустриальных мегаполисов: Материалы международной научно-практической конференции. В 2-х томах. – Т.2.–Донецк:ООО „Лебедь”,2004.– С.103-108

Проведенный анализ образующихся продуктов разложения автомобильных шин показал, что они могут служить ценным сырьем для дальнейшего их использования в народном хозяйстве. Результаты изучения сорбционных свойств твердого продукта пиролиза свидетельствуют о возможности использования его в качестве сорбента в процессах очистки сточных вод.

Непрерывный рост парка автомобилей во всех развитых странах приводит к постоянному увеличению количества изношенных автомобильных шин. В соответствии с данными Европейской Ассоциации по вторичной переработке шин (ЕТРА) в Европе ежегодно образуется более 2,5 млн. тонн амортизированных автомобильных шин. В то же время общий объем их переработки не превышает 30%. Вышедшие из эксплуатации изношенные шины являются источником длительного загрязнения окружающей среды, поскольку они не подвергаются биологическому разложению. Шины также огнеопасны и, в случае возгорания, погасить их достаточно сложно. Вместе с тем, амортизированные автомобильные шины содержат в себе ценное сырье: каучук, металл, текстильный корд.

Однако резина относится к высокомолекулярным материалам, которые не могут перерабатываться с получением вторичных гранул, пригодных для выпуска товарных изделий. В настоящее время применяют несколько основных технологий переработки и утилизации резиновых отходов и изношенных автомобильных шин: сжигание отработанных шин с получением энергии; измельчение резиновых отходов с извлечением крошки и порошка; производство из резиновых отходов и старых шин регенерированного промышленного материала, а также пиролиз резины, который является одним из наиболее перспективных направлений утилизации отработанных автомобильных шин, позволяющий получить продукты, которые могут быть использованы для народного хозяйства.

Процесс низкотемпературного пиролиза был положен в основу разработанного нами метода утилизации отработанных автомобильных шин. На основании выполненных исследований разработана и смонтирована установка, принцип действия которой основан на термической деструкции автомобильных шин, основу которых составляют изопреновые, бутадиеновые и бутадиен-стирольные каучуки, сшитые серными мостиками [1]. В качестве армирующего материала для придания прочности, жесткости, каркасности шинам используется текстильный корд (полиэфирный, полиамидный и др.), который также относится к высокомолекулярным соединениям,

и, следовательно, разрушает при высоких температурах. Металлический корд в процессе переработки не изменяет своих свойств.

Технологический процесс периодический и состоит из подготовительной стадии и стадии пиролиза. Производительность установки до 1000 т отработанных автомобильных шин в год.

Сырье (изношенные автомобильные шины) доставляют в производственное здание на подготовительный участок со склада. При необходимости поступившее сырье проходит механическую очистку с использованием ручного инструмента. Затем автомобильные шины разделяют на куски с помощью механического инструмента и перекладываются в корзины пиролиза, которые транспортной тележкой доставляются на производственный участок. В реактор пиролиза корзины загружаются при температуре в аппарате не более 75-100 °С. Топка аппарата пиролиза переводится в режим активного нагрева, а затем в экономичный режим работы. Температура в аппарате пиролиза поддерживается на уровне, который обеспечивает работу конденсатора жидких продуктов пиролиза без перегрузки. Для охлаждения холодильника-конденсатора предусмотрена замкнутая оборотная система водоснабжения с охлаждением на градирне от  $t_{\text{вх.}} = 60$  °С до с  $t_{\text{вых.}} = 30$  °С производительностью 4 м<sup>3</sup>/ч (96 м<sup>3</sup>/сут). Сконденсировавшаяся жидкость самотеком подается в промежуточный сборник, а несконденсировавшиеся газы эжектором подаются на специальную горелку в топку печи пиролиза. При достижении необходимой температуры отходящих газов (400-450 °С) из реактора пиролиза на входе в конденсатор оператор переводит топку в режим охлаждения аппарата пиролиза.

Для охлаждения аппарата пиролиза до температуры 100 °С производится продувка системы (аппарат пиролиза, конденсатор, промежуточная емкость) углекислотой (азотом) из баллона, после чего с помощью крана выгружают корзины с твердыми остатками продуктов пиролиза. Твердый остаток продуктов пиролиза, который используется в качестве топлива, из корзины перегружают через загрузочное окно в бункер, размещенный в топочном отделении. Жидкие продукты пиролиза передаются в емкость хранения.

Разработанная установка обладает простотой и надежностью конструкции, а также экологической чистотой технологии. Газовая фаза и твердый остаток используется в топках печей, а из жидкой фракции, представляющей собой смесь углеводородов, могут быть получены различные товарные продукты. При штатной работе установки сточные воды не образуются. Твердые отходы, которые представляют собой механические загрязнения после чистки шин, и угольную золу из топок печей, по мере накопления вывозят на специальные полигоны для захоронения по согласованию с органами Саннадзора. Таким образом, отходы установки подобны отходам обычной угольной котельной.

Эксплуатацию установки проводили в реальных условиях загрузки от 600 до 900 кг отработанных покрышек. Подаваемые в аппарат пиролиза шины не унифицировали, перерабатывали как отечественные, так и импортные марки с металло- и текстильным кордом. В процессе пиролиза был определен выход твердой, жидкой и газообразной фаз. Результаты расчетов показали, что газ пиролиза составляет 5 % масс., жидкая фракция пиролиза – 50 % масс., твердый остаток продуктов пиролиза с металлокордом – 45 % масс.

Расчеты показали, что из тонны переработанной резины может образовываться до 60 м<sup>3</sup> газа (нормальные условия). Его основными компонентами, определенными хроматографически (по ГОСТ 23781-83), являются (% об.):

- водород - 17,9;
- метан - 30,4;
- этан - 14,3;
- пропан - 5,0;
- н-бутан - 1,0;
- изобутан - 2,1;
- оксид углерода (II) - 4,2;
- оксид углерода (IV) - 9,9.

Данные хроматографического анализа фракции отгона до 180°С представлены в табл.1.

Таблица 1 – Состав жидкой фракции продуктов пиролиза с температурой отгонки 180°С

Компонент	Содержание в отгоне до 180 °С, % масс.	Общее содержание в жидкой фракции продуктов пиролиза, % масс.
Неароматические соединения до бензола	14,6	3,38
Бензол	15,1	3,51
Тиофен	0,4	0,10
Толуол	26,2	6,08
м+п-Ксилолы	13,8	3,21
о-Ксиллол	4,7	1,09
Инден	1,1	0,25
Нафталин	0,5	0.11

Как следует из табл.1, основными компонентами легкой фракции (отгон до 180°С) являются ароматические углеводороды, содержание которых составляет около 60 %.

Твердый остаток пиролиза автомобильных шин представляет собой относительно хрупкий, жирный на ощупь черный продукт. Его показатели качества по сравнению с антрацитом [3] представлены в таблице 2.

Как следует из табл.2, содержание углерода в твердом остатке пиролиза не ниже аналогичного показателя для антрацита, следовательно, твердые продукты пиролиза можно использовать как хорошее высококалорийное топливо, по величине теплоты сгорания сходное с антрацитом.

Другим возможным направлением использования твердого остатка является применение его в качестве углеродистого сорбента, например, в процессах очистки сточных вод. По методу БЭТ была определена величина удельной поверхности остатка, которая составила 32 м<sup>2</sup>/г, и проведены исследования его сорбционных свойств.

Таблица 2 – Показатели качества твердого остатка продуктов пиролиза

Параметр	Твердый остаток пиролиза автомобильных шин	Антрацит	Метод определения
Масс. доля влаги, % масс.	2,2	0,7-3	ГОСТ 11014-81
Зольность, % масс.	13,0	-	ГОСТ 11022-95
Зола на сухое состояние, % масс.			
Масс. доля серы, % масс.	13,2	-	
Сера на сухое состояние, % масс.	2,31	-	ГОСТ 2059-95
Выход летучих веществ, % масс.			
Летучие вещества на сухое беззольное состояние, % масс.	2,36	-	
Спекаемость по Рога	4,0	-	ГОСТ 6382-91
Масс. доля углерода, % масс.	4,8	1-7	
Углерод на сухое беззольное состояние, % масс.	0	0	ГОСТ 9318-91
Масс. доля водорода, % масс.	82.8	-	ГОСТ 2408.1-95
Водород на сухое беззольное состояние, % масс.	95.5	94-97	
Высшая теплота сгорания, кДж/кг	0.88	-	ГОСТ 2408.1-95
Низшая теплота сгорания, кДж/кг	1.04	-	
	34131	33520-35615	ГОСТ 147-95
	29416	-	ГОСТ 147-95

Одной из основных характеристик активных углей является их сорбционная емкость (осветляющая способность) по метиленовому голубому. Осветляющая способность исследуемого продукта была определена согласно ГОСТ 4453-84 после контакта его навески с определенным объемом раствора метиленового синего. Твердый остаток низкотемпературного пиролиза предварительно высушивали до постоянной массы при температуре  $(120 \pm 10)^\circ\text{C}$  и отбирали фракцию  $(0.5 \pm 1.0)\text{мм}$ . Результаты расчетов показали, что сорбционная емкость составила 130 мг/г, что соизмеримо с аналогичной величиной по ГОСТ 4453-84. Адсорбционная активность изучаемого продукта по йоду, определенная согласно ГОСТ 6217-74, составила 33 % (для угля марки ДОК – 30 %). Таким образом, твердый остаток пиролиза автомобильных шин обладает определенной сорбционной емкостью, что свидетельствует о возможности использования его как сорбента.

Следующим этапом исследования явилось изучение сорбционной емкости исследуемого продукта по отношению к различным органическим веществам, в частности, метиленовому голубому, метиленовому красному и фенолу. Для решения вопроса о возможности использования твердого остатка пиролиза как сорбента была проведена серия опытов по определению сорбционной емкости продукта при различных равновесных концентрациях сорбата с последующей построением сорбционных кривых.

Максимальная величина сорбционной емкости твердого остатка пиролиза автомобильных шин по метиленовому голубому составила 320 мг/г, что не ниже аналогичной величины для известных марок активных углей, для метиленового

красного – 450 мг/г. В результате построения изотермы адсорбции для растворов фенола была найдена величина 240 мг/г, что согласуется с литературными данными, приведенными для адсорбции фенола из водных растворов на угле КАД [4]. Вид полученных изотерм адсорбции согласно Брунауэру, Эммету и Теллеру свидетельствует не только о наличии в сорбенте микро- и макропор, но также и о сильном межмолекулярном взаимодействии в веществе сорбата [4].

Следовательно, результаты выполненных исследований по изучению сорбционных свойств свидетельствуют о возможности использования твердого остатка низкотемпературного пиролиза автомобильных шин в качестве сорбента для удаления некоторых органических загрязнений для очистки сточных вод.

Таким образом, предложенный способ переработки автомобильных шин низкотемпературным пиролизом позволяет не только утилизировать изношенные автомобильные шины, но также получить некоторые продукты, которые могут найти применение в различных отраслях народного хозяйства.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Белозеров Н.В. Технология резины. – М.: Химия, 1979. – 472 с.
2. Малышев А.И., Помогайло А.С. Анализ резин. – М.: Химия, 1977. – 232 с.
3. Буцин Ю.В., Ливинский М.П. Методы разведки угольных месторождений Донецкого бассейна.
4. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.

Дата поступления в редколлегию: 7 мая 2004 г.