

Министерство образования и науки
Донецкой Народной Республики

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»



На правах рукописи

Новичков Юрий Александрович

**ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ
РЕЦИКЛИНГА АВТОТРАКТОРНЫХ ШИН**

05.23.19 – экологическая безопасность строительства
и городского хозяйства

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель

Пенчук В.А.

доктор технических наук, профессор



Идентичность всех экземпляров диссертации заверяю

Ученый секретарь

специализированного диссертационного совета Д 01.023.03

Т.С. Башева



Макеевка – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
РАЗДЕЛ 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА.....	12
1.1 Особенности конструкции шин и материалов шинного производства	12
1.2 Основные способы утилизации изношенных и отбракованных шин.....	18
1.2.1 Использование шин без предварительной обработки.....	18
1.2.2 Восстановление шин.....	21
1.2.3 Сжигание шин.....	23
1.2.4 Регенерация шин	30
1.2.5 Дробление шин	34
1.2.6 Термоожижение, крекинг, пиролиз шин.....	39
1.3 Постановка целей и задач исследования.....	48
РАЗДЕЛ 2. ОРГАНИЗАЦИЯ, ПРЕДМЕТЫ, МАТЕРИАЛЫ	49
И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	49
2.1 Выбор направления исследования	49
2.2 Организация, предметы и материалы исследования	49
2.3 Методы исследования	50
2.3.1 Методики исследования качества исходного сырья	50
2.3.2 Методики определения качественного и количественного состава продуктов пиролиза	53
2.4 Выводы по разделу.....	56
РАЗДЕЛ 3. НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ	
ИЗНОШЕННЫХ И ОТБРАКОВАННЫХ ШИН СПОСОБОМ	
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА	57
3.1 Оптимизация процесса низкотемпературного пиролиза изношенных и	
отбракованных автотракторных шин	57
3.2 Исследование состава и свойств продуктов пиролиза шинной резины	73
3.2.1 Особенности химического состава газообразных и жидких продуктов пиролиза	75

3.3 Разработка способа получения печного топлива на основе смолы пиролиза шин	84
3.4 Разработка способа получения кондиционных товарных продуктов на основе твердого углеродного остатка пиролиза шин	87
3.4.1 Перспективы использования твердого углеродного остатка пиролиза шин в качестве наполнителя при производстве резинотехнических изделий	88
3.4.2 Твердый углеродный остаток – источник высокоактивных экологически безопасных сорбентов.....	93
3.5 Выводы по разделу.....	100
РАЗДЕЛ 4. РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ИЗНОШЕННЫХ И ОТБРАКОВАННЫХ АВТОТРАКТОРНЫХ ШИН СПОСОБОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА.....	101
4.1. Установка непрерывного действия для пиролиза шин без предварительного измельчения	101
4.2. Разработка экологически безопасного технологического комплекса по рециклингу шин	104
4.3. Оценка влияния установки по переработке изношенных и отбракованных шин на окружающую среду	108
4.4. Определение критериев экологической безопасности предложенной технологии рециклинга изношенных и отбракованных автотракторных шин	116
4.4.1. Расчет показателя суммарного загрязнения атмосферного воздуха	116
4.4.2 Оценка безотходности производства	121
4.4.3. Определение категории опасности производства	124
4.5 Выводы по разделу.....	125
РАЗДЕЛ 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ И РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ.....	126
5.1. Эколого-экономическая оценка эффективности разработанного	

технологического комплекса по рециклингу изношенных и отбракованных автотракторных шин.....	126
5.1.1. Определение ожидаемого экономического эффекта от реализации вторичных продуктов.....	126
5.1.2. Определение условного эколого-экономического ущерба от загрязнения окружающей среды, который можно предупредить в результате внедрения нового технологического комплекса	128
5.2 Выводы по разделу.....	137
ВЫВОДЫ.....	138
ЛИТЕРАТУРА	141
Приложение А АКТЫ И СПРАВКИ ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ.....	159
ПРИЛОЖЕНИЕ Б СПРАВКА О КОЛИЧЕСТВЕ ЗАРЕГИСТРИРОВАННЫХ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ.....	171

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. На протяжении последних десятилетий автотракторный транспорт стал одним из факторов, значительно влияющим на экологию городов. Возрастание техногенной нагрузки на окружающую среду происходит не только из-за выхлопных газов, но и вследствие образующихся больших объемов отработанных шин. С целью решения этой проблемы Министерством природных ресурсов России 30.07.2003 г. был издан Указ, в котором изношенные и отбракованные шины, камеры и другие резинотехнические изделия признаны отходами IV-й категории опасности. В мировой практике существует ряд способов обращения с данным видом отходов, основными из которых являются сжигание, регенерация, дробление, восстановление, термоожижение, использование шин без предварительной подготовки, пиролиз. Выведенная из эксплуатации шина представляет собой ценное вторичное сырье, содержащее 65-70% резины, 15-25% технического углерода, 10-15% металла, поэтому ее эффективный рециклинг (переработка) может не только решать экологические проблемы, но и обеспечить высокую рентабельность перерабатывающих производств. Пиролиз – весьма распространенный химический способ утилизации выведенных из эксплуатации шин, при котором образуется твердый углеродный остаток, жидкость, а также газовая фаза. С экологической точки зрения он обладает неоспоримыми преимуществами и позволяет сохранить ценное углеводородное сырье с целью его последующего вторичного использования. Однако до настоящего времени недостаточно изученными являются параметры режимов пиролиза автотракторных шин, а также качественный и количественный состав получаемых с его помощью вторичных продуктов. В связи с этим возникает необходимость разработки рекомендаций по экологически безопасному применению технологии переработки изношенных и отбракованных шин с использованием потенциально перспективного способа низкотемпературного пиролиза.

Связь работы с научными программами, планами, темами.

Основные исследования теоретического и прикладного характера выполнены в соответствии с государственными научно-исследовательскими темами (темы Д-2-2-03 «Эффективные технологии переработки промышленных отходов органического и минерального происхождения в высококачественные дорожные бетоны», Д-2-09-11 «Разработка новых технических и технологических решений по эффективной утилизации твердых бытовых отходов»), хозяйственными договорами с ООО «Стальмаркет» № 107-01 «Разработка технологии получения стандартного печного топлива из полимерных отходов» и с ООО «Таир» № 107-06 «Разработка технологии очистки смолы пиролиза отработанных автопокрышек», а также договором о научно-техническом сотрудничестве Харьковского национального автомобильно-дорожного университета и Донбасской национальной академии строительства и архитектуры.

Цель работы: проведение комплексных исследований по разработке рекомендаций экологически безопасного применения технологии низкотемпературного пиролиза для утилизации изношенных и отбракованных шин, а также способов получения качественного вторичного сырья с повышенной экологической безопасностью.

Задачи исследования:

- *выполнить* критический анализ экологической безопасности утилизации автотракторных шин с обеспечением ресурсосбережения в различных технологиях их переработки, *определить* основные причины, которые сдерживают широкое применение известных способов рециклинга;

- *установить* оптимальные параметры технологического процесса деструкции шинной резины без доступа кислорода для обеспечения экологической безопасности, энергоэффективности и ресурсосбережения технологического процесса переработки автотракторных шин способом низкотемпературного пиролиза;

- *определить* качественные и количественные характеристики получаемых

вторичных продуктов на основании экспериментальных исследований;

- *разработать* способ повышения экологической безопасности вторичных продуктов и *изучить* варианты их возможного применения;

- *разработать* конструкцию энергоэффективной установки для пиролиза крупногабаритных автотракторных шин;

- *разработать* технологический комплекс по утилизации автотракторных шин с целью создания безопасных условий их переработки в условиях городского хозяйства;

- *провести* экологическую оценку влияния технологии низкотемпературного пиролиза шин на окружающую среду на основе лабораторно-стендовых исследований и натурных испытаний;

- *обосновать* эколого-экономическую эффективность практического применения предложенного технологического комплекса.

Объект исследования – технология низкотемпературного пиролиза автотракторных шин.

Предмет исследования – экологическая безопасность и ресурсосбережение низкотемпературного пиролиза автотракторных шин.

Методы исследования.

При выполнении работы использовались следующие методы: физико-химические, реологические, органолептические, методы планирования эксперимента и математического моделирования.

Основные положения, выносимые на защиту:

- повышение экологической безопасности и эффективности переработки изношенных и отбракованных автотракторных шин способом низкотемпературного пиролиза, который обеспечивает сохранность ценного углеводородного сырья;

- комплексная эколого-экономическая оценка предприятий по переработке автотракторных шин способом низкотемпературного пиролиза.

Научная новизна полученных результатов состоит в следующем:

- впервые проведены комплексные исследования технологии утилизации

автотракторных шин способом низкотемпературного пиролиза для повышения экологической безопасности процесса переработки и снижения негативного воздействия на окружающую среду;

- впервые предложен экологически безопасный способ очистки продуктов пиролиза, который позволяет обезвредить накопленные объемы отходов I-го класса опасности в виде некачественной пиролизной жидкости и пиролизного углерода, повышает коэффициент безотходности (КБ) производства по рециклингу шин способом низкотемпературного пиролиза с 0,3 до 0,85, увеличивает показатели ресурсосбережения и энергоэффективности благодаря применению усовершенствованной технологии;

- впервые предложен привлекательный с экологической и экономической точек зрения технологический комплекс, позволяющий в условиях городского хозяйства перерабатывать многотоннажные промышленные отходы в качественное вторичное сырье в виде печного топлива, технического углерода и растворителя для лакокрасочной промышленности;

- получила дальнейшее развитие методика мониторинга экологической безопасности деятельности предприятий, осуществляющих переработку автотракторных шин способом низкотемпературного пиролиза.

Практическое значение полученных результатов:

- для обеспечения экологической безопасности, повышения энергоэффективности и ресурсосбережения, *определены* оптимальные режимы процесса пиролизной переработки изношенных и отбракованных автотракторных шин;

- *предложен* экологически безопасный способ обезвреживания промышленных резинотехнических отходов, позволяющий получить качественные вторичные продукты и обеспечить экологическую безопасность городского хозяйства;

- *разработана* на приоритетном уровне, *защищена* патентами на изобретение и *внедрена* в практику установка непрерывного действия по утилизации изношенных крупногабаритных шин и загрузочное устройство к ней в

ДП «110-й Харьковский автомобильно-ремонтный завод» (г. Харьков) и в ООО «Таир» (г. Днепропетровск);

- результаты теоретических и экспериментальных исследований диссертационной работы *использованы* ЗАО «Экотехника» (г. Донецк) в качестве исходных данных при составлении задания на проектирование установки для утилизации отработанных автомобильных шин способом пиролиза производительностью 2000 т/год по сырью. Технология производства печного топлива *внедрена* в ООО «Стальмаркет» (г. Харьков). Способ технологической очистки жидких и твердых вторичных продуктов низкотемпературного пиролиза (смола пиролиза и углеродный остаток) *реализован* в ООО «Экоресурс-Центр» (г. Киев);

- на базе разработанной лабораторной модельной установки *предложена* методика изучения зависимости выхода основных продуктов пиролиза от степени дисперсности исходного материала; результаты теоретических и экспериментальных исследований диссертационной работы *внедрены* в учебный процесс Харьковского национального автомобильно-дорожного университета и ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Техносферная безопасность».

Личный вклад соискателя состоит в *выполнении* аналитических и экспериментальных исследований в лабораторных и производственных условиях, *анализе* и *обобщении* полученных результатов, *формулировании* выводов и предложений, *внедрении* разработанных технологий в производство, а также:

- *выполнении* анализа накопления изношенных автотракторных шин и экологически опасных продуктов пиролиза;

- *установлении* оптимальных параметров технологического процесса низкотемпературного пиролиза;

- *исследовании* состава и свойств полученных вторичных продуктов;

- *разработке* экологически безопасной и экономичной технологии получения качественных твердых и жидких продуктов пиролиза;

- *разработке* экологически безопасного технологического комплекса для рециклинга изношенных и отбракованных шин и *проведении* эколого-экономической оценки его эффективности.

Апробация результатов диссертации. Основные положения диссертационной работы были рассмотрены и одобрены на 19 научных конференциях, в том числе на: IV Международной научной конференции аспирантов и студентов «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» (г. Донецк, 2005 г.); III Российской научно-практической конференции «Физико-технические проблемы создания новых технологий в агропромышленном комплексе» (г. Ставрополь, 2005 г.); III Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов» (г. Харьков, 2006 г.); IX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Экология. Человек. Общество» (г. Киев, 2006 г.); Первой всеукраинской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Хімічні проблеми сьогодення» (г. Донецк, 2007 г.); II Международной конференции по вопросу обращения с отходами производства и потребления (г. Киев, 2007 г.); Пятом Международном конгрессе по управлению отходами и природоохранными технологиями «ВейстТек–2007» (г. Москва, 2007 г.); Международном симпозиуме «Межрегиональные проблемы экологической безопасности» (г. Одесса, 2007 г.); IV Международной конференции «Научно-методическое и практическое обеспечение градостроительства, территориального и стратегического планирования» (г. Макеевка, 2014 г.); Международной научно-технической конференции «Наземные транспортно-технологические комплексы и средства» (г. Тюмень, 2015 г.); II Международной научно-практической конференции «Возрождение, экология, ресурсосбережение и энергоэффективность инженерной инфраструктуры урбанизированных территорий Донбасса: традиции и инновации» (г. Луганск, 2017 г.); Международной научно-практической конференции «Инновации в строительстве–2017» (г. Брянск, 2017 г.). Диссертация обговорена на заседании объединенного научного семинара

кафедры техносферной безопасности ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» (Протокол № 7/17 от «30» ноября 2017 г.).

Публикации. Основные научные результаты диссертации опубликованы в 40 печатных научных работах, общим объемом 12,47 п.л., лично автором – 6,19 п.л., в том числе 9 работ опубликованы в изданиях, входящих в перечень специализированных научных журналов, утвержденный МОН Украины, 2 работы опубликованы в изданиях, входящих в перечень специализированных научных изданий, утвержденный МОН ДНР. Технические решения, полученные автором в процессе работы, защищены патентами Украины на изобретение № 10993 (опубл. 15.12.2005, бюл. №12) и № 15093 (опубл. 15.06.2006, бюл. №6). Опубликовано в соавторстве 2 монографии.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов, выводов, списка использованных источников и двух приложений. Материалы диссертации изложены на 172 страницах, в том числе на 115 страницах основного текста, 25 полных страницах с рисунками и таблицами, 18 страницах списка источников, 14 страницах приложений.

Благодарность. Автор выражает глубокую благодарность кандидату технических наук, доценту Петренко Татьяне Валентиновне за помощь в организации экспериментальных исследований и обсуждении полученных результатов.

РАЗДЕЛ 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА

Выпускаемые промышленностью автотракторные шины через определенный промежуток времени попадают в отходы – срок эксплуатации у них меньше, чем у большинства резинотехнических изделий и ограничен 3-5 годами. Однако даже после этого автопокрышки сохраняют достаточный для повторной переработки уровень технологических свойств и могут рассматриваться в качестве вторичного сырья. Невозобновляемость естественных горючих полезных ископаемых диктует необходимость использования вторичных топливных ресурсов, особенно таких технологически перспективных, как шинная резина.

Страны с интенсивной автомобилизацией столкнулись с серьезной проблемой нагромождения выведенных из эксплуатации автомобильных шин. В США ежегодное количество изношенных шин составляет 16-18 млн.т, причем уже накоплено около 2 млрд. старых шин. В Англии объем изношенных шин составляет 400 тыс.т, в Японии – 600-750 тыс.т, в Германии – 460-510 тыс. т, в Италии – около 250 тыс. т. В странах СНГ накоплено более 50 млн.т изношенных шин и в настоящее время ежегодно образуется более чем 250-300 тыс. т. Уровень переработки и использования амортизированных шин за рубежом колеблется в очень широких пределах: от 87% в Японии до 20-30% - в США и большинстве стран Западной Европы, а в Германии он достигает 50% [4].

Изношенные шины образуются и накапливаются в больших и мелких автохозяйствах, предприятиях шиномонтажа и автосервиса, в частном секторе. В большинстве индустриальных стран есть программы и методы, которые направлены на поддержку сбора и переработки отработанных автопокрышек. Однако их эвакуация, захоронение, сжигание, которое происходит ради уменьшения их вредного воздействия на окружающую среду, малоэффективны.

1.1 Особенности конструкции шин и материалов шинного производства

Автомобильная шина - это эластичная резинокордная оболочка сложной конструкции, которая вмонтирована в обод колеса. Резиновые шины – это важные элементы ходовой части пневмоколесной техники, которые в процессе

эксплуатации обеспечивают смягчение возникающих во время движения транспортных средств толчков, ударов, вибрации, сцепление колес с дорогой, устойчивость, а также динамичность, плавность и безопасность движения, проходимость в различных дорожных условиях, влияют на уровень потребления топлива и шумообразование [5 - 8].

Автомобильная шина состоит из нескольких основных частей: каркаса, брекера, протектора, боковины и бортов, боковой проволоки и шнура-наполнителя (рис. 1.1).

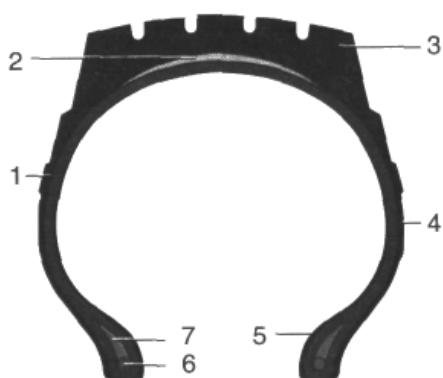


Рис. 1.1 Разрез автомобильной шины:

- 1 – каркас; 2 – брекер;
- 3 – протектор; 4 – боковина; 5 – борт;
- 6 – бортовая проволока;
- 7 – шнур-наполнитель.

Каркас шины - это ее силовая часть. Он передает нагрузку на колесо со стороны дороги. Каркас состоит из одного или нескольких слоев прорезиненного текстильного корда.

Существенное влияние на работу каркаса дает толщина прорезиненного текстильного корда. Уменьшение толщины текстильного каркаса приводит к снижению расходов на внутреннее трение, следовательно, к уменьшению нагрева, улучшению условий охлаждения, снижению износа резины и веса шины в целом.

Прочность покрышки определяется в основном прочностью корда. В зависимости от строения каркаса различают диагональные и радиальные шины.

Брекер представляет собой специальный пояс, выполненный из нескольких слоев прорезиненного корда, который находится между каркасом и протектором. От конструкции брекера в значительной степени зависит форма пятна контакта шины с дорогой. Брекер предохраняет каркас от толчков и ударов и передает усилия различным частям шины. Наиболее перспективным армирующим материалом для брекера легковых шин является металлокорд.

Металлокорд – это трос, который состоит из стального латунируемого провода с диаметром 0,15-0,25мм, прочностью 2500-3100 МПа.

Протектор - толстый слой резины, расположенный на поверхности покрышки и контактирующий с дорогой при движении колеса. Назначение протектора – обеспечивать износостойкость шины, хорошее сцепление с дорогой, ослаблять влияние толчков и ударов на каркас шины, частично поглощать колебания, и, в первую очередь, крутильные колебания трансмиссии автомобиля, предохранять каркас от механических повреждений и влаги.

Боковина покрышки – это резиновый слой толщиной 1,5-3мм, который покрывает боковые стенки каркаса и предохраняет его от влаги и механических повреждений.

Борта – жесткие части покрышки, которые предназначены для надежного крепления ее на ободе колеса. Они состоят из бортового кольца, выполненного из стального провода, твердого профильного резинового шнура, обертки и усилительных лент.

Таким образом, современная автомобильная шина – это сложная высококачественная конструкция, для производства которой тратится целый комплекс ценных сырьевых материалов: резина различного качества в зависимости от функционального назначения изделия; технические ткани; корды на полимерной основе, металлокорды, стальная проволока и др. Разнообразие эксплуатационных требований, которые предъявляются к данным резинотехническим изделиям, обеспечивается, в основном, выбором типов каучука, которых при производстве автотракторных шин применяется более двадцати.

История открытия, применения и последующего развития такого популярного в настоящее время материала как каучук насчитывает не одно столетие [9 - 12]. С открытием процесса вулканизации началась история резиновой промышленности, а на рубеже XIX-XX столетий из резины уже производились шины для первых автомобилей. Производство синтетического каучука [13 - 15] позволило существенно увеличить объемы производства и на

сегодняшний момент в мире больше половины синтетических и натуральных каучуков тратится на производство автомобильных шин.

Современный ассортимент синтетических каучуков разнообразен.

Бутадиен-стирольный (СКС) и бутадиен-а-метилстирольный (СКМС) каучуки устойчивы к трению и используются для производства шин [16], однако имеют низкую погодоустойчивость и сопротивление озоновому растрескиванию, а также низкую маслоустойчивость [17].

Бутадиен-нитрильный каучук (БНК) отличается высокой бензомаслоустойчивостью. Резины из БНК сохраняют эластичность при температуре до 120°C, обладают хорошими адгезионными свойствами по отношению к металлам и поэтому применяются для изготовления резинометаллических деталей работающими с топливом и маслами. Однако БНК недостаточно стойкий к окислению.

Хлоропреновый каучук характеризуется повышенной свето-, озоно- и огнестойкостью и средней стойкостью к действию топлива и масел. Однако морозо- и термостойкость этого каучука невысока.

Фторкаучук (СКФ) имеет высокую термостойкость (до 200°C), хорошую механическую прочность, сопротивление действию топлива, масел, органических жидкостей, сильных окислителей, но чувствителен к низким температурам.

Бутилкаучук имеет высокую стойкость к действию кислорода, кислот и щелочей, теплового старения, исключительно низкую газопроницаемость, но слабую эластичность и морозоустойчивость.

Этиленпропилендиеновый каучук (СКЭП) позволяет получать резину с высокой стойкостью к окислению, озоно-, атмосферо-, тепло- и морозоустойчивостью, высокой прочностью и эластичностью, но при этом имеет плохую совместимость с другими типами материалов, низкую стойкость к агрессивной среде [18].

Длительное время искусственные каучуки, превышающие натуральный по отдельным показателям, уступали ему в одном – эластичности. Между тем, это свойство наиболее важно для большинства резиновых изделий, в том числе для

автомобильных и авиационных шин, которые подвергаются во время эксплуатации множественным деформациям.

Изопреновые каучуки марки СКИ-3 являются каучуками общего назначения. По составу и эластичным свойствам они наиболее близки к натуральному каучуку. Изопреновые каучуки марок СКИ-3А и СКИ-3Ш имеют еще более стабильные свойства и достаточно высокие физико-механические показатели по сравнению с каучуком СКИ-3, а по стойкости к истиранию даже превосходят натуральный. Это делает их особенно ценными для изготовления довольно быстроизнашивающейся части шин - протектора [19].

В настоящий момент объем синтетического каучука используемого в рецептуре шинных резиновых смесей составляет около 90% от общего количества каучуков. Однако натуральный каучук, благодаря важнейшим свойствам – высокой эластичности, низкому теплообразованию во время множественных деформаций, используется до сих пор в шинной промышленности в больших количествах. Каучуки в резиновых смесях занимают значимую часть – около 50% всех сырьевых материалов состава шин и стоимость их доходит до 40-50% себестоимости шины.

Помимо каучука в состав резиновых смесей должен входить еще ряд ингредиентов: вулканизирующие вещества, ускорители и активаторы вулканизации, замедлители вулканизации, активные и неактивные наполнители, модификаторы, пластификаторы, ингибиторы [20].

Вулканизирующие вещества – это соединения, которые принимают участие в образовании пространственной структуры резины. В шинной промышленности в качестве вулканизирующих веществ используют в большинстве случаев серу, полисульфидные соединения, новолачные смолы. Мягкая резина обычно содержит 1-4% серы, полутвердая – около 10% и эбониты – 30-40% серы [21 - 23].

Ускорители – химические вещества ускоряющие процесс вулканизации, а также способствующие образованию структур устойчивых к окислению, термическому действию и множественным деформациям. В шинном производстве наиболее распространены следующие ускорители: каптакс, альтакс,

сульфенамид, тиурам. Активность ускорителя обеспечивает снижение температуры вулканизации и сокращение времени ее проведения.

Активаторы – вещества, в присутствии которых ускорители более активно проявляют свое действие. При введении в смесь активаторов уменьшается длительность вулканизации и возрастает прочность резины. В качестве активаторов чаще всего используются окислы тяжелых и цветных металлов – цинка, кадмия, свинца, магния, а также ряд органических соединений – аминов [24].

Замедлители вулканизации – вещества, которые уменьшают скорость присоединения серы к каучуку. Они применяются для предотвращения преждевременной вулканизации резиновых смесей во время их изготовления и обработки. Замедлителями являются преимущественно органические вещества, например, фталевый ангидрид, бензойная кислота, и тому подобное [25].

Наполнители – это вещества, которые вводятся в резиновую смесь для повышения механических характеристик резины (сопротивления разрыву, истиранию), при этом растет твердость и уменьшается эластичность резины. Они разделяются на активные наполнители (технический углерод, белая сажа, окись цинка, некоторые ионообменные смолы), и вещества, которые вводятся в резиновую смесь для роста ее объема и уменьшения содержимого каучука – неактивные наполнители (мел) [26].

Модификаторы – химически активные добавки, которые вводятся в резиновые смеси для улучшения качества вулканизатов. В качестве модификаторов применяют белую сажу, полиэтилен.

Пластификаторы – вещества, которые вводятся в резиновые смеси для повышения их пластичности, равномерного и быстрого распределения компонентов. Для этого используют канифоль, некоторые жирные кислоты, смолы. Следует отметить, что в отечественной шинной промышленности в состав рецептур для изготовления деталей автопокрышек не входят специальные пластификаторы повышающие морозоустойчивость изделий. Эту проблему решают путем подбора комбинаций морозоустойчивых эластомеров, которые не

кристаллизуются при низких температурах эксплуатации. По этой причине не случайным является выбор для протекторных видов резины изопренового, бутадиенового и бутадиен-стирольного каучуков, композиции которых при определенном дозировании имеют наиболее благоприятное сочетание морозоустойчивости по деформационным свойствам и кристаллизационным характеристикам. Дополнительные рецептурные возможности регуляции морозоустойчивости невелики [27, 28].

Ингибиторы старения – специальные вещества, которые вводятся в состав резиновых смесей для защиты шин от действия света, солнечных лучей, атмосферных газов, особенно озона. Это неозон Д, сантофлекс, альфоль, парафин, защитные воски ЗВ-1 и др.

Огромное значение в обеспечении прочности, срока службы и высоких эксплуатационных характеристик автопокрышек имеет корд. Его масса составляет до 15-35% от массы шины и в зависимости от материала он бывает вязкозный, полиамидный и полиэфирный, стекло- и металлокорд [29 - 31].

Таким образом, автомобильная шина представляет собой сложную многокомпонентную структуру, для изготовления которой используется серия материалов различного профиля. Поэтому во время выбора и разработки экологически безопасной технологии ее утилизации необходимо обязательно учитывать данный фактор [32 - 34].

1.2 Основные способы утилизации изношенных и отбракованных шин

В настоящий момент во всем мире интенсивно ведутся разработки экологически безопасных технологий утилизации изношенных и отбракованных автотракторных шин, уже достигнуты первые позитивные результаты. Эти исследования насчитывают несколько не связанных между собой направлений, каждое из которых имеет свои преимущества и недостатки.

1.2.1 Использование шин без предварительной обработки

Большое количество решений такого использования автопокрышек существует в отрасли строительства [35]. Из них создаются барьеры и ограждения для автомобильных дорог. Во время проведения взрывных работ изношенные

шины могут также использоваться в качестве ограждения. При строительстве дорог, аэродромов, взлетных площадок, с целью надежности покрытия применяются несущие элементы, выполненные из изношенных шин заполненных газобетоном.

Одним из эффективных решений является использование изношенных покрышек в качестве строительных блоков для стен гаражей, мастерских, складов. В ряде зарубежных стран (Англия, Канада, США) применяются конструкции стен гаражей, в которых покрышки соединяются между собой болтами и гайками. Такая сборка не требует много времени и не нуждается в точной подгонке элементов конструкции. Более простым решением является конструкция стен, в которой изношенные шины одинакового размера собираются в блоки. Каждая покрышка смещена относительно другой по принципу кирпичной кладки и крепятся друг к другу с помощью вертикальных металлических стоек-стяжек.

Перспективной выглядит технология создания звукоизолирующих ограждений вдоль автодорог – у шин удаляют одну боковину, после чего их соединяют и заполняют землей. Из таких элементов образуют озелененный пологий склон, который не отражает, а поглощает звуковые волны в особенно опасном нижнем диапазоне частот. Расход шин составляет 5000 шт. на 1км дороги, ограждение одновременно выполняет функцию барьера безопасности.

В горной промышленности и строительстве широко применяются передвижные опорные линии электропередач, которые во время транспортировки устанавливают на металлические сани, изготовленные из швеллера или металлического листа. Отбракованные крупногабаритные автотракторные шины используются в качестве подставки под опоры вместо саней. Для устойчивости внутренняя полость покрышки забивается буровым штыбом и такое оборудование имеет необходимую прочность на сжатие и трение. При этом исключается возникновение жестких ударов во время перемещения опор по неровной местности. Экономия металлопроката на одну опору линии электропередач составляет 1,8т.

Очень длительный срок хранения автопокрышек в водной среде обеспечивает их использование в сооружениях для защиты побережья морей и рек от эрозии. Они используются для создания искусственных берегов водоемов, волнорезов, дамб. В Германии из изношенных шин создано около 200 искусственных рифов, которые являются местом жительства рыб и устриц. Еще в 1970 году у берегов Австралии был построен такой искусственный риф из 15 тыс. шин. Рифы созданы у берегов Флориды (215 тыс. шин), Новой Зеландии, Ямайки, Греции, Японии. Не так давно малазийское правительство заявило о своем намерении купить с этой же целью 40 млн. изношенных шин.

В мелиоративном и гидротехническом строительстве покрышки применяются для покрытия склонов водонесущих горизонтов, для противозэрозионной защиты земляных сооружений, построенных на сильно деформированных и просадочных грунтах. Стоимость оборудования с использованием изношенных покрышек в несколько раз меньше по сравнению со стоимостью традиционных защитных сооружений. Однако следует отметить, что исследование диффузии вредных органических веществ из автопокрышек показали, что в кислой среде из резины вымываются тяжелые металлы, а в щелочной – возрастает диффузия полициклических ароматических углеводородов. Хотя строители искусственных рифов утверждают, что загрязнение естественных акваторий не наблюдается [4].

Покрышки небольших диаметров могут применяться в конструкции ленточных транспортеров вместо несущих металлических роликов. Способность покрышек смягчать удары используется для предохранения боковых частей судов от ударов при швартовке, как основа при разгрузке предметов с большим весом, как фундамент для крепления установок, которые вызывают вибрацию в процессе работы.

Разрезанные по радиусу на секторы покрышки применяются в устройствах для очистки трубопроводов больших диаметров от песка, строительного мусора и других отложений. Эффективным техническим решением является применение изношенных покрышек для изготовления поршней, которые позволяют в 8 раз

ускорить очистку водопроводных труб диаметром 400 – 1400мм. Разрезанные покрышки стягивают тросами в единую гибкую конструкцию образующую ерш-поршень. Его вводят в участок водопровода, воду подают под давлением с напорной стороны. Под действием давления ерш-поршень передвигается в трубопроводе, осуществляя очистку.

Предложено также использование наиболее крепкой части шины – протектора, который вырезается в виде протекторной полосы равномерной толщины. Впоследствии из нее производятся конструкции, находящие применение в качестве ограждений, панелей, стен [36].

Использование отработанных автомобильных шин без предварительной подготовки и обработки является наиболее дешевым способом их утилизации. Однако, невзирая даже на то, что вопрос выделения из шин в окружающую среду вредных веществ является открытым, эта отрасль применения не выглядит перспективной, так как не обеспечивает утилизацию огромного количества изношенных автопокрышек ежегодно образующихся во всем мире.

1.2.2 Восстановление шин

Как показал предыдущий анализ, автомобильные шины имеют сложную конструкцию и достаточно высокую стоимость. Поэтому при повреждениях, как правило, они подвергаются ремонту. К технологиям ремонта также предъявляются высокие требования – ремонт не должен приводить к снижению потребительских свойств шин [37]. Следует отметить, что соотношение продажи новых и восстановленных автопокрышек в странах Западной Европы и Скандинавии составляет 1:2 и среди фирм, которые занимаются их восстановлением, лидерами являются шинные заводы.

Существует несколько технологий восстановления изношенного протектора. Наиболее распространена нарезка и горячая вулканизация специальной гладкой ленты с одновременным формированием рисунка – этот процесс был хорошо известен в нашей стране как «наварка». На сегодняшний день наиболее перспективной выглядит холодная вулканизация (при температурах до 100°C) с применением ленты, на которой предварительно

нанесен рисунок протектора. В большинстве случаев используется лента равная размерам основных типов покрышек. Но в некоторых странах Западной Европы успешно реализуется технология восстановления покрышек с помощью готовых протекторов кольцеобразной формы. Специальный станок растягивает резиновое кольцо и натягивает его на подготовленный брекер [38, 39].

В конце 2000 года в Белоруссии был введен в эксплуатацию мини завод СП «Белретрейд» занимающийся восстановлением шин грузовых автомобилей по технологии немецкой фирмы «Еллерброк». Суть данной технологии заключается в том, что новый протектор предварительно подвергается вулканизации, а затем «приклеивается» к заранее подготовленному каркасу при температуре около 100°C. В данном случае под «приклеиванием» понимается «автоматическая вулканизация», которая осуществляется с помощью специальных химических веществ - ускорителей процесса [40].

В России по технологии холодной вулканизации работают: Чеховский шиновосстановительный завод (ЧШЗ); ООО «Скай» - дилер немецкой компании «Vergolst» в Северо-западном регионе; «Совтрансавто-Брянск», работающий по технологии американской компании «Bandag»; завод резинотехнических изделий в г. Копейске. В 2010 году в Украине наряду с оживлением шинной промышленности отмечалась интенсификация шиновосстановительного производства.

Действующие технологии позволяют получать высококачественные изделия, которые практически не отличаются от новых автопокрышек, но они очень трудоемки и потому в настоящий момент не прекращаются поиски более простых и дешевых методов возобновления изношенных шин [41 - 44]. Основная проблема восстановления шин – достижение прочной связи шиноремонтного материала с ремонтируемой шиной [45, 46].

Таким образом, в ряде развитых стран в среднем около 20% изношенных автотракторных шин подвергаются восстановлению и вторичному использованию. Однако полностью изношенные шины, которые утратили в процессе своей эксплуатации 15 - 20% начальной массы или получили

существенные повреждения конструкции, не могут быть превращены восстановлением в высококачественное изделие. Между тем они содержат в себе около 75% израсходованного на их производство каучука и прочих ценных ингредиентов, которые можно с прибылью вернуть народному хозяйству, а это, в свою очередь, требует иных путей переработки.

1.2.3 Сжигание шин

Несмотря на то, что автомобильные шины состоят из многих сырьевых компонентов, основным из них является шинная резина – ценное углеводородное сырье. Теплота сгорания шин составляет 32 ГДж/т, что соответствует углю высокого качества. Это открывает перспективы использования выведенных из эксплуатации шин в качестве альтернативного топлива [47, 48]. Сначала технология сжигания совмещалась с рециклингом резины – сжигались с целью уничтожения отходов крупные фракции измельченной резины, не отвечающие требованиям резинотехнического производства. Но постепенно большая теплотворная способность материала сделала привлекательной идею сжигания шин именно для генерации тепла. Фирма «Waste Management Inc» производит установки для дробления шин производительностью 5 тыс.т в год для их последующего сжигания на специализированных свалках в штатах Флорида, Висконсин, Миннесота. В городах Даллас, Портленд, Хьюстон и Атланта только в 1988 году эта фирма переработала более 4,5 млн. шин на резиновую крошку, которую предлагала в качестве твердого топлива для целлюлозно-бумажных и цементных комбинатов. Крупноизмельченную резиновую крошку в качестве добавки к углю в США пытаются сжигать в циклонных топках энергетических котлоагрегатов.

Сложность процесса измельчения изношенных шин (особенно с металлокордом) стимулировала развитие технологии сжигания шин целиком. В Англии с 1973 года эксплуатируются печи для такого сжигания, а в Италии построена установка с вращающейся печью, позволяющей загружать шины диаметром до 120 см и массой до 70кг [49]. В США развивается строительство электростанций, использующих в качестве топлива только автомобильные шины.

Так, в г. Модесто работает электростанция мощностью 14 МВт для сжигания 50 тыс. т шин ежегодно.

В настоящее время изношенные шины сжигают в 9 штатах США на электростанциях в котлоагрегатах разного типа – механического сжигания, циклонного сжигания, сжигания в псевдоожиженном слое. В 1987 г. в Калифорнии начал функционировать завод по получению энергии при сжигании изношенных шин производительностью 5 млн. шин в год. На протяжении трех лет этот завод вышел на проектную мощность (14 МВт) и начал приносить прибыль, переработав за это время 15 млн. покрышек. Полученный при сжигании шлак используют в цементной промышленности и при строительстве дорог. Зола, которая содержит большое количество ZnO , улавливается, очищается и направляется на переработку для получения цинка. Полученная в качестве побочного продукта сера смешивается с известью, а потом эту смесь используют как удобрение или как строительный материал.

В США на окраинах Лас-Вегаса планировалось строительство завода, который будет самым большим предприятием по утилизации отходов в мире. По плану он должен сжигать 18 млн. покрышек в год и производить 50 МВт электроэнергии.

В Германии фирмой «Рорбахцемент» введена в эксплуатацию печь для производства цемента, в которой в качестве добавки к традиционному топливу сжигали шины. В зону предварительного кальцинирования печи загружали куски шин размером около 200 мм, потому как при сжигании целых шин образовывалось большое количество оксида углерода и отключалась фильтровальная установка. В Австрии применение разрезанных шин в цементной промышленности также считают перспективным. Такое применение помогает снизить расходы традиционных энергоносителей и уменьшает уровень загрязнения окружающей среды. За счет большого содержания кислорода в печи горючие газы достаточно длительное время находятся в зоне горения, а сера и металл связываются продуктом. В Японии применение изношенных шин в цементной промышленности позволяет экономить 1 - 2% основного топлива.

В России в Кемеровской области на Западно-Сибирском металлургическом комбинате автопокрышки утилизируют в котлоагрегатах в процессе кислородно-конверторного производства стали. Во время выплавки стали в кислородном конверторе развивается очень высокая температура, при которой разрушаются канцерогены и другие вредные газообразные вещества. Агрегат имеет мощную систему газоочистки. Сжигание шин для производства электроэнергии считается прогрессивным направлением, потому что за счет утилизации отходов появляется возможность получать высококачественную универсальную энергию в виде электричества. Однако для осуществления этого процесса необходим определенный набор технологических элементов обеспечивающих санитарные нормы по выбросам [50 - 52].

В решении вопроса сжигания шин могут быть два варианта. Первый – использование достаточно больших установок для сжигания. Этим путем идут в США, Англии, Италии. Создание больших установок представляется технически целесообразным. Например, две установки в Англии смогут обеспечить утилизацию 50% шин в стране. Из набора существующего промышленного оборудования можно подобрать печи, котлоагрегаты-утилизаторы, газовые фильтры. Однако подобный подход нуждается в организации сбора и доставки шин - дополнительной транспортной цепочки технологии. Вторым вариантом – создание небольших установок отвечающих современным экологическим требованиям. Малые установки для сжигания шин могут сооружаться в составе автотранспортных предприятий как пристройки к котельным, действующим на этих предприятиях.

Таким образом, сжигание шин, на первый взгляд, является прогрессивным методом позволяющим расширить ассортимент альтернативных видов энергоносителей. С другой точки зрения этот метод вызывает настороженность экологов, потому что при сжигании автопокрышек образуется большое количество сажи, сернистого ангидрида, соединений цинка, а также продуктов неполного сгорания, загрязняющих воздух. Кроме того, зола, которая остается после сжигания сложной резиновой смеси, безусловно, содержит разнообразные

токсичные элементы и, в первую очередь, тяжелые металлы. Исследованиям процесса сжигания в этом направлении до последнего времени не уделялось надлежащего внимания, невзирая на безусловную их приоритетность. И только в последние несколько лет наметились определенные сдвиги в этой области.

На примере шин на основе каучука СКИ-3М проведены исследования состава газов, которые образуются в процессе горения. Учитывая сложную молекулярную структуру каучуков и наполнителей, использующихся при производстве автопокрышек, состав газовых смесей является многокомпонентным [53 - 55]. Идентификация соединений в таких смесях является сложной задачей, которую невозможно решить традиционными аналитическими методами. Для этого необходимы высокочувствительные, селективные методы с высокой специфичностью и информативностью, позволяющие идентифицировать целую гамму веществ разных классов на уровне концентраций 10^{-5} – $10^{-7}\%$ [54]. Всем этим требованиям отвечает хроматомасспектрометрический метод анализа.

С использованием прибора фирмы «Agilent» проведены исследования влияния температуры сжигания резиновой крошки на состав органических веществ в газах, образующихся при ее горении. Сжигание проводили при температурах 300°C, 600°C и 900°C с улавливанием газов водно-щелочными растворами и последующим аналитическим исследованием реакционной смеси [56]. Наиболее интенсивные пики, которые отвечают максимальной концентрации веществ, получены при температуре 300°C. Пики, полученные при температуре сжигания 600°C и 900°C настолько малоинтенсивны, что для их идентификации увеличили масштаб спектрограммы в 20 раз. В спектре идентифицированы 19 наиболее интенсивных пиков, которые отвечают такому же количеству органических веществ [57].

В таблице 1.1 приведены основные идентифицированные компоненты газовой смеси, которая получена сжиганием шин при температуре 300°C. Анализом данных эксперимента установлено, что 18 веществ из 19-ти идентифицированных – это ароматические и гетероароматические структуры с

одним или двумя ароматическими конденсируемыми (производные нафталина и бензтиазола) и связанными углерод-углеродной связью (производные дифенила) ядрами. Алифатика представлена лишь одним соединением – гептаном-2 (метиламилкетон).

Таблица 1.1

Основные компоненты газовой смеси, полученные во время сжигания шин при температуре 300°C.

Название компонента	Относительная площадь пика
Бензол	0,35
Гептанон-2	0,22
Бензальдегид	49,29
Ацетофенон	18,20
4-Метилбензальдегид	0,43
1-Винилбензиловый спирт	0,21
1-Фенилпропанон-1	1,18
Кумол	0,13
Нафталин	0,37
2-Метилнафталин	0,16
Дифенил	2,51
3-Фенилтиофен	0,40
4-Метилдифенил	0,76
1-Метил-7-изопропилнафталин	0,53
Дифенилацетальдегид	0,47
1-Фенил-3,4-дивинилциклогексан	0,84
Бензотиазол	0,73
1-Окси-4-метоксибензол	1,55
1,3-Дифенилпропан	1,96

Почти половина из образованных соединений – окисленные формы углеводородов (альдегиды и кетоны), что легко объяснить процессами термического окисления резины во время горения. Структура резины – это

сложная пространственная сетка, узлами которой являются поперечные сшивки между макромолекулами каучука. Им свойственны несколько основных типов химических связей: углерод-углеродные, моно-, ди- и полисульфидные. Наряду с поперечными связями в молекулярных цепях содержатся побочные группы, которые построены из молекул вулканизирующих агентов и ускорителей вулканизации. Во время температурного воздействия на наиболее слабые места – сульфидные и кислородные связи – начинается процесс термической деструкции. Продукты распада полимерных цепей вступают между собой во вторичные реакции, среди которых основным является замыкание энергетически выгодного ароматического или гетероароматического кольца [58 - 60].

Данные эксперимента свидетельствуют о том, что наибольшая концентрация в смеси продуктов неполного сгорания резины принадлежит бензальдегиду – его количество составляет 49,2%, второе место занимает ацетофенон (18,2%). Других компонентов содержится существенно меньше. При температуре сжигания 600°C относительная концентрация всех компонентов в смеси значительно снизилась, но бензальдегид и ацетофенон как и раньше остались лидерами. Их относительные концентрации в смеси составляют 25% и 16% соответственно. При переходе к температуре сжигания 900°C, содержание всех идентифицированных органических веществ в смеси продолжает резко снижаться, а некоторые пики совсем пропадают.

В настоящее время отсутствуют стандартные методики определения абсолютной концентрации идентифицированных веществ в газовой смеси. Поэтому не представляется возможным сделать вывод о превышении значения ПДК_{мр} в воздухе концентрации веществ содержащихся в смеси. В то же время, можно определить относительное изменение состава веществ при переходе от температуры сжигания крошки с 300 °C до 600°C и 900°C – суммарная площадь пиков, а значит и общая концентрация при температуре 600°C, изменяется в 26 раз по сравнению с температурой сжигания 300°C. При температуре 900°C общая концентрация газообразных органических веществ приблизительно в 80 раз меньше, нежели при температуре сжигания 300°C. Во время сжигания

автопокрышек в дуговой лабораторной электропечи материальный баланс идентифицированных в газовой смеси органических веществ изменяется – возрастает доля низкомолекулярной ароматики (бензола, толуола, изомеров ксилола и других гомологов) [61].

При сжигании шин серьезную опасность для атмосферного воздуха представляют не только органические токсиканты – продукты неполного сгорания, но и эмиссии тяжелых металлов. Их производные используются в процессе производства - железа и меди, содержащихся в металлокорде, а также магния и цинка – наиболее популярных активаторов. Кроме того, тяжелые металлы содержатся в золе, которая остается после сжигания. Исследование содержания тяжелых металлов проводили при помощи атомно-абсорбционного метода анализа на спектрофотометре С-115-М1 при температурах сжигания 300, 600 и 900°C. Данные о содержании металлов в газовой смеси и в золе приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2

Содержание тяжелых металлов в продуктах сжигания автопокрышек.

Название металла	В газовой смеси, %		В золе, %
	t=600°C	t=900°C	t=900°C
Cu	-	-	0,002
Mg	0,208	0,104	0,48
Fe	0,013	0,018	0,07
Zn	0,0169	0,0225	0,026

Как видно из приведенных данных, содержание металлов в газовой смеси незначительное. При низкой температуре сжигания их совсем не наблюдается, а меди не определено даже во время проведения эксперимента при высоких температурах.

Таким образом, при сжигании шин медь полностью остается в золе, большая часть магния, железа и цинка тоже переходит в минеральный остаток. Из всех металлов наиболее интенсивные эмиссии в атмосферу цинка – около 60%

при наивысшей температуре сжигания.

Учитывая экспериментальные данные, подтверждается, что при сжигании резиновой крошки при температуре 900°C и выше, не происходит существенного образования токсичных органических соединений, а также больших эмиссий тяжелых металлов в атмосферу. Следовательно, в качестве альтернативного топлива автопокрышки можно применять лишь в тех производствах, где технологическим процессом предусмотрена температура выше 900°C (цементные печи, сталелитейные цеха и др.). Преимущества данного способа утилизации шин ограничиваются освобождением больших земельных участков занятых под свалки, а также существенная экономия энергоресурсов. Именно этими фактами объясняется тот факт, что в настоящий момент данное направление является основным в мире по количеству утилизируемых автопокрышек. Для стран с дефицитом собственных энергоресурсов это направление утилизации автопокрышек может быть особенно актуальным – для его реализации не нужно специального технологического оборудования, сжигание можно осуществлять в энергоустановках, которые рассчитаны на обычные виды твердого топлива. Однако для широкого внедрения способа сжигания нужны более детальные исследования продуктов сгорания – необходимо знать эмиссии в атмосферу сажи с содержанием полициклических канцерогенных углеводородов, диоксинов. Главным недостатком этого способа утилизации является полная утрата ценного углеводородного сырья, перспективного в направлении вторичного использования.

1.2.4 Регенерация шин

Вышедшие из эксплуатации автотракторные шины, отходы резинотехнического и шинного производства являются одним из самих многотоннажных полимерных отходов. На момент выхода изделий из эксплуатации их полимерная основа подвергается незначительным структурным изменениям, в результате чего можно рассматривать эти изделия как важное сырье и источник экономии природных ресурсов. В настоящий момент в разных

направлениях интенсивно проводятся исследования в сфере поиска перспективных экологических и экономически целесообразных способов переработки изношенных автопокрышек, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки.

Среди многочисленных способов переработки амортизированных шин очень важным является способ их регенерации и повторного использования регенератов в основном производстве. Известно несколько способов регенерации резины, которые различаются не только характером и интенсивностью оказываемого на резину воздействия в процессе ее девулканизации, но и природой и количеством агентов регенерации, применяющихся при этом. В настоящий момент в отечественной промышленной практике регенерат получают паровым (15%), водонейтральным (40%) и термомеханическим (45%) методами [62]. В промышленном производстве наиболее широко используют высокотемпературные (выше 100°C) методы регенерации резины. Наиболее распространенным среди них является термохимический метод.

Регенерация – процесс разрушения пространственной вулканизационной сетки резины за счет теплового, механического и химического влияния. Вследствие этого получается пластичный продукт, способный вновь обрабатываться и частично заменять каучук [63]. Перед регенерацией резиновые отходы должны пройти подготовку, заключающуюся в измельчении резины в крошку, отделении от нее текстильной ткани и смешивании крошки с добавками – смягчителями и активаторами процесса девулканизации, способствующими переходу резины в пластичное состояние [64, 65].

В качестве смягчителей при девулканизации используют органические продукты (газогенераторные и сланцевые смолы, канифоль, технические масла и др.) с температурой кипения выше 300°C, то есть с температурой, которая значительно превышает температуру процесса девулканизации. Роль смягчителей заключается в том, что их молекулы проникают между молекулами каучука и вызывают его набухание из-за увеличения межмолекулярных расстояний и ослабление межмолекулярных сил притяжения. Это снижает вероятность

процессов структурирования каучука. Кроме того, смягчители являются одним из компонентов регенерата и увеличивают его пластичность. Их дозировка составляет 10 - 30% (в отдельных случаях до 50%) от массы резины.

Для активации процесса девулканизации нужны примеси так называемых активаторов, в качестве которых используют хлорорганические соединения, например, дисульфиды трихлор- и пентахлортиофенола, их цинковые соли и другие соединения в концентрациях 0,15 - 3,00% в зависимости от состава резины. Применение активаторов позволяет значительно (на 40 - 50%) снизить время девулканизации и ее температуру. Девулканизация является основным процессом регенератного производства. Она сводится к нагреванию измельченной резины с добавками в течение определенного времени при повышенной температуре (160 - 190°C). При этом происходит деструкция вулканизированного каучука – его пространственная структура частично разрушается, при этом разрывы происходят как по сульфидным и дисульфидным связям, так и в самих полимолекулярных цепях. Вследствие девулканизации уменьшается количество межмолекулярных сшивок в макромолекулах каучука, в результате этого образуется растворимая фракция, средняя молекулярная масса которой составляет 6000 - 12000. Полученный девулканизат имеет в своей структуре большое количество ненасыщенных двойных связей, что объясняет способность к вулканизации изготовленного на его основе регенерата.

В целом процесс регенерации резины разделяется на три стадии: подготовка резинового сырья, девулканизация резины и механическая обработка регенерата. Подготовительные операции одинаковы для всех методов: сортировка изделий по видам, типам и содержания каучука; освобождение от металла; измельчение.

При паровом методе дозированные порции резиновой крошки смешивают со смягчителями и загружают в девулканизационный агрегат для обработки паром при давлении 0,8 - 1,0 МПа и температуре 175 - 185°C в течение 7 - 8 часов. Девулканизат, который получен такой обработкой, с целью гомогенизации и пластификации смеси последовательно переделывают на вальцах и пропускают через фильтрпресс. Окончательная обработка резиновой массы с выдачей

готового продукта осуществляется на выпускных рафиновочных вальцах.

Основным недостатком парового метода является отсутствие перемешивания девулканизованной массы, что является главной причиной получения неоднородного по степени пластичности регенерата. Более качественный регенерат получают водонейтральным методом, который осуществляется в вертикальных автоклавах в среде водной эмульсии смягчителей при 180 - 185°C в течение 5 - 8 часов с постоянным перемешиванием. По окончании процесса девулканизации смесь подвергается обезвоживанию в прессовых шнеках до влажности 15 - 18%.

Технически наиболее совершенным методом регенерации резины является термомеханический способ, который позволяет значительно ускорить технологический процесс, сделать его непрерывным и обеспечить снижение себестоимости регенерата за счет максимальной механизации и автоматизации производства.

При производстве регенерата термомеханическим способом освобожденная от ткани резиновая крошка непрерывно смешивается со смягчителями. После этого в течение 4 - 12 минут выдерживается в девулканизаторе при температуре 140 - 210°C. Девулканизат, который выходит из агрегата, обрабатывается на рафиновочных вальцах с получением конечного продукта. Произведенный таким способом регенерат более однородный и пластичный по сравнению с водонейтральным методом.

В настоящий момент начинают активно применяться новые методы производства регенерата: метод диспергирования и радиационный метод [66, 67]. Метод диспергирования заключается в механическом измельчении резины в водной среде до тонкодисперсного состояния. Процесс проводят при пониженной температуре (40 - 60°C) в присутствии активаторов девулканизации и поверхностно-активных веществ. Это значительно снижает вероятность окислительных процессов в массе сырья и, как следствие, значительные структурные изменения в макромолекулах каучука во время регенерации.

При использовании радиационного метода регенерат может быть получен с

любыми пластоэластичными свойствами путем простого изменения поглощающей дозы радиации. В результате отсутствия дополнительных агентов регенерации и смягчителей полученный регенерат практически совпадает по своему составу с резиновым сырьем, что определяет его высокое качество по сравнению с продуктами водонейтральной и термомеханической регенерации.

Себестоимость регенерата в 4 - 6 раз ниже себестоимости синтетических каучуков общего назначения, поэтому его использование для частичной или полной замены каучука при производстве многих резинотехнических изделий экономически выгодно. Однако из-за частичной деструкции макромолекул каучука часто регенераты имеют пониженное качество. Поэтому их целесообразно использовать при выпуске продукции, которая не нуждается в высокоэластических характеристиках [68].

1.2.5 Дробление шин

В мировой практике широкое применение получило измельчение изношенных шин с получением каучуковой составляющей в виде резиновой крошки и последующим ее использованием в производстве регенератов, кровельных и гидроизоляционных изделий, добавок к нефтяным битумам, а также при строительстве асфальтового покрытия дорог [69 - 71]. Популярность измельчения шин обусловлена тем, что макромолекулярная структура этого резинового отхода и ценные свойства каучука наиболее полно сохраняются именно при механической переработке по сравнению с другими способами утилизации. Однако процесс измельчения очень сложен и энергоемок. Много усилий исследователей, инженеров и технологов направлены именно на разработку менее энергоемкого способа измельчения, создание оптимальных параметров оборудования и технологических характеристик конечного продукта. Все многочисленные способы дробления изношенной резины можно разделить на две больших группы – дробление при отрицательных и положительных температурах. Большое внимание уделяется способам измельчения при температурах ниже температуры хрупкости резины, так называемым криогенным методам, которые чаще всего связаны с использованием жидкого азота в качестве

хладагента [72 - 74]. Главное преимущество криогенного способа заключается в том, что при низких температурах легко отделяется металлический корд от резины и снижаются энергозатраты на процесс дробления. В качестве недостатка отмечают большие расходы энергии на получение хладагентов, потребность в сложном оборудовании, особые условия труда и техники безопасности, невозможность тонкого помола сырья, что исключает общую целесообразность применения этого способа для переработки шинной резины. Для снижения энергозатрат предложен способ дробления изношенных шин с использованием охлажденного до температуры $-80...-100^{\circ}\text{C}$ воздуха. При этом фракция конечного продукта получается на уровне 0,2мм [75]. Иногда в охлажденной до хрупкого состояния шине создается импульс давления, например от взрыва газовой смеси. Детонационное разрушение предварительно охлажденной шины – более быстрый и эффективный способ, нежели простое механическое измельчение [76].

На регенераторных заводах широко применяется технология измельчения резинового сырья в эластичном состоянии при положительных температурах. Анализ технологических схем и оборудования для измельчения шин, показывает, что любой технологический процесс измельчения включает следующие основные операции: 1) мойка шин; 2) отделение бортов; 3) грубое измельчение шин; 4) измельчение до более мелких кусков; 5) изъятие текстильного и металлического корда; 6) получение мелкой и более чистой резиновой крошки; 7) последующее дробление и сортирование. Для этих операций используют разнообразное оборудование – валковые дробилки, вибромельницы, экструдеры [77, 78]. Усовершенствование этой схемы в основном идет в направлении увеличения производительности оборудования, например, для дробильных валков оптимизируют геометрию их поверхности, повышают скорость вращения [79].

В настоящий момент основные исследования в отрасли переработки изношенной резины способом измельчения направлены на разработку нового оборудования работающего в наиболее энергетически выгодных условиях высоких температур. Среди них обращают на себя внимание способы разрушения

в условиях сдвига [80] и повышенного давления [81, 82]. В основе способа высокотемпературного измельчения резины сдвигом, открытого еще в 80-х годах прошлого столетия, лежит явление многочисленного растрескивания, разрушения и распада твердого тела на отдельные частицы в условиях сильного сжатия, нагревания и деформирования сдвигом. Сегодня эта технология с успехом используется для тонкого измельчения автомобильных и авиационных шин с синтетическим или металлическим кордом в специально разработанных установках – роторных диспергаторах. Уникальные свойства материалов, измельченных в роторных диспергаторах, позволяют эффективно использовать полученные резиновые порошки при изготовлении новых полимерных и резиновых изделий.

Технология измельчения в условиях высокого давления, так называемая бародеструкционная технология, основана на явлении псевдоразжижения резины и вытекания ее сквозь отверстия специальной камеры. Сначала автопокрышка попадает под пресс, где она разрезается на фрагменты массой не более 20кг. После этого куски направляются в установку высокого давления. В этой установке происходит экструзия резины на куски размером не более 80мм и отделение металлокорда. После нескольких последовательных стадий «экструзия – отделение корда» получается достаточно тонкодисперсный резиновый порошок с размерами частиц менее 0,3мм. Размер фракции порошка можно уменьшить, если добавить к сырью твердые минеральные наполнители или некоторое количество масел. В этом случае не только уменьшается размер частиц, но и значительно повышается производительность экструдера, а также снижаются расходы энергии на измельчение.

На современном этапе промышленное оборудование для этих процессов производится во Франции (фирма «Simp»), Германии («Hot Lap»), США («Granutech-saturn Systems Corporation»), Италии («Salvadori»), Болгарии («Астека»), Голландии («Konings Rubber Technology BУ»), России (фирма «Корд-экс», г. Пермь и ОАО «Тушинский машиностроительный завод», г. Москва). На Украине резиновую крошку производили в Полтавской области в городе

Комсомольск, на Сумском заводе регенерации резино-технических изделий и на Лисичанском промкомбинате.

Однако оборудование для получения резиновой крошки имеет существенный изъян – недостаточную мощность системы охлаждения блоков измельчения. В результате из воды, используемой для охлаждения, образуется большое количество пара, который вместе с вредными примесями выбрасывается в воздух.

В современных условиях рынок потребления резиновой крошки и порошков растет очень быстро. Повышенный интерес к тонкодисперсным порошкам предопределен тем, что именно они могут иметь широкое применение в разных отраслях народного хозяйства. Американские специалисты оценивают потребность во вторичных резиновых порошках в 2 – 3 млн. т/год. Пока еще используется только 5% от этого количества. Одним из основных направлений утилизации резиновой крошки является дорожное строительство. В США, Франции, Бельгии, Австрии и Японии получены позитивные результаты при применении резиновой крошки в асфальтобетонном покрытии дорог – при этом значительно повышается их износостойкость и снижается шумообразование. Особенно перспективные результаты показала модифицированная с помощью пластификаторов и диспергаторов резиновая крошка, которая уже широко применяется в США в процессе производства асфальтобетона – модифицированный резиновый порошок добавляют в битум для получения нового резинобитумного вяжущего.

Применение модифицированного резиновой крошкой битума позволяет улучшить основные свойства асфальта – повышается однородность, растет прочность, морозоустойчивость, стойкость к трещинам, влаго- и термостойкость.

В другом случае модифицированный резиновый порошок сначала смешивают с минеральными компонентами асфальта, а затем заливают эту смесь горячим битумом. Такой «асфальт-раббер» широко применяется во всех южных штатах США. При этом количество резиновой крошки в асфальте составляет 2%. Исследования показали, что наличие в асфальтобетоне 3 – 4 % резиновых частиц

размером 3,2 мм увеличивает сопротивление скольжению колес автомобилей при определенной толщине ледового слоя на дороге. Выступающие над поверхностью дорожного покрытия эластичные частицы резины деформируются под действием колес автомобилей и тонкий слой льда трескается, что уменьшает скольжение и повышает безопасность движения.

По данным Британской Ассоциации производителей резины, в Англии в дорожном строительстве используется около 5,5 тыс. т изношенных шин – для частичной замены гранита в битумной смеси, который наносится на дорогу или на взлетно-посадочную полосу, для ремонта стыков на бетонных участках и в щебневом покрытии. В Японии резиновая крошка с размерами частиц менее 1 мм используется для изготовления балластных и пластинчатых матов, применяющихся для предотвращения колебаний полотна железных дорог. Наблюдение за новыми магистралями в течение 5 лет показало, что полотно становится тверже, шум около него снижается на 8 ДБ. Уже более 15 лет пластинчатые маты используются на обычных междугородных железнодорожных линиях для упрощения их технического обслуживания.

Еще одним направлением использования резиновой крошки является производство строительных и технических материалов – линолеума, спортивных матов, покрытия площадок, крыш домов и сооружений. В Великобритании при производстве товаров для спорта и отдыха тратится свыше 20 тыс. т резиновой крошки. При строительстве стандартного олимпийского трека для атлетических соревнований используется 3 – 5 кг/м² вторичной резиновой крошки. Резиновую крошку применяют в качестве наполнителя полиуретана. Противоударные дорожки на хоккейной площадке толщиной 40 мм содержат 40 кг крошки на 1 м².

В Японии крошка помолотом 1 – 5 мм применяется при производстве бетонных дамб для предотвращения усадочных трещин. Фирмой «Румал» (Голландия) разработан метод, позволяющий наносить резиновую крошку на различные поверхности, например, на внутренние поверхности стеклянных контейнеров. Благодаря этому при изготовлении звукоизоляционных материалов исключается сложный процесс нанесения клея.

Резиновая крошка используется в качестве компонента смеси для изготовления тормозных колодок, садовой мебели и цветочных горшков, рулевого управления и педалей велосипедов, бамперов автомобилей, деталей бытовых электроприборов, пресс-форм агрегатов для литья под давлением. Однако, невзирая на перспективы использования резиновой крошки, это направление утилизации ограничивается высокой энергоемкостью процесса и принуждает вести разработки альтернативных путей утилизации изношенных автомобильных шин и других резинотехнических изделий.

1.2.6 Термоожижение, крекинг, пиролиз шин

Большое количество способов утилизации отработанной шинной резины направлено на достижение наиболее полного сохранения структуры и свойств полимерных составляющих с целью возвращения их в сферу производства. Однако в настоящий момент во всем мире становится все больше сторонников группы методов, которые приводят к глубоким необратимым изменениям структуры полимеров. Как правило, эти методы осуществляются при высоких температурах и заключаются в термической деструкции полимеров в той или иной среде при отсутствии или большом дефиците кислорода с целью сохранения углеводородного сырья и получения продуктов разной молекулярной массы, имеющих определенную ценность. К этим методам относится термическое разложение резины в нефтеподобном растворителе, так называемое термоожижение, а также крекинг и пиролиз. Они совмещают преимущества экологической безопасности и базы для возможного получения ценных вторичных продуктов.

В патентной и технической литературе встречается большое количество технических разработок и технологических схем термической переработки отработанных шин и отходов резины, среди которых можно выделить способы термического разложения в среде углеводородных масел и в битуме. При разложении в среде масел можно получить суспензию сажи в тяжелом масле подобную мазуту, а в некоторых случаях этот продукт можно включать в процесс производства каучука. Во время нагревания утильной резины в среде

углеводородной жидкости при 100 – 400°C получают текучий маслоподобный продукт, который при дополнительной обработке превращается в смолу. Ее можно вводить в резиновые смеси в концентрациях до 50 массовых частей на 100 массовых частей каучука [83, 84]. В качестве углеводородного сырья можно использовать отработанные масла, например, моторное, промышленное, гидравлическое или их смеси. Если термоожижение утильной резины проводить в среде инертного газа под давлением 2 атм. в растворе бензола, то температуру процесса можно снизить, а в качестве целевого продукта получить высококачественное котельное топливо [85]. Растворение резиновой крошки в битуме при тех же условиях позволяет получить антикоррозионные и гидроизоляционные мастики, а также придает битуму эластичность и морозоустойчивость.

Высокотемпературная переработка резиновых отходов при высоком давлении в присутствии катализатора содержащего титан, кальций, ниобий, так называемый крекинг, дает возможность получать жидкие углеводородные продукты и газовую смесь [86, 87], а если проводить процесс при очень высоком давлении в водородной атмосфере, можно получить жидкое топливо высокого качества с низким содержанием серы. В Институте физико-органической химии и углехимии НАН Украины совместно с Институтом горючих ископаемых (Москва) проводились исследования по определению оптимальных параметров гидрогенизации угля Украины, разработка способов модификации угля с целью повышения выхода жидких продуктов при гидрогенизации, возможность гидрогенизации модифицированного угля при давлении водорода 3-5 МПа. [88; 89; 90]. Однако, невзирая на получение достаточно ценных продуктов, как термоожижение, так и крекинг не приобрели распространения из-за сложного технологического оборудования процесса.

В настоящий момент наибольшее внимание специалистов во всем мире привлекает способ пиролиза отработанной резины и других органических отходов – процесс физического и химического распада материала при высоких температурах без доступа воздуха [91 – 97]. Состав продуктов пиролиза зависит

как от типа исходного сырья, так и от условий проведения деструкции. В процессе пиролиза резиновых изделий получают разнообразные продукты: газообразные (около 12%), твердые (около 36%) и жидкие (35 – 52%), соотношение между которыми зависит от условий проведения реакции. Газовая фаза обычно состоит из смеси водорода, метана, окиси и двуокиси углерода и низкомолекулярных углеводородов. В жидкой фазе содержатся преимущественно ненасыщенные алифатические и ароматические соединения, твердый остаток пиролиза содержит наполнители, окись цинка, углерод. В промышленности используется два разных метода пиролиза резины: низкотемпературный жидкофазный с температурным режимом до 600°C и высокотемпературный – при температурах преимущественно 600 – 900°C. Первый позволяет получать в качестве основного продукта смолу пиролиза, а второй – обеспечивает получение газа и твердого остатка при минимальном выходе или даже при полном отсутствии смолы [98, 99].

Во многих развитых странах мира в течение ряда лет ведутся работы по пиролизу резиновых отходов. В Японии действуют промышленные производства по пиролизу шин. В Западной Европе работает несколько полупромышленных установок. В США фирмами «Гудийр» и «Ойл Шелл» создана установка производительностью 15 т шин в сутки. Наиболее детально разработана технология пиролиза измельченной шинной резины в реакторе шахтного типа. В этом случае резиновые частицы размером от 20 до 120 мм контактируют с бескислородным газовым теплоносителем, который подается в нижнюю часть реактора [100 – 104]. Парогазовые продукты пиролиза из верхней части реактора поступают на охлаждение, откуда сконденсированные жидкие продукты направляются в хранилище, а газ возвращается на нагревание реактора. Твердый углеродный остаток через валковый измельчитель поступает в магнитный сепаратор для очистки от металла. Реактор предварительно разогревают, подавая в активную зону нагретый в специальной печи воздух. Потом, когда начинается процесс распада, подачу топлива в печь прекращают и процесс осуществляется за счет частичного сжигания резины (около 2% при 450°C), причем в качестве

теплоносителя выступают газы пиролиза.

Параллельно разрабатываются и постепенно совершенствуются способы и устройства для термической переработки изношенных шин в псевдоожигенном слое с теплоносителем. Испытан способ пиролиза отходов в псевдоожигенном слое с использованием кварцевого песка с внешним обогревом [105].

В некоторых случаях для нагревания реакционной смеси в псевдоожигенном слое используются керамические кольца диаметром 1,3 см. Куски шин подаются в реактор и смешиваются с нагретыми кольцами, подвергаясь пиролизу. Однако этот метод усложняется дополнительным процессом разделения твердых продуктов пиролиза и керамического теплоносителя.

Наиболее энергоемкой стадией в процессе переработки изношенных шин является их измельчение с целью получения резиновой крошки минимально возможного размера, так как размер сырья является определяющим при выборе габаритов реактора. В этой связи параллельно активно ведутся разработки установок для пиролиза целых шин [106]. Например, разработана экспериментальная установка для пиролиза целых шин, который осуществляется в аппарате с псевдоожигенным слоем и механической мешалкой. Шины подаются цепным конвейером в реакционную зону. Скорость цепи регулируют так, чтобы обеспечить достаточное время контакта шины с теплоносителем. Стальной корд, который остается на крючках цепи, поднимают из реакционной зоны. Подача шин на переработку и отделение корда проводится через сегментные затворы в верхней части реактора.

Исследования в этом направлении проводятся очень интенсивно. Так, авторским коллективом Тульского государственного университета и Ярославского НИИ «Техуглерод» создана уникальная аппаратура для пиролиза амортизированных автопокрышек производительностью 2 т в сутки. Особенностью этой технологии является использование в качестве теплоносителя газообразного аммиака, который приводит к значительному повышению скорости пиролиза: для полного разложения резины при 460 – 480°C нужно 100 – 125

минут. Аналогов подобного «газового пиролиза» в мире нет. Технология позволяет утилизировать покрышки с текстильным, вязким и металлическим кордом. Выход продуктов составляет в пересчете на резину: пиролизной жидкости – 42 – 46%; углеродного остатка – 30 – 33%; газа – 15 – 20%; металла – пропорционально содержанию металлического корда в покрышках. Продукты пиролиза перерабатываются в этой же технологической схеме в конечные продукты: металлический лом – 8%; пластификатор резиновых смесей – 37%; активированный уголь – 25% [4].

В Белоруссии специалистами производственной фирмы «Экология-энергетика» создана промышленная установка пиролизического разложения шин под действием перегретого водяного пара производительностью 7 тыс. т в год. Пиролиз осуществляется в специальной термокамере с получением жидкого топлива, углеродного остатка и газа. Пиролизный газ характеризуется высоким содержанием водорода (50 – 52%) и метана (25 – 27%), имеет теплоту сгорания 32 – 38 МДж/м³ и может использоваться в качестве топлива [4].

Все больше внимания уделяется именно низкотемпературному пиролизу [107]. В качестве топлива используют несконденсированные газы, а также твердый остаток продуктов пиролиза. Это обеспечивает минимальное количество газообразных и твердых отходов при отсутствии технологических сточных вод. Проведенный анализ жидкой фазы, образованной из продуктов разложения резиновых шин показал, что она может быть ценным сырьем для последующего использования в народном хозяйстве. Технологический процесс состоит из подготовительной стадии и стадии пиролиза. Производительность установки до 1000 т отработанных шин в год. Сырье поставляют в производственное помещение. Потом автопокрышки помещают в корзины для пиролиза. В пиролизный реактор корзины загружают через верхнюю крышку при помощи мостового электрического крана при температуре в аппарате не менее 750 – 1000°C. После закрытия и уплотнения крышки реактора проводится контроль герметичности установки с помощью подачи углекислого газа. Избыточное давление должно сохраняться 3 – 5 минут. После тестирования пиролизного

аппарата на герметичность углекислый газ стравливают. Температура в аппарате поддерживается на уровне, который обеспечивает работу конденсатора жидких продуктов пиролиза без перегрузки. Для охлаждения холодильника-конденсатора предусмотрена замкнутая обратная система водоснабжения с охлаждением на градирне. Для охлаждения аппарата пиролиза проводится продувка системы углекислотой из баллона, после чего с помощью крана выгружаются корзины с твердым остатком продуктов пиролиза. Жидкие продукты пиролиза помещаются в емкость для хранения. К преимуществам разработанной установки можно отнести простоту и надежность конструкции, а также экологическую чистоту технологии. Газовая фаза и твердый остаток используются в топках печей для создания температуры, а жидкая фракция, которая состоит из смеси углеводородов, по своим свойствам может быть доведена до товарных продуктов.

Активно ведутся поиски новых путей пиролиза. Заслуживает внимания пиролиз в расплавах солей при 650 — 800°C. При пиролизе образуются газообразные углеводороды. Сажа после распада шины плавает на поверхности расплава. Стальные части корда опускаются на дно. Продукты пиролиза в солевых расплавах содержат 35 – 50% углерода, 20% газообразных углеводородов (до C₄), 10% ароматических углеводородов и 20 – 30% пиролизной смолы. С повышением температуры увеличивается доля газообразных продуктов и ароматических углеводородов.

Много исследований проводятся в направлении совершенствования аппаратного оформления процесса пиролиза. Разработан способ переработки изношенных шин путем предварительного измельчения сырья с последующей подачей измельченной массы в винтовой насос. Насос имеет насадку с фильерами, в которой масса нагревается до 550°C в зоне фильер и через них под давлением тангенциально подается в верхнюю часть реактора. Дальше масса перемещается в нижнюю часть вдоль расположенного внутри реактора винтового лотка и подвергается действию восстанавливающих газов. Восстанавливающие газы поступают тангенциально в нижнюю часть реактора под избыточным давлением и температуре 550 – 800°C. Остальные газообразные нефтепродукты,

которые образуются в реакторе, направляют в качестве топлива в паросиловой агрегат для производства электроэнергии или для последующей переработки в жидкое топливо. При этом твердый остаток обрабатывают в нижней части реактора перегретым паром с температурой 200 – 250°C и массовым соотношением пара и твердого остатка 1:1. Далее обработанный твердый остаток собирают в охлажденном воздухе бункере для разделения его на фракции, которые идут на дальнейшую переработку [108].

Разработан способ термической переработки шин и резинотехнических изделий в среде рециркулирующих пиролизных газов в реакторе при температуре 200 – 500°C с разделением продуктов пиролиза с помощью специального аппарата разделения. Благодаря этому аппарату продукты пиролиза с низкой молекулярной массой поступают в нижнюю часть реактора. Выходящие из топки реактора дымовые газы пропускают сквозь расположенный внутри теплообменник для нагревания рециркулирующих газов и перерабатываемого материала. В качестве топлива для получения продуктов сжигания используют газообразные или жидкие продукты пиролиза [109].

Заслуживает внимание способ пиролиза измельченных до размера 0,32 – 0,8 мм автопокрышек с использованием в качестве инертного материала кварцевого песка. Процесс проводился в экспериментальном реакторе с циклонными сепараторами и системой охлаждения. Пиролиз протекал в режиме циркуляционного кипящего слоя в диапазоне температур 300 – 800°C. Исследовалось влияние температуры и размера частиц исходного материала на состав продуктов пиролиза, который определялся методами газовой хроматографии и спектрального анализа в инфракрасном диапазоне частот. При этом было определено влияние времени протекания процесса и значения температур на соотношение между жидкими и газовыми продуктами процесса [110].

Выглядит перспективным предложенный новый способ переработки высокомолекулярных органических отходов путем многоконтурного циркуляционного пиролиза, при котором тяжелые жидкие фракции, которые

образуются на контурах многоконтурной циркуляционной системы, возвращаются в реактор для последующей повторной деструкции. Такой подход обеспечивает глубокую степень деструкции отходов с получением жидкого продукта, который энергетически обеспечивает процесс переработки [111 – 113].

В некоторых случаях при пиролизе резины к ней добавляют твердое топливо. Например, такая установка работает в Швеции – пиролиз твердых отходов с добавкой каменного угля осуществляется в газогенераторе с вращающимся колосниковым штакетом. Через штакет поступает паровоздушная смесь, сверху из отдельных бункеров в газогенератор загружают отходы и уголь. Опускаясь вниз, они последовательно проходят зоны сушки и пиролиза. Часть горючих веществ твердого остатка подвергается восстановлению в нижней зоне водяным паром с образованием оксида углерода и водорода. Оставшиеся горючие компоненты сгорают с выделением теплоты, которая используется для проведения процесса. Температура в зоне горения достигает 1500°C. Образующийся в процессе пиролиза шлак охлаждается паровоздушной смесью и через водный затвор удаляется из газогенератора. Газ выделяется из верхней и центральной частей газогенератора. После охлаждения, выделения смолы и воды, отделения от пыли оба газовых потока объединяются. Смола отделяется от воды и вместе с газом сжигается в котельной. Вода испаряется в теплообменнике и в виде пара возвращается в газогенератор. Из 1т твердых отходов получают 1,5 тыс. м³ газа и около 40кг смолы с теплотой сгорания соответственно 6,0 МДж/м³ и 33,0 МДж/кг. Шлак в количестве 200 кг/т вывозят в отвал. Эксплуатирующаяся с 1976г. в Швеции установка рассчитана на переработку смеси состоящей из бытовых отходов, резиновых отходов и каменного угля.

В Германии практикуют добавлять изношенные шины к каменному углю в процессе коксования в камерных печах. Однако, при смешивании каменноугольного кокса с твердым продуктом термообработки резины, его качество, как сырья для металлургии, ухудшается. Поэтому рекомендуется перерабатывать отходы не в составе коксовой шахты, а загружать их в практически чистом виде в часть камер. Это позволит полученному в этих

камерах продукту не смешиваться с коксом, который образуется в результате коксования угля в других камерах. В то же время жидкие и газообразные продукты из всех камер предлагается отводить в общую систему охлаждения и конденсации для дальнейшей совместной переработки и использования. При такой организации процесса можно получить достаточно однородные смеси жидких продуктов.

Таким образом, с точки зрения экологической безопасности, энергоэффективности и экономически выгодного использования вторичного сырья самыми перспективными для переработки вышедших из эксплуатации автотракторных шин можно считать технологии, основанные на процессе пиролиза – термической переработке в герметичном реакторе без или с ограниченной подачей кислорода. При этом наиболее перспективно выглядит низкотемпературный пиролиз, который позволяет получать высокий выход жидких продуктов, являющихся потенциальным источником топлива. Недостатком стандартных технологических схем пиролиза является отсутствие возможности прогнозирования количественного и качественного состава продуктов реакции, что обусловлено недостаточными исследованиями их зависимости от основных параметров процесса и отсутствием его оптимизации.

В результате системного анализа источников информации о существующих технологиях в области утилизации выведенных из эксплуатации автотракторных шин, установлено:

1. Исследования ведутся по двум основным направлениям: использование изношенных шин без предварительной подготовки и переработка автопокрышек разнообразными способами с получением вторичного сырья;
2. Исследования, направленные на поиск новых технологий утилизации отработанной резины, которые бы приводили к получению продуктов имеющих коммерческую ценность, достаточно ограничены;
3. Большинство исследователей используют методы термической переработки отработанных автопокрышек с ограниченным доступом кислорода, получая при этом газообразные, жидкие и твердые продукты реакции;

4. На данное время отсутствует информация относительно разработки комплексного экологически безопасного способа утилизации изношенных и отбракованных автотракторных шин.

1.3 Постановка целей и задач исследования

Исходя из вышеизложенного, следует, что целью работы является проведение комплексных исследований по разработке рекомендаций экологически безопасного применения технологии низкотемпературного пиролиза для утилизации изношенных и отбракованных шин, а также способов получения качественного вторичного сырья с повышенной экологической безопасностью. При этом поставлены следующие задачи: 1. *Выполнить* критический анализ экологической безопасности утилизации автотракторных шин с обеспечением ресурсосбережения в различных технологиях их переработки, *определить* основные причины, которые сдерживают широкое применение известных способов рециклинга; 2. *Установить* оптимальные параметры технологического процесса деструкции шинной резины без доступа кислорода для обеспечения экологической безопасности, энергоэффективности и ресурсосбережения технологического процесса переработки автотракторных шин способом низкотемпературного пиролиза; 3. *Определить* качественные и количественные характеристики получаемых вторичных продуктов на основании экспериментальных исследований; 4. *Разработать* способ повышения экологической безопасности вторичных продуктов и *изучить* варианты их возможного применения; 5. *Разработать* конструкцию энергоэффективной установки для пиролиза крупногабаритных автотракторных шин; 6. *Разработать* технологический комплекс по утилизации автотракторных шин с целью создания безопасных условий их переработки в условиях городского хозяйства; 7. *Провести* экологическую оценку влияния технологии низкотемпературного пиролиза шин на окружающую среду на основе лабораторно-стендовых исследований и натурных испытаний; 8. *Обосновать* эколого-экономическую эффективность практического применения предложенного технологического комплекса.

РАЗДЕЛ 2. ОРГАНИЗАЦИЯ, ПРЕДМЕТЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальные исследования проведены на базе лабораторий Донбасской национальной академии строительства и архитектуры, Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины и Донецкого национального университета.

2.1 Выбор направления исследования

Направлением исследования является определение экологически безопасных условий протекания процесса переработки изношенных автотракторных шин способом низкотемпературного пиролиза с целью снижения отрицательного воздействия на окружающую среду, а также разработка экологически безопасного способа получения товарных вторичных продуктов пиролиза.

2.2 Организация, предметы и материалы исследования

Для проведения экспериментальных работ предметами исследования являлась экологическая безопасность и ресурсосбережение низкотемпературного пиролиза автотракторных шин для чего исследовались: 1) выведенные из эксплуатации автотракторные шины, изготовленные на основе СКИ–3М каучука с металлическим кордом с теплотой сгорания 32,8...33,10 МДж/кг; 2) лабораторные образцы выведенных из эксплуатации шин разной степени измельчения, которое проводилось по известной методике [114, 115]. Основные характеристики образцов приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Основные характеристики образцов измельченных автомобильных шин (%).

№ образца	Содержание влаги	Зольность	Выход летучих (на горючую массу)	Содержание серы
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
1	1,22	9,37	74,10	1,21

Продолжение таблицы 2.1

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
2	1,18	9,29	74,21	1,23
3	1,25	9,38	74,07	1,25
4	1,22	9,35	74,12	1,27
5	1,24	9,37	74,10	1,22

Во время выполнения исследований были использованы следующие основные материалы и аппаратура: установка для анализа серы – бомба калориметрическая; калориметр типа КЛП-1 для определения теплоты сгорания; эксикатор 2-190 (ГОСТ 25336-82); муфель электрический, обеспечивающий нагревание до $800 \pm 20^\circ\text{C}$; милливольтметр с термоэлектрическим преобразователем типа ТХА класса 1,5 для проведения измерений в диапазоне $0 \dots 1600^\circ\text{C}$; весы лабораторные общего назначения типа ВЛР-200; сушильный шкаф, который обеспечивает температуру нагревания 100°C ; баллон с кислородом чистотой не менее 98%.

2.3 Методы исследования

Методы исследования, которые были использованы в работе, можно разделить на две группы. Первая включает методики исследования качества исходного сырья, а вторая – исследования свойств, а также качественного и количественного состава продуктов пиролиза. В целом, при выполнении работы использованы методы: физико-химические, реологические, органолептические, методы планирования эксперимента и математического моделирования.

2.3.1 Методики исследования качества исходного сырья

При использовании в экспериментах резиновой крошки фракции 1...3 мм отбор лабораторной пробы проводился из измельченной массы общим весом 15 кг. В качестве методики отбора и усреднения пробы использовали рекомендации для угольных штабелей [116]. Масса точечных порций (M , кг), которая составляла объединенную пробу, находилась по формуле:

$$M = 0,06 \cdot D, \quad (2.1)$$

где D – максимальный размер частиц.

С учетом того, что анализу подвергалась измельченная масса с максимальным размером частиц 3 мм, масса точечной порции составляла 0,18 кг. Масса сборной пробы, с которой непосредственно проводили эксперименты, составляла 5 кг. Размеры частиц резиновой крошки исследовали под микроскопом типа «Биолам» Р2У4.2 при увеличении в 120 раз с использованием стандартной камеры Горяева (размер ячеек 1/20мм) [117].

Дифференциальный термический анализ проводили на приборе Q-1500 (Венгрия). Масса навески материала составляла 0,2 г, температура подъема - 20...500°C, скорость подъема – 2,5°C в мин. ИК спектры образцов снимали на приборе UR-20 в диапазоне волновых чисел 600...3600 см⁻¹ в таблетках бромиды калия (KBr) и в растворе абсолютного четыреххлористого углерода. Количество влаги и сухих веществ находили путем высушивания образцов в сушильном шкафу при температуре 100°C до постоянной массы в предварительно высушенных бюксах [118].

Количество золы находили сжиганием органической части образца с прокаливанием минерального остатка в муфельной печи при температуре 450-600°C [118]. Выход летучих на горючую массу находили термической обработкой образца обезвоженной резины в муфельной печи при температуре 400-500°C [118]. Экспериментальное определение теплоты сгорания осуществляли на калориметрической установке при сжигании определенного количества материала. Высвобождающееся тепло поглощалось водой, которая непрерывно проходила через калориметр. Во время проведения анализа измеряли количество воды и температуру ее нагрева. Теплоту сгорания рассчитывали по объему сгораемого материала, количеству и температуре использованной в исследовании воды [119]. Элементный анализ органической части резиновой крошки осуществляли по методу Дюма - Прегля [120].

Методика определения серы - по ГОСТ 3877-88 [121]. Масса образца указана в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Выбор массы навески материала в зависимости от ориентировочного содержания серы.

Массовая доля серы в образце, %	Масса образца, г
до 5	от 0,6 до 0,8
> 5	от 0,3 до 0,4

Массовую долю серы в материале рассчитывают по формуле 2.2:

$$S = \frac{32,6 \cdot (m_1 - m_3) \cdot 100}{233,42 \cdot m_2} = \frac{13,73 \cdot (m_1 - m_3)}{m_2}, \quad (2.2)$$

где m_1 – масса сернокислого бария, полученного во время анализа материала, г;

m_2 – масса выходного материала, г;

m_3 – масса сернокислого бария, полученного при проведении контрольного опыта, г.

Количество серной кислоты (m_K), в г, рассчитывали по формуле 2.3:

$$m_K = \frac{V_1 \cdot 0,02452 \cdot K \cdot 106}{C_K} = \frac{2,452 \cdot V_1 \cdot K}{C_K}, \quad (2.3)$$

где V_1 – объем раствора щелочи, см³;

0,02452 – количество серной кислоты, которое соответствует

0,5моль/дм³ раствора гидроксида натрия, г;

K – поправочный коэффициент;

C_K – концентрация взятой для анализа серной кислоты, %.

Массовую долю серы рассчитывали по формуле 2.4:

$$S = \frac{32,06 \cdot (m_1 - m_3) \cdot 100}{233,42 \cdot m_2} = \frac{13,73 \cdot (m_1 - m_3)}{m_2}, \quad (2.4)$$

где m_1 – масса полученного при анализе сернокислого бария, г;

m_2 – масса навески продукта, г;

m_3 – масса сернокислого бария, полученного при проведении
контрольного опыта, г;

32,06 – атомная масса серы;

233,42 – молекулярная масса сернокислого бария.

2.3.2 Методики определения качественного и количественного состава продуктов пиролиза

Потенциометрическое титрование проводили на рН-метре РН-340 с использованием водно-спиртовых растворов субстратов.

Идентификацию органических составляющих газообразных и жидких продуктов пиролиза и их содержание определяли методами газожидкостной хроматографии на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором «Цвет-100» (колонка длиной 6м и диаметром 3мм с твердым носителем «Хроматон N-AW-HMDS», фракция 0,25 - 0,31мм) и хромато-масс-спектрометрии на приборе фирмы «Agilent».

Удельную поверхность твердого углеродного остатка пиролиза определяли по методу БЭТ [117]. Кинематическую вязкость и температуру вспышки в закрытом тигле определяли по известным методикам [122].

Содержание кремния в зольном остатке находили спектрофотометрическим методом, основанном на образовании кремнемолибденового комплекса с последующим восстановлением его аскорбиновой кислотой с образованием кремнемолибденовой сини [118].

Анализ концентрации цинка в зольном остатке находили объемным методом при титровании раствором трилона-Б в присутствии индикатора сульфарсазена, кальция – тем же методом в присутствии индикатора мурексида, железа и меди – спектрофотометрическим методом при взаимодействии водного раствора субстрата с сульфосалициловой кислотой и диэтилдитиокарбаматом натрия соответственно [123, 124]. Содержание калия, натрия, магния и алюминия в зольном остатке устанавливали пламенно-ионизационным методом [125].

Методика определения общего содержания ароматических углеводородов – по ГОСТ 6994-74. Массовую долю ароматических углеводородов X рассчитывали по формуле 2.5:

$$X = \frac{[m_1 - (m_2 - m_k)] \cdot 100}{m_1} - \frac{\text{ЙЧ} \cdot M}{254}, \quad (2.5)$$

где m_1 – масса смолы до обработки серной кислотой, г;

m_2 – масса смолы после обработки серной кислотой, г;

m_k – масса серной кислоты, которая осталась на стенках воронки, г;

ЙЧ – йодное число смолы, г/100г;

M – средняя молекулярная масса ненасыщенных углеводородов, г;

254 – молекулярная масса йода.

Методика определения йодного числа – по ГОСТ 2070-82:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot F \cdot 0,01269}{m} \cdot 100, \quad (2.6)$$

где X – содержание йода, г на 100г смолы;

V – объем раствора тиосульфата натрия 0,1моль/дм³,

использованного на титрование в контрольном опыте, см³;

F – фактор перерасчета тиосульфата натрия;

m – масса смолы, г;

0,01269 – количество йода, эквивалентное 1см³ 0,1М раствора тиосульфата натрия, г.

Методика определения адсорбционной активности твердого углеродного остатка пиролиза по метиленовому голубому [117]. По полученному значению оптической плотности с использованием калибровочного графика определяли остаточную концентрацию (мг/г твердого остатка) метиленового голубого в осветленном растворе по формуле 2.7:

$$X = \frac{(C_1 - C_2 \cdot k) \cdot 0,025}{m}, \quad (2.7)$$

где C_1 – концентрация исходного раствора, мг/л;

C_2 – концентрация раствора после контакта с твердым остатком, мг/л;

k – коэффициент разведения раствора;

m – навеска, г;

0,025 – объем метиленового голубого, который был
взят для осветления, л.

При проведении экспериментальных исследований оценку погрешностей экспериментальных данных осуществляли по методике [126, 127]. Экспериментальные данные обрабатывали по Фишеру-Стьюденту с доверительной вероятностью 0,95.

Относительная погрешность измерений в эксперименте составляет соответственно: при нахождении химических показателей титрометрическим способом – 3...4%; при нахождении фотометрических показателей – 2,5%; при определении физических характеристик – 3...6%.

Результаты эксперимента были обработаны при помощи программного пакета «Mathcad».

Для определения четкого перечня проведения теоретических и экспериментальных работ была разработана структурно – логическая схема (рис. 2.1).

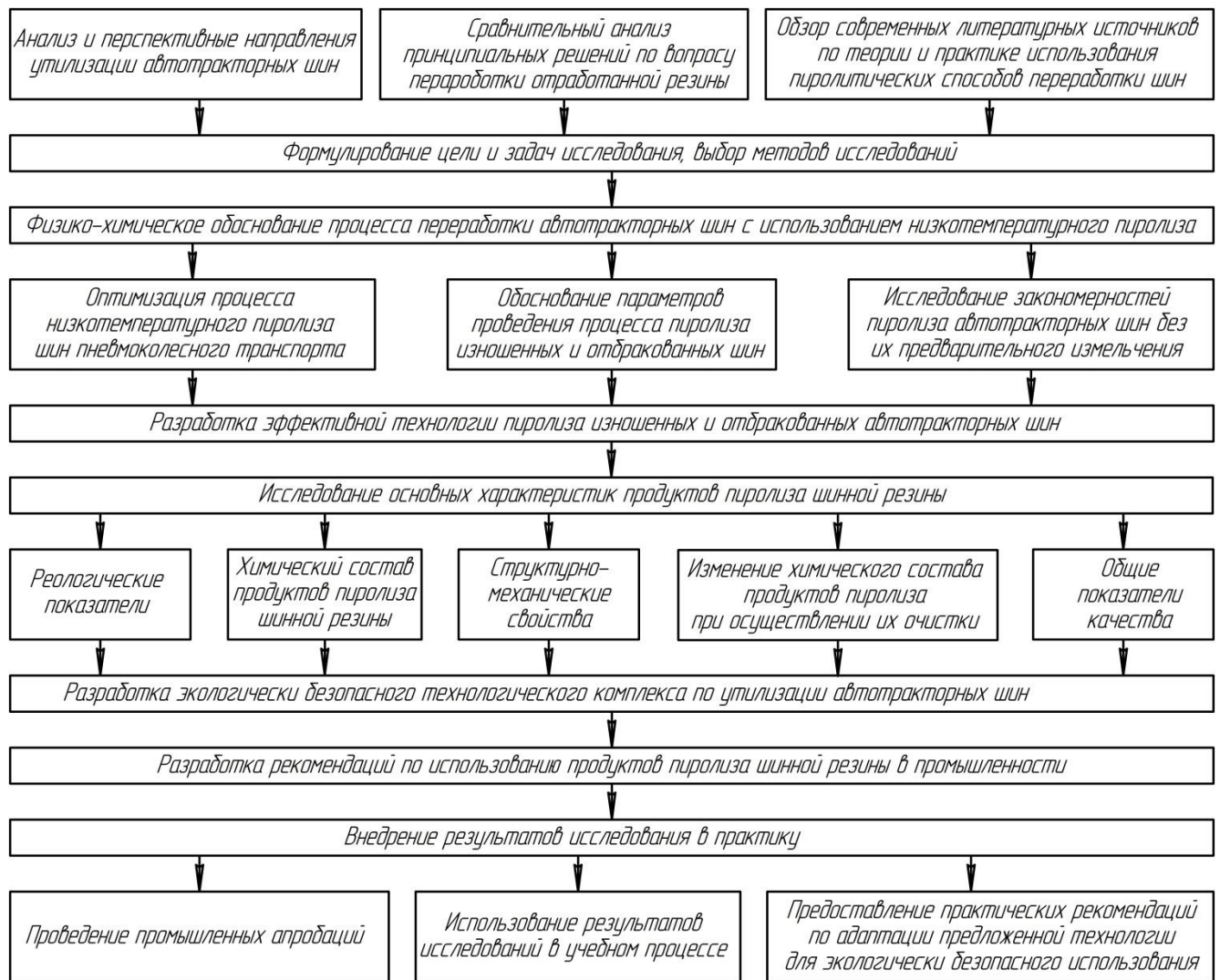


Рис. 2.1 Структурно – логическая схема проведения теоретических и экспериментальных работ.

2.4 Выводы по разделу

1. Для проведения необходимых исследований по повышению экологической безопасности переработки изношенных и отбракованных автотракторных шин способом низкотемпературного пиролиза можно использовать существующие стандартные методики, оборудование, предметы и материалы, перечень которых указан в настоящем разделе.

2. По результатам проведенного анализа состояния вопроса относительно утилизации шинной резины способом низкотемпературного пиролиза определен порядок проведения исследований и составлена структурно-логическая схема проведения теоретических и экспериментальных работ.

РАЗДЕЛ 3. НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ИЗНОШЕННЫХ И ОТБРАКОВАННЫХ ШИН СПОСОБОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА

Образование смолы при нагревании органического углеродного сырья без доступа воздуха – пиролизе – было известно давно, однако самостоятельный интерес смола пиролиза, как ценное углеводородное сырье, стала вызывать значительно позже [128 - 130]. Известен и тот факт, что смолу можно получать не только в процессе коксования каменного угля, но и при пиролизе любого углеводородного сырья [131 - 134]. Выведенная из эксплуатации шинная резина, как ценное углеводородное полимерное сырье, привлекла огромное внимание к поиску путей ее вторичного использования. На данный момент способы обращения с выведенными из эксплуатации шинами достаточно многочисленны и разнообразны, однако большинство исследований направлено именно на ее пиролиз. Схемы пиролиза также многочисленны, каждая из них имеет свои недостатки и преимущества, поэтому исследования в этой отрасли не прекращаются до сих пор.

3.1 Оптимизация процесса низкотемпературного пиролиза изношенных и отбракованных автотракторных шин

При большом разнообразии технологических решений, которые предложены как отечественными, так и зарубежными специалистами, приоритетными способами утилизации органических отходов должны стать технологии, которые обеспечивают:

- высокую экологическую безопасность предложенного технологического процесса;
- утилизацию отходов непосредственно на месте их нагромождения;
- максимально низкую энергоемкость самого процесса утилизации;
- безотходный технологический процесс;
- получение конечных продуктов, которые имеют коммерческую ценность.

Всем этим требованиям удовлетворяет именно способ низкотемпературного пиролиза [135]. Невзирая на то, что в периодические издания ежегодно поступают

сообщения о новых разработках на базе этого способа, он еще очень далек от совершенства. Главным его недостатком является невозможность прогнозировать качество и количество газообразных, жидких и твердых продуктов пиролиза, что является следствием отсутствия углубленных лабораторных исследований процесса, которые могли бы стать его прочной научной базой. Малоизученным остается влияние важнейших параметров процесса (температуры, времени, состояния сырья) на выход продуктов пиролиза. И, самое главное, пиролизная жидкость и твердый остаток оказались нетоварными продуктами, которые в исходном виде непригодны для потребления и не имеют легального рынка сбыта. При этом их можно назвать ценными полупродуктами, которые при определенной обработке могут стать альтернативными видами топлива, активными наполнителями резиновых смесей, высокоэффективными сорбентами. Данное направление нуждается в дополнительных научных исследованиях с целью разработки технологий их очистки и облагораживания.

В работе поставлена задача всестороннего изучения процесса низкотемпературного пиролиза отработанной резины в лабораторных условиях, что позволит найти ключевые аргументы для управления реакцией и получения прогнозируемых результатов.

Для этого был разработан лабораторный реактор, который представляет собой цилиндрическую трубу диаметром 100 мм и высотой 250 мм, которая вертикально устанавливается в электрическую печь (рис. 3.1). Из котла водяной пар, а из баллона инертный газ аргон используются для продувки реактора с целью исключения кислорода. Водяной пар перегревается до 500...600°C. Образовавшиеся пиролизные газы направляются из реактора в холодильник и сборник конденсата – обводненной пиролизной жидкости. Температура контролируется хромель-алюмелевой термопарой. Реометром измеряется расход аргона. Изначально реактор разогревали до температуры процесса, потом через него в течение нескольких минут продували аргон. Подачу аргона прекращали и в реактор вдували водяной пар. После засыпания резиновой крошки температура в реакторе снижалась до 380°C, однако через 3...10 минут сырье нагревалось до

оптимальной температуры процесса и поддерживалась постоянной до окончания пиролиза. По окончании реакции подачу водяного пара прекращали, а углеродный остаток перед выгрузкой охлаждали аргоном.

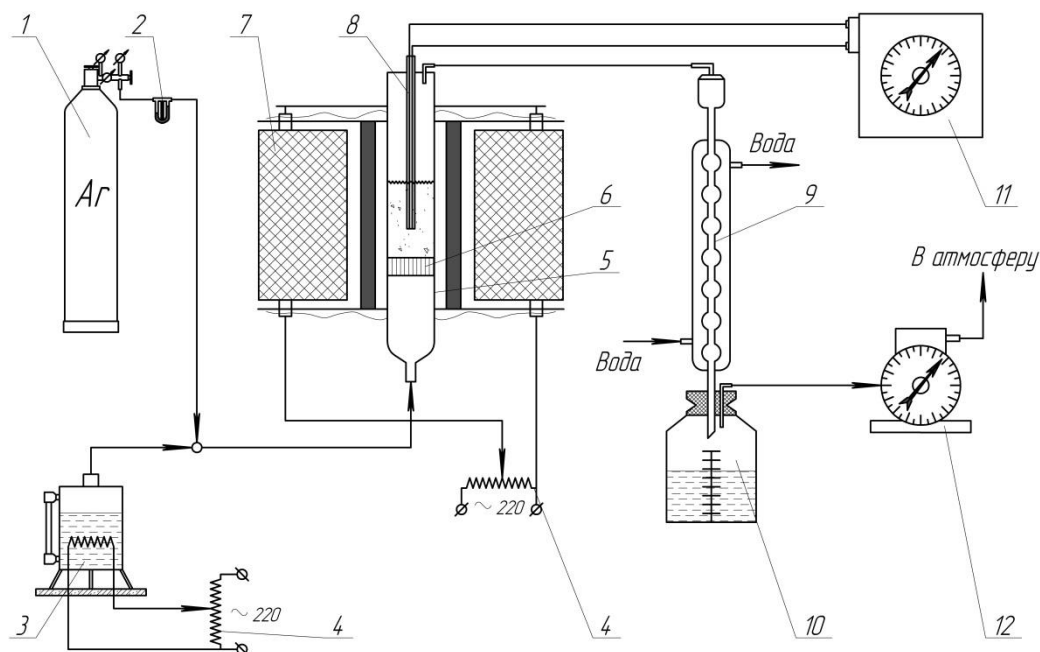


Рисунок 3.1 Схема установки для пиролиза резиновой крошки:

1 – баллон с аргоном; 2 – реометр; 3 – паровой котел; 4 – лабораторный автотрансформатор; 5 – кварцевый реактор; 6 – решетка; 7 – печь; 8 – термопара; 9 – холодильник; 10 – сборник конденсата; 11 – потенциометр; 12 – газовый счетчик.

Продувка аргоном использовалась для исключения влияния кислорода на протекание процесса пиролиза. Генератор водяного пара не является обязательным элементом пиролиза и включен в состав лабораторной установки с целью поддержания температуры реакции и экономии дорогостоящего аргона. Кроме этого, водяной пар является слабым окисляющим агентом и проведенная с его помощью газификация реакционной смеси вызывает эрозию углеродной поверхности – тем более сильную, чем менее активный окислитель. Это значительно повышает удельную поверхность и адсорбционную способность твердого углеродного остатка – будущего сорбента. Таким образом, при оптимальных условиях уже из реактора-пиролизера сразу, без дополнительной

обработки, можно получить достаточно качественный частично активированный углеродный остаток для использования в виде сорбента. Обработка водяным паром также поможет избавиться от избыточной зольности остатка, которая обусловлена неорганическими добавками в рецептурах резиновых смесей [136 - 138].

Основными параметрами гетерогенных реакций, к которым и принадлежит процесс пиролиза шинной резины, является температура процесса, время его протекания и реакционная поверхность. Что касается последней, то известно, что чем больше поверхность соприкосновения реагентов, тем выше скорость реакции [139]. Поэтому исследование начали с измельченного сырья, на примере которого можно установить влияние температуры и времени реакции на выход основных продуктов. Для работы использовали резиновую крошку фракции 1...3мм.

В литературе указывается разнообразный диапазон температур (от 380°C до 650°C), при которых осуществляется низкотемпературный процесс пиролиза шинной резины [88, 140]. Ни в одном из найденных источников не содержалось обоснования выбора температуры процесса, а между тем, шинная резина – это высокомолекулярное органическое вещество, которое состоит из определенных мономерных единиц – остатков органических молекул. Они связаны между собой химическими связями с определенной энергией. При термическом воздействии эти связи разрываются и чем больше энергия связи, тем большая необходима температура для ее разрыва, так как процесс деполимеризации эндотермический [141]. Поскольку шинная резина имеет сложный многокомпонентный состав, то наиболее рациональным методом для установления оптимального температурного интервала протекания эндотермической реакции ее распада является метод термографического исследования. Этот метод с успехом использовался при изучении процесса пиролиза бурого угля и углистых глин [142 - 145] и лег в основу настоящих исследований.

Методом термогравиметрии в тигле без доступа воздуха к образцу, был определен температурный интервал разложения резины из автопокрышки (рис. 3.2). Термическое разложение начинается при 250 - 260°C, при этом теряется

часть массы образца. Максимум потери массы приходится на интервал 375...400°C и свидетельствует о максимальной деструкции вещества. Завершается процесс при температуре $525 \pm 10^\circ\text{C}$ (рис. 3.3), что имеет схожесть с процессом термического разложения буроугольных отходов и углистых глин [146].

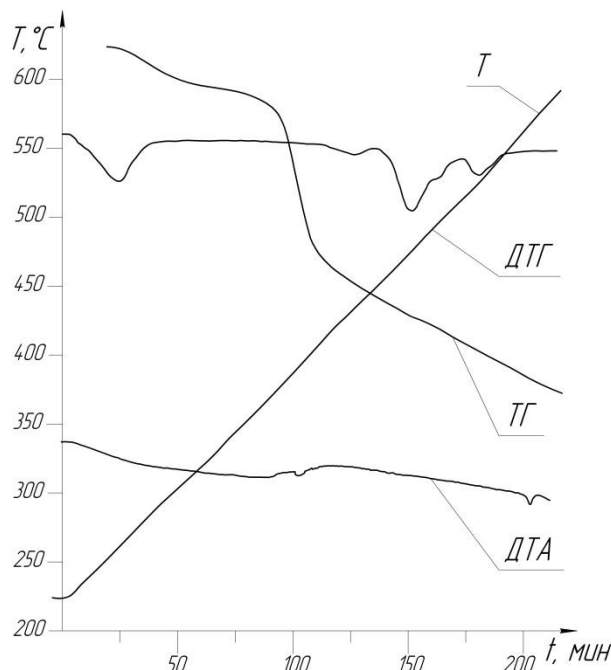


Рис. 3.2 Термограмма деструкции резиновой крошки:
кривая простого (T) и дифференциального термического анализа (DTA), кривая потери массы (TG) и кривая скорости потери массы (DTG)

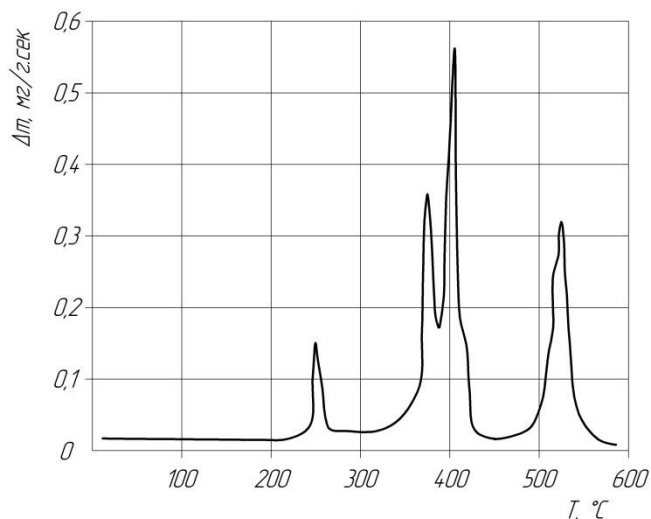


Рис. 3.3 Зависимость влияния температуры (T) на скорость потери массы (Δm) резиновой крошки

На базе полученных данных термогравиметрии в лабораторных исследованиях был выбран температурный интервал проведения реакции, в котором при постоянных значениях двух других параметров реакции (времени реакции и состояния сырья, то есть размера его частиц) изучали влияние температуры на выход продуктов пиролиза. Использовали три варианта температур – 375, 450 и 525°C . Температура 450°C выбрана вместо 400°C на термограмме (рис. 3.3) в результате очень близких значений пиков 375 и 400°C , а также удобства контроля температуры на установке. Состояние сырья оставалось постоянным - в реакции использовали навеску 100г резиновой крошки фракции 1 - 3мм. Время проведения реакции выбрано произвольно и составило 1 час.

Выход продуктов при трех различных температурах пиролиза представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Выход продуктов пиролиза резиновой крошки при различных температурах нагревания.

Продукты пиролиза, % масс.	Температура, °С		
	375	450	525
Газ (η_{Γ})	4,8 - 5,0	5,4 - 5,9	7,6 - 7,8
Смола + вода ($\eta_{\text{ж}}$)	30,1 - 32,3	48,9 - 50,1	58,3 - 60,1
Твердый остаток ($\eta_{\text{ТВ}}$)	60,1 - 61,0	39,2 - 40,0	31 - 31,6
Потери	5 - 1,7	6,5 - 4,0	3,1 - 0,5

В процессе пиролиза шинной резины получены три вида продуктов: газ, пиролизная жидкость (смола) и твердый углеродный остаток, что указано в работах [147, 148]. Данные таблицы 3.1 свидетельствуют о том, что при повышении температуры процесса наблюдается значительный рост выхода жидких продуктов, а выход твердого остатка резко уменьшается. При этом выход газообразных продуктов изменяется в сторону некоторого роста, но не существенно. Невзирая на данные термогравиметрического анализа, были исследованы еще два варианта температуры процесса - 600 и 650°С. Однако, как показал эксперимент, последующий подъем температуры до 600 - 650°С оказывает весьма незначительное влияние на выход продуктов пиролиза.

В результате можно сделать вывод, что термическое разложение шинной резины практически заканчивается при температуре 515 - 535°, а пиролиз протекает при различных значениях температуры, но с разным соотношением продуктов реакции – с повышением температуры растет выход жидких продуктов и максимальным он становится при наивысшей температуре 525±10°С. При данном значении температуры выход жидкого полупродукта является максимальным, что наиболее благоприятно для получения вторичного сырья с

целью последующего производства высококачественного моторного или печного топлива [149]. Термограмма процесса свидетельствует о завершении деструкции сырья и это дает основание считать температуру пиролиза шинной резины $525\pm 10^{\circ}\text{C}$ оптимальной. Данное значение использовалось на постоянной основе для последующего изучения основных параметров процесса пиролиза - состояния сырья и времени реакции.

При использовании сырья высокой степени дисперсности гетерогенный процесс протекает на высокоразвитой поверхности теплообмена. В результате ожидаемо уменьшается время протекания реакции и, как следствие, сокращается расход энергии на нагревание теплоносителя. С целью определения времени, необходимого для прогрева сырья разной степени измельчения, была решена задача нестационарного теплообмена при двустороннем подведении теплоносителя к поверхности образцов шинной резины толщиной от 10 до 320 мм (таблица 3.2). Кроме установленной оптимальной температуры $525\pm 10^{\circ}\text{C}$ использовались три дополнительных температурных режима – 600, 700 и 800°C .

Таблица 3.2

**Время достижения температуры нагревания центральной оси
резиновой пластины в зависимости от ее толщины.**

Толщина пластины, мм	Температура нагревания, $^{\circ}\text{C}$			
	525	600	700	800
	Время прогрева резины, мин.			
10	2	2	2	2
20	5	5	5	5
40	18	17	16	15
80	65	57	54	51
160	245	235	228	204
320	921	912	905	895

Проведенный эксперимент показал, что время прогрева резины колеблется в пределах от 2 минут до 15 с половиной часов. Причем зависит оно, в первую очередь, от толщины пластины, а не от конечной температуры нагрева. Указанная зависимость хорошо визуализируется на рис. 3.4 – все четыре кривые практически налагаются одна на другую, тем самым подтверждая данные термографического анализа.

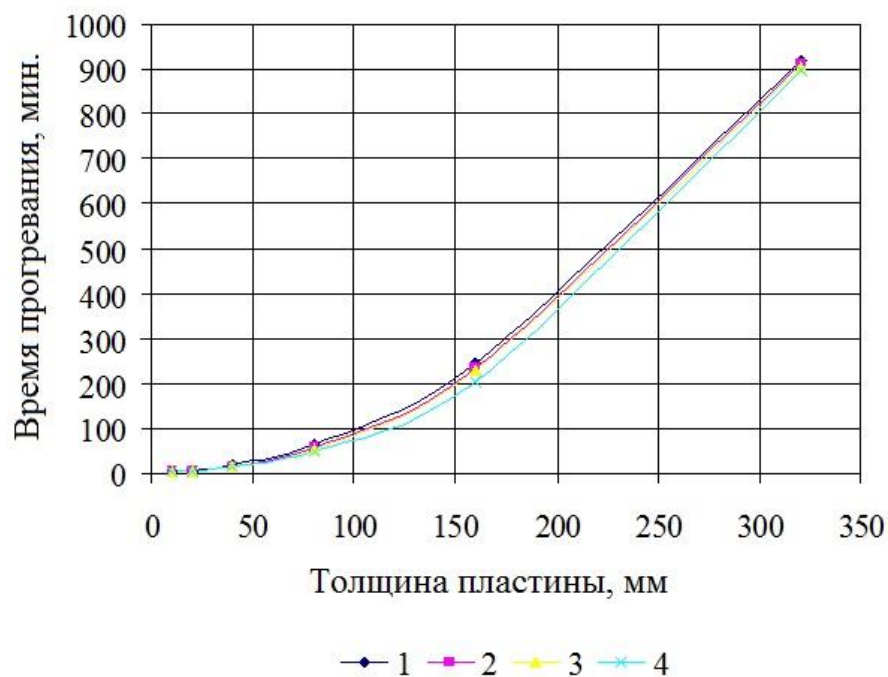


Рис. 3.4 Зависимость времени прогрева центральной оси резиновой пластины от ее толщины при:

1 – 525°C; 2 – 600°C; 3 – 700°C; 4 – 800°C.

Изменение температуры по центральной оси пластины во времени происходит неравномерно. Чем больше разница температуры между поверхностью и центральной осью пластины, тем выше скорость подъема температуры. Чтобы определить какой параметр играет более важную роль для прогрева сырья разной степени измельчения - толщина резиновой пластины или ее удельная поверхность, образцы сырья представили в виде сферы с соответствующим радиусом и рассчитали удельную поверхность для каждого случая. Результаты приведены таблице 3.3.

Таблица 3.3

Время достижения температуры нагрева центральной оси резиновой пластины в зависимости от ее удельной поверхности.

R , см	$S = (4 \cdot \pi \cdot R^2)$, см ²	$V = \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3\right)$, см ³	$M = (V \cdot \rho)$, г (для резины $\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$)	$S_{\text{уд.}} = \left(\frac{S}{M}\right)$, см ² /г	Время прогрева, мин.
0,5	3,1	0,5	0,8	4,0	2
1,0	12,6	4,2	6,3	2,0	5
2,0	50,2	33,5	50,2	1,0	18
4,0	200,9	267,9	401,8	0,5	65
8,0	803,8	2143,6	3215,3	0,25	245
16,0	3215,2	17148,6	25722,9	0,12	921

Графический вид зависимости времени прогрева резиновой пластины от ее удельной поверхности приведен на рис. 3.5.

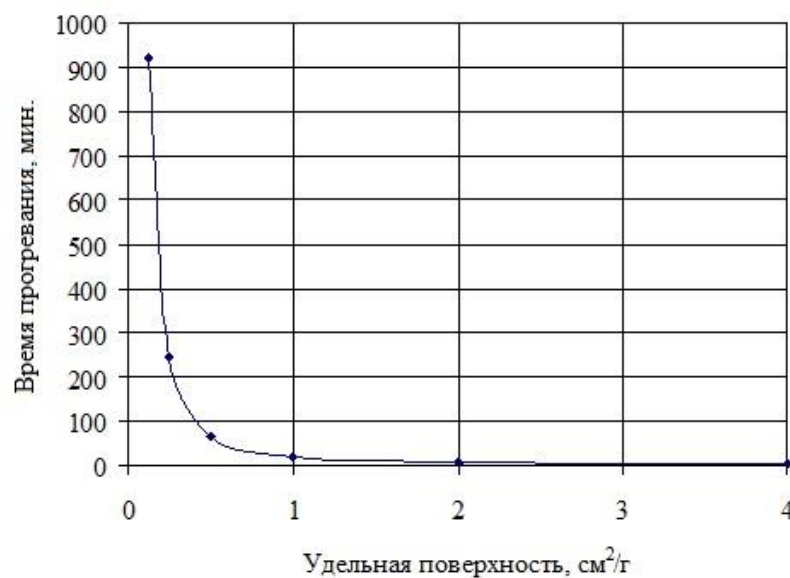


Рис. 3.5 Зависимость времени прогрева резиновой пластины от ее удельной поверхности.

Для установления главного параметра зависимости времени протекания реакции от степени измельчения материала проведена статистическая обработка

экспериментальных данных. Анализ полученных полиномиальных кривых (рис. 3.6; 3.7) показывает, что зависимость на рис. 3.7 лишена физического смысла.

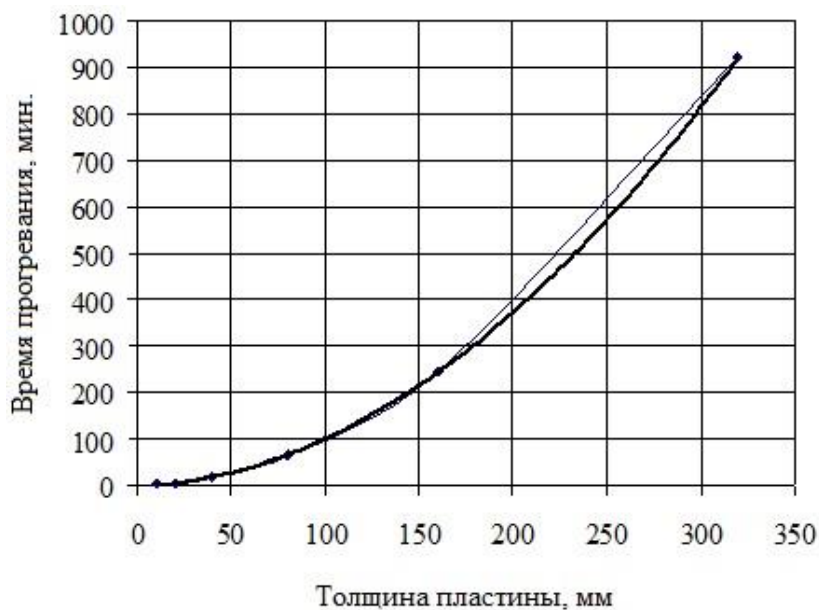


Рис. 3.6 Полиномиальная зависимость времени прогрева резиновой пластины от ее толщины ($y = 0,0084 \cdot x^2 + 0,1838 \cdot x - 2,0229$).

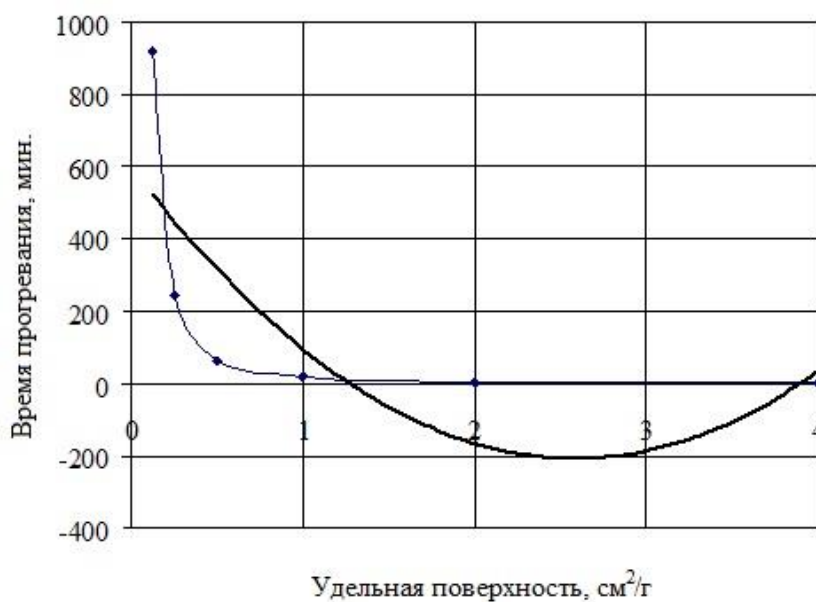


Рис. 3.7 Полиномиальная зависимость времени прогрева резиновой пластины от ее удельной поверхности ($y = 120,31 \cdot x^2 - 621,72 \cdot x + 597,18$).

Таким образом, обобщение экспериментальных исследований методом математического моделирования позволяет сделать следующие выводы: 1)

основным показателем от которого зависит время прогрева материала, является толщина образца сырья, а не его удельная поверхность; 2) время необходимое для прогрева материала, следовательно, и время протекания пиролиза, практически не зависит от температуры нагревания в диапазоне температур после 525 - 550°C. Установленные параметры не дают представления о зависимости выхода продуктов пиролиза от времени протекания реакции и степени измельчения сырья.

Для решения поставленной задачи провели деструкцию образцов резины толщиной 80мм и 160мм при температуре $525 \pm 10^\circ\text{C}$. Длительность процесса в первом и втором случае выбирали в соответствии с установленной ранее величиной (таблица 3.2). Результаты эксперимента приведены в таблице. 3.4, а соответствующие графические зависимости показаны на рис. 3.8.

Таблица 3.4

Выход продуктов пиролиза (η_i) в зависимости от времени протекания деструкции (τ_i) и размеров сырья (S_i)

Время τ , мин.	Выход продуктов, % масс.		
	Газ, (η_G)	Жидкость, ($\eta_{Ж}$)	Твердый остаток, ($\eta_{ТВ}$)
Для толщины пластины $S = 80\text{мм}$			
15	4,6	28,1	66,2
30	6,4	36,1	55,4
60	7,6	58,2	31,4
90	8,1	60,0	30,4
120	8,9	60,3	30,1
Для толщины пластины $S = 160\text{мм}$			
60	4,2	27,9	66,9
120	6,0	35,5	57,6
240	7,8	59,8	32,1
480	8,0	61,1	30,2

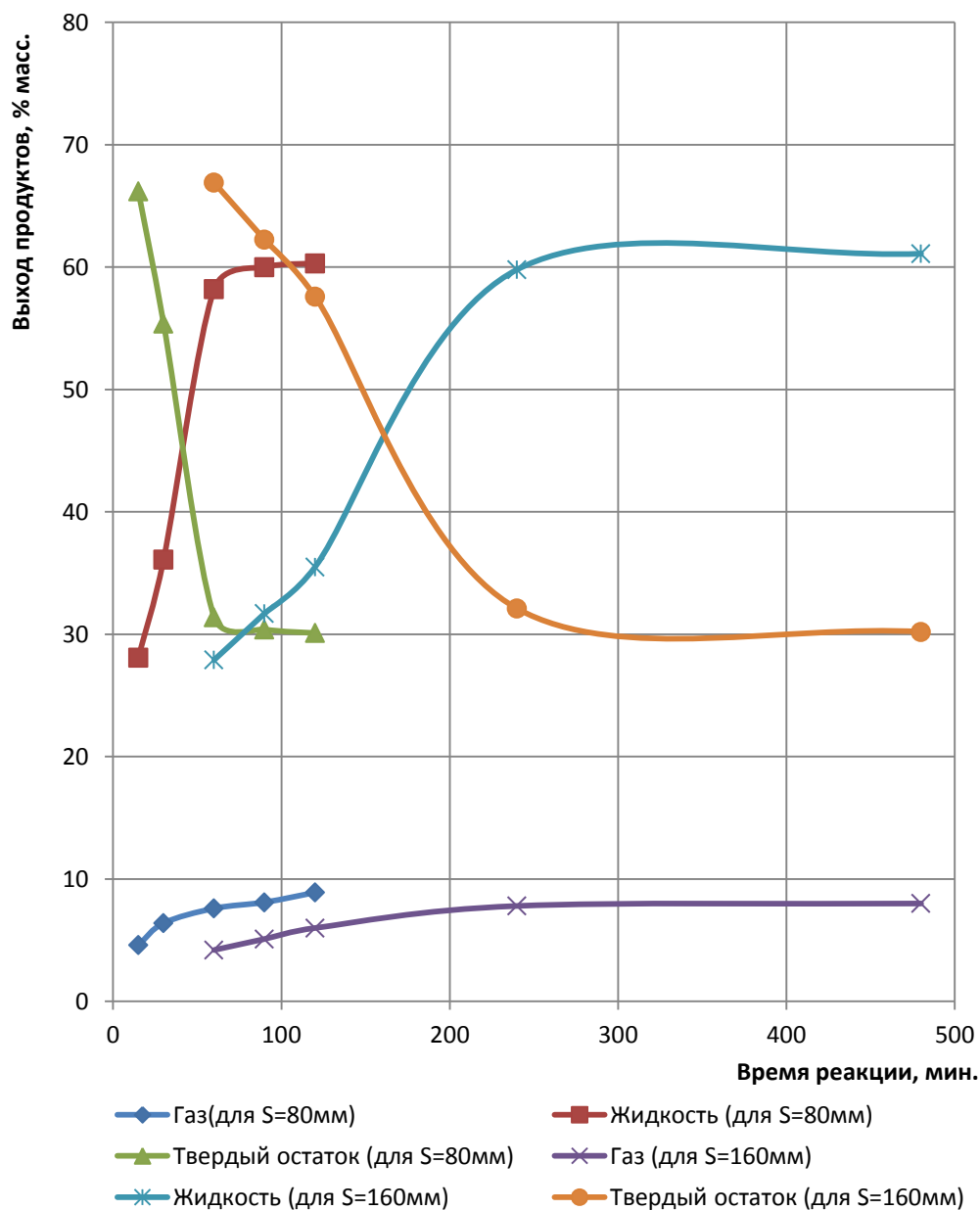


Рис. 3.8 Зависимость выхода продуктов пиролиза шинной резины от ее размеров и времени реакции.

По совокупности экспериментальных данных, в том числе по пиролизу резиновой крошки, можно сделать следующие выводы:

1) с ростом времени проведения реакции соответственно растет выход парогазовой смеси и уменьшается выход твердого остатка, причем только по достижению того времени, которое было установлено ранее (таблица 3.3), в дальнейшем выход продуктов практически не изменяется, что свидетельствует о полном завершении процесса разложения резины на протяжении времени реакции;

2) с изменением размера образцов шинной резины выход вторичных продуктов не изменяется, только с возрастанием размеров частиц увеличивается время протекания процесса.

В связи с повышенным интересом к жидким продуктам пиролиза, как альтернативе топлива, при детальном изучении экспериментальных данных был проведен анализ выхода жидких продуктов при различных температурах нагревания (таблица 3.5) и получена зависимость влияния температуры деструкции шинной резины на выход жидких продуктов пиролиза (рисунок 3.9).

Таблица 3.5

Анализ выхода жидких продуктов пиролиза резиновой крошки при различных температурах нагревания.

$T, ^\circ\text{C}$	Температура начала деструкции $T_H, ^\circ\text{C}$	$T - T_H, ^\circ\text{C}$	$\eta_{\text{ж}}, \% \text{ масс.}$	$\frac{1}{\eta_{\text{ж}}}$	$\frac{1}{T - T_H} \cdot 10^3$
375	250	125	0,312	3,23	8
450		200	0,459	2,18	5
525		275	0,592	1,7	3,64

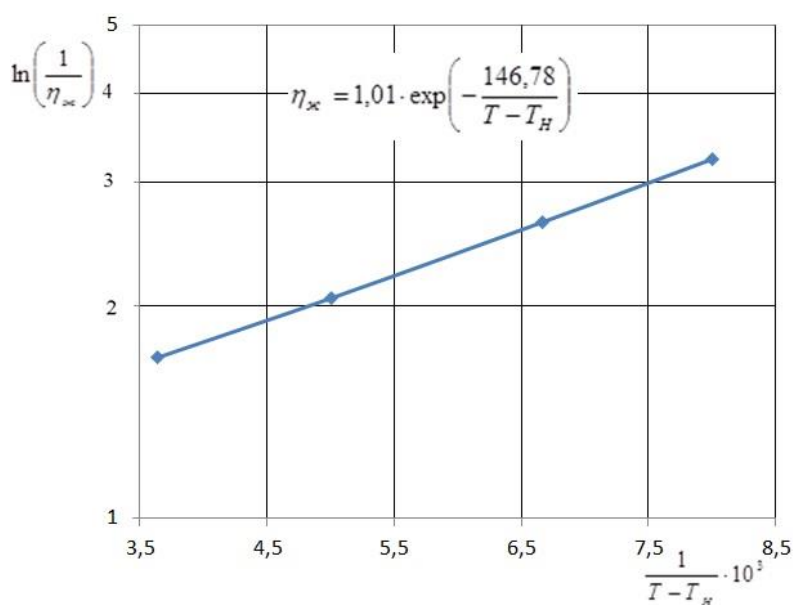


Рис. 3.9 Зависимость влияния температуры деструкции шинной резины ($\frac{1}{T - T_H}$) на выход жидких продуктов пиролиза ($\frac{1}{\eta_{\text{ж}}}$)

Математический вид зависимости влияния температуры деструкции шинной резины ($1/T - T_H$) на выход жидких продуктов пиролиза ($1/\eta_{ж}$):

$$\eta_{ж} = 1,01 \cdot \exp\left(-\frac{146,78}{T - T_H}\right), \quad (3.1)$$

где $\eta_{ж}$ – выход жидких продуктов пиролиза (% масс.);

T – температура деструкции (°C);

T_H – температура начала интенсивной деструкции ($T_H = 250^\circ\text{C}$).

Зависимость 3.1. получена на основе использования модели процесса, характеризующего зависимость скорости реакции от температуры:

$$\ln \frac{1}{\eta_{ж}} = a \cdot \left(\frac{1}{T - T_H} \right) + b, \quad (3.2)$$

где $a \cdot \left(\frac{1}{T - T_H} \right)$ – множитель, характеризующий энергию активации процесса;

b – предэкспоненциальный множитель.

На основании анализа представленных в таблице 3.4 экспериментальных данных, используя прогрессивную модель «S-образных кривых» для описания поведения сложных технических систем и процессов [150], получены зависимости влияния времени деструкции шинной резины на выход жидких продуктов пиролиза для образцов толщиной $S = 80\text{мм}$ и $S = 160\text{мм}$ (рис. 3.10).

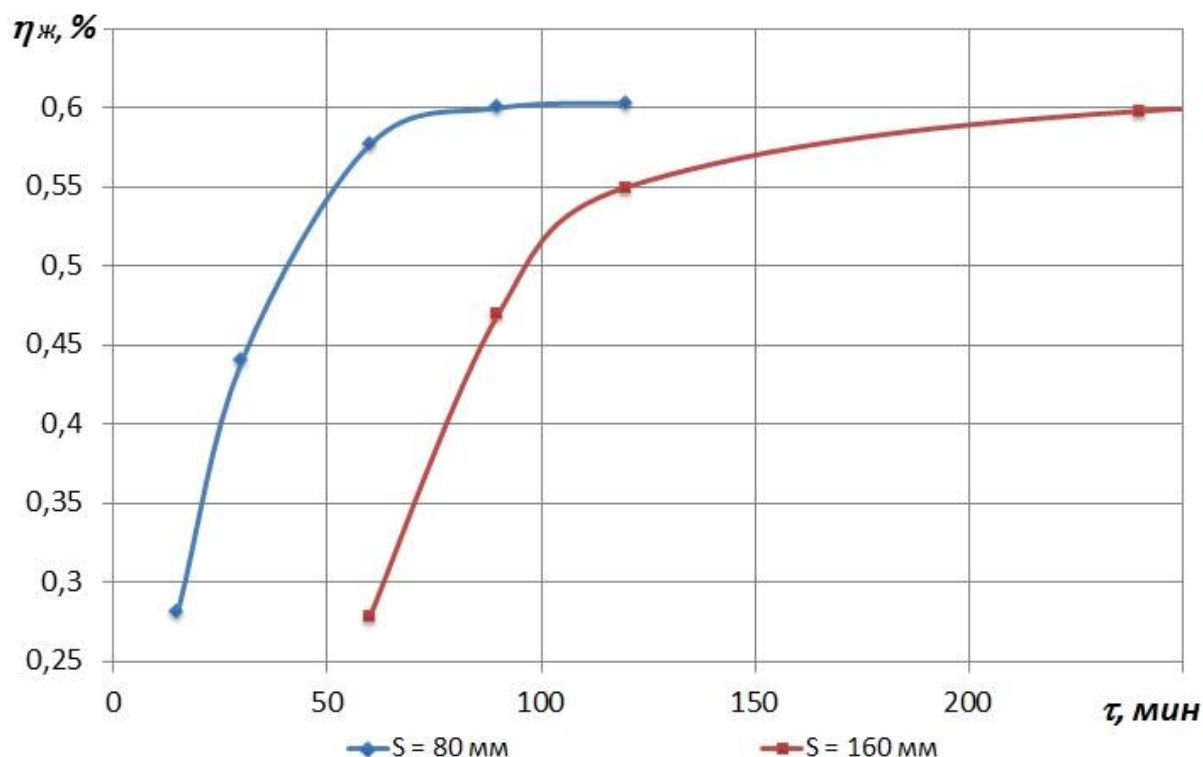


Рис. 3.10 Зависимость влияния времени деструкции шинной резины (τ , мин) на выход жидких продуктов пиролиза ($\eta_{ж}$, % масс.) для образцов толщиной $S = 80$ мм и $S = 160$ мм соответственно.

Математический вид зависимости влияния времени деструкции шинной резины на выход жидких продуктов пиролиза для двух образцов (толщина $S = 80$ мм и $S = 160$ мм):

$$\eta_{ж80} = \frac{\eta_{ж80}^{\max}}{1 + \frac{2,994}{e^{7,507\tau}}}; \quad (3.3)$$

$$\eta_{ж160} = \frac{\eta_{ж160}^{\max}}{1 + \frac{4,52}{e^{10,675\tau}}}, \quad (3.4)$$

где $\eta_{жi}^{\max}$ - максимальный выход жидких продуктов для образцов толщиной

$S = 80$ мм и $S = 160$ мм соответственно;

τ - время деструкции, мин.

С учетом критерия Дамкелера зависимости (3.3) и (3.4) примут вид:

$$Da_{80} = 0,334 \cdot \exp(7,507 \cdot \tau), \quad (3.5)$$

$$Da_{160} = 0,221 \cdot \exp(10,675 \cdot \tau), \quad (3.6)$$

Результаты анализа экспериментальных данных выхода жидких продуктов пиролиза от времени представлены в таблице 3.6 и на их основе построены графики зависимостей $\ln \eta_{ж}$ от τ' для двух образцов исходного сырья толщиной $S = 80$ мм и $S = 160$ мм соответственно (рис. 3.11).

Таблица 3.6

Анализ экспериментальных данных выхода жидких продуктов пиролиза ($\eta_{ж}$) от времени (τ) для образцов толщиной $S = 80$ мм и $S = 160$ мм соответственно.

T , мин	τ' , мин	$S = 80$ мм			$S = 160$ мм		
		$\ln\left(\frac{\eta_{\max}}{\eta_i} - 1\right)$	$\eta = \frac{\eta_{\max}}{\eta_i} - 1$	η , % масс.	$\ln\left(\frac{\eta_{\max}}{\eta_i} - 1\right)$	$\eta = \frac{\eta_{\max}}{\eta_i} - 1$	η , % масс.
15	0,125	0,137	1,146	0,281	0,174	1,19	0,279
30	0,25	-0,994	0,37	0,44	-0,64	0,528	0,4
60	0,5	-3,1	0,045	0,577	-2,2	0,111	0,55
90	0,75	-5,299	0,005	0,6	-3,829	0,022	0,598
120	1	-	-	0,603	-	-	0,611

На базе установленных закономерностей можно утверждать, что процесс пиролиза – сложная реакция, выход продуктов которой зависит от многих факторов, основными из них является температура, размер образцов сырья и время реакции. При этом выход продуктов не изменяется при изменении степени измельчения сырья, а лишь растет время завершения реакции. Оптимальной температурой пиролиза, соответствующая максимальному выходу жидких продуктов и при которой заканчивается полная деструкция шинной резины, является температура $525 \pm 10^\circ\text{C}$.

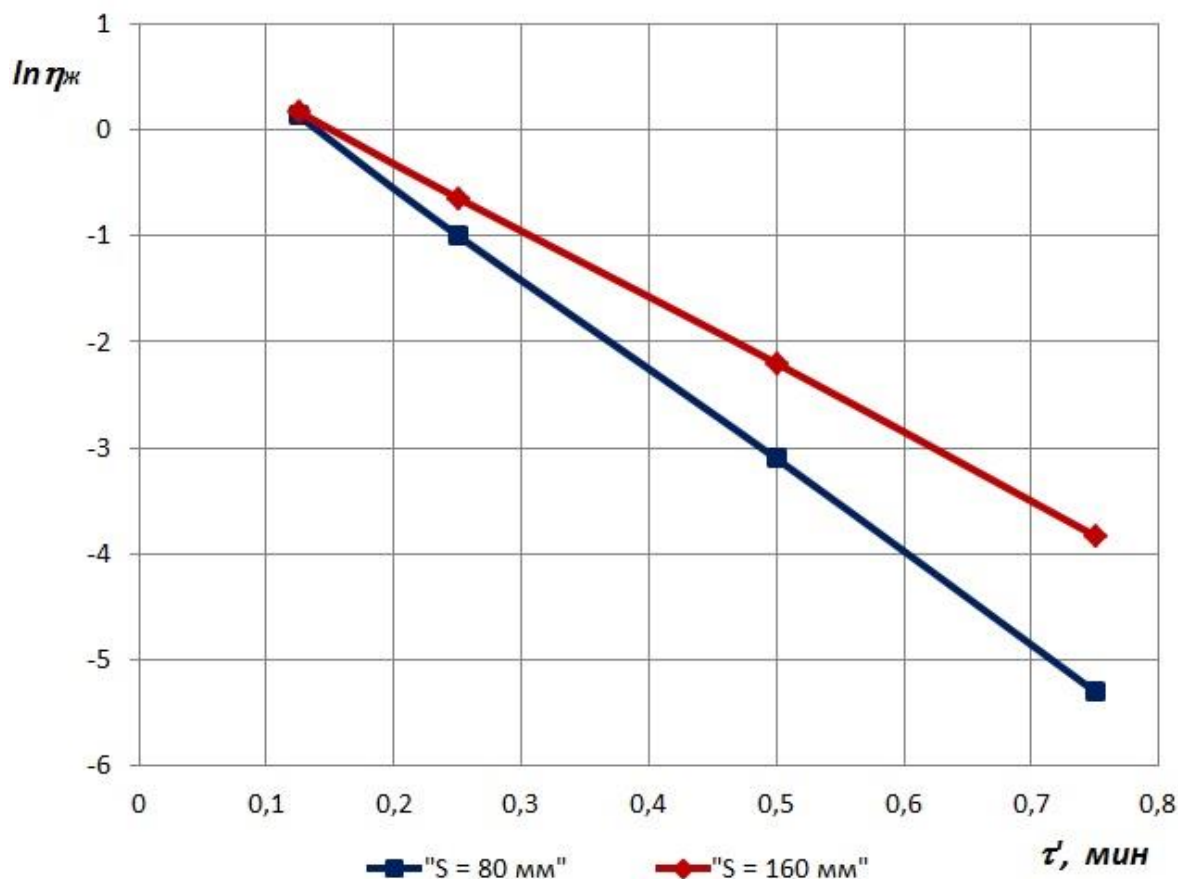


Рис. 3.11 Зависимость влияния времени деструкции (τ') на выход жидких продуктов пиролиза ($\ln \eta_{\text{ж}}$) для образцов толщиной $S = 80 \text{ мм}$ и $S = 160 \text{ мм}$ соответственно.

Установленные аналитические зависимости выхода жидких продуктов пиролиза от температуры деструкции шинной резины и выхода жидких продуктов пиролиза от времени деструкции шинной резины позволяют определить важные параметры технологии рециклинга резинотехнических изделий и создают предпосылки для обоснованного подхода к проектированию экологически безопасных установок пиролизной переработки изношенных автотракторных шин.

3.2 Исследование состава и свойств продуктов пиролиза шинной резины

Проведенные экспериментальные исследования позволили установить рациональные с точки зрения экологической безопасности параметры низкотемпературного пиролиза автотракторных шин, которые дают возможность

получить желаемый результат – наибольший выход жидких продуктов реакции. Однако для разработки рекомендаций относительно последующего экологически безопасного использования полученных жидких продуктов и безопасной утилизации имеющихся накопленных ее объемов, а также направления использования твердого остатка и газообразных продуктов пиролиза, необходимо тщательное исследование их химического состава и физико-химических свойств.

Механизм термического разложения изопреновых каучуков детально исследован и заключается в инициирующем и первичном зарождении в полимерной цепи макрорадикала с последующим его распадом [151]. Таким образом, в газопаровой смеси должны присутствовать, как мономеры, так и насыщенные, ненасыщенные, циклические алифатические и ароматические структуры. Изменения, которые наблюдаются в инфракрасных (ИК) спектрах исходного сырья – шинной резины и ее пиролизата, также подтверждают такой механизм деструкции полимера (рис. 3.12).

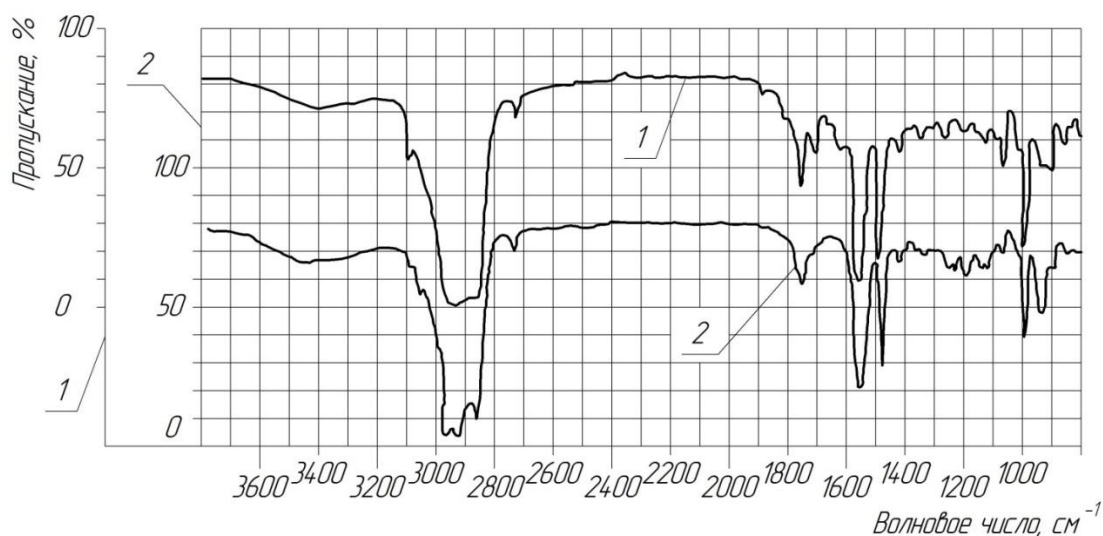


Рис. 3.12 ИК спектры: 1 – шинной резины; 2 - пиролизата

Как видно из данных ИК спектроскопии, в спектре продуктов пиролиза резины положение полос поглощения деформационных колебаний групп CH_3 при 1380 см^{-1} и CH_2 при 1460 см^{-1} не изменяется, однако полоса при 840 см^{-1} , характерная именно для полимерной цепи, исчезает. В спектрах продуктов пиролиза возникают полосы при 890 и 810 см^{-1} , более интенсивная полоса 890 см^{-1} объясняется возникновением винилиденовых групп. Некоторые авторы [152]

объясняют полосу 890см^{-1} , а также ряд других полос – 810 ; 1075 ; 1175 ; 1265см^{-1} – наличием циклических структур в пиролизате. В продуктах пиролиза появляются более слабые полосы при 990 и 915см^{-1} , связанные с наличием винильной группы. Полоса при 1600см^{-1} может быть объяснена образованием, как сопряженных структур, так и ароматических колец. Ряд слабых полос в области $700 - 730\text{см}^{-1}$, а также $1780 - 1880\text{см}^{-1}$ также принадлежат ароматическим производным.

Следовательно, рассмотрение интерпретационных схем термической деструкции резины и сравнительный анализ ИК спектров резины и ее пиролизата, указывает направление, в котором нужно проводить анализ химического состава парогазовой смеси продуктов пиролиза.

3.2.1 Особенности химического состава газообразных и жидких продуктов пиролиза

Учитывая сложную картину деструкции шинной резины, наиболее информативным методом изучения состава продуктов ее пиролиза можно считать метод газожидкостной хроматографии и хроматомасспектрометрии. С помощью данных методов было проведено исследование, как газообразных продуктов, так и пиролизной жидкости. Экспериментальные данные по анализу газов пиролиза при температуре $525\pm 10^\circ\text{C}$ приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Состав газа полученного при пиролизе шинной резины с конечной температурой реакции 525°C .

Компоненты	Содержание, % об.
Ненасыщенные углеводороды $\text{C}_2\text{-C}_5$	23,8
Изопрен	1,2
Метан	21,5
Насыщенные углеводороды $\text{C}_2\text{-C}_5$	22,5
Водород	13,8
Оксид углерода	2,1
Диоксид углерода	15,1

Состав газообразных продуктов пиролиза резиновой крошки существенно отличается от состава продукта термического разложения угля – в нем содержится гораздо меньше окислов углерода, содержание которых в продуктах пиролиза угля достигает 80% при низких температурах реакции. Такое интенсивное образование окислов углерода происходит за счет реакций декарбоксилирования и декарбонилирования карбоксильных групп гуминовых кислот, входящих в состав угля и которых нет в резиновых смесях [146].

Проведен анализ газовой смеси полученной во время пиролиза шинной резины при установленной оптимальной температуре процесса $525 \pm 10^\circ\text{C}$. Данная температура реакции является оптимальной и для состава газа – повышение температуры с 375°C до 525°C постепенно, но существенно влияет на его состав. Основные изменения сводятся к уменьшению в нем окиси и двуокиси углерода, при этом растет концентрация водорода и метана. Наряду с метаном в газе содержится ряд насыщенных углеводородов – низших гомологов метана. С повышением температуры уменьшается плотность газа, что объясняется ростом содержания в нем таких легких компонентов как метан и водород, при этом повышается и теплота его сгорания, достигая при температуре реакции $525 \pm 10^\circ\text{C}$ $56,8 \text{ МДж/м}^3$. Выход газа относительно мал по сравнению с другими продуктами реакции и в совокупности с высокими энергетическими характеристиками позволяет прогнозировать его использование в качестве энергоносителя для обеспечения собственных потребностей пиролизной установки.

Основным продуктом низкотемпературного пиролиза резины является пиролизная смола. Смола пиролиза – это темно-коричневая жидкость с содержанием воды 2,0 - 2,5%, которая не отделяется даже после длительного отстаивания. Основные характеристики смолы приведены в таблице 3.8.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что смола пиролиза – это маловязкий и малозольный продукт, содержащий незначительное количество серы по сравнению с мазутом, используемым в качестве топлива на тепловых электростанциях. Она характеризуется достаточно низкой температурой начала

кипения, что свидетельствует о значительном содержании легких фракций углеводородов и объясняет низкое значение температуры вспышки в закрытом тигле.

Таблица 3.8

Основные характеристики смолы пиролиза шинной резины при температуре реакции 525°C.

Показатель	Величина показателя
Плотность, г/см ³	0,9362
Зольность, % мас.	0,11
Кинематическая вязкость, м ² /с	2,7
Молярная масса, г/моль	178
Теплота сгорания, МДж/кг	31
Температура начала кипения, °С	75
Температура застывания, °С	-28
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	18
Содержание алифатических соединений, % масс.	3,0-3,5
Содержание ароматических соединений, % масс.	93,2-94,0
Содержание серы, % масс.	0,7-1,1
Йодное число, г I ₂ /100г	96

Величина йодного числа подтверждает данные анализа о высоком содержании ароматических соединений в составе смолы. Смола состоит в основном из ароматических углеводородов, содержание парафиновых и нафтеновых углеводородов незначительно.

Проведенный количественный анализ пиролизной жидкости показал высокое содержание бензола, толуола и ряда низших и высших гомологов бензола (таблица 3.9).

Таблица 3.9

Химический состав пиролизной смолы ($t_{\text{пиролиза}}=525^{\circ}\text{C}$).

Наименование компонента	Содержание, % масс.
Изопрен	0,1
Гексен-1	0,5
Гептен-1	0,4
н-Октан	0,8
Циклогексан	0,5
Дипентен	0,2
Бензол	12,0
Толуол	12,8
Тиофен	1,2
2-Метилтиофен	0,6
3-Метилтиофен	0,5
Этилбензол	13,2
п-Ксилол	4,4
м-Ксилол	4,1
о-Ксилол	3,4
н-Пропилбензол	1,0
Изопропилбензол (кумол)	1,9
Ароматические углеводороды $\text{C}_9\text{-C}_{10}$	32,5
Неидентифицированные соединения	9,9

Указанными в таблице 3.9 компонентами полный химический состав смолы не исчерпывается, она содержит еще 10% разнообразных веществ в малых концентрациях. Среди них есть как алифатические, так ароматические и гетероароматические структуры. Полученные данные позволяют сделать предположение, что содержимое серы в смоле пиролиза обусловлено именно наличием в ней тиофена и его гомологов. Достаточно большую концентрацию в смоле пиролиза составляют изомеры ксилола, определение которых в смесях,

благодаря очень близкой структуре и свойствам, вызывает определенные трудности по сравнению с другими компонентами. К тому же, содержимое каждого из них в смоле, по тем же причинам, достаточно непостоянный показатель и потому в расчете использовались его среднеквадратичные отклонения (выбран один из изомеров – *n*-ксилол). При определении доверительной оценки считалось, что каждый результат измерения содержит только случайную ошибку, которая подчиняется нормальному закону распределения. При этом доверительная оценка рассчитывалась по формуле 3.7:

$$|a - x| = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t, \quad (3.7)$$

где t – критический фактор для «выпадающих» значений;

S – эмпирический стандарт;

n – число измерений;

a – истинное допускаемое значение;

x – среднеарифметическое « n » измерений.

При определении необходимого количества и заданной точности измерений содержания *n*-ксилола в смеси (0,5% отн.) величина доверительной оценки ($a - x$) принималась равной 0,2% абс. Для расчета фактически полученного доверительного интервала было проведено измерение концентрации *n*-ксилола газохроматографическим методом в десяти порциях смолы пиролиза ($n=10$). По результатам этих измерений был рассчитан доверительный интервал по формуле 3.7. Потом необходимое количество измерений было уточнено из тех соображений, что уменьшение доверительного интервала D необходимой величины (0,2%) в λ раз, обеспечивается возрастанием количества измерений в λ^2 раз [127]:

$$n^* = n \cdot \lambda^2, \quad (3.8)$$

где $\lambda = \frac{|a - x|}{0,3};$

n^* - необходимое количество порций, обеспечивающее заданную точность;

x – среднеарифметическое « n » измерений концентрации n -ксилола в жидкости.

Для решения вопроса о случайном или неслучайном расхождении результатов концентрации, усредненной по серии определений, расчет проводился по формуле сравнения средних при неизвестном составе пиролизной смолы (в предположении, что эмпирический стандарт S в каждой из серий постоянен):

$$t(P, k) = \frac{x^1 - x^2}{S \cdot \sqrt{\frac{1}{n^1} + \frac{1}{n^2}}} = \frac{x^1 - x^2}{S \cdot \sqrt{\frac{2}{n}}}, \quad (3.9)$$

где $t(P, k)$ - значение распределения Стьюдента для доверительного уровня

$P=0,95$ и степеней свободы распределения $k = 2n-2$ (n – число измерений в данной серии) при $n = n_1 = n_2$;

$x_1; x_2$ – средние арифметические значения для каждой из серий измерений концентрации;

S – эмпирический стандарт.

Найденные по формуле 3.9 значения $t(P, k)$ сравнивались с известным для $P=0,95$ и $k = 34$ (при $n_1 = n_2 = 18$) критерием $t=2,262$ [127]. В случае $t(P, k) \geq t(P=0,95; k=34)$, можно утверждать с надежностью 95%, что отличие между x_1 и x_2 неслучайно.

В связи с тем, что концентрация изомеров, в частности n - ксилола, является наиболее непостоянным параметром среди других концентраций, по ней

проводился расчет обоснования количества необходимых порций анализируемой жидкости (n) согласно расчетам по формулам 3.7, 3.8 и 3.9, а также формуле 3.10 для эмпирического стандарта S :

$$S = \sqrt{\frac{(\sum x_i^2) - \left[\frac{(\sum x_i)^2}{n} \right]}{n - 1}}, \quad (3.10)$$

где x_i – концентрация n - ксилола в i -той порции;

n – количество порций, n^* составило 16 - 18 порций (таблица 3.10).

Таблица 3.10

**Результаты статистической обработки данных концентрации
 n - ксилола в смеси.**

Серия измерений №	Содержание n - ксилола в пробах №, %										a	S	n^*
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
1	5,5	4,7	3,9	3,4	4,5	3,7	6,0	3,1	2,7	4,2	4,17	0,35	16
2	3,6	5,1	3,0	4,4	6,0	4,5	3,1	2,8	5,5	3,6	4,16	0,37	18
3	2,9	4,8	3,7	5,4	2,9	4,5	5,8	4,9	3,7	3,2	4,18	0,34	16

Доверительный интервал с надежностью вывода 95% составляет 0,17%. Разность между двумя усредненными результатами концентрации на 0,45% абс. и более, рассчитанная по формуле 3.9, свидетельствует о неслучайности расхождения результатов измерения с надежностью вывода 95%. Следовательно, при расхождении двух средних значений более чем на 5% отн., изменения, происходящие с исследуемой смолой, неслучайны.

Таким образом, как экспериментальные данные, так и данные математической обработки эксперимента дают возможность считать состав смолы пиролиза достаточно постоянным, а содержание в ней установленного набора углеводов делает ее высокоэнергетическим субстратом, который может

успешно конкурировать с известными сортами жидкого топлива. Однако этого недостаточно для использования жидкого продукта пиролиза в качестве полноценного топлива и, в первую очередь, из-за очень резкого неприятного запаха смолы. Указанный запах не имеет ничего общего с запахом углеводов. Исходя из анализа данных таблицы 3.9, он принадлежит неидентифицированным веществам, которые даже в малой концентрации придают смеси неприятный запах. Этот запах, а также отсутствие сведений о его источнике, делает продукт некондиционным. Перед тем, как рекомендовать смолу пиролиза в качестве товарного продукта, необходимо идентифицировать эти неизвестные вещества, найти их количество и разработать схему очистки от них.

Проведено детальное исследование смолы пиролиза шинной резины с целью поиска веществ – источника запаха. По первой органолептической оценке этот запах вызван легкими пиридиновыми основаниями, которые обязательно образуются при пиролизе сырья из содержащейся в ней ароматики и азота. Изопреновый каучук, как основной компонент резиновой смеси, не имеет в своей структуре атом азота, но среди других рецептурных компонентов резины насчитываются множество азотистых веществ, которые и становятся донорами этого элемента (2-меркаптобензтиазол, ароматические амины и т.д.). Проведенный анализ жидкости методом потенциометрического титрования ее водно-спиртового раствора 0,01Н раствором соляной кислоты подтвердил, что она содержит 0,85 - 1,00% легких и тяжелых пиридиновых оснований (в пересчете на пиридин), которые образуются в процессе пиролиза. Из анализа кривой титрования видно, что точка эквивалентности достигается при использовании 2,7мл 0,01Н раствора кислоты на 20мл раствора (рис. 3.13).

Как правило, источниками запаха служат легкие пиридиновые основания, которые невозможно отделить от основной жидкости в силу того, что их температуры кипения лежат в пределах температуры кипения фракций самой смолы пиролиза. Тяжелые многоядерные пиридиновые основания не имеют такого неприятного запаха, однако они могут ухудшать качество жидкости [153].

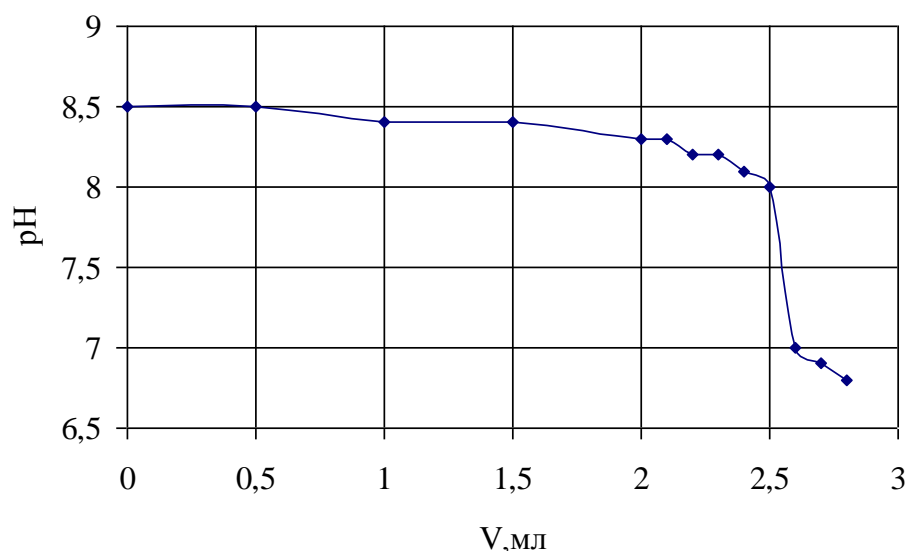


Рис. 3.13 Кривая титрования водно-спиртового раствора смолы пиролиза 0,01N раствором соляной кислоты

Известно, что пиридиновые основания являются слабыми, они взаимодействуют с кислотами с образованием солей. Легкие и тяжелые пиридиновые основания – это соли слабого основания и сильной кислоты, поэтому в растворах легко поддаются гидролизу с протеканием обратной реакции выделения оснований в реакционную среду. Для подавления процессов гидролиза среда должна постоянно поддерживаться слабокислой.

Следовательно, единственным путем очистки смолы пиролиза от пиридиновых оснований является промывание ее кислотами – соляной или серной с последующим отделением более легкой органической фазы. Подобные операции известны при выделении пиридиновых оснований из каменноугольной смолы, получающейся при коксовании каменного угля.

Проведена серия опытов с двумя типами кислот – серной и соляной в разных концентрациях и разных соотношениях относительно смолы. Малое содержание в ней пиридиновых оснований дает возможность использовать небольшое количество кислоты, однако ее необходимо брать с избытком, потому что при этом подавляются процессы гидролиза. В результате проведенных исследований было найдено оптимальное решение, которое заключается в промывке смолы пиролиза 2 - 5%- ным раствором серной кислоты, нагретой до

температуры 50 - 60°C в соотношении «смола:раствор кислоты» - 1:1. Смесь оставляли на 30 минут, поддерживая температуру не ниже 50°C. При этом выпадает «кислая смолка» - соли легких и тяжелых пиридиновых оснований. Выход на сухое вещество составляет 1,5 - 2%, что полностью совпадает с данными о содержании пиридиновых оснований в субстрате полученным методом потенциометрического титрования. Реакционную смесь декантуют из «кислой смолки» и отделяют легкую органическую фазу.

Водная фаза имеет достаточно кислую среду, что позволяет возвращать ее полностью в следующий цикл очистки, контролируя pH. Если значение pH водной фазы возвращаемой в цикл промывки повышается до 3 - 4, необходимо проводить дополнительное дозирование концентрированной серной кислотой. Эта стадия необходима для уменьшения расхода кислоты, предотвращения образования сточных вод, а также выделения остатков смолы, которые частично переходят в водную фазу. Такой цикл можно повторять многочисленное количество раз, добавляя на первой стадии кислоту, а на второй – воду по мере ее потерь (на испарение, при отделении фаз, и тому подобное). Контроль процесса можно осуществлять измерением pH отделяемой водной фазы, он должен быть не менее 2^{-х}. Выход очищенной жидкости составляет 95%. Органическую фазу, которая полностью лишена резкого неприятного запаха пиридина и его гомологов, можно использовать для изготовления определенных сортов печного топлива.

3.3 Разработка способа получения печного топлива на основе смолы пиролиза шин

В современных экономических условиях проблема ресурсо- и энергосбережения в промышленном и строительном секторе приобретает все большую актуальность. Но эта проблема актуальна не только с позиций экономики, а еще имеет и огромное экологическое значение – при ее успешном решении в перечень энергоресурсов смогут войти отходы, которые не находят своего использования, но сохраняют достаточный уровень технологических свойств – отработанные масла, резиновые шины, некомпостные бытовые отходы.

Высокие энергетические показатели смолы пиролиза шин показывают, что наиболее рациональное ее использование возможно в качестве жидкого топлива, например, печного. Основные показатели стандартного печного бытового топлива (ТУ 38.101656-87, ГОСТ 10585-99) приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9

**Характеристика печного бытового топлива
(ТУ 38.101656-87; ГОСТ 10585-99).**

Показатель	Параметр
Фракционный состав:	
10% перегоняется при температуре, °С, не ниже	160
90% перегоняется при температуре, °С, не выше	360
Кинематическая вязкость при 20°С, мм ² /с, не более	8
Температура застывания, °С, не выше:	
в период с 1 сентября по 1 апреля	-15
в период с 1 апреля по 1 сентября	-5
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	45
Массовая доля серы, %	1,1
Кислотность, мг КОН/100см ³ топлива, не более	5
Зольность, %, не более	0,02
Содержание воды	следы
Плотность при 20°С, кг/м ³	не нормируется
Цвет	от светло-коричневого до черного

Очищенная от пиридиновых оснований смола-сырец может быть использована в качестве рецептурного компонента печного топлива наряду с таким отходом производства, как отработанное моторное масло. Таким образом, на основе двух типов отходов – отработанного моторного масла и смолы пиролиза, можно разработать рецептуру печного топлива, все характеристики которого совпадали бы с требованиями ГОСТов и ТУ. В соответствии с ГОСТом,

кислотность печного топлива не должна превышать 5мг КОН/100см³ топлива и поэтому, в первую очередь, нужно было найти кислотность очищенной пиролизной жидкости. Определение проводили по стандартной методике (ГОСТ 6307-75).

Одним из негативных факторов, с точки зрения безопасности показателей смолы пиролиза, является чрезвычайно низкая температура вспышки в закрытом тигле – «+»18°C. С целью ее повышения, из смолы-сырца была отогнана легкая фракция до температуры 150°C, которая схожа с так называемыми светлыми нефтепродуктами и может иметь самостоятельную ценность.

Отработанное моторное масло было предварительно очищено от воды и взвешенных веществ. В итоге выбраны три варианта рецептурных смесей «отработанное масло : очищенная пиролизная жидкость» - 80:20; 70:30; 50:50. Основные характеристики полученных таким образом трех сортов печного топлива приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10

Основные характеристики экспериментальных образцов рецептурных смесей «отработанное масло (%) : пиролизная смола (%)».

Образец	Кинематическая вязкость при 20°C, мм ² /сек	Температура вспышки в закрытом тигле, °C	Температура застывания, °C	Содержание серы, % масс.
80:20	8,02	95	< 15	0,46
70:30	6,74	62	< 15	0,48
50:50	6,33	55	< 15	0,51
Образец	Кислотность, мг КОН/100 см ³	Плотность при 20°C, г/см ³	Зольность, % масс.	Содержание воды, % масс.
80:20	1,2	0,94	0,015	следы
70:30	1,2	0,93	0,02	следы
50:50	1,2	0,93	0,02	следы

Из представленных данных следует, что разработанные экспериментальные образцы печного топлива отвечают основным требованиям стандарта и могут быть рекомендованы к использованию.

3.4 Разработка способа получения кондиционных товарных продуктов на основе твердого углеродного остатка пиролиза шин

Твердый углеродный остаток – это хрупкая углеродная масса интенсивно черного цвета (рис. 3.14). Основные характеристики продукта приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11

Основные характеристики твердого остатка пиролиза шинной резины при температуре реакции 525°C.



Рис. 3.14 Общий вид твердого углеродного остатка пиролиза отработанных резиновых шин.

Показатель	Параметр
Влажность, % масс.	0,32
Зольность, % масс.	7,70
Содержание летучих, % масс.	1,80
Теплота сгорания, МДж/кг	23,5
Удельная геометрическая поверхность, м ² /г	43-49
Удельная условная поверхность, м ² /г	14-18
Удельная адсорбционная поверхность по фенолу, м ² /г	36-40
Элементный состав органической массы, % масс.:	
Углерод	94,9
Водород	1,89
Сера	2,10
Остаток	1,11

Полученный пиролизный углерод имеет достаточно низкое качество. В том числе малую удельную поверхность и низкую сорбционную емкость, которые значительно более ниже показателей карбонизатов бурого угля [146]. В таком виде пироуглерод не может быть использован в качестве товарного продукта и для получения из него полезных, имеющих коммерческую ценность товаров, необходима дополнительная технологическая обработка.

Высокое содержание углерода в твердом остатке пиролиза (до 95% на органическую часть, в угольном концентрате марки «Т» - 80-85%), достаточно низкое содержание серы (1,1-2,1%, в угольном концентрате марки «Т» содержание серы достигает 3%), относительно низкая зольность (7,7 % в сравнении с 19,4%) позволяет считать его практически идеальным альтернативным видом твердого топлива. Однако он имеет значительно меньшую теплоту сгорания по сравнению с традиционным каменным углем (23 и 33 МДж/кг соответственно). В этой связи топливные брикеты из пиролизного углерода должны иметь на рынке значительно более низкую цену, чтобы быть конкурентоспособным товаром. Каменный уголь имеет стоимость около 150\$ за тонну, поэтому пиролизный углерод не в состоянии покрыть даже частично расходы на сам процесс пиролиза, что делает топливные брикеты из пироуглерода нерентабельными. Данный факт сразу же направил многочисленных исследователей на путь поиска новых сфер применения пироуглерода.

3.4.1 Перспективы использования твердого углеродного остатка пиролиза шин в качестве наполнителя при производстве резинотехнических изделий

Практически все современные конструкционные и строительные материалы – это композиции, которые содержат наряду с основным матричным компонентом еще укрепляющие и модифицирующие добавки [154]. Аналогичная ситуация и у полимерных материалов, которые обычно являются не индивидуальными высокомолекулярными соединениями, а композициями, содержащими кроме полимер-связующего наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, пигменты и тому подобное.

Прочность полимерных композиций, содержащих наполнитель, обусловлена силами когезии, которые действуют между макромолекулами, а также силами адгезии, которые связывают наполнитель с полимером. Силы адгезии могут достигать величины 3000 кг/см^2 , что превосходит техническую прочность каждого из компонентов композиции и поэтому большое значение имеет структура наполнителя, обуславливающая его механическое поведение.

Для повышения механических характеристик резины, например, сопротивления разрыву, истиранию, в резиновую смесь вводятся так называемые наполнители, которые увеличивают твердость и снижают эластичность материала. Они разделяются на активные наполнители (технический углерод, белая сажа, окись цинка, некоторые ионообменные смолы), и вещества, которые вводятся в резиновую смесь для роста ее объема и уменьшения содержания каучука – неактивные наполнители (мел) [155]. Наиболее популярен среди активных наполнителей технический углерод, который изготавливают следующих марок: П 245; П 234; П 354; П 324; П 514; П 701; П 702; П 705; П 803. В качестве наполнителя резиновых смесей чаще всего используют четыре марки – П 234; П 324; П 514 и П 803 – они должны удовлетворять определенным нормам, приведенным в таблице 3.12. Наряду с характеристиками стандартных образцов технического углерода приведены характеристики углеродного остатка пиролиза.

Таблица 3.12

Физико-химические показатели, необходимые для использования технического углерода в качестве наполнителя резиновых смесей.

Показатель	Норма для марки				
	П 234	П 324	П 514	П 803	Пирол. углерод
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Удельная геометрическая поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	95-100	75-82	50-57	-	43-49

Продолжение таблицы 3.12

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Удельная условная поверхность, м ² /г	-	-	-	14-18	14-18
Удельная внешняя поверхность, м ² /г	98±4	-	-	-	-
Йодное число, г/кг	105±6	84±6	-	-	45±5
Удельная адсорбционная поверхность, м ² /г	105±7	83±7	-	-	36-40
Адсорбция дибутилфталата, см ³ /100г	101±4	100±5	101±4	83±7	60±7
рН водной суспензии	6-8	7-9	6-8	7-9	7-9
Массовая доля потерь при 105°C, не более	0,9	0,9	0,9	0,5	1,8
Зольность, % не более	0,45	0,45	0,45	0,45	7,7-12,5
Массовая доля остатка, %, не более, после просева через сито с сеткой: 0045K 05K 014K	0,08-0,1 0,001 0,02	0,08-0,1 0,001 0,02	0,08-0,1 0,001 0,02	0,08-0,1 0,001 0,02	2
Массовая доля общей серы, %	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1-2,1
Сопротивление гранул истиранию, %	87-95	87-95	87-95	87-95	-
Массовая доля пыли в гранулированном углероде, %, не более	6-8	6-8	6-8	6-8	-

Продолжение таблицы 3.12

1	2	3	4	5	6
Насыпная плотность гранулированного углерода, кг/м ³ , не менее	340	340	340	300 -400	-
Светопропускание толуольного экстракта	90	85	85	-	-
Прочность отдельных гранул, Н	-	-	0,5-1,5	0,5-1,0	-

Как видно из данных таблицы 3.12, полученный во время пиролиза твердый углеродный остаток не отвечает требованиям, предъявляемым к маркам технического углерода. Для того, чтобы рекомендовать его к использованию в качестве наполнителя резиновых смесей или лаков и красок, его нужно подвергнуть определенной технологической обработке. Твердый углеродный остаток имеет очень высокую зольность, обусловленную рецептурой шинной резины содержащей около 9% компонентов неорганического характера [155]. Проведенный анализ золы остатка показал наличие в ней девяти оксидов, перечень которых приведен в таблице 3.13.

Как показывают данные анализа, практически все неорганические вещества золы, за исключением диоксида кремния и серного ангидрида - это щелочные или амфотерные окислы, которые хорошо растворяются в минеральных кислотах. Поэтому, с помощью обработки разбавленными растворами соляной или серной кислот можно снизить зольность остатка до минимума.

Действительно, при обработке пироуглерода 10%-ным раствором серной кислоты (она была выбрана из тех соображений, чтобы исключить протекание окислительно-восстановительных реакций между сильным восстановителем – соляной кислотой – и сильным окислителем – серным ангидридом в остатке) при температуре 80°C в течение 30 минут нами был получен углеродный остаток с зольностью 0,7-1,0%.

Таблица 3.13

**Химический состав золы после сжигания твердого углеродного остатка
пиролиза шинной резины.**

Название вещества	Содержание, %
Диоксид кремния, SiO_2	20,18
Оксид железа, Fe_2O_3	12,67
Оксид алюминия, Al_2O_3	13,29
Оксид магния, MgO	26,18
Оксид кальция, CaO	4,15
Оксид натрия, Na_2O	0,84
Оксид калия, K_2O	3,32
Оксид цинка, ZnO	1,5
Оксид серы, SO_3	3,7

Наряду с уменьшением зольности эта операция позволяет избавиться от избытка летучих соединений, активирует поверхность углерода и по своим характеристикам пироуглерод приближается к известным маркам технического углерода. Основные характеристики твердого остатка пиролиза после технологической обработки приведены в таблице 3.14.

Таблица 3.14

**Основные характеристики твердого углеродного остатка пиролиза
после технологической обработки.**

Название показателя	Величина показателя
Массовая доля потерь при 105°C , не более	0,7 – 0,9
Зольность, % не более	0,7-1,0
Массовая доля общей серы, %	1,4

Таким образом, предложенная нами очистка пироуглерода от неорганических компонентов позволяет получать из него технический углерод достаточно высокого качества.

3.4.2 Твердый углеродный остаток – источник высокоактивных экологически безопасных сорбентов

Обострение экологических проблем в большинстве промышленно развитых стран существенно повысило интерес к разработке доступных по стоимости адсорбентов на основе активного угля. Его получают из разных видов органического сырья [115].

Рентгеноструктурный анализ показывает, что активный уголь состоит из частиц – кристаллитов размерами 1-3 нм, поэтому активный уголь относят к группе микрокристаллических разновидностей углерода [156]. Неоднородная масса, которая состоит из кристаллитов графита и аморфного углерода, обуславливает необычную пористую структуру активного угля содержащую микро-, переходные (мезо-) и макропоры [157, 158]. В соответствии с этим разделением микропоры – это тончайшие поры, которые заполняются адсорбентом при низких парциальных давлениях еще до капиллярной конденсации. Переходными являются поры, в которых имеет место капиллярная конденсация, а макропоры имеют настолько большие радиусы, что явление капиллярной конденсации уже становится невозможным. Распределение пор по радиусам в отдельных активных углях может быть достаточно разным (таблица 3.15).

Таблица 3.15

Распределение пор в активных углях.

Материал	Микропоры, менее 2 нм	Мезопоры, от 2 до 50 нм	Макропоры, более 50 нм
Активные угли, крупнопористые	0,1-0,2	0,6-0,8	0,4
Активные угли, тонкопористые	0,6-0,8	0,1	0,3
Активный кокс	0,1	0,1	0,1
Углеродное молекулярное сито	0,25	0,05	0,1

С развитием промышленного производства активированного угля применение этого продукта неуклонно растет. Очистка промышленных выбросов и сточных вод основана, главным образом, на адсорбции активированным углем. Успешному развитию современной адсорбционной техники в значительной степени способствует постоянное повышение качества этого продукта, обусловленное усовершенствованием способов его производства. В ряде процессов промышленное применение активированного угля стало возможным только после разработки соответствующих методов его реактивации [159]. Основным направлением использования порошкового угля является рафинирование сахара, а гранулированного угля – производство катализаторов.

В развивающихся странах в качестве основы для получения активного угля используют преимущественно местное сырье. Важнейшее сырье для получения активного угля в нашем регионе – это некоторые бурые и каменные угли, полукокс бурого угля, а также древесина в виде опилок, древесный уголь, торф, торфяной кокс. Обострение ситуации со всеми видами твердых топлив ставит на повестку дня вопрос поиска перспективного с точки зрения производства активированных углей вторичного сырья. Для производства активированного угля предпочтительно использовать углеродные материалы, содержащие большое количество летучих веществ (древесина, полимерные материалы и др.). С этой точки зрения перспективным вторичным материалом для производства активного угля может стать твердый углеродный остаток пиролиза отработанных автотракторных шин. Однако, после пиролиза образуется по большей части макропористый уголь, в котором макропоры и переходные структуры отсутствуют или блокируются продуктами разложения летучих веществ. Такой уголь имеет низкую сорбционную емкость. Только при активации этого карбонизованного материала можно получить активный уголь с высокой сорбционной емкостью.

Физический процесс активации углеродных материалов заключается в газификации коксового остатка окислительными газами. Во время газификации осуществляется частичное превращение твердой фазы в газовую в местах

открытия пор, которые образуются при термическом разложении исходных органических веществ. В коксовом остатке формируется пористая структура. В процессе активации необходимо свести к минимуму поверхностный обгар частиц и получить активный уголь с развитой пористой структурой. Это достигается проведением процесса при относительно невысокой температуре, когда определяющими факторами является скорость химической реакции и диффузия газов в поры частиц. Углерод взаимодействует с окислительными газами с поглощением тепла, за исключением кислорода. В качестве окислительных газов может использоваться воздух, водяной пар, углекислый газ, закись азота и сернистый газ. Газификация вызывает значительную эрозию углеродной поверхности – тем более сильную, чем менее активный окислитель. Сравнение энергии активации реакций углерода с этими газами определяет выбор того или иного окислителя в качестве активирующего агента. Энергия диссоциации кислорода и закиси азота значительно меньше энергии, необходимой на расщепление молекул воды и углекислого газа. Из широко распространенных в промышленности окислительных газов закись азота и сернистый ангидрид не технологичны для процесса активации. Наиболее распространенными кислородсодержащими газами для активирования углеродных материалов является водяной пар и углекислый газ. Эти окислители, а особенно водяной пар, дешевы и доступны. При их взаимодействии с углеродом поглощается тепло, а скорость процесса газификации углерода умеренна. Это позволяет исключить или свести к минимуму поверхностный обгар частиц. Углерод выгорает по всему объему зерен, что приводит к развитию пористой структуры угля со значительным ростом объема микро- и переходных пор. Водяной пар и углекислый газ умеренно взаимодействуют с углеродом при температурах 750-950°C. Эти реакции легко контролируются и не ускоряются сверх нормы, что необходимо для формирования микропористой структуры в объеме углеродного тела. Водяной пар быстрее взаимодействует с углеродом, нежели углекислый газ. Молекула водяного пара имеет высокую полярность, тогда как молекула CO_2 неполярна. Размер молекулы H_2O и ее коэффициент вязкости меньше, а

коэффициент диффузии больше, чем у молекулы CO_2 . Продукт активации – окись углерода – не тормозит газификацию углерода водяным паром. Окись углерода может взаимодействовать в порах с водяным паром. Коэффициент молекулярной диффузии водорода на порядок больше чем окиси углерода. Все эти факторы способствуют более легкому и глубокому проникновению молекул водяного пара в поры и лучшему формированию микропор. Для получения активного угля, который имеет микропористую структуру и развитую внутреннюю поверхность, процесс должен протекать в кинетической области при частичном выгорании углерода во всем объеме частиц. Это достигается использованием мелких частиц и низкой температуры.

Макропоры, которые формируются при удалении летучих, облегчают диффузию молекул водяного пара внутрь частиц и повышают активность коксового остатка. Это ускоряет процесс газификации углерода. При выгорании углерода по всему объему частиц развиваются микро - и переходные поры, но ослабляются связи между углеродными участками и снижается механическая прочность частиц. Шинная резина является идеальным материалом, структура которого уже подготовлена для получения высокореакционного и пористого углеродного каркаса. Она обладает значительной плотностью, ее карбонизаты имеют широкий набор пор по размерам, а активированный уголь достаточно крепок и его производство не требует ценных связующих веществ.

Активацию образованного после пиролиза твердого остатка проводили с помощью водяного пара. Карбонизованные гранулы активировались в лабораторном реакторе с кипящим слоем, который имеет форму цилиндрической трубы диаметром 30мм и высотой 250 мм, вертикально установленной в электрическую печь (рис. 3.15). По высоте труба перегорожена газораспределительными решетками на камеры подогрева водяного пара и активации. В качестве решетки используется пористая перегородка, которая обеспечивает равномерное псевдоожижение частиц. Из котлоагрегата водяной пар, а из баллона аргон, вдуваются в реактор. Водяной пар перегревается до 500...600°C. Газы активации направляются из реактора в холодильник и сборник

конденсата. Температура слоя контролируется хромель-алюмелевой термопарой. В любой точке кипящего слоя поддерживается температура с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Реометром измеряется расход аргона.

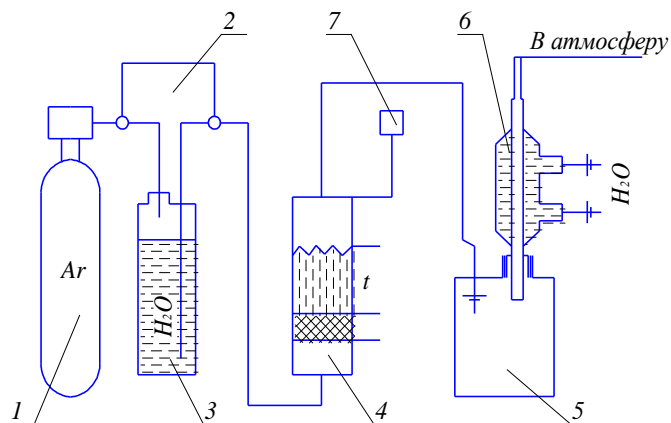


Рис. 3.15 Схема установки для получения активированного угля:

- 1 – баллон с аргоном; 2 – байпасная линия; 3 – парогенератор; 4 – реактор;
5 – конденсатор; 6 – обратный холодильник с водяным охлаждением;
7 – блок управления температурой.

По количеству собранного конденсата было рассчитано количество водяного пара, который не вступил в реакцию. Последовательность проведения эксперимента описана в п.3.1 настоящей работы. По разнице массы сырья и углеродного сорбента определяли обгар. Реальный обгар рассчитывали по насыпной плотности сырья и активного углерода. Результаты опытов приведены в таблице 3.16.

Угольный сорбент, полученный из пиролизного остатка, имеет объем микропор не более чем $0,25...0,30 \text{ см}^3/\text{г}$, удельная поверхность этого типа угля составляет $600...700 \text{ м}^2/\text{г}$. Развитая переходная пористость активного угля из углеродного остатка объясняется содержанием в угле-сырце большого количества летучих кислородных соединений. Во время активации кокса диффузия водяного пара облегчена вглубь частиц большими порами, образовавшимися при выделении летучих.

Таблица 3.16

**Показатели процесса активации углеродного остатка при
взаимодействии с водяным паром.**

Температура, °С	Продолжитель ность, мин.	Насыпная плотность, г/см ³	Обгар, %		Объем пор по бензолу, см ³ /г
			по загрузке	по плотности	
650	30	0,47	45	33	0,37
650	45	0,43	45	33	0,38
670	45	0,42	51	33	0,63
670	60	0,37	57	44	0,32
680	60	0,37	57	44	0,56
700	60	0,30	59	55	1,00
700	80	0,37	61	45	0,65
800	30	—	100	—	—

Характеристика активированных углей, полученных при оптимальных параметрах активации, приведена в таблице 3.17.

Таблица 3.17

Характеристика активного угля, полученного из углеродного остатка.

Показатель	Параметр
Размер частиц, мм	0,1 - 0,5
Суммарный объем пор, см ³ /г	2,5 - 18
Удельная поверхность при температурах активирования 650 – 750°С, м ² /г	300 - 700
Удельная плотность, г/см ³	0,35
Адсорбционная активность по МГ, мг/г	22,7 – 99,0
Зольность, %	4-6
Механическая прочность, %	78,9

По большей части в качестве основных общих показателей качества адсорбентов приводят величину их удельной поверхности. Данные, полученные при сравнительных измерениях исследуемого адсорбента, а также адсорбционные характеристики широко используемых в промышленности адсорбентов, приведены в таблице 3.18.

Таблица 3.18

Сорбционные свойства некоторых углеродных материалов.

Сорбенты	Удельная поверхность, м ² /г
Длиннопламенный природный уголь	14,0
Антрацит природный	6,0
Антрацит активированный	486
Антрацит активированный и окисленный в воздухе (250°C)	412
Полукокс бурого угля	112
Полукокс бурого угля, термообработанный (750°C)	211
Полукокс бурого угля, окисленный в воздухе (180°C)	120
ДАУ (древесный активированный уголь)	586
БАУ (древесный активированный уголь)	651
Активированный уголь из углеродного остатка пиролиза	300-700

Из представленных данных видно, что активированный уголь из углеродного остатка пиролиза шин заметно выделяется по своим адсорбционным характеристикам. Значительная его удельная поверхность свидетельствует о преимущественно микропористом характере его структуры, а это особенно важно для процессов очистки газовых сред. Также весьма перспективным является использование углеродного остатка пиролиза в качестве заменителя металлургического кокса.

3.5 Выводы по разделу

1. Разработана опытная установка, на которой экспериментально установлены оптимальные параметры низкотемпературного пиролиза шинной резины, что подтверждается методом математического моделирования;
2. Оптимальная температура деструкции составляет $525 \pm 10^\circ\text{C}$, при которой выход жидкого полупродукта является максимальным. Это наиболее благоприятно для получения вторичного сырья с целью последующего производства высококачественного моторного или печного топлива;
3. Установлена зависимость влияния температуры деструкции шинной резины на выход жидких продуктов пиролиза и зависимость влияния времени деструкции шиной резины на выход жидких продуктов пиролиза;
4. Аналитические зависимости позволяют определить важные параметры технологии рециклинга резинотехнических изделий, что дает возможность обоснованного подхода к проектированию экологически безопасных установок пиролизной переработки изношенных автотракторных шин.
5. Установлено, что как выход продуктов пиролиза, так и их состав, не зависит от степени измельчения исходного сырья.
6. Независимыми методами установлен химический состав и физико-химические свойства продуктов низкотемпературного пиролиза шин – газообразных, жидких и твердых.
7. Обоснована целесообразность использования способа низкотемпературного пиролиза для утилизации вышедших из эксплуатации автотракторных шин.

РАЗДЕЛ 4. РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ИЗНОШЕННЫХ И ОТБАКОВАННЫХ АВТОТРАКТОРНЫХ ШИН СПОСОБОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА

Основываясь на проведенных исследованиях можно сделать вывод, что переработку вышедших из эксплуатации автотракторных шин способом низкотемпературного пиролиза возможно проводить двумя независимыми путями – с предварительным измельчением покрышек и путем пиролиза целых шин. Каждый из способов имеет свои преимущества. Первое решение обеспечивает более быстрое протекание процесса и меньшие затраты энергии на нагрев теплоносителя. Пиролиз целых шин исключает расходы энергии на предварительное дробление, но нуждается в интенсификации протекания процесса. Оба способа не исключают экологической опасности связанной с тем, что большинство из существующих на данное время пиролизных установок не выдерживают оптимальные режимы процесса пиролиза, а также производят некондиционные вторичные продукты. Фактически они превращают отходы IV класса опасности в виде изношенных шин, в чрезвычайно токсичное сырье I класса опасности в виде некондиционной пиролизной жидкости и отвалов пиролизного углерода. Таким образом, современное состояние вопроса утилизации изношенных шин способом низкотемпературного пиролиза не является совершенным и создает опасность для окружающей среды и здоровья человека. Вопрос обеспечения экологической безопасности и разработки экологически безопасного технологического процесса утилизации вышедших из эксплуатации автотракторных шин способом низкотемпературного пиролиза является актуальным и ставит перед исследователями задачу решения указанных проблем.

4.1. Установка непрерывного действия для пиролиза шин без предварительного измельчения

Исходя из анализа известных методов пиролиза резины и проведенных экспериментальных исследований следует, что более перспективным выглядит

пиролиз не измельченных предварительно, а целых автомобильных покрышек [164-167]. Эти рекомендации объясняются существенными энергозатратами на предварительное измельчение шин, сложностью и высокой стоимостью оборудования, которое используется для этого процесса, а также необходимостью его обслуживания. В мировой практике используются установки по утилизации целых шин способом пиролиза, однако, основным и главным недостатком этих установок является периодичность их действия – по окончании процесса пиролиза оборудование нужно останавливать, охлаждать, выгружать из него продукты реакции и загружать сырье.

В работе была поставлена задача по разработке конструкции специальной установки в виде реактора непрерывного действия, который приспособлен для переработки вышедших из эксплуатации крупногабаритных автотракторных шин целиком, без предварительного измельчения (рис.4.1) [168].

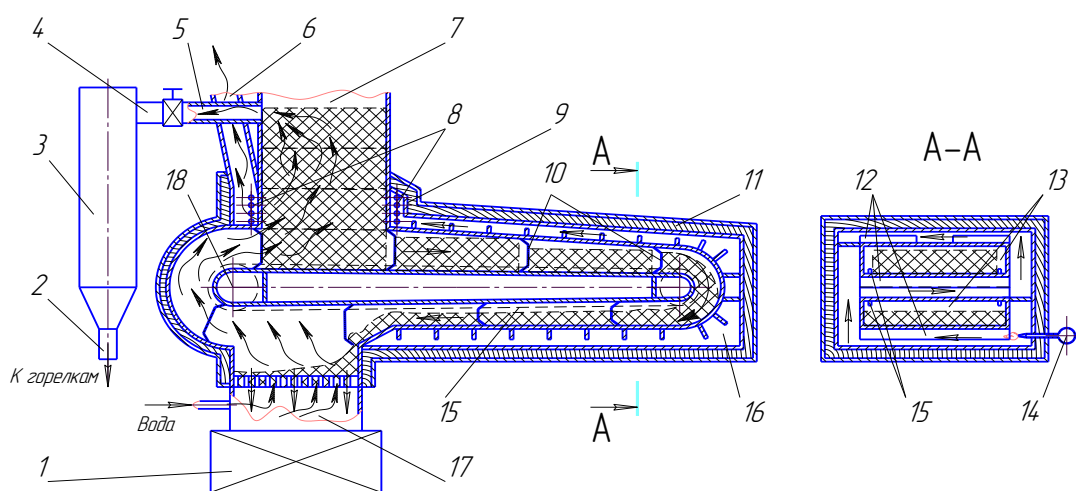


Рис. 4.1 Установка для пиролиза целых шин:

- 1 - емкость с водой; 2 – газоотводный патрубок; 3 – газгольдер;
 4 – газовод; 5 – патрубок; 6 - патрубок; 7 – загрузочная шахта;
 8 – теплообменник; 9 – кольцевая камера; 10 – упругие скребки;
 11 – футерованный корпус; 12 – оребрение; 13 – реактор; 14 – горелка;
 15 – цепной транспортер; 16 - камера; 17 – вертикальный канал.

Установка позволяет утилизировать отработанные шины большого диаметра и имеет сравнительно малые размеры. Энергозатраты на протекание

экзотермического процесса пиролиза компенсируются использованием для обогрева реактора собственного пиролизного газа, который образуется в процессе реакции.

На начальном этапе, для того, чтобы создать условия протекания процесса пиролиза, необходимо первоочередное разогревание установки. Для этого используется природный газ из баллонов, который поступает к горелкам до тех пор, пока не станет протекать процесс деструкции сырья и не будет происходить выделение собственного пиролизного газа. После создания необходимого количества пиролизного газа, подача природного газа из баллонов прекращается и для поддержки рабочей температуры реактора используется пиролизный газ. Для более эффективного обогрева на внешней поверхности камеры пиролиза выполнено оребрение 12 (рис. 4.1.), которое осуществляет функцию направления потока обогревающих газов и увеличивает поверхность теплообмена. Особенностью предложенной установки является то, что для принудительного перемещения перерабатываемого сырья используется цепной транспортер 15 с упругими скребками 10 имеющими способность при движении изменять высоту пропорционально размеру пиролизной камеры.

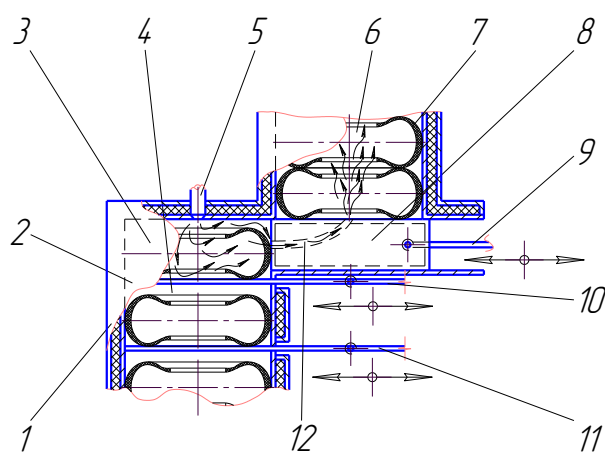


Рис. 4.2 Загрузочное устройство:

1 – футерованный корпус; 2 – шлюзовый отсек; 3 – верхняя шлюзовая камера; 4 – нижняя шлюзовая камера; 5 - горелка; 6 – приемная кассета; 7 - крышка; 8 - толкатель; 9 - шток; 10 – верхний шиберный затвор; 11 – нижний шиберный затвор; 12 – устройство для отвода продуктов сгорания.

В пиролизный реактор шины поступают через специальное загрузочное устройство [169] (рис. 4.2). Оно исключает доступ кислорода в реактор, что обеспечивается горелкой 5, шлюзовым отсеком 2, разделенным на верхнюю 3 и нижнюю 4 шлюзовые камеры с помощью верхнего 10 и нижнего 11 шиберного затвора.

Как показали экспериментальные исследования, одной разработкой установки пиролиза шин задача не ограничивается. Полученные вторичные продукты далеки от параметров готового к использованию качественного сырья. Более того, они представляют экологическую угрозу. Основываясь на установленном способе очистки вторичных продуктов пиролиза, ставится задача разработки технологической линии, которая может стать гарантом экологически безопасного производства высококачественной продукции вторичного происхождения. Проектируемая линия должна учитывать не только экономические аспекты проблемы, но и, в первую очередь, экологические, что сделает ее максимально привлекательной для государства в сфере обезвреживания таких промышленных отходов, как вышедшие из эксплуатации автотракторные шины.

4.2. Разработка экологически безопасного технологического комплекса по рециклингу шин

По сравнению с традиционным производством, усовершенствованный технологический комплекс по переработке вышедших из эксплуатации автотракторных шин (рис. 4.3.) предусматривает наличие дополнительных технологических узлов, а также позволяет выпускать такие товарные продукты как брикетированный металлолом, высококачественный углерод, растворитель для лакокрасочной промышленности и печное бытовое топливо. Вместе с утилизацией автомобильных шин предложенный комплекс решает проблему переработки отработанных технических масел.

Процесс рециклинга шин начинается со склада сырья из которого шины поступают на подготовительный участок, где производится их мойка, очистка, сортировка и заполнение шин мелкими резинотехническими отходами.

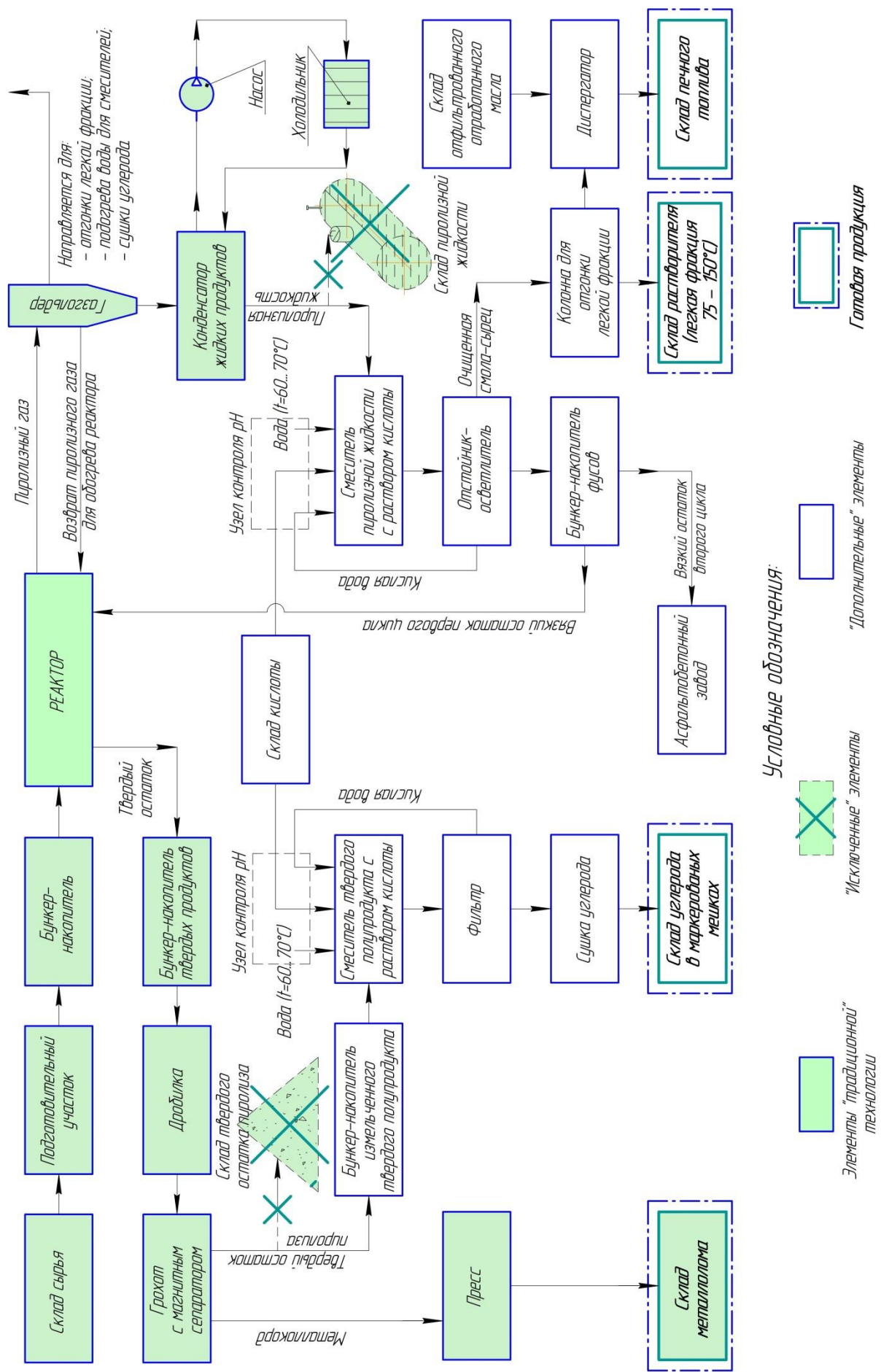


Рис. 4.3 Технологическая схема усовершенствованного комплекса по переработке изношенных и отбракованных автооткатных шин.

После этой процедуры они направляются в бункер-накопитель и далее через загрузочное устройство поступают в пиролизный реактор, работа которого описана ранее. Благодаря деструкции сырья без доступа кислорода на выходе из реактора мы имеем пиролизный газ и твердый остаток, поэтому дальнейший процесс переработки целесообразно разделить на две соответствующих линии.

Первая - линия пиролизного газа, который аккумулируется в газгольдере и используется для поддержания рабочих процессов комплекса, обогрева реактора пиролиза, а основная его масса идет в конденсатор жидких продуктов для получения смолы-сырца. Работа конденсатора осуществляется при помощи насоса, обеспечивающего рециркуляцию воды исполняющей роль хладагента. Далее смола-сырец смешивается с раствором кислоты в установленных пропорциях и подается в отстойник-осветлитель, после которого кислая вода возвращается к узлу контроля pH и снова попадает в смеситель. Цель контроля pH – поддержание необходимой концентрации раствора кислоты. Очищенная смола-сырец поступает в колонну для отгонки легкой фракции с температурой кипения 75 - 150°C. Данная фракция является самостоятельным товарным продуктом и направляется на склад растворителя для последующего применения в лакокрасочной промышленности. Тяжелые фракции очищенной смолы-сырца направляются в диспергатор для смешивания с отработанным моторным маслом, которое предварительно прошло отстаивание и фильтрацию. Последующее смешивание в установленных пропорциях позволяет довести полученное топливо до стандартов печного бытового и полностью приспособлено для прямого использования в котельных.

После отстаивания смеси смолы-сырца с раствором кислоты в отстойнике-осветлителе выпадает в осадок вязкий остаток, который направляют в бункер-накопитель. При накоплении в бункере вязкого остатка первого цикла такого количества, которое отвечает оптимальной загрузке реактора, он направляется на повторный цикл пиролиза. Вязкий остаток, который остается после второго цикла переработки (около 1,5% от производительности реактора по сырью), направляется на асфальтобетонный завод (АБЗ) где предлагается его

использование в качестве полимеризатора гудрона в битуме. Ориентировочные показатели материального баланса технологического комплекса по рециклингу вышедших из эксплуатации автотракторных шин рассчитаны для пиролизного реактора периодического действия производительностью 1 т / сутки и приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Расчетные показатели материального баланса технологического комплекса по рециклингу вышедших из эксплуатации автотракторных шин, определенные для пиролизного реактора периодического действия производительностью 1 т / сутки.

№ п/п	Параметр	Единица измерения	Показатель
1	Производительность пиролизного реактора или объем утилизируемых изношенных шин	т/сутки	1
2	Объем утилизируемого технического масла	т/сутки	1,04
3	Объем получаемого пиролизного углерода	т/сутки	0,25
4	Объем получаемого растворителя	т/сутки	0,101
5	Объем получаемого печного топлива	т/сутки	1,3
6	Объем получаемого металлолома	т/сутки	0,08
7	Объем вязкого остатка второго цикла	т/сутки	0,015

Вторая линия – линия твердого остатка. После выхода из реактора, твердый остаток аккумулируется в бункере-накопителе твердых продуктов. Дальше он поступает в дробилку и измельченный пиролизный углерод отделяется от металлокорда и сторонних примесей. После измельчения масса углерода рассеивается на фракции и, при необходимости, фракции с большим размером частиц возвращаются на повторное дробление. Данная операция осуществляется с помощью грохочения – механического разделения на ситах. Через отверстия рабочей поверхности грохота проходят частицы меньше установленного размера,

а остальные задерживаются на поверхности и удаляются из нее. В процессе рассеивания также происходит отделение посторонних примесей неорганического характера, в том числе металлокорда. Благодаря грохоту с магнитным сепаратором отделяются шипы и металлокорд, а с помощью пресса они брикетируются и поступают в состав металлолома. Принимая во внимание хрупкость углеродного остатка, наиболее приемлемый и выгодный с точки зрения энергозатрат измельчитель – это валковая дробилка. Далее мелкодисперсная однородная фракция пиролизного углерода из бункера-накопителя подается в смеситель, где по аналогии с первой линией, он смешивается с раствором кислоты. После проведения реакции, смесь углерода с раствором кислоты фильтруется, кислая вода возвращается в смеситель через узел контроля pH, а очищенный углерод подвергается сушке. После этой процедуры товарный пиролизный углерод высокого качества фасуется в маркированные мешки и складывается.

Таким образом, благодаря внедрению данной технологической линии, вторичные продукты будут лишены неприятного запаха и вредных примесей, ранее препятствовавших их реализации. Кроме рециклинга вышедших из эксплуатации автотракторных шин, комплекс позволяет утилизировать отработанные моторные и трансформаторные масла, поставлять вязкий остаток в качестве модификатора и полимеризатора гудрона для асфальтобетонных заводов и получать высококачественные вторичные продукты – печное бытовое топливо, растворитель для лакокрасочной промышленности, пиролизный углерод и металлолом. Для получения выводов относительно влияния предложенной технологии переработки шин способом низкотемпературного пиролиза необходимо провести оценку ее воздействия на окружающую среду.

4.3. Оценка влияния установки по переработке изношенных и отбракованных шин на окружающую среду

При разработке проектов на строительство новых и реконструкцию существующих предприятий, создания новых технологических процессов и производств, необходимо обязательно предусмотреть мероприятия, которые

обеспечивают обеспечение экологических норм в соответствии с действующим законодательством. Не является исключением и предложенная технологическая линия по рециклингу вышедших из эксплуатации автотракторных шин, для которой необходимо выполнить оценку влияния на окружающую среду при ее эксплуатации.

Принимая во внимание потенциальные зоны расположения предложенного технологического комплекса, можно утверждать, что влияние на водные объекты и почву, благодаря замкнутой схеме производства, сведено к минимуму. Поэтому наиболее актуальной является оценка влияния работы комплекса на атмосферный воздух. В этой связи возникает необходимость предусмотреть мероприятия, которые обеспечивают нормы предельно допустимых концентраций (ПДК) в приземном слое атмосферы путем установления норм предельно допустимых выбросов. ПДК является научно-техническим нормативом, который устанавливается для каждого конкретного источника загрязнения атмосферы при условии, что уровень выбросов вредных веществ от него не будет превышать нормативные показатели. При этом учитывается степень рассеивания и превращения выбросов в атмосфере, а также перспектива развития предприятия. Такая оценка влияния предприятия на атмосферный воздух нуждается в конкретной привязке его к определенной местности.

Предложенный комплекс по переработке отработанных автотракторных шин планируется разместить в г. Донецке на территории промышленной площадки Донецкого завода химических реактивов. Процедура оценки включала следующую последовательность действий: 1. установление соответствия между технологическими этапами процесса пиролиза и источниками эмиссии загрязняющих веществ в атмосферу; 2. определение технических параметров источников отведения (выбросов) загрязняющих веществ в атмосферный воздух (высота, диаметр или размеры устья, скорость, расход и температура газовой смеси на выходе); 3. определение номенклатуры (перечня) загрязняющих веществ, которые образуются на каждом этапе технологического процесса; 4. расчет мощностей выбросов загрязняющих веществ (г/с и т/год) по

каждому источнику; 5. физико-математическое моделирование процессов рассеивания воздушных примесей над подстилающей поверхностью с применением компьютерной техники; 6. анализ результатов имитационного моделирования.

Технические характеристики источников выбросов загрязнителей атмосферного воздуха были определены с учетом конструктивных особенностей предложенной технологической линии. Номенклатура образующихся загрязняющих веществ определена на основании анализа физико-химических процессов, происходящих во время пиролиза. При этом было установлено, что ассортимент данных веществ не очень большой. Он включает: оксид азота; оксид углерода; ртуть, на стадии разогрева пиролизного реактора и выведения его на номинальный режим эксплуатации; углеводороды, которые образуются при хранении синтетической нефти в резервуаре хранения; пыль в процессе выгрузки пиролизного углерода из реактора, работы грохота и дробилок. Мощности выбросов были получены расчетным путем на основании использования методики определения удельных показателей выбросов и установленных параметров в лабораторных исследованиях [170]. Количественные и качественные характеристики источников выбросов загрязняющих веществ представлены в таблице 4.2.

Источники выбросов являются неорганизованными. С целью обеспечения возможности введения характеристик источников в базу данных расчетной программы, значения характерные для неорганизованных источников задавались вручную. В частности диаметры устьев и расход газовойдушной смеси были смоделированы такими, чтобы скорости выхода струи из источников имели небольшие значения ради создания неблагоприятных условий рассеивания примесей.

Расчет уровней загрязнения в приземном слое атмосферы выполнялся с применением программного комплекса «ЭОЛ+», который реализует теоретические подходы и практические указания, изложенные в документе [171].

Таблица 4.2
Параметры источников выброса загрязняющих веществ, количественные и качественные характеристики источников образования загрязняющих веществ

№ источника	Наименование источника выброса	Параметры источника выбросов		Характеристики газовойдушной смеси			Наименование загрязняющего вещества	Мощность выброса		Класс опасности производства (технологического процесса)
		Высота, м	Диаметр, м	V, м ³ /с	W _o , м/с	T, °C		г/с	т/год	
1	Реактор	2,0	0,25	0,075	1,53	200	NO _x CO CO ₂ Hg CH ₄ N ₂ O	0,0156 0,026 4,022 3,6×10 ⁻⁶ 0,001 0,00021	0,14 0,24 36,92 3,3×10 ⁻⁵ 0,0009 0,0019	2
2	Выдача пиролизного углерода из реактора	1,0	0,8×0,8	0,75	1,49	550	CO NO _x CH ₄ CO ₂	0,00139 0,00139 0,000543	0,64×10 ⁻³ 0,64×10 ⁻³ 0,25×10 ⁻³ 0,64×10 ⁻³	2
3	Дыхательный клапан емкости хранения пиролизной жидкости	1,0	0,05	0,003	1,53	28	Углеводороды граничные C ₁₂ – C ₁₉ (2754)	2,6×10 ⁻⁸	5,6×10 ⁻⁸	2
4	Люк слива жидкой фракции из емкости хранения пиролизной жидкости	1,0	0,5	0,3	1,53	28	Углеводороды граничные C ₁₂ – C ₁₉ (2754)	3,1×10 ⁻⁸	8,9×10 ⁻¹⁰	2
5	Дробление пиролизного углерода	1,0	0,5	0,3	1,53	28	Пыль	0,042	0,031	2

По существующей практике, экологическая оценка производств - источников загрязнения атмосферного воздуха, базируется на анализе приземных концентраций загрязняющих вредных веществ, которые оцениваются по кратности превышения предельно допустимой концентрации (ПДК) на границе санитарно-защитной зоны (СЗЗ) и за ее пределами.

Расчеты рассеивания загрязняющих веществ в приземном слое атмосферы проводились для расчетного прямоугольника размером 1000х1000 м с шагом 50м. Выбор параметров расчета обосновывается тем, что СЗЗ для подобного рода производств должна составлять 500м или круг диаметром 1000м. Для расчета приземных концентраций учитывались дополнительные данные, которые характеризуют особенности местных физико-географических и климатических условий г. Донецка, а именно:

- коэффициент, зависящий от температурной стратификации атмосферы, принят равным 180;
- средняя многолетняя температура окружающего воздуха в 13 часов дня самого жаркого месяца года - (+28 °C);
- коэффициенты, учитывающие скорость оседания примесей на подстилающую поверхность: $F = 3$ для пыли и $F = 1$ для газов и мелкодисперсных аэрозолей;
- коэффициент рельефа подстилающей поверхности принят равным 1, как для ровной, слабо пересеченной местности.

Перебор скоростей ветра осуществлялся из набора абсолютных значений: 0,5; 3; 5; 7; 10 м/с и набора долей средневзвешенных скоростей: 0,5; 1; 1,5.

Результаты расчета рассеивания представлены в таблице 4.3.

Согласно представленным в таблице 4.3 данным, максимально возможные концентрации всех веществ достигаются на расстояниях близких к источникам выбросов и находятся в интервале значений от 5,7м до 32м. Превышение величин ПДК (максимально разовых) в точках максимума концентраций наблюдается лишь по трем веществам - диоксиду азота, пыли неорганической и предельным углеводородам.

**Перечень источников выбросов и их расчетные характеристики
загрязнения приземного слоя атмосферного воздуха.**

Номер источника выбросов	Наименование загрязняющего вещества	Код вещества	Максимально возможная концентрация, См		Опасная скорость ветра, м/с	Опасное расстояние от источника, м	Расстояние достижения 1 ПДК, м
			в мг/м ³	в долях ПДК			
1	Азота диоксид	301	0,368	4,33	1,21	15,15	83
1	Оксид углерода	337	0,613	0,12	1,21	15,15	См<1 ПДК
2	Азота диоксид	301	0,01	0,11	3,8	32,03	83
2	Оксид углерода	337	0,01	0,002	3,8	32,03	См<1 ПДК
2	Метан	410	0,004	$0,72 \times 10^{-4}$	3,8	32,03	См<1 ПДК
3	Углеводороды предельные	2754	8,36	8,36	0,5	11,4	101
4	Углеводороды предельные	2754	9,97	9,97	0,5	11,4	101
5	Пыль неорганич.	2909	4,05	8,1	0,5	5,7	63

Снижение повышенных концентраций до уровня 1 ПДК происходит на расстояниях от 63 до 101м (рис. 4.4 – 4.7), то есть практически в радиусе 100м от пиролизной установки полностью выдерживаются санитарно-гигиенические нормы относительно качества атмосферного воздуха. Это означает, что на территории промышленной площадки уровень загрязнения атмосферного воздуха отвечает нормативным значениям.

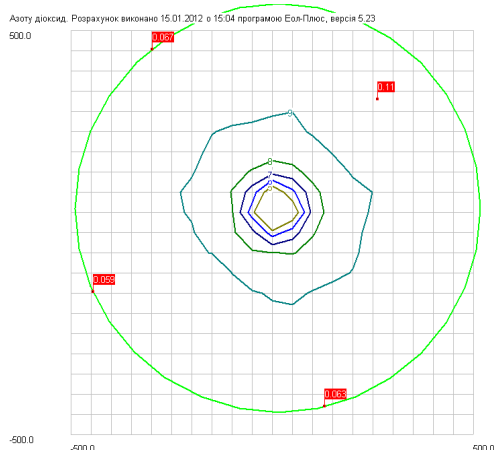


Рис. 4.4 Карта рассеивания в приземном слое атмосферного воздуха диоксида азота (301 - NO_2).

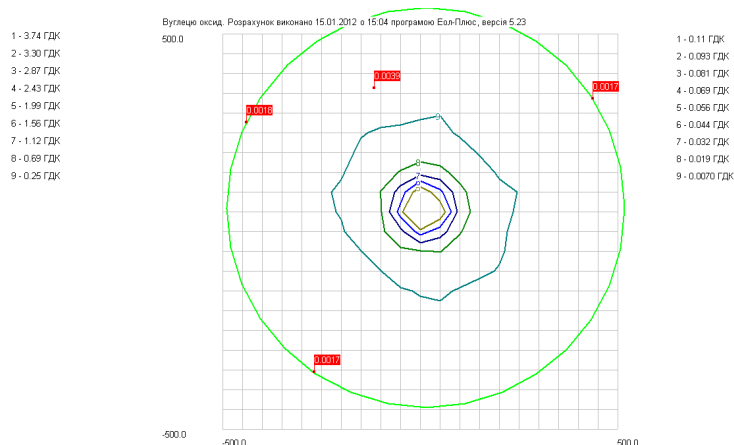


Рис. 4.5 Карта рассеивания в приземном слое атмосферного воздуха оксида углерода (337 - CO).

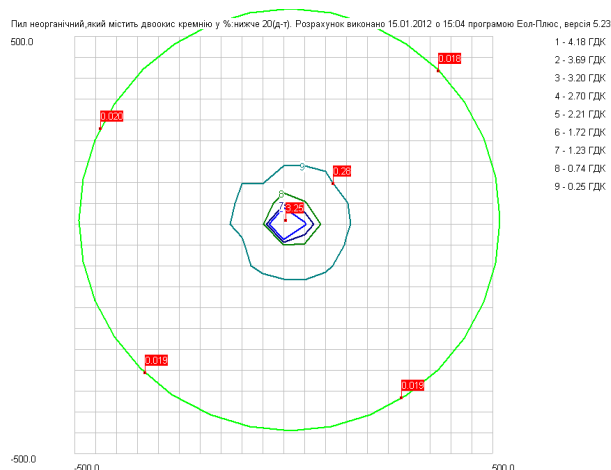


Рис. 4.6 Карта рассеивания в приземном слое атмосферного воздуха пыли неорганической (2909 – пыль неорганическая).

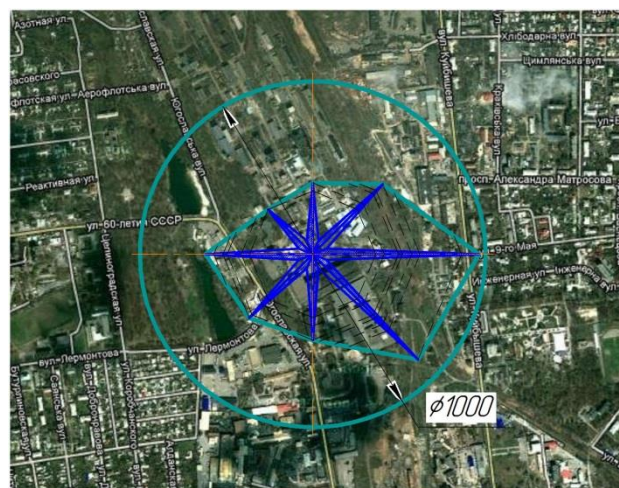


Рис. 4.7 Привязка технологического комплекса к месту предполагаемого размещения (г. Донецк, ул. Югославская).

На границе СЗЗ расчетные значения основных загрязняющих веществ составляют: по NO_2 – 0,06 долей ПДК, CO – 0,0017 ПДК, пыль неорганическая – 0,02 ПДК. Таким образом, на границе санитарно-защитной зоны и за её пределами концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе на несколько порядков ниже предельно допустимых. Вещества, которые не указаны в таблице 4.3, не оказывают существенного влияния на уровень загрязнения атмосферы. Компьютерный расчет рассеивания для данных веществ не проводился, ввиду нецелесообразности, поскольку максимально возможные концентрации значительно ниже критерия целесообразности расчета ($\epsilon < 0,001$ ПДК). Следовательно, при отсутствии фоновое загрязнение в районе расположения рассматриваемого объекта, выбросы от источников процесса переработки изношенных автотракторных шин способом низкотемпературного пиролиза могут быть квалифицированы как допустимые по всем загрязняющим веществам.

Проведенная научно обоснованная экологическая оценка установила соответствие способа переработки изношенных автотракторных шин требованиям экологического законодательства, санитарным и строительным нормам, гарантирует безопасную для жизни и здоровья людей воздушную среду, а также свидетельствует о том, что производство не является резонансным и может бесконфликтно сосуществовать с окружающей средой.

4.4. Определение критериев экологической безопасности предложенной технологии рециклинга изношенных и отбракованных автотракторных шин

4.4.1. Расчет показателя суммарного загрязнения атмосферного воздуха

Так как атмосферный воздух загрязнен веществами, которые относятся к разным классам опасности, провели расчет суммарного показателя загрязнения атмосферы:

$$P_3 = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_{i3кл}^2}, \quad (4.1)$$

где $C_{i3кл}$ - концентрации, нормированные по ПДК_{с.с.}, которые приведены к концентрации веществ 3^{-го} класса опасности;
 i - номер вещества.

Приведение концентраций к веществам 3-го класса опасности проводили традиционным образом - $C_{i3кл} = C_i \cdot n$, где n – коэффициент неэффективности, зависящий от класса опасности вещества ($1^{iu} - 2,3$; $2^{iu} - 1,3$; $3^{iu} - 1$; $4^{iu} - 0,87$); C_i - суммарная концентрация i -го вещества в воздухе, мг/м³.

По традиционной методике рассчитывали кратность превышения ПДК как по отдельным веществам, так и по группе веществ в целом, а также по двум вариантам – непосредственно для технологической линии без учета фоновых показателей и вместе с фоном г. Донецка в районе предполагаемого размещения производства. Такой подход дал возможность проанализировать непосредственный вклад в загрязнение атмосферы предложенной технологической линии и сделать акцент на состоянии экологической ситуации местности, на которой предусматривается расположение завода по рециклингу шин. Результаты расчета показателей по основным веществам, которые дают существенный вклад в загрязнение воздуха во время работы технологического оборудования с учетом фоновых показателей загрязнения г. Донецка и без их влияния, приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4

Результаты расчета суммарного показателя загрязнения атмосферы по веществам, которые выделяются при работе технологической линии рециклинга шин.

№ п/п вещества	Название вещества	Код вещества	Класс опасности	ПДКс.с., мг/м ³	ПДКм.р., мг/м ³	Максимальная расчетная Концентрация на границе СЗЗ, мг/м ³	Фоновая концентрация, С _ф , мг/м ³	Кратность превышения ПДК вещества на границе СЗЗ (без учета фона)	Кратность превышения ПДК на границе СЗЗ (с учетом фона)	Кратность превышения ПДК группы на границе СЗЗ (без учета фона)	Кратность превышения ПДК группы на границе СЗЗ (с учетом фона)	Коэффициент неэффективности, n	Суммарная приведенная концентрация, С _{зсв} , мг/м ³	Показатель суммарного загрязнения, P _з
1	Азота диоксид (NO ₂)	301	2	0,01	0,2	0,067	0,19	0,34	1,29	0,38	4,5	1,3	0,34	3,62
2	Углерода оксид (CO)	337	4	3	5	0,0017	3,89	0,34×10 ⁻³	0,78			0,87	3,39	
3	Пыль неорганическая (нетоксичная)	2909	3	0,15	0,5	0,02	1,22	0,04	2,47			1	1,24	

Из показателей таблицы 4.4 видно, что непосредственный вклад предложенной технологической линии является ниже ПДК как по отдельным веществам, так и по группе веществ в целом. Поэтому предложенную технологическую линию можно считать экологически безопасным производством. Ситуация существенно отличается в худшую сторону если в расчете учитывать показатели фоновых концентраций данных веществ. Это свидетельствует о значительном превышении норм ПДК фоновых показателей в атмосферном воздухе г. Донецка, в частности по неорганической пыли и диоксиду азота.

Для получения более полной картины относительно потенциально опасных вариантов влияния на окружающую среду принято решение учесть действие в атмосферном воздухе тех веществ, которые обладают эффектом суммации и

могут усиливать опасность загрязнения. После проведения анализа существующих групп суммаций и взаимодействия их с веществами, которые выделяются во время работы технологического комплекса, выявлено семь групп суммаций элементов, представляющих потенциальную опасность. Следовательно, для получения общей информации относительно потенциальной опасности загрязнения окружающей среды, во время планирования размещения технологической линии по рециклингу изношенных шин следует учитывать в атмосферном воздухе вещества, которые состоят в группах суммаций. Ввиду возможного большого разнообразия присутствующих в воздухе веществ, для разных районов размещения завода по утилизации шин могут быть актуальными несколько вариантов влияния на атмосферный воздух. Поэтому суммарный показатель загрязнения рассчитывается для конкретной территории с учетом фактических фоновых концентраций веществ. Для г. Донецка суммарную концентрацию отдельно взятого вещества определяли путем суммирования расчетных данных фактических выбросов с фоновыми концентрациями. В случае, когда в зоне размещения технологической линии отсутствует информация относительно фоновой концентрации в воздухе вещества из соответствующей группы суммации, то в расчетах принято значение $C_p=0,4 \text{ ПДК}_{с.с.и.}$

При определении кратности превышения ПДК каждой отдельной группы использовали соответствующий коэффициент потенцирования γ :

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{C_i}{\text{ПДК}_{м.р.и}} \right)^{\gamma} \leq 1. \quad (4.2)$$

Результаты расчета суммарного показателя загрязнения атмосферы с учетом эффекта суммации веществ, приведены в таблице 4.5.

После анализа критериев оценивания таблицы 4.5 можно сделать вывод, что если фоновые концентрации в зоне размещения предприятия не превышают ПДК, то работа линии является экологически безопасной. Если имеет место превышение указанных норм, то необходима оценка варианта перемещения завода в более благоприятную с экологической точки зрения зону расположения.

Таблица 4.5

**Результаты расчета суммарного показателя загрязнения атмосферы
с учетом эффекта суммации веществ.**

№ п/п группы суммации	Код группы суммации	№ п/п вещества	Название вещества	Код вещества	Класс опасности	Порог участия	Коэффициент потенцирования	ПДКс.с., мг/м ³	ПДКм.р., мг/м ³	Максимальная расчетная концентрация на границе СЗЗ, мг/м ³	Расчетная концентрация (0,4ПДКс.с.), Ср, мг/м ³	Фоновая концентрация, Сф, мг/м ³	Кратность превышения ПДК вещества на границе СЗЗ (без учета фона)	Кратность превышения ПДК вещества на границе СЗЗ (с учетом фона)	Кратность превышения ПДК группы на границе СЗЗ (без учета фона)	Кратность превышения ПДК группы на границе СЗЗ (с учетом фона)	Коэффициент неэффективности, n	Суммарная приведенная концентрация, С _{зсг} , мг/м ³	Показатель комплексного загрязнения, П _з
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	6032	1	Азота диоксид (NO ₂)	301	2	70	1	0,01	0,2	0,07		0,191	0,34	1,29	0,44	1,4	1,3	0,34	0,34
		2	Озон (O ₃)	326	1	100		0,03	0,16		0,012		0,08	0,08			2,3	0,028	
		3	Формальдегид (НСНО)	1325	2	100		0,003	0,035		0,0012		0,034	0,034			1,3	0,002	
2	6006	1	Азота диоксид (NO ₂)	301	2	60	1	0,01	0,2	0,07		0,191	0,34	1,29	0,48	1,53	1,3	0,34	0,34
		2	Азота оксид (NO)	304	3	100		0,06	0,4		0,024		0,06	0,06			1	0,024	
		3	Серы диоксид (SO ₂)	330	3	100		0,05	0,5		0,02	0,049	0,04	0,14			1	0,069	
		4	Мазутная зола	2904	2	100		0,002	0,02		0,0008		0,04	0,04			1,3	0,001	
3	6007	1	Азота диоксид (NO ₂)	301	2	60	1	0,01	0,2	0,07		0,191	0,34	1,29	0,41	2,14	1,3	0,34	3,99
		2	Углерода оксид (CO)	337	4	100		3	5	0,002		3,894	0,34×10⁻³	0,78			0,87	3,39	
		3	Гексан (C ₆ H ₁₄)	403	4	100		6	60		2,4		0,04	0,04			0,87	2,1	
		4	Формальдегид (НСНО)	1325	2	100		0,003	0,035		0,0012		0,034	0,034			1,3	0,002	

Продолжение таблицы 4.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
4	6008	1	Азота диоксид (NO ₂)	301	2	60	1	0,01	0,2	0,07		0,191	0,34	1,29	0,46	2,29	1,3	0,34	3,41
		2	Серы диоксид (SO ₂)	330	3	100		0,05	0,5		0,02	0,049	0,04	0,138			1	0,069	
		3	Углерода оксид (CO)	337	4	100		3	5	0,002		3,894	0,34×10⁻³	0,78			0,87	3,39	
		4	Гекс-1-ен (C ₆ H ₁₂)	507	3	100		0,085	0,4		0,034		0,09	0,085			1	0,034	
5	6010	1	Азота диоксид (NO ₂)	301	2	60	1	0,01	0,2	0,07		0,191	0,34	1,29	0,5	2,33	1,3	0,34	3,41
		2	Серы диоксид (SO ₂)	330	3	100		0,05	0,5		0,02	0,049	0,04	0,14			1	0,069	
		3	Углерода оксид (CO)	337	4	100		3	5	0,002		3,894	0,34×10⁻³	0,78			0,87	3,39	
		4	Фенол (C ₆ H ₅ OH)	1071	2	100		0,003	0,01		0,0012		0,12	0,12			1,3	0,002	
6	6032	1	Азота диоксид (NO ₂)	301	2	70	1	0,01	0,2	0,07		0,191	0,34	1,29	0,68	1,73	1,3	0,34	0,35
		2	Озон (O ₃)	326	1	100		0,03	0,16		0,012		0,08	0,08			2,3	0,028	
		3	Формальдегид (HCHO)	1325	2	100		0,003	0,035		0,0012		0,034	0,034			1,3	0,002	
		4	Азоту оксид (NO)	304	3	100		0,06	0,4		0,024		0,06	0,06			1	0,024	
		5	Серная кислота (H ₂ SO ₄)	322	2	100		0,1	0,3		0,04		0,13	0,13			1,3	0,052	
		6	Серы диоксид (SO ₂)	330	3	100		0,05	0,5		0,02	0,049	0,04	0,14			1	0,069	
7	6204	1	Азоту диоксид (NO ₂)	301	2	80	1,6	0,01	0,2	0,07		0,191	0,335	1,29	0,18	1,7	1,3	0,34	0,34
		2	Серы диоксид (SO ₂)	330	3	100		0,05	0,5	0,002		0,049	0,0034	0,1			1	0,051	

Если принимать во внимание фоновые концентрации в месте расположения завода по рециклингу шин, то наблюдается превышение ПДК по всем группам суммации – от 1,4 до 2,33, а также по основным веществам – 4,5, что говорит о неудовлетворительном состоянии атмосферного воздуха в г. Донецке.

В данном случае наибольшим является вклад в загрязнение атмосферы не по группам суммации, а по основным веществам, которые выделяются во время работы технологической линии. Согласно критериям оценивания среднегодового загрязнения атмосферного воздуха (таблица 4.6), рассчитанный показатель суммарного загрязнения $P_z = 3,62$ (таблица 4.4) для предложенной технологической линии, соответствует относительно удовлетворительной экологической ситуации.

Таблица 4.6

Критерии оценивания среднегодового заагрязнения атмосферного воздуха.

Показатель	Параметры		
	Экологическая беда	Чрезвычайная экологическая ситуация	Относительно удовлетворительная ситуация
1 вещество	более чем 16	8-16	менее чем 8
2-4 вещества	более чем 32	16-32	менее чем 16
5-9 веществ	более чем 48	32-48	менее чем 32
10 -16 веществ	более чем 64	48-64	менее чем 48
16 – 25веществ	более чем 80	64-80	менее чем 64

4.4.2 Оценка безотходности производства

В соответствии с методикой [172] выполнен анализ коэффициента безотходности производства, который отображает интенсивность его влияния на окружающую среду и полноту использования природных ресурсов (сырья и энергии):

$$K_B = f(K_{\mathcal{O}}, K_P), \quad (4.3)$$

где $K_{\mathcal{O}}$ – коэффициент экологичности производства;

K_P – коэффициент использования ресурсов.

Для оценки влияния предприятия по рециклингу шин рассчитали коэффициент экологичности:

$$K_{\mathcal{O}} = K_A \cdot K_B \cdot K_{\Pi}, \quad (4.4)$$

где K_A , K_B , K_{Π} – коэффициенты соответствия экологическим требованиям для атмосферы, водных объектов, почвы.

Коэффициент для почвы (K_{Π}) и для водных объектов (K_B), в связи с отсутствием влияния производства, принимаем равным единице. Расчет коэффициента K_A проводили согласно соотношения:

$$K_A = 1 - \sum \left[\frac{C_i - ПДК_{м.р.i}}{ПДК_{м.р.i}} \cdot \frac{C_i}{ПДК_{м.р.i}} \right], \quad (4.5)$$

где i – номер ингредиента в выбросе или сбросе;

C_i – фактическая концентрация i –го ингредиента (вещества) в выбросе или сбросе, мг/м³ или мг/л;

$ПДК_{м.р.i}$ – максимально разовая предельно допустимая концентрация соответствующего ингредиента для воздуха населенных мест в мг/м³.

Таким образом, принимая во внимание полученные данные относительно концентраций NO_x , CO и неорганической пыли, имеем: $K_{\mathcal{O}} = K_A = 1,26$.

Учитывая то, что значение коэффициента экологичности больше единицы, разработанная технология является малоотходной. В данном случае необходим расчет коэффициента использования ресурсов, по величине которого можно сделать детальный вывод о безотходности производства.

Коэффициент полноты использования ресурсов рассчитывали по формуле:

$$K_p = \frac{P - B}{P}, \quad (4.6)$$

где P – количество ресурсов, которые используются основным и вспомогательным производством, т/год;

B – количество отходов производства, включая потери, т/год.

Количество ресурсов составляет:

$$P = B_q \cdot D_r \cdot T_p \cdot p_z = 0,64 \cdot 255 \cdot 1 \cdot 1,2 \approx 195,84 \text{ т/год}, \quad (4.7)$$

где B_q – часовой расход топлива (газа), м³/час;

D_r – количество рабочих дней в году, дней;

T_p – время разогрева реактора, час;

p_z – плотность газа, кг/м³.

Количество выбросов вредных веществ в атмосферу составит, т/год:

$$B = B_{NO_x} + B_{CO} + B_{OП} = 0,14 + 0,24 + 29,2 = 29,611, \quad (4.8)$$

где B_{NO_x} , B_{CO} , $B_{OП}$ – суммарное количество выбросов оксида азота, оксида углерода и неорганической пыли соответственно, т/год;

$B_{П}$ – суммарное количество потерь на всех этапах производства, т/год.

Следовательно, коэффициент полноты использования ресурсов будет равен:

$$K_p = \frac{195,84 - 29,611}{195,84} \approx 0,85.$$

Учитывая то, что K_p лежит в интервале 0,8...0,9, производство считается малоотходным. Следовательно, коэффициент безотходности предложенного производства $K_B = 0,85$, при этом некондиционные продукты «традиционной» технологии понижали коэффициент безотходности производства до $K_B = 0,3$.

4.4.3. Определение категории опасности производства

Категория опасности производства ($K_{оп}$) рассчитывали по формуле:

$$K_{оп} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{M_i}{ПДК_{с.с.i}} \right)^{a_i}, \quad (4.9)$$

где M_i – масса выброса i -го вещества, т/год;

$ПДК_{с.с.i}$ – среднесуточная предельно допустимая концентрация i -го вещества, мг/м³;

n - количество загрязняющих веществ, выбрасываемых предприятием;

a_i – безразмерная константа, позволяющая соотнести степень вреда i -го вещества с вредностью сернистого газа (определяется в зависимости от класса опасности вещества - таблица 4.7).

Таблица 4.7

Показатель суммарной мощности выбросов веществ.

№ з/п	Наименование загрязняющего вещества	Код вещества	Химическая формула	Максимальная расчетная концентрация на границе СЗЗ, мг/м ³	Суммарная мощность выброса, M_i , т/год	$\frac{M}{ПДК_{с.с.}}$	Клас опасности	a_i
1	Азота диоксид	301	NO ₂	0,067	0,141	6,7	3	1,3
2	Углерода оксид	337	CO	0,002	0,241	$5,7 \times 10^{-4}$	4	0,9
3	Ртуть металлическая	183	Hg	-	$0,33 \times 10^{-4}$	-	1	1,7
4	Углеводороды предельные	2754	C ₁₂ - C ₁₉	-	$5,689 \times 10^{-8}$	-	4	0,9
5	Пыль неорганическая	2909	-	0,02	0,0313344	0,13	3	1,0
6	Углерода диоксид		CO ₂	-	36,92064	-	-	
7	Метан	410	CH ₄	-	0,00115	-	-	
8	Азота оксид		N ₂ O	-	0,0019	-	-	

Значение $K_{оп}$ рассчитывали при условии, когда $M_i / ПДК_{с.с.i} > 1$. При $M_i /$

$ПДК_{с.с.i} < 1$ значение $K_{оп}$ не рассчитывается и приравнивается к нулю. Для нашего случая соотношение $M_i / ПДК_{с.с.i} > 1$ выполняется только для диоксида азота (таблица 4.7).

$$K_{оп} = \left(\frac{M_{NO_2}}{ПДК_{с.с.NO_2}} \right)^{a_i} = \left(\frac{0,141}{0,01} \right)^{1,3} = 31,08.$$

Таким образом, $K_{оп}$ соответствует 4 категории опасности производства.

4.5 Выводы по разделу

1. Предложенная усовершенствованная экологически безопасная технология утилизации изношенных автотракторных шин предусматривает не только создание экологически безопасных условий протекания процесса утилизации, получение высококачественного вторичного сырья и ресурсосбережение, но и предупреждает проблему санитарного загрязнения территорий, а также позволяет высвободить ценные земельные ресурсы от существующих многотоннажных свалок, тем самым создавая значительный экологический и благоприятный социальный эффект.

2. При отсутствии фонового загрязнения в районе расположения производства по рециклингу автотракторных шин в соответствии с предложенной экологически безопасной технологией, выбросы от источников процесса переработки могут быть квалифицированы как полностью допустимые по всем загрязняющим веществам.

3. Проведенная научно обоснованная экологическая оценка установила соответствие способа переработки изношенных автотракторных шин требованиям экологического законодательства, санитарным и строительным нормам и правилам, гарантирует безопасную для жизни и здоровья людей воздушную среду, а также свидетельствует о том, что производство не является резонансным и может бесконфликтно сосуществовать с окружающей средой.

4. Выполненный расчет оценки безотходности предложенной технологической линии по утилизации изношенных шин ($K_B = 0,85$), свидетельствует о малоотходности данного производства.

РАЗДЕЛ 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ И РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Практическая реализация и внедрение результатов работы является одним из важнейших ее критериев. Для возможности объективных выводов относительно эффективности предложенных разработок, необходимо определение экономических показателей и показателей экологической эффективности предложенной технологии.

5.1. Эколого-экономическая оценка эффективности разработанного технологического комплекса по рециклингу изношенных и отбракованных автотракторных шин

Значение каждого нового процесса определяется экологическими и экономическими показателями, а также степенью его технического совершенства. По указанным параметрам впервые выполнена комплексная эколого-экономическая оценка, которая ранее не проводилась для подобного рода исследований.

5.1.1. Определение ожидаемого экономического эффекта от реализации вторичных продуктов

Согласно предложенной ООО "А.АЛЬФА - УКРАИНА" методике [173] определен ожидаемый экономический эффект от внедрения усовершенствованной технологической линии пиролиза с учетом реализации вторичных продуктов переработки, а также прибыли от приема на утилизацию изношенных шин и отработанного технического масла.

При анализе рынка вторичного сырья определена ориентировочная стоимость пиролизной жидкости в размере 6000 рос.руб./т, пиролизного углерода – 1000 рос.руб./т (при использовании в качестве топлива), металлолома (металлокорд и шипы) – 1200 рос.руб./т. Для обеспечения конкурентоспособности стоимость растворителя для лакокрасочной промышленности принята 7000 рос.руб./т. Ориентировочная стоимость приема на утилизацию изношенных шин и отработанного технического масла достигает 100 рос.руб./т.

На примере пиролизного реактора производительностью 1 т/сутки по сырью выполнен расчет ожидаемых годовых экономических показателей работы предложенного технологического комплекса по утилизации изношенных автотракторных шин с учетом 255 рабочих дней в году. Данные расчета приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Ожидаемые экономические показатели работы предложенного технологического комплекса по утилизации изношенных шин на примере пиролизного реактора производительностью 1 т/сутки по сырью.

№ п/п	Параметр	Ед. изм.	Кол- во	Ожидаемая прибыль, тыс. рос.руб./сутки	Ожидаемая прибыль, тыс. рос.руб./год
1	Производительность пиролизного реактора по сырью	т/сутки	1	0,1	25,5
2	Объем утилизируемого технического масла	т/сутки	1,04	0,104	26,52
3	Объем вторичного технического углерода – аналога П803	т/сутки	0,25	0,25	63,75
4	Объем производимого растворителя	т/сутки	0,101	0,707	180,3
5	Объем печного топлива	т/сутки	1,3	7,8	1989
6	Объем металлолома	т/сутки	0,08	0,096	24,48
Итого				9,057	2309,6

Приведенные в таблице 5.1 показатели значительно занижены, так как в расчете использовалась стоимость «некондиционных» вторичных продуктов, которые в настоящий момент реализуются отдельными предпринимателями.

Если, например, качественный пиролизный углерод – аналог П803 реализовывать на заводы резинотехнических изделий в качестве добавки, то его цена может достигать 7800 рос.руб./т. и результаты будут существенно выше. На основании представленных данных доказано, что введение в эксплуатацию предложенного комплекса является прибыльным с экономической точки зрения.

5.1.2. Определение условного эколого-экономического ущерба от загрязнения окружающей среды, который можно предупредить в результате внедрения нового технологического комплекса

Разработанный технологический комплекс по утилизации изношенных автотракторных шин на основе способа низкотемпературной термической деструкции без доступа кислорода – классического пиролиза, не образует сточных вод и не оказывает влияния на гидрографическую сеть. Поэтому расчет ущерба водным ресурсам в данном случае не производится. Ставится задача определения эколого-экономической оценки ущерба годовыми выбросами загрязнителей в атмосферный воздух и ожидаемого экономического эффекта мероприятий по защите земельных ресурсов от засорения отработанными автотракторными шинами.

Безусловно, пиролизная жидкость и отработанные технические масла могут причинить вред водным, земельным ресурсам и атмосферному воздуху при возникновении аварийной ситуации (разлив на поверхность почвы, водоема, испарение или возгорание). Но, ввиду приоритетности поставленной в работе задачи по утилизации изношенных шин, данный вид ущерба не рассматривается и предполагается, что предварительно предусмотрены мероприятия по его предотвращению.

Учитывая качественный состав вредных веществ (таблица 4.2) [174], которые образуются во время работы технологического комплекса, определим ожидаемый годовой экологический ущерб от загрязнения атмосферы согласно [175]. Результаты расчета условного эколого-экономического ущерба, который наносится окружающей среде деятельностью технологического комплекса по переработке автотракторных шин, представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2

**Расчет условного эколого-экономического ущерба от загрязнения
атмосферного воздуха.**

Наименование загрязняющего вещества	m_i , годовой выброс, т/год	A_i , условн.т/т	M_i , условн. т/год	Y_A , рос.руб./год
NO_x	0,14064	41,1	5,78	101
CO	0,24064	1	0,24	4,2
Hg	$3,3 \times 10^{-5}$	22400	0,74	12,94
CH_4	0,00115	3,16	0,0036	0,06
N_2O	0,0019	41,1	0,078	1,36
Углеводороды предельные $C_{12} - C_{19}$ (2754)	$5,69 \times 10^{-8}$	1,26	$7,17 \times 10^{-8}$	$125,3 \times 10^{-8}$
Пыль	0,313	41,5	12,99	226,96
Итого				346,52

Экономическая оценка ущерба атмосферному воздуху:

$$Y_A = \gamma \cdot \sigma \cdot f \cdot M, \quad (5.1)$$

где $\gamma = 2,4$ рос.руб./условн.т [175];

$\sigma = 4$ - безразмерная величина, учитывающая тип территории зоны
загрязнения, табл. 1 [175];

$f = 0,91$ - безразмерная величина, учитывающая характер рассеивания
примесей в атмосфере, табл. 2 [175];

M – приведенная масса годового выброса загрязнителей из источника,
(условн. т/год).

Приведенная масса годовых выбросов загрязнителей в атмосферу из источника определена по формуле:

$$M = \sum_{i=1}^N A_i \cdot m_i, \quad (5.2)$$

где m_i – масса годового выброса примеси i -го вида в атмосферу, табл.4.2, т/год;

A_i – показатель относительной агрессивности примеси i -го вида, табл.4 приложения 6 [175], условн. т/т;

N – общее количество примесей, выбрасываемых источником в атмосферу.

Таким образом, согласно полученным данным, указанным в таблице 5.2, условный эколого-экономический ущерб от загрязнения атмосферного воздуха при работе предложенного технологического комплекса составляет 0,35 тыс. рос.руб./год.

Условный экономический эффект мероприятий по предотвращению загрязнения земельных ресурсов вышедшими из эксплуатации автотракторными шинами определен в соответствии с заявленной производительностью технологического комплекса, которая составляет 1т/сутки по сырью, а также дополнительно рассчитан размер ущерба, который наносят изношенные шины земельным ресурсам на примере одного отдельно взятого региона.

Увеличение темпов роста промышленного производства сопровождается увеличением объемов образования отходов. Изношенные шины образуются от двух основных источников - от юридических лиц (промышленные предприятия, предприятия автотранспорта, предприятия, и организации, которые имеют на балансе автотранспорт) и частных собственников. Существующая система учета образования использованных шин по большей части охватывает лишь юридические лица, эксплуатирующие автотранспортные средства, в то время как учет изношенных шин частного автотранспорта практически отсутствует. В данной работе выполнена оценка объемов образования изношенных шин путем

использования общего количество зарегистрированного автотранспорта на отдельно взятой территории. Для поставленной задачи выбран густонаселенный Донецкий регион на территории которого, согласно предоставленной официальной справки [Приложение Б], по состоянию на 01.01.2010г. на учете Управления ГАИ насчитывалось 881680 единиц автотранспорта, в том числе 705800 единиц легкового транспорта и 175880 единиц грузового.

По нормативным данным амортизационный пробег шин для легковых автомобилей в среднем составляет 45 тыс. км, средний пробег легковых автомобилей равен 25 тыс. км в год. В соответствии с методикой расчета баланса изношенных шин [176], количество шин, которое поступает на утилизацию, для легкового транспорта определяется по формуле:

$$Q_L = n \cdot \frac{d}{L} \cdot a = 4 \cdot \frac{25}{45} \cdot 705800 = 1568444 = 1,57, \text{ млн. шт./год} \quad (5.3)$$

где Q_L - количество изношенных шин, шт./год;

n - количество подвижных колес на единице автотранспорта, шт.;

d – среднегодовой пробег автотранспортного средства, тыс.км/год;

L - амортизационный пробег шин, тыс.км;

a - количество автомобилей, шт.

В зависимости от объема двигателя внутреннего сгорания, легкой транспорт можно условно разделить на следующие классы, обозначив их ориентировочное количество в процентах: $V > 2 \text{ дм}^3$ - количество $\approx 17\%$; $V < 2 \text{ дм}^3$, - количество $\approx 76\%$; $V < 1,5 \text{ дм}^3$ - количество $\approx 7\%$. В связи с чем, вес одной усредненной легкой шины (кг/шину):

$$B_{\text{ш}}^C = a \cdot 0,17 + b \cdot 0,76 + c \cdot 0,07 = 8,4 \cdot 0,17 + 7,1 \cdot 0,76 + 6,2 \cdot 0,07 = 7,258, \quad (5.4)$$

где a , b и c - вес шины для машин соответствующего класса, которая составит по данным ГОСТ 8107-89 соответственно - 8,4; 7,1 и 6,2 кг.

Общий объем изношенных шин легкового транспорта, который образуется в Донецком регионе, составит:

$$O_{\text{ши}}^{\text{Л}} = Q_{\text{Л}} \cdot B_{\text{Л}}^{\text{С}} = 1568444 \cdot 0,007258 = 11383,8 \text{ т/год.} \quad (5.5)$$

Грузовой транспорт представлен в основном следующими видами: автомобили типа "Газель" с весом шины 10кг — 40%, грузовой транспорт типа "ГАЗ" с весом шины 30кг — 36%, автобусы, троллейбусы с весом шины 80кг — 16 % и тяжелые машины с весом шины 100кг — 8%.

По аналогии с формулой (5.4), средняя масса одной грузовой шины:

$$B_{\text{В}}^{\text{С}} = 10 \cdot 0,4 + 30 \cdot 0,36 + 80 \cdot 0,16 + 100 \cdot 0,08 = 35,6 \text{ кг/шину,} \quad (5.6)$$

Амортизационный пробег шин для грузовых автомобилей в среднем составляет 80 тыс. км [176]. По статистике средний пробег грузовых автомобилей - 35 тыс. км в год. Усредненное количество колес на транспорте (n) для грузовых машин составляет 6. Таким образом, ориентировочное количество образующихся изношенных шин грузового транспорта:

$$Q_{\text{В}} = 6 \cdot \frac{35}{80} \cdot 175880 = 461685 \text{ шт./год.} \quad (5.7)$$

Объем образующихся изношенных грузовых шин, соответственно равен:

$$O_{\text{ши}}^{\text{В}} = Q_{\text{В}} \cdot B_{\text{В}}^{\text{С}} = 461685 \cdot 0,0356 = 16436 \text{ т/год} \quad (5.8)$$

Вцелом в Донецком регионе образуется следующее количество изношенных шин:

$$O_{\text{ши}}^{\text{ЗАГ}} = O_{\text{ши}}^{\text{Л}} + O_{\text{ши}}^{\text{В}} = 11383,8 + 16436 = 27819,8 \text{ т/год.} \quad (5.9)$$

Управлением Минэкобезопасности принято решение относительно запрещения захоронения на полигонах изношенных автомобильных резиновых

шин. После завершения жизненного цикла автопокрышек разрешено в ограниченном количестве (до одной тонны) и на определенный срок (до 6 месяцев) размещать их на территории предприятий, где они образуются, с последующей отправкой на переработку для получения ценных вторичных ресурсов. Однако, в течение многих десятилетий огромное количество отработанных шин в Донецком регионе выбрасывают или размещают в окружающей среде в несанкционированных местах, рядом со станциями техобслуживания, тем самым создавая существенную угрозу охране здоровья, животным и растениям. Ситуация в других регионах, к сожалению, не является исключением. Для мест неорганизованного складирования отходов, как для земель, которые потеряли свою хозяйственную и экологическую ценность ввиду нарушения почвенного покрова, определяли условный эколого-экономический эффект мероприятий по предотвращению загрязнения земельных ресурсов отработанными автомобильными шинами согласно "Методике определения размеров ущерба, предопределенного загрязнением и засорением земельных ресурсов ввиду нарушения природоохранного законодательства" (Утвержденная Приказом Министерства охраны окружающей природной среды Украины № 171 от 27.10.1997г. в редакции Приказа Минприроды № 149 от 04.04.2007г.) – далее - Методика.

В соответствии с Методикой, учитывая процент шин, которые утилизируются на современном этапе (B_y), размер ущерба в результате загрязнения земель вышедшими из эксплуатации автотракторными шинами:

$$U_3 = A \cdot B \cdot D_{3y} \cdot P_{3y} \cdot K_{3y} \cdot K_{оп} \cdot K_{эГ} \cdot B_y, \quad (5.10)$$

где U_3 - размер ущерба от загрязнения земель, рос.руб./год;

A - удельные расходы на ликвидацию последствий загрязнения земельного участка, значение которого равняется ($A = 0,5$);

B - коэффициент перерасчета, при загрязнении земельного участка промышленными отходами ($B = 100$ для опасных промышленных отходов);

D_{3y} - нормативная денежная оценка земельного участка,
который подвергся загрязнению, рос.руб./м²;

P_{3y} - площадь загрязненного земельного участка, м²;

K_{3y} - коэффициент загрязнения земельного участка, который
характеризует степень загрязнения его отходами ($K_{3y} = 1,5$,
приложение 6 Методики);

$K_{оп}$ - коэффициент опасности отходов ($K_{оп} = 1$,
приложение 5 Методики);

$K_{эГ}$ - коэффициент эколого-хозяйственного значения земель
($K_{эГ} = 1$, приложение 2 Методики);

B_y – процент от общего количество вышедших из эксплуатации шин,
которые подлежат утилизации на данный момент ($B_y = 0,3$).

Нормативная денежная оценка загрязненного земельного участка для условий Донецкого региона принимается $D_{3y} = 2,32$ рос.руб./м², согласно средней денежной оценки земли промышленного назначения.

Площадь загрязненного земельного участка (P_{3y} , м²) определяли с учетом количества шин определенном по формулам (5.3) и (5.7). Радиус усредненной грузовой автомобильной шины составляет 22 дюйма и площадь, которую она может занимать, равняется $S_B = 950$ мм². По отношению к шинам легкового автотранспорта, радиус усредненной шины составляет 14 дюймов и соответствует площади загрязнения $S_L = 600$ мм².

Площадь засоренных земельных участков для легкового и грузового транспорта будет равна:

$$\begin{aligned} P_{3y}^L &= S_L \cdot Q_L \cdot 0,3 = 0,6 \cdot 1568444 \cdot 0,3 = 282319,92 \text{ м}^2 = 28,23 \text{ га}, \\ P_{3y}^Г &= S_B \cdot Q_B \cdot 0,3 = 0,95 \cdot 461685 \cdot 0,3 = 131580,225 \text{ м}^2 = 13,16 \text{ га}, \end{aligned} \quad (5.11)$$

где 0,3 – понижающий коэффициент, который учитывает нагромождение одну на другую изношенных автомобильных шин.

Общая площадь загрязненных земельных участков составит:

$$П_{3У} = П_{3У}^I + П_{3У}^B = 28,23 + 13,16 = 41,39 \text{ га.} \quad (5.12)$$

Таким образом, размер ущерба при засорении территории отработанными шинами автотранспорта на примере Донецкого региона составит:

$$P_{шБ} = 0,5 \cdot 100 \cdot 2,32 \cdot 41,3 \cdot 10^4 \cdot 1,5 \cdot 1,0 \cdot 1,0 \cdot 0,3 = 21,6 \text{ млн. рос.руб./год.}$$

Ожидаемый размер предотвращенного ущерба, даже для отдельно взятого региона, внушительный. Размер предотвращенного ущерба может быть значительно больше если учесть, что шины не находятся в одном месте и занимают земли не только промышленного назначения, но и историко-культурные, рекреационные, зоны оздоровительного и санитарного назначения. Количество крупногабаритных шин на самом деле больше, чем указано в официальной справке ГАИ, так как спецтехника на пневматическом шасси не находится в реестре УГАИ, а это достаточно существенное количество машин.

В соответствии с предыдущими расчетами, условная производительность технологического комплекса для утилизации изношенных автомобильных шин составляет 255 т/год по сырью. Если в качестве прототипа принять комплекс, утилизирующий крупногабаритные грузовые шины с усредненной массой около 100кг, то в пересчете 255 т изношенных шин будут соответствовать производительности перерабатывающего комплекса 2550 шин в год. Такое количество шин, согласно (5.11), может занимать ориентировочную земельную площадь $П_{3У}^K = S_B \cdot Q_B \cdot 0,3 = 0,95 \cdot 2550 \cdot 0,3 = 726,75 \text{ м}^2$. Пользуясь формулой (5.10), но не учитывая коэффициент B_y , размер ущерба, которого можно избежать благодаря работе предложенного комплекса, составит:

$$У_3^K = 0,5 \cdot 100 \cdot 2,32 \cdot 726,75 \cdot 1,5 \cdot 1,0 \cdot 1,0 = 126,4 \text{ тыс. рос.руб./год.} \quad (5.13)$$

Сравнив полученное значение с общим ущербом от засорения территории отработанными шинами автотранспорта в Донецком регионе, следует, что потребность в такого рода утилизационных комплексах большой производительности является высокой.

Общие результаты расчета оценки ожидаемой экономической и экологической эффективности предложенного технологического комплекса по утилизации изношенных автомобильных шин способом низкотемпературного пиролиза для установки производительностью 1 т/сутки по сырью приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3

Результаты расчета оценки ожидаемой экономической и экологической эффективности предложенного технологического комплекса по утилизации изношенных автомобильных шин способом низкотемпературного пиролиза на примере установки производительностью 1 т/сутки по сырью.

№ з/п	Параметр	Сумма, тыс. руб./год
1	Ожидаемый экономический эффект от реализации вторичных продуктов	2 309,6
2	Условный эколого-экономический ущерб от загрязнения атмосферного воздуха при работе предложенного технологического комплекса	„-” 0,35
3	Размер ущерба от загрязнения земельных ресурсов отработанными шинами автотранспорта, которого можно избежать благодаря работе предложенного технологического комплекса	126,4
4	Общий ожидаемый эколого-экономический эффект	2 435,6

Рассчитанный общий ожидаемый эколого-экономический эффект, который

составил 2 4 млн. руб./год определен при условии бесперебойной работы комплекса и полной реализации произведенной продукции. Однако, эффективность и рентабельность предложенного технологического комплекса безусловна.

Помимо ожидаемого эколого-экономического эффекта следует учесть социальный эффект, возможность создания новых рабочих мест благодаря реализации данного проекта. Важным является тот факт, что в настоящий момент накоплено много некондиционного вторичного сырья – пиролизного углерода и жидкости, которая в связи с ее низким качеством не может считаться товарным продуктом и представляет собой серьезную угрозу экологии и здоровью людей. Как результат - неудачные попытки предпринимателей получить сверхдоходы привели к превращению изношенных шин из IV класса опасности отходов, к которым они принадлежат, в I класс, к которым относятся некондиционные вторичные продукты пиролиза. Это реальная угроза, оценить которую в настоящий момент крайне трудно. Предложенный технологический комплекс способен решить эту проблему, превратив отходы I класса опасности в качественное вторичное сырье имеющее спрос.

Во время выполнения теоретических и экспериментальных исследований также осуществлялись мероприятия по разработке путей внедрения усовершенствованной экологически безопасной технологии рециклинга изношенных и отбракованных автотракторных шин в промышленное производство. Акты и справки внедрения приведены в Приложении А.

5.2 Выводы по разделу

1. Установлено, что предложенный технологический комплекс для утилизации изношенных автотракторных шин является весьма перспективным с экономической, социальной и экологической точки зрения. Рассчитанный общий эколого-экономический эффект составил 2,4 млн. руб./год.

2. Потребность в экологически безопасных утилизационных комплексах большой производительности является высокой.

ВЫВОДЫ

1. Обоснованы экологическая безопасность, возможность и целесообразность применения технологии низкотемпературного пиролиза изношенных и отбракованных автотракторных шин в качестве эффективного способа утилизации многотоннажных резинотехнических отходов, сохраняющего ценное углеводородное сырье.

2. Получена зависимость влияния температуры деструкции шинной резины на выход жидких продуктов пиролиза $\eta_{жс} = 1,01 \cdot \exp\left(-\frac{146,78}{T - T_H}\right)$ и влияния времени деструкции шинной резины на выход жидких продуктов пиролиза – $Da_{80} = 0,334 \cdot \exp(7,507 \cdot \tau)$, $Da_{160} = 0,221 \cdot \exp(10,675 \cdot \tau)$.

Аналитические зависимости позволяют определить основные параметры технологии переработки резинотехнических изделий и дают возможность обоснованного подхода к проектированию экологически безопасных установок пиролизной переработки автотракторных шин.

3. Установлены физико-химические свойства и химический состав продуктов пиролиза. Доказано, что пиридиновые основания являются источником резкого неприятного запаха пиролизной смолы и, наряду с низкой температурой вспышки (+18°C), высокими показателями зольности (0,11% масс.) и повышенным содержанием серы (1,1% масс.), превращают ее в токсичные отходы I-го класса опасности.

4. Разработан способ получения экологически безопасных продуктов пиролиза автотракторных шин, заключающийся в дополнительной технологической обработке полупродуктов пиролиза: жидких (смолы) – 2-5% раствором серной кислоты в соотношении «смола : раствор кислоты» – «1 : 1»; твердых (пиролизного углерода) – 10% раствором серной кислоты. Определены рациональные технологические режимы работы оборудования, которые позволяют обеспечить энергоэффективность переработки отходов шин способом низкотемпературного пиролиза и обеспечивают ресурсосбережение ценного углеводородного сырья. Оптимальная температура пиролиза шинной резины

составляет $525 \pm 10^\circ\text{C}$, температура начала интенсивной деструкции – $250 \pm 25^\circ\text{C}$. Суммарный показатель загрязнения атмосферного воздуха – $P_3 = 3,62$ – соответствует относительно удовлетворительной ситуации; коэффициент безотходности производства – $K_B = 0,85$ – соответствует малоотходному производству; категория опасности производства – $K_{OP} = 31,084$ – соответствует IV категории опасности производства.

5. Впервые проведена оценка показателя загрязнения атмосферного воздуха при переработке автотракторных шин способом низкотемпературного пиролиза с учетом эффекта суммации веществ. Определены семь групп суммаций, для которых необходимо выполнять расчет комплексного показателя загрязнения атмосферного воздуха с целью более точной оценки воздействия подобных перерабатывающих производств на окружающую среду. Расчет рассеивания показывает, что на границе санитарно-защитной зоны и за ее пределами концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе на несколько порядков ниже предельно допустимых значений: оксида азота (по NO_2) – 0,06 ПДК, оксида углерода (CO) – 0,0017 ПДК, пыли неорганической – 0,02 ПДК.

6. Предложен усовершенствованный технологический комплекс по переработке изношенных и отбракованных автотракторных шин для внедрения в производство эффективной экологически безопасной ресурсосберегающей технологии рециклинга многотоннажных резинотехнических отходов. Оснащение производства дополнительным оборудованием, обеспечивающим применение установленного способа очистки полупродуктов пиролиза, позволяет получать качественное печное топливо, пиролизный углерод, растворитель для лакокрасочной промышленности, металлолом, а также делает возможной утилизацию отработанного технического масла.

7. Установлено, что предложенный технологический комплекс по утилизации изношенных и отбракованных автотракторных шин является перспективным с экологической, экономической и социальной точек зрения. Рассчитанный общий ожидаемый эколого-экономический эффект от применения оборудования производительностью 1 т/сутки по сырью составил

2,4 млн руб./год. Результаты исследований внедрены в ЗАО «Экотехника» (г. Донецк), в ООО «Таир» (г. Днепропетровск), в ДП «110-й Харьковский автомобильный ремонтный завод» (г. Харьков), в ООО «Стальмаркет» (г. Харьков), в ООО «Экоресурс–Центр» (г. Киев) и в учебный процесс Харьковского национального автомобильно-дорожного университета и ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры».

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В. В. Состояние, проблемы сбора и переработки вышедших из эксплуатации шин в г. Москве // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции "Проблемы экологии и ресурсосбережения при переработке и восстановлении изношенных шин".- М.: Изд-во НИИТЭХИМ, 2001.-С. 4-5.
2. Дробнохід М.І. Стійкий екологічно безпечний розвиток і Україна.- К.:МАУП,2002.-103с.
3. Горовец В. Г. Утилизация шин. Проблема и ее аспекты // Автотранспортное предприятие.- 2005.-N 4.- С. 40-41.
4. Демина Л.А. Вулкан на обочине // Энергия.-2002.-№1.-С.42-45.
5. Sergel Horst, Huinink Heinrich, Holzbach Wolfgang Способ изготовления автошин. Verfahren zur Herstellung eines Fahrzeugluftreifens Заявка 19816849 Германия, МПК 6 В 29 D 30/08. Continental AG. N 19816849.7; Заявл. 16.04.1998; Оpubл. 21.10.1999. DE.
6. Berning Klaus, Wedemeyer Lutz Устройство для транспортировки и наложения полосы материала. Vorrichtung zum Transportieren und Auflegen von Materialstreifen Заявка 19856720 Германия, МПК 7 В 29 D 30/30. Continental AG. N 19856720.0; Заявл. 09.12.1998; Оpubл. 21.06.2000. Нем. DE.
7. Данилов А. И. Автомобильная шина Заявка 99102271/28 Россия, МПК 7 В 60 С 1/00. N 99102271/28; Заявл. 05.02.1999; Оpubл. 20.12.2000.
8. Зергель Хорст, Глинц Михаел Способ изготовления автомобильной пневматической шины (варианты) и автомобильная пневматическая шина (варианты) Заявка 99118172/12 Россия, МПК 7 В 29 D 30/06. Континенталь Акциенгезелльшафт. N 99118172/12; Заявл. 19.08.1999; Оpubл. 20.06.2001; (Германия).
9. Духовской Е.А., Клейман А.М. Резина в век полимеров. -М: Знание, 1981.-63с.
10. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. - М.:Химия, 1969.-С.299-301.

11. Химическая промышленность Украины. № 3 – М.: Химия, 1995. – с. 75-80.
12. Каучук и резина. Современное состояние и перспективы материаловедения резиновых изделий. № 5 – М.: Химия, 1993. – с. 21-24.
13. Шеин В.С., Шутилин Ю.Ф., Гриб А.П. Основные процессы резинового производства. - Л.:Химия.-1988.-160с.
14. Использование гидросиликатов Со и Ni для повышения адгезии в системе резина-латунированный металлокорд // Каучук и резина.-2006.-№5.- С.18-21.
15. Салыч Г.Г., Сахарова Е.В.,Шварц А.Г., Потапов Е.Э. Совершенствование качества резинометаллических изделий путем применения промоторов адгезии: Тем.обзор-М.:ЦНИИТЭИНефтехим, 1988.-123с.
16. Ильясов Р.С., Дорожкин В.П., Власов Г.Я., Мухутдинов А.А. Шины. Некоторые проблемы эксплуатации и производства.-Казань:КГТУ, 2000.-575с.
17. Ронкин Г.М. Вулканизация галогенированных этилен-пропиленовых каучуков // Каучук и резина.-2006, №5.- С. 7-11.
18. Ронкин Г.М. Озоностойкость резин на основе галогенированных этиленпропиленовых каучуков // Каучук и резина.-2006.-№5, С.11-13.
19. Стереорегулярные каучуки/ Под ред. У. Солтмена, пер. с англ.-Т.2.- М.:Мир,1981.-471с.
20. Пичугин А.М. Итоги XII Международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. сырье. Материалы. Технологии» // Каучук и резина.-2006.-№4.-С.37-38.
21. Новаков И.А., Новопольцева О.М., Кракшин М.А. Методы оценки и регулирования пластоэластических и вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе.-М.:Химия,2000.-240с.
22. Коровина Ю.В., Щербина Е.И., Долинская Р.М., Лейзеронк М.Е. Особенности серной вулканизации гидрированного бутадиен-нитрильного каучука. // Каучук и резина.-2006.-№2.-С.6-9.
23. Новаков И.А., Новопольцев О.М., Кракшин М.А. Методы оценки и

регулирования пластоэластических и вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе.-М.:Химия,2000.-239с.

24. Мухутдинов А.А., Дорожкин В.П., Аверко-Антонович Ю.О. Альбом технологических схем основных производств резиновой промышленности. – М.: «Химия», 1980, - 76 с.

25. Шутилин Ю.Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров.- Воронеж: ВГТА,2003.-871с.

26. Корчагин В.И., Шутилин Ю.Ф., Солоденко С.Г. О взаимодействии в вулканизатах каучуковой фазы с наполнителем – отработанной ионообменной смолой // Каучук и резина.-2006.-№1.-С.19-23.

27. Федюкин Д.Л., Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин.-М.:Химия.-1985.-240с.

28. Шарипов Э.Н., Мохнатки М.Г., Мохнаткина Е.Г., Ильясов Р.С., Иванов В.Б., Савельчев А.П. Охотина Н.А. Влияние пластификатора тофинол на свойства протекторных резин // Каучук и резина.-2006.-№2.-С.19-21.

29. Корнев Ю.В., Басс Ю.П., Гамлицкий Ю.А. // Мат. XIV симпозиума проблемы шин и резинокордных композитов», М., 2003.-С.230.

30. Шмурак И.Л., Матюхин С.А., Дашевский Л.И. Технология крепления шинного корда к резине.-М.:Химия.-1993.-129с.

31. Килок З. Адгезия и адгезивы: Пер. с англ./Под ред.. Л.М. Притыкина.- М.:Мир,1991.-№3.-479с.

32. Духовской Е.А., Клейман А.М. Резина в век полимеров. – М.: «Знание», 1981. – 64с.

33. Утилизация шин – рентабельность, простота и надежность // Твердые бытовые отходы. - 2007. - №4. – С.14-17.

34. Норейкайте В. Переработка шин в Италии // Твердые бытовые отходы. - 2007. - №4. – С. 54-55.

35. Технологии. Ресурсосохраняющие процессы. Изношенные шины и их применение. - Вып.4.- М.: Техника, 1993. – С. 88-90.

36. Переработка изношенных автомобильных шин. Recycling process for

vehicle tires Пат. 6444067 США, МПК 7 В 32 В 35/00. Bove Rick L., Halfacre Dallas. N 09/453797; Заявл. 03.12.1999; Оpubл. 03.09.2002; НПК 156/95.

37. Schloegl Johann Способ и устройство для ремонта автомобильных шин. Verfahren und Anordnung zur Instandsetzung eines Fahrzeugreifens Заявка 19836150 Германия, МПК 7 В 29 С 73/06. Nuovakautschuk GmbH. N 19836150.5; Заявл. 10.08.1998; Оpubл. 17.02.2000.

38. Пластмассы. Переработка и использование отходов шин. № 5 – М.: Наука, 1997.– С. 39-44.

39. Каучук и резина. Ресурсосохранение автомобильных шин. № 6 – М.: Химия, 1994. – С. 36-40.

40. Вещев А.А. Специальное оборудование заводов резиновой промышленности: Учеб. пособие, Ярославль, ЯГТУ, 1997.-114с.

41. Schloegl Johann Способ и устройство для ремонта автомобильных шин. Verfahren und Anordnung zur Instandsetzung eines Fahrzeugreifens Пат. 19836149 Германия, МПК 7 В 29 С 73/02. Nuovakautschuk GmbH. N 19836149.1; Заявл. 10.08.1998; Оpubл. 17.02.2000.

42. Ihle Gerhardt, Aschenbrenner Alfred Способ восстановления автошин и деталь для его проведения. Verfahren zur Wiederherstellung von Fahrzeugreifen sowie hierzu geeignetes Formteil Заявка 19848650 Германия, МПК 7 В 29 D 30/54, В 29 С 35/02. Reifen-Ihle GmbH. N 19848650.2; Заявл. 22.10.1998; Оpubл. 27.04.2000.

43. Schloegl Johann Сверлильный или фрезерный инструмент для обработки поврежденных участков автомобильных шин. Bohr-oder Fraswerkzeug zur Bearbeitung einer Schadstelle in einem Fahrzeugreifen Заявка 19856395 Германия, МПК 7 В 29 С 73/26. Nuovakautschuk GmbH. N 19856395.7; Заявл. 07.12.1998; Оpubл. 08.06.2000.

44. Eckhardt Arnold Герметизирующее устройство. Abdichtvorrichtung Заявка 19846451 Германия, МПК 7 В 29 С 73/02, В 60 S 5/04. Sumitomo Rubber Industries Ltd. N 19846451.7; Заявл. 08.10.1998; Оpubл. 13.04.2000.

45. Евзович В.Е. Восстановление изношенных пневматических шин. М.: Автополис-плюс.-2005.-624с.

46. Евзович В.Е., Кавун С.М. Физико-химические основы восстановления изношенных пневматических шин // Каучук и резина.-2006.-№3.-С.30-35.
47. Некрасов В.Г. Изношенные автомобильные шины как вторичный энергоресурс // Промышленная энергетика, 1992.- №7.- С.42-45.
48. Лисовский В.А. Переработка утилизированных шин – энергоэффективное мероприятие // «Проблемы сбора, переработка и утилизация отходов»: Сб. научн. статей. – Одесса: ОЦНТЭИ, 2001.-С.150 - 154.
49. Современные способы утилизации отходов полимерных материалов в СССР и за рубежом.- вып. №2.- М.-ЦНИИТЭхим, 1977. – 70с.
50. Тищенко Н.Ф. Охрана атмосферного воздуха. Расчет содержания вредных веществ и их распределение в воздухе. –М.: «Химия», 1991. – 368с.
51. Сборник нормативных документов по вопросам охраны окружающей среды. Вып. 9. – Мн., 1995. – 163 с.
52. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий. (ОНД-86). – Л.: «Гидрометеоиздат», 1987. – 93 с.
53. Хулова Ж.П. Хромато-масс-спектры низкомолекулярных соединений в эластомерах // Каучук и резина. 1987, №12.-С.41-45.
54. Радченко Н.А. Определение состава выбросов органических веществ при производстве регенерата // Каучук и резина. 1986, №10, с. 39-40.
55. Шилов М.М. Анализ летучих продуктов горения термоэластомеров // Химическая промышленность.- 1993.-№10.- С.12-14.
56. Петренко Т.В., Новічков Ю.О., Позднякова О.І., Мосякіна І.О. Актуальні проблеми гумовотехнічних відходів в Україні // Матеріали III міжнародної науково-практичної конференції «Дни науки - 2007» - Том 9. Математика. Современные информационные технологии. Физика. Химия и химические технологии. – Днепропетровск: Наука и образование, 2007. – С.54-56.
57. Петренко Т.В., Новічков Ю.О., Позднякова О.І., Мосякіна І.О. Дослідження складу газоподібних продуктів горіння зношених гумових шин // Збірка тез доповідей Першої всеукраїнської наукової конференції студентів,

аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (27 – 29 березня) – Донецьк: ДонНУ, 2007. – С.108.

58. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. -М.: Химия,1970, Т.2.-210с.

59. Джоуль Д., Миллс К. Химия гетероциклических соединений.- М.:Мир,2004-728с.

60. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений.-М.:УРСС,1996.- 464с.

61. Arion A., Baronnet F., Lartiges S., Birat J. P. Characterization of emissions during the heating of type contaminated scrap. Mat. 6 International Congress on Toxic Combustion By-products.- Karlsruhe: Chemosphere, 2001.- Vol.42.- N 5-7.- P. 853-859.

62. Шахов С.Е., Смирнов Б.Л. Интенсивная технология регенерации резин // Каучук и резина.-2006.-№1.-С.34-36.

63. Макаров В.М., Дроздовский В.Ф. Использование амортизированных шин и отходов производства резиновых изделий. М.: Наука, 1989.-210с.

64. Регенерат и способ его получения. Reclaimed rubber and process for producing the same Пат. 6576680 США, МПК 7 С 08 J 11/04. Bridgestone Corp., Ohshima Nobumitsu, Shirasaka Jingo, Akiyama Setsuo. N 09/793609; Заявл. 27.02.2001; Оpubл. 10.06.2003. Англ. US.

65. Переработка утильной резины и улучшение свойств. Recycled rubber processing and performance enhancement Пат. 6590042 США, МПК 7 С 08 J 11/04. Tang Ying. N 09/970177; Заявл. 03.10.2001; Оpubл. 08.07.2003. Англ. US.

66. Вагизова Р.Р., Хакимуллин Ю.Н., Степанова П.А., Палютин Ф.М. Свойства резин на основе традиционного регенерата бутылкаучука и возможности их применения // Каучук и резина.- 2006.-№5.-С.38-41.

67. Ильясов Р.С., Дорожкин В.П., Минигалиев Т.Б. Влияние смягчителя РО на релаксационные и термохимические характеристики резиновых смесей и резин // Каучук и резина.-2006.-№3.-С.27-30.

68. Яруллин Р. С., Вольфсон С. И., Сабиров Р. К., Казаков Ю. Б.

Особенности физико-механических свойств динамических термоэластопластов, полученных с использованием девулканизата на основе резиновой крошки // Каучук и резина. -2000, N 5.- С. 37-41, 49.

69. Добавка к битуму, состав битума с добавкой и методы их приготовления и применения. Asphalt additive, a composition added with the asphalt additive, and a method for preparation of the composition and its application Пат. 6897249 США, МПК 7 С 08 L 95/00. Kim Hion-Joon. N 09/962524; Заявл. 25.09.2001; Оpubл. 24.05.2005; НПК 524/68. Англ. US.

70. Вольфсон С. А., Никольский В. Г., Горелик Р. А. Интегральный проект переработки изношенных шин в химически активные резиновые порошки и далее в рыночно ценные материалы, созданные на основе этих порошков и других отходов // Полимеры 2000: Сб. ст., посвященный 40-летию отдела Полимеров и Композиционных Материалов Института Химической Физики имени Н. Н. Семенова.- Т. 2. Химическая физика полимеров и композитных материалов.- М.: Изд-во ин-та хим. физ. РАН, 2000.-С.369-376.

71. В Хабаровске будет построен завод по утилизации автопокрышек и РТИ // Химия Украины.-2003.-N4.-С.-29.

72. Detampel Hans Установка для переработки утильной резины. Anlage zur Aufbereitung von Altgummi Заявка 10053013 Германия, МПК 7 В 29 В 17/00. RECOM Patent & License GmbH. N 10053013.3; Заявл. 17.10.2000; Оpubл. 25.04.2002. Нем. DE.

73. Зуйкин О. М., Логунов М. Ф. Интегрированная автоматизированная система управления комплексным оборудованием по переработке изношенных шин // Хим. техн.-2002.-N6.-С.33-34.

74. Установка и способ холодного измельчения резиновых, резиново-стальных изделий и стального корда. Recyclinganlage und Verfahren zur Kaltzerkleinerung von Gummi-Erzeugnissen, Stahl-Gummi-Verbunden und Stahlcord Заявка 10357968 Германия, МПК 7 В 02 С 19/18, В 02 С 23/18. Zenker Bernd. N 10357968.0; Заявл. 04.12.2003; Оpubл. 10.02.2005. Нем. DE.

75. Ефремов В. С. Способ переработки полимерных материалов, например,

резины и установка для его осуществления Пат. 2157758 Россия, МПК 7 В 29 В 17/00. N 99116957/12; Заявл. 03.08.1999; Оpubл. 20.10.2000.

76. Бийсенбаев М. А., Голуб В. В., Десбордес Д., Дробышев А. С., Колесников Б. Я., Мансуров З. А., Томас Г. О. Утилизация изношенных шин с использованием пульсационной детонации и пиролизной технологии // Тезисы докладов 17 Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.- Казань, 2003.-Т.3.-С.262.

77. Дуросов С. М., Соловьев Е. М., Соловьев М. Е. (Ярославский государственный технический университет) Валковый измельчитель для получения тонкодисперсного резинового порошка при положительных температурах // Производство и использование эластомеров.-2000.- N 5.- С. 25-30.

78. Зархина Т. С., Вольфсон С. А., Соловьева А. Б. Влияние способа измельчения на физико-химические свойства резиновых порошков // Полимеры и композиты: Сборник докладов ежегодной научной конференции. - М.: Изд-во ИХВ РАН, 2001. - С. 53.

79. Nishioka Kazuyuki, Muraoka Kiyoshige, Nishibayashi Jun Способ и оборудование для переработки утильной резины. Rubber waste disposal method and apparatus Заявка 1201392 ЕПВ, МПК 7 В 29 В 17/02. Sumitomo Rubber Ind. Ltd. N 01123141.2; Заявл. 27.09.2001; Оpubл. 02.05.2002. Англ. ЕР.

80. Никольский В. Г., Вольфсон С. А., Дударева Т. В. Интегральная технология переработки изношенных автопокрышек с получением активного резинового порошка // Наука - производству.- 2002.- N 3.- С. 13-21, 61.

81. Мусина Л. Н., Куценко Г. В. Химическая модификация резиновой крошки продукта бародеструкционной переработки изношенных шин // Тезисы докладов областной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Экологические проблемы Западного Урала».-Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2001.- С. 39-40.

82. Шибанова Е. В., Вайсман Я. И. Переработка использованных автомобильных шин// Тезисы докладов областной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Экологические проблемы Западного Урала».-

Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2001.- С. 96-98.

83. Реагенты для набухания резины и способ их использования. Reagents for swelling rubber and method of using Пат. 6569977 США, МПК 7 С 08 F 136/02. Liu Yangsheng. N 09/542173; Заявл. 04.04.2000; Оpubл. 27.05.2003; НПК 526/335. Англ. US.

84. Способ утилизации отходов резинотехнических изделий и устройство для его осуществления Заявка 2002110990/12 Россия, МПК 7 В 29 В 17/00. Денисов М. В., Денисов А. М., Литвин Н. К.- N 2002110990/12; Заявл. 25.04.2002; Оpubл. 27.10.2003. Рус. RU.

85. Способ переработки резиносодержащих отходов Пат. 2250239 Россия, МПК 7 С 08 J 11/20. Матвеев А. В., Добролюбова Т. А. N 2003125942/04; Заявл. 26.08.2003; Оpubл. 20.04.2005.

86. Способ переработки резиносодержащих отходов Пат. 2262519 Россия, МПК 7 С 08 J 11/04. Горлов Е. Г., Мудунов А. Г., Дерябин В. В. N 2004116232/04; Заявл. 31.05.2004; Оpubл. 20.10.2005.

87. Патент США №5208404 «Процесс получения нефтяного топлива и газа крекингом отходов резины».

88. Саранчук В. Стан вуглехімії в Україні // Донецькій вісник наукового товариства ім. Шевченка. – 2003. – Т3 – 136с.

89. Малолетнев А.С., Кричко А.А., Гаркуша А.А. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей.- М.: Недра, 1992.- 129с.

90. Саранчук В.І., Ошовський В.В., Власов Г.О. Хімія і фізика горючих копалин.-Донецьк: «Східний видавничий дім», 2003.-204с.

91. Tang Dao-wen, Li Jun-qi, Chu Yong-hao, Wu Fu-zhong, Zhao Ping-yuan Исследование процесса пиролиза отходов полимеров и их утилизации Guizhou gongye daxue xuebao. Ziran kexue ban // J. Guizhou Univ. Technol. Natur. Sci. Ed.- 2004. – V.33.- N 6.-P. 83-85, 102.

92. Cantegril M. Способ переработки и утилизации отходов. Procédé de traitement et de valorisation de déchets Заявка 2863920 Франция, МПК 7 В 09 В 3/00. Thales SA. N 0315019; Заявл. 19.12.2003; Оpubл. 24.06.2005. Фр. FR.

93. Устройство для низкотемпературного пиролиза. Vorrichtung zur Niedrigtemperaturpyrolyse Заявка 10348987 Германия, МПК 7 C 10 B 53/00. Berndt Peggy Diana. N 10348987.8; Заявл. 17.10.2003; Оpubл. 25.05.2005. Нем. DE.

94. Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г., Барышников С. В., Кузнецов Б. Н. Совместный пиролиз синтетических и природных полимеров как метод утилизации их отходов // Тезисы докладов 9-й Конференции «Деструкция и стабилизация полимеров».- Москва, 2001.-С. 219-220.

95. Wu Chao-Hsiung, Chang Hwa-Shan Pyrolysis of tetra pack in municipal solid waste // J. Chem. Technol. and Biotechnol.- 2001. V.-76.-N 8.- P. 779-792.

96. Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Минкова В.Н. Технологическая деструкция бурых углей. – К.: Наукова думка, 1993. – 209с.

97. Тамко В.А., Саранчук В.И., Швеи И.И., Матвиенко В.Н., Матвеев А.А. Пиролиз углистых глин Днепропетровского бурогоугольного бассейна // ХТТ. – 2003. - №5. – С.83-90.

98. Новый экономичный способ переработки отходов. Waste treatment method and waste treatment apparatus Пат. 6178899 США, МПК 7 F 23 G 5/02. К. К. Toshiba, Kaneko Masaki, Yoshimori Masashi. N 09/287659; Заявл. 07.04.1999; Оpubл. 30.01.2001; Приор. 07.04.1998, N 10-094995 (Япония); НПК 110/346. Англ.

99. Rahman A. N. E., Khaleel Akmal M. A., Prasad K. B. S. Pyrolysis of solid waster // J. Sci. and Ind. Res.- 2001.-V. 60.- N 1.-P. 52-59.

100. Ondrey Gerald, Kamiya Takeshi Pyrolysis gets all fired up // Chem. Eng. - 2002.-V.- 109.-N 3.-P. 27-31.

101. Shulman Adam Способы утилизации автомобильных покрышек // Wheels of fortune Wire Ind.-2003.-V. 70.- N 831.-P. 161.

102. Способ и установка для пиролиза отходов. Method and apparatus for pyrolysing waste materials Заявка 2387594 Великобритания, МПК 7 B 09 B 3/00. Radford Jonathan Charles. N 0209066.0; Заявл. 20.04.2002; Оpubл. 22.10.2003; НПК C1P.

103. Способ и оборудование для регенерации летучих продуктов и нелетучего остатка. Method and apparatus for reclaiming volatile products and non-

volatine residue Пат. 6666955 США, МПК 7 С 10 В 1/00. Bissell G. Thomas. N 09/613062; Заявл. 07.07.2000; Оpubл. 23.12.2003; НПК 202/99.

104. Способ утилизации изделий из резины. Спосіб утилізації виробів з гуми Пат. 64653 Украина, МПК 7 С 10 В 53/10. Пашкевич В. М., Конінін Д.О., Булавін О. В., Славінський В. І. N 2003109794; Заявл. 31.10.2003; Оpubл. 16.02.2004.

105. Dai Xianwen*, Yin Xiuli, Wu Chuangzhi, Zhang Wennan, Chen Yong (Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor // Energy (Gr. Brit.). 2001.-V. 26.-N 4.-P. 385-399.

106. Способ утилизации шин. Tire recycling process Пат. 6659025 США, МПК 7 F 23 G 7/00. Yu Zhian. N 10/003010; Заявл. 26.10.2001; Оpubл. 09.12.2003; НПК 110/341. Англ.

107. Булавин А.В., Пашкевич В.П. Переработка отработанных автомобильных шин методом низкотемпературного пиролиза // Матеріали конференції «Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів.- Донецьк:ДНТУ,2004.-С.91-94.

108. Пат. 2248880 Россия, МПК 7 В 29 В 17/00.Способ переработки изношенных шин.-Виноградов В. Б., Ефремов В. И., Малтызов Г. К., Кулясов В. И.. N 2003123524/12; Заявл. 29.07.2003; Оpubл. 27.03.2005.

109. Пат. 2248881 Россия, МПК 7 В 29 В 17/00.Способ термической переработки изношенных шин и резинотехнических изделий Аникеев В. Н., Антоненко В. Ф., Заика Ю. П.. N 2003117792/12; Заявл. 18.06.2003; Оpubл. 27.03.2005.

110. Dai Xianwen, Yin Xiuli, Wu Chuangzhi, Zhang Wennan, Chen Yong Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor // Energy (Gr. Brit.).- 2001.-V. 26.- N 4.-P. 385-399.

111. Рижков С.С., Маркіна Л.М., Бабій В.П., Рудюк М.В. Особливості процесу багатоконтурного піролізу високомолекулярних органічних відходів // Екотехнології та ресурсозбереження.-2001.-№5.-С.56-61.

112. Рижков С.С., Маркіна Л.М., Рудюк М.В. Аналіз матеріального балансу

термічного розкладання органічних відходів за технологією багатоконтурного циркуляційного піролізу // Екотехнології та ресурсозбереження.-2003.-№5.-С.29-36.

113. Маркіна Л.М. Моделювання й розрахунок елементів технології багатоконтурного циркуляційного піролізу високомолекулярних органічних відходів // Екотехнології та ресурсозбереження.-2006.-№4.-С.71-76.

114. Шендрик Т.Г. Структура, Фізико-хімічні властивості та перспективи енергохімічного використання солоного вугілля // Автореф. дис. д-ра хім.наук: 02.00.13 / Донецьк, ІНФОВ НАН України, 1999. – 35с.

115. Галушко Л.Я., Хазипов В.А., Пащенко Л.В., Саранчук В.И. Получение активированных углей из фруктовых косточек // Химия твердого топлива. – 1998. - № 3. – С.33-38.

116. Отбор и подготовка проб угля для анализа. - ГОСТ 10742 – 71.

117. Тайц Е.М., Андреева И.А. Методы анализа и испытания углей. – М.: Недра – 1983. – 301с.

118. Малышев А.И., Помогайбо А.С. Аналіз резин.-М.:Химия,1977.-117с.

119. Визначення вищої теплоти спалювання.- Державний стандарт України 147-95, 07.01.98.

120. Губен-Вейль. Методы органической химии. – М.: «Химия», 1967. – Т2. – 1032с.

121. Метод определения серы сжиганием в калориметрической бомбе (ГОСТ 387788).

122. Боровая М.С., Нехамкина Л.Г. Лаборант нефтяной и газовой лаборатории. – М.: «Недра», 1990. – 317 с.

123. Лурье Ю.Ю. Методы анализа сточных вод промышленных предприятий. – М.: Химия, 1984. – 431с.

124. Живописцев В.П., Селезнева Е.А. Аналитическая химия цинка. – М.: «Наука», 1975. – 198с.

125. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени.- М.:Химия,1967.-67с.

126. Власов Г.А., Саранчук В.И., Чуищев В.М., Ошовский В.В. Системный анализ коксохимического производства. – Донецк: «Східний видавничий дім», 2002. – 296 с.
127. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. – М.: «Наука», 1971. – 192с.
128. Харлампович Г.Д. Технология коксохимического производства.-М.: Металлургия, 1995.-384с.
129. Саранчук В.И., Ошовский В.В., Власов Г.А. Физико-химические основы переработки горючих ископаемых.-Донецк: «Східний видавничий дім», 2001. - 304с.
130. Саранчук В.И., Збыковский Е.И., Власов Г.А. Основы переработки горючих ископаемых. - Донецк: «Східний видавничий дім»,2003.-292с.
131. Не тратьте отходы попусту – это важный ресурс // ТБО.-2007.-№4.- С.56-58.
132. Горлицкий Б.А. Некоторые концептуальные вопросы развития теории и практики использования техногенных ресурсов: Сб. науч. статей «Проблемы сбора, переработки и утилизации отходов».-Одесса: «ОЦНТЭИ»,2004.- С. 157-161.
133. Статистичний збірник «Довкілля України» за 2002р./Державний комітет статистики України.-Київ,2003.-310с.
134. Ганюков С.В., Саранчук В.И. Проектирование полигонов твердых бытовых отходов в восточном регионе Донецкой области.-Сб. научн. статей: «Проблемы сбора, переработки и утилизации отходов».-Одесса: «ОЦНТЭИ», 2004.-С.127-132.
135. Саранчук В.И., Яценко О.А., Галушко Л.Я., Ганюков С.В. Совместная переработка бытовых и промышленных отходов // Мат. I конференции с международным участием «Сотрудничество для решения проблемы отходов». – Харьков: Экоинформ, 2004. – С. 121.
136. Петренко Т.В., Братчун В.И., Новичков Ю.А. Исследование процесса бескислородного пиролиза изношенных автомобильных шин// Вестник

Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. Сборник научных трудов. Выпуск 29. Харьков, 2005 г. -С. 68 - 70.

137. Петренко Т.В., Новичков Ю.О. Розробка піролітичного способу переробки відпрацьованих гумових шин//Вісник Донецького університету. Науковий журнал. Серія А Природничі науки, випуск №1. Ч.2. Донецьк, 2005 р. – С.365-367.

138. Петренко Т.В., Новічков Ю.О. Перспективи використання відпрацьованих гумово-технічних виробів // Міжнародна науково-технічна конференція (8-9 вересня 2005 р. Святогірськ, Україна) „Актуальні проблеми харчування: технологія та обладнання, організація і економіка”. Тези доповідей. Донецьк, 2005 р. – С.72-73.

139. Мельников М., Иванов В., Китаев Л. Практическая химическая кинетика. Химическая кинетика в задачах с решениями. – М.: МГУ, 2006. – 592 с.

140. Тюленев М.А. Переработка покрышек: достоинства и недостатки // Твердые бытовые отходы. - 2007. - №4. – С.42-48.

141. Ипполитов Е.Г., Артемов В.В., Батраков В.Г. Физическая химия. – М.: Академия, 2005. – 447с.

142. Борисенков А.Д., Ошовский В.В. Автоматизация термографического метода анализа для определения безопасных условий хранения пожароопасных веществ // Сборник докладов V Международной научной конференции аспирантов и студентов «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». – Донецк: ДонНТУ, 2006. – С.87-89.

143. Саранчук В.И., Тамко В.А., Швец И.И. Переработка отходов добычи бурых углей. / Сб. научных статей «Проблемы сбора, переработки и утилизации отходов». – Одесса, 2001. – С.311-315.

144. Саранчук В.И., Тамко В.А., Швец И.И., Носик В.Н. Комплексная переработка углистых глин Днепровского бурогоугольного бассейна // Уголь Украины. – 2000. - №8. – С.34-36.

145. Тамко В.А., Швец И.И., Саранчук В.И., Шендрик Т.Г., Маценко Г.П. Изменения состава и структурные преобразования в углистых глинах при пиролизе

// Углекимический журнал. – 2005. – №1-2. – С.35-41.

146. Швець І.І. Дослідження вуглистих глин Дніпровського буровугільного басейну і розробка теоретичних основ їх комплексної переробки // дис. канд. хім. наук: 02.00.13 / Донецьк, ІНФОВ НАН України, 2006. – 16с.

147. Петренко Т.В., Новічков Ю.О. Піроліз зношених гумових шин – джерело альтернативних видів палива // Збірка інформаційних матеріалів Міжнародної конференції «Перспективи фінансування ЕКО-будівництва та енергозбереження із зарубіжних фондів». -Львів: «Polsskapomo»,2006.-С.56-59.

148. Петренко Т.В., Новичков Ю.А., Позднякова Е.И., Хазипова В.В. Перспективы использования продуктов пиролиза отработанных автомобильных шин // Сборник докладов 5-го Международного конгресса по управлению отходами и природоохранным технологиям ВейстТэк-2007, Москва, 2007.-С. 153-155.

149. Школьников В.М. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. – Харьков: ИЦ Техинформ, 1999. – 596с.

150. Dmitry Kucharavy, Roland De Guio. Application of S-Shaped Curves. TRIZ-Future Conference 2007: Current Scientific and Industrial Reality, Nov 2007, Frankfurt, Germany. pp.81-88, 2007.

151. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. – М.: Мир, 1967. – 326 с.

152. Hummel D.O., Scholl F. Atlas der Kunststoff – Analyse. Bd. I. Hochpolymere und Harze. Munchen, Carl Hanser, Weinheim, Chemie GmbH. 1968. Т. 1, 223 S., Т. 2, 615 S.

153. Артеменко А.И. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 2003. – 604с.

154. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. – М.: Академия, 2006. – 367с.

155. Мартин Д., Смит В. Производство и применение резинотехнических изделий. – С-Петербург: Профессия, 2006. – 480с.

156. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. –

594с.

157. Неймарк И.К. Поры в твердых телах и их значение в технологических процессах. – М.: Знание, 1984. – 64с.

158. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. – М.: Воен. акад. хим. защиты, 1972. – 127с.

159. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 216с.

160. Новічков Ю.О., Петренко Т.В., Братчун В.І., Сукманов В.О. Одержання активованого вугілля з вуглецевого залишку після пролізу відпрацьованих гумових шин // Вісник Донецького державного університету економіки і торгівлі ім. М. Туган-Барановського. Науковий журнал. №1(25), Донецьк, 2005 р. – С.101-105.

161. А.Б. Ступин, Ю.А. Новичков, В.А. Хазипов, Т.В. Петренко. Оценка восстановительной способности карбонизата, полученного при пиролизе резиновых шин // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури „Інженерні системи та техногенна безпека у будівництві”. Збірник наукових праць. Випуск 2006-2(58). – Макіївка, 2006 р. – С.77-80.

162. Гусева А.Н., Лейфман И.Е., Оршанский Р.Б. Взаимодействие окиси железа с углеводородами при различных температурах // Химия твердого топлива. – 1969. – №6. – С.106-110.

163. Симонов В.К., Нижегородова Т.Е., Пчелкин С.А. Изучение кинетики восстановления железо-рудных материалов бурым углем и буроугольным полукоксом. – Киев: Техника, 1980. – Вып. 70. – С.47-49.

164. Новичков Ю.А., Петренко Т.В. Утилизация изношенных резиновых шин – одна из проблем отходов агропромышленного комплекса // III Российская научно-практическая конференция «Физико-технические проблемы создания новых технологий в агропромышленном комплексе». Сборник научных трудов. Ставрополь, 2005 г. – С. 363 – 366.

165. Новичков Ю.А. Разработка установки для утилизации резиновых шин методом пиролиза // Сотрудничество для решения проблемы отходов: Материалы

IV Международной конференции. – Харьков, 2007. – С. 132-133.

166. Проблемы переработки автомобильных и авиационных шин [Электронный ресурс] - Режим доступа: <http://www.biotechbel.ru/site/site5.htm>.

167. Переработка шин и полимеров (пиролиз) [Электронный ресурс] - Режим доступа: <http://www.greenpower.com.ua/index.php/shiny.html>

168. Деклараційний патент України на корисну модель № 10993 “Установка для піролізу зношених великогабаритних гумових шин”. Живченко В.С., Семикопенко Г.Г., Новічков Ю.О., Петренко Т.В. Бюл. “Промислова власність” 2005 р. №12.

169. Деклараційний патент України на корисну модель № 15093 “Пристрій для завантаження в реактор зношених покришок автотранспорту”. Живченко В.С., Новічков Ю.О. Бюл. “Промислова власність” 2006 р. №6.

170. Збірник показників емісії (питомих викидів) забруднюючих речовин в атмосферне повітря різними виробництвами. Т1. – Донецьк: Український науковий центр технічної екології, 2004р. – 184с.

171. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий. ОНД-86. – Л.: Гидрометеиздат, 1987. - 94с.

172. Т.А. Дмитриевская. Оценка безотходности производства // Экология и безопасность в техносфере: Материалы Всероссийской научно-технической интернет конференции (октябрь-декабрь 2008г.), Орел – ГТУ. – Орел: ОрелГТУ, 2009. – С.132-133.

173. Техничко-економическое обоснование [Электронный ресурс] / ООО "А.АЛЬФА - УКРАИНА" – 2009. - Режим доступа: <http://a-alfa-ua.woodex.ua>.

174. Новичков Ю.А. Экологическая оценка выбросов при комплексной утилизации автомобильных шин методом пиролиза / Ю.А. Новичков, А.А. Сердюк, С.И. Падалко, В.В. Хазипова // Экология и промышленность. – 2009. - № 2. – С. 71-75.

175. А.С. Быстров, В.В. Варанкин, М.А. Виленский и др. Временная типовая методика определения экономической эффективности осуществления

природоохранных мероприятий и оценки экономического ущерба, причиняемого народному хозяйству загрязнением окружающей среды. – М.: Экономика, 1986. – 96с.

176. Перельштейн Г.Б. Схема сбора, транспортировки и переработки изношенных автопокрышек в г. Москве // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. Обзорная информация, 2004, N3.-с. 48-59.

**Приложение А АКТЫ И СПРАВКИ ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ
ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Затверджую
Проректор з наукової роботи
ХНАДУ

" 06 " лютого 2007 р.

Затверджую
Проректор з наукової роботи
ДонНАБА

" 07 " лютого 2007 р.

АКТ

" 06 " лютого 2007 р.

Про впровадження наукових досліджень

Складений комісією, до якої входять:

Голова: Завідуючий кафедрою "Екологія і хімія" _____

Д. г. н. , проф.. Гриценко А.В.

Члени комісії:

доц.. Внукова Н.В.,

доц.Позднякова О.І.

проф.. Хоботова Є.Б.

У період з 5 по 6 лютого 2007 року комісія перевірила роботи з визначення фактичного впровадження в навчальний процес кафедри "Екологія і хімія", розробленого в межах виконання дисертаційної роботи аспіранта кафедри прикладної екології та хімії ДонНАБА Новічкова Ю.О. портативного лабораторного реактора для проведення низькотемпературного без кисневого піролізу попередньо здрібнених відпрацьованих автомобільних шин та встановила наступне:


1 Роботи з впровадження лабораторного реактору в навчальний лабораторний практикум з дисциплін "Екотехнології у будівництві та безпека територій", «Екологія будівельного виробництва» а також «Утилізація та рекуперация відходів виробництва» були передбачені договором про співдружність між ХНАДУ та ДонНАБА. Фактично впровадження проведено в обсязі 100% до запланованого і виконано до 15 лютого 2007 р.

2 Перевіркою встановлено, що на прикладі дії лабораторного реактору, схема якого наведена у додатку до даного акту, студенти отримують знання та навички про екологічні технології поводження з відходами, про утилізацію та вторинне використання цінного вуглеводневого відходу з одержанням газоподібного, рідкого та твердого палива.


3 Технологічні характеристики отриманих в лабораторному реакторі продуктів піролізу, а також їх властивості підтвердили можливі перспективи їх використання в якості альтернативних видів палива.

Акт складений в 4-х екземплярах з додатком схеми лабораторного реактору, який впроваджується, та не передбачає взаємних грошових розрахунків.

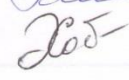
Голова комісії _____

д. г. н., проф. Гриценко А.В. 

Члени комісії _____

к. г. н., доц. Внукова Н.В. 

к. х. н., доц. Позднякова О.І. 

д. х. н., проф. Хоботова Є.Б. 

Члени комісії:

доц. Внукова Н.В.

доц. Позднякова О.І.

проф. Хоботова Є.Б.

У період з 5 по 6 лютого 2007 року комісія провела роботи з експертної фахової оцінки виконання в навчальній групі кафедри "Екологія і хімія", розробленої в межах виконання дисциплінарної роботи аспіранта кафедри проєктування експертизи та хімії ДонНАУА Позднякова О.І. нормативного лабораторного реактору для проведення низькотемпературного без тискового піролізу напівважко-арифметичних відпрацьованих автомобільних шин та встановлення наступне:

1. Роботи з впровадження лабораторного реактору в навчальній лабораторній практиці з дисциплін "Екологія і хімія" у будівництві та бізнеса території, "Екологія будівельного виробництва" а також "Утилізація та рециркуляція відходів виробництва" були, передбачені договором про співдружність між ХНАДУ та ДонНАУА. Фактично впровадження проведено в обсязі 100% до запланованого і виконано до 15 лютого 2007 р.

2. Перебіркою встановлено, що на прикладі дії лабораторного реактору, схема якого наведена у додатку до даного акту, студенти отримують знання та навички про експертні технології поводження з відходами, про утилізацію та атиринне використання даного відпрацьованого відходу з одержанням експертного, рідинного та твердого палива.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової
роботи ДФМАБА
В.Ф. Мушанов
28 лютого 2007р.

Товариство
з обмеженою
відповідальністю
«СТАЛЬМАРКЕТ»
№31013046
28 лютого 2007р. А.Д. Бляскін

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів науково-дослідних, дослідно-конструкторських
та технологічних робіт у вищих навчальних закладах

Замовник ТОВ «Стальмаркет» в особі директора
Бляскін А.Д.
Даним актом підтверджується, що результати роботи
технології переробки відпрацьованих
автомобільних шин із використанням
сухого дерев'яного палива
виконаної ДФМАБА, кафедрою прикладної екології
вартість без оплати
що виконувалася в період з 1 січня 2007р. по 28 лютого 2007р.
впроваджені на центральній виробничій
виробничій ТОВ «Стальмаркет»

1. Вид впроваджених результатів впровадження технології
виробництва автомобільного
палива як палива

2. Характеристика масштабів впровадження Дослідна партія
кількістю 200 кг

3. Форма впровадження Виробничий випуск

4. Метод за технологією низькотемпературного
сухого дерев'яного палива з використанням
автомобільних шин із металобором

5. Новизна результатів науково-дослідних робіт нова технологія
отримання автоматизованого рідкого
палива з палива, що не передбачалося

6. Дослідно-промислова перевірка Акт № 1 від 9 січня 2007р., Акт № 2 від 14.02.07р.

7. Впроваджені в промислове виробництво технологія виробництва
палива

наступні роботи —

8. Річний економічний ефект:
очікуваний 81280 грн.

фактичний

9. Обсяг впровадження

що складає 5%220 кг тірмозної речовини

% від обсягу впровадження, що був покладений в основу розрахунку гарантованого річного економічного ефекту (грн.)

10. Соціальний і науково-технічний ефект

Отримано різке падіння, за сього року порівняно з попереднім, з кількості, що надійшло на експорт.

Даний акт не є підставою для взаємних грошових розрахунків обох сторін.

Від ДонНАБА

Начальник НДС

В.Н. Завялов

доцент кафедри прикладної екології

Т.В. Петренко

аспірант кафедри

Ю.О. Новічков

Від

ТОВ "Стальмаркет"
директор
Губоків А.О.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Затверджую Генеральний директор ООО „ТАИР”  Погребной А.М. <u>« 26 » вересня 2007р.</u>	Затверджую Проректор з наукової роботи ДонНАБА  Мущанов В.П. <u>« 26 » вересня 2007р.</u>
---	--

АКТ

« 26 » вересня 2007р.

про впровадження установки для пролізу зношених великогабаритних гумових шин

Складений комісією, до якої входять:

Голова:

Генеральний директор ООО „ТАИР” _____ Погребной А.М.

Члени комісії: Головний інженер ТОВ "Таір" Редетов В.В.,
Представники ДонНАБА: Петренко Т.В., Сахнова В.В.,
Новічков Ю.О.

У період з “ 24 ” вересня по “ 26 ” вересня 2007 року комісія перевірила наявність та роботу на території ООО „ТАИР” установки для піролізу зношених великогабаритних гумових шин”, яка була спроектована та виготовлена на основі деклараційного патенту України на корисну модель № 10993 (“Установка для піролізу зношених великогабаритних гумових шин”. Живченко В.С., Семикопенко Г.Г., Новічков Ю.О., Петренко Т.В. Бюл. “Промислова власність” 2005 р. №12.) та встановила наступне:

1. Роботи з впровадження установки для піролізу зношених великогабаритних гумових шин були передбачені договірною хозтематикою (договір № 107-06 від "07" світ. 2007 р.) між ООО „ТАИР” та ДонНАБА. Фактично впровадження проведено в обсязі 100% до запланованого і виконано в строк до "26" вересня 2007р.

2. Перевіркою встановлено, що працююча установка для піролізу зношених великогабаритних гумових шин забезпечує потреби утилізації гумовотехнічних відходів підприємства ООО „ТАИР” в повному обсязі.

3. В результаті піролізу гумовотехнічних відходів отримується газоподібне, рідке та тверде паливо, яке використовується для потреб підприємства. Технологічні характеристики отриманих продуктів піролізу, а також їх властивості, підтвердили перспективи їх використання в якості альтернативних видів палива.

Акт складений в 4-х екземплярах з додатком схеми установки для піролізу зношених великогабаритних гумових шин, яка впроваджується, та не передбачає взаємних грошових розрахунків.

Голова комісії



А.М. Погрибний

Члени комісії:



В.В. Федоров



В.В. Козлова



Т.В. Петренко



Ю.О. Новічков

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Затверджую Директор ДП „110-й Харківський автомобільний ремонтний завод”  Павленко В.О. Головний технолог Шеховцов О.М. « 16 » <u>Жовтня</u> 2007р.	Затверджую Проректор з наукової роботи ДонНАБА  Мушанов В.П. « 16 » <u>Жовтня</u> 2007р.
--	---

АКТ

« 16 » Жовтня 2007р.

про впровадження установки для пролізу зношених великогабаритних гумових шин

Складений комісією, до якої входять:

Голова:

Директор ДП „110-й Харківський автомобільний ремонтний завод” Павленко В.О.

Члени комісії:

1) Головний технолог ДП „110-й Харківський автомобільний ремонтний завод” Шеховцов О.М.;

2) Завідуючий кафедрою «Технологія машинобудування і ремонту машин» Харківського національного автомобільно-дорожнього університету д.т.н., проф. Подригало М.А.;

3) Завідуючий кафедрою «Технічна експлуатація та сервіс автомобілів» Харківського національного автомобільно-дорожнього університету д.т.н., проф. Волков В.П.;

4) Доцент кафедри «Екологія і хімія» Харківського національного автомобільно-дорожнього університету, к.х.н. Позднякова О.І.;

5) Доцент кафедри «Екологія і прикладна хімія» Донбаської національної академії будівництва і архітектури», к.х.н. Петренко Т.В.

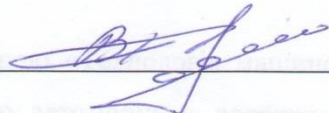
У період з «15» по «16» жовтня 2007 року комісія перевірила наявність та роботу на території ДП „110-й Харківський автомобільний ремонтний завод” установки для піролізу зношених великогабаритних гумових шин, яка була спроектована та виготовлена на основі деклараційного патенту України на корисну модель № 10993 (“Установка для піролізу зношених великогабаритних гумових шин”. Живченко В.С., Семикопенко Г.Г., Новічков Ю.О., Петренко Т.В. Бюл. “Промислова власність” 2005 р. №12.) та встановила наступне:

1. Перевіркою встановлено, що працююча установка для піролізу зношених великогабаритних гумових шин забезпечує потреби утилізації гумовотехнічних відходів підприємства ДП „110-й Харківський автомобільний ремонтний завод” в повному обсязі.

2. В результаті піролізу гумовотехнічних відходів отримується газоподібне, рідке та тверде паливо, яке використовується для потреб підприємства. Технологічні характеристики отриманих продуктів піролізу, а також їх властивості, підтвердили перспективи їх використання в якості альтернативних видів палива.

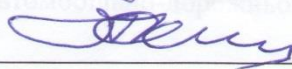
Акт складений в 4-х екземплярах з додатком схеми установки для піролізу зношених великогабаритних гумових шин, яка впроваджується, та не передбачає взаємних грошових розрахунків.

Голова комісії



В.О. Павленко

Члени комісії:



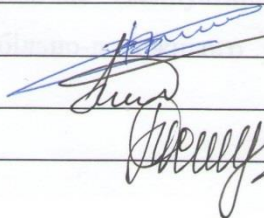
О.М. Шеховцов

М.А. Подригало

В.П. Волков

О.І. Позднякова

Т.В. Петренко



ЗАТВЕРДЖУЮ:

Технічний директор ЗАТ «Екотехніка»



О.В. Ковальов

«25» листопада 2010р.

АКТ

впровадження результатів теоретичних і експериментальних досліджень
дисертаційної роботи аспіранта кафедри прикладної екології і хімії
Донбаської національної академії будівництва і архітектури
Новічкова Ю.О. під керівництвом к.х.н., доцента Петренко Т.В.

Ми, що підписалися нижче, начальник технічного відділу ЗАТ «Екотехніка» С.Г. Краснокутський, старший інженер ЗАТ «Екотехніка» О.М. Прокоф'єв, представники Донбаської національної академії будівництва і архітектури: асистент Ю.О. Новічков та к.т.н., доцент В.В. Хазіпова, склали цей акт про те, що результати теоретичних і експериментальних досліджень дисертаційної роботи аспіранта кафедри прикладної екології і хімії Донбаської національної академії будівництва і архітектури Ю.О. Новічкова використані в якості вихідних даних при складанні завдання на проектування установки для утилізації відпрацьованих автомобільних шин методом піролізу потужністю 2000 т/рік по сировині.

Голова комісії,
начальник
технічного відділу
ЗАТ «Екотехніка»

С.Г. Краснокутський

Члени комісії:

Старший інженер
ЗАТ «Екотехніка»

О.М. Прокоф'єв

Доцент кафедри
«Прикладна екологія і хімія»
Донбаської національної академії
будівництва і архітектури, к.т.н.

В.В. Хазіпова

Аспірант кафедри
«Прикладна екологія і хімія»
Донбаської національної академії
будівництва і архітектури

Ю.О. Новічков



УКРАЇНА
ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ
„ЕКОРЕСУРС – ЦЕНТР”

03049, м. Київ, вул. Фучика Ю, буд. 11-А, кв. 23; тел.: (044) 229-03-16, тел./факс: (044) 245-67-27 e-mail: eru_eko@i.ua, п/р 26001060744260
 У КРУ ПАТ КБ „Приватбанк”, МФО 321842, ЄДРПОУ 37441956. Поштова адреса: 03049, м. Київ, пр. Повітрофлотський, 14/17, офіс 47 а

№ 03-15 від 07.03.2015 року

АКТ

про впровадження результатів кандидатської дисертаційної роботи
 Новічкова Юрія Олександровича на тему:
 «Підвищення екологічної безпеки рециклінгу автотракторних шин»

Даний акт складений про те, що спосіб технологічного очищення рідких і твердих вторинних продуктів низькотемпературного піролізу (смоли піролізу і вуглецевого залишку) реалізовано ТОВ «Екоресурс-Центр» при утилізації зношених автотракторних шин.

Вдосконалення параметрів технологічного процесу низькотемпературного піролізу та запропонована у дисертаційній роботі Новічкова Ю.О. технологічна обробка отриманих вторинних продуктів дозволяє безпечно для навколишнього середовища знешкодити гумовотехнічні відходи та отримати якісні вторинні продукти у вигляді пічного палива і технічного вуглецю.

Результати наукового дослідження Новічкова Ю.О. представляють практичний інтерес з точки зору впровадження екологічно безпечного способу переробки зношених автотракторних шин, який дозволяє зберегти цінну вуглецеву сировину і попередити нагромадження багатотоннажних промислових відходів.

Акт не передбачає взаємні грошові розрахунки сторін.


Директор



С.М. Щлянчак

В диссертационный совет
при ГОУ ВПО «Донбасская национальная
академия строительства и архитектуры»

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной работе
ГОУ ВПО «Донбасская национальная
академия строительства и архитектуры»,
доктор технических наук, профессор
Н. М. Зайченко
«05»  2017 г.

СПРАВКА

о внедрении результатов исследований диссертационной работы
старшего преподавателя кафедры «Техническая эксплуатация и сервис
автомобилей, технологических машин и оборудования»

Новичкова Юрия Александровича на тему «**Повышение экологической
безопасности рециклинга автотракторных шин**», представленную на
соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности
05.23.19 – экологическая безопасность строительства и городского хозяйства в
учебный процесс Донбасской национальной академии строительства и
архитектуры

Результаты диссертационных исследований Новичкова Юрия
Александровича, а именно научные основы применения технологии
низкотемпературного пиролиза для утилизации выбракованных шин и способов
получения качественного вторичного сырья с повышенной экологической
безопасностью, внедрены в учебный процесс:

- для студентов направления подготовки 20.03.01 «Техносферная
безопасность» профиля «Инженерная защита окружающей среды» в качестве
учебного материала в курсе дисциплин «Малоотходные и ресурсосберегающие
технологии», «Утилизация отходов», «Промышленная технология»;
- для студентов направления подготовки 23.03.03 «Эксплуатация
транспортно-технологических машин и комплексов» в качестве учебного
материала в курсе дисциплины «Экология автомобильного транспорта»,
что отражено в учебных программах вышеуказанных дисциплин.

Канд. н. гос. упр., доцент
начальник учебного отдела
Донбасской национальной академии
строительства и архитектуры



А. А. Сухина

Заведующий кафедрой
«Техносферная безопасность»
Донбасской национальной академии
строительства и архитектуры
д.т.н., профессор



С. П. Высоцкий

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б СПРАВКА О КОЛИЧЕСТВЕ
ЗАРЕГИСТРИРОВАННЫХ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ**

**ГОЛОВНЕ УПРАВЛІННЯ МВС УКРАЇНИ В ДОНЕЦЬКІЙ ОБЛАСТІ
УПРАВЛІННЯ ДЕРЖАВНОЇ АВТОМОБІЛЬНОЇ ІНСПЕКЦІЇ**

83023, м.Донецьк, вул.Ходаковського, 10 телефони: 345-23-30, 312-70-82, 319-57-64

20 01.2010 № 9/ 575

На № 7-08/12-108

**Ректору Донбаської
Національної Академії
будівництва і архітектури
Горохову Є.В.**

Направляю зведення про кількість транспортних засобів, зареєстрованих на території Донецької області, станом на 01.01.2010.

Наявність автотранспорту, зареєстрованого на території області:							
Всього:	881,7	у т.ч. (тис.шт.):					
		легкових	вантажних	автобусів	мікроавтобусів	мотоциклів	причепів
		643	94,7	11,8	6,17	62,8	63,21
У т.ч. ТЗ фізичних осіб	800,1	620,3	52,1	5,49	4,75	61,53	55,9

**З повагою
начальник управління**



М.І.Блажівський