

УДК 629.3.027.5.002.8:628.475.4

Ю. А. НОВИЧКОВ

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

**АНАЛИЗ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА
ОТРАБОТАННЫХ АВТОТРАКТОРНЫХ ШИН**

Аннотация. Проведен анализ количественных показателей выхода жидких и твердых продуктов низкотемпературного пиролиза отработанных шин. Определены зависимости выхода от времени проведения реакции, а также выхода от температуры процесса. Аналитические зависимости позволяют определить важные параметры технологии рециклинга резинотехнических изделий, что дает возможность обоснованного подхода к проектированию установок пиролизической переработки изношенных автотракторных шин.

Ключевые слова: изношенные автомобильные шины, пиролиз, вторичные продукты, технологический режим, аналитические зависимости, экологическая безопасность.

ВВЕДЕНИЕ

По данным Европейской Ассоциации по вторичной переработке шин (ETRA, www.etra-eu.org), только в 2008 г. в странах ЕС при эксплуатации транспортных средств было образовано более 2,6 млн т изношенных автомобильных шин [1]. Следует отметить, что уровень утилизации изношенных автомобильных шин в большинстве стран Западной Европы не превышает 30 % [2]. Годовой объем образования изношенных автомобильных шин в Украине составляет около 315 тыс. т/год и около 360 тыс. т/год – резиносодержащих отходов, которые также могут быть использованы в качестве вторичного энергетического сырья [1]. По состоянию на январь 2010 года, согласно справке ГАИ, только в Донецкой области было зарегистрировано 881,7 тыс. автотранспортных средств. Это означает, что за 4 года эксплуатации прирост отработанных шин составит более 3,5 млн штук. Уровень переработки данного вида отходов в нашем регионе более скромный по сравнению с европейским, однако на протяжении последних 7–10 лет намечалась устойчивая тенденция к увеличению объема их утилизации. Одним из широко распространенных видов рециклинга отработанных шин является способ низкотемпературного пиролиза [3] или газификация [4]. Он экономически привлекателен, рынок имеет изобилие пиролизных котлов, которые, по мнению рекламодателя, позволяют за относительно небольшие средства открыть надежный способ получения вторичного сырья в виде печного топлива и пиролизного углерода, суля немалую прибыль. На практике данная перспектива оказалась не такой успешной для большинства таких предложений. Многие предприниматели, которые заинтересовались прибыльным бизнесом из рекламных проспектов, столкнулись с ревизиями экологических инспекций, жалобами населения на загрязнение атмосферного воздуха и окружающей среды, а также прочими сопутствующими проблемами. Частая причина такого поворота событий проста – технологические аспекты утилизации шин способом низкотемпературного пиролиза оказались недостаточно проработанными и изученными, вторичные продукты не имели должного качества и, как следствие, не находили полномасштабного рынка сбыта. Многие разрекламированные пиролизные котлы поработали некоторое время и были порезаны на металлолом в надежде вернуть хоть какие-то затраты, оставив при этом отвалы некондиционного пиролизного углерода и кубометры низкокачественной пиролизной жидкости. Таким образом, отходы 3–4 категории опасности, которыми являются изношенные автотракторные шины, превратились в отходы 1 категории опасности, создавая угрозу здоровью населения и оказывая вредное воздействие на окружающую среду. Несмотря на значительный объем проводимых исследований в области пиролиза

шинной резины, научные изыскания по данной тематике продолжаютя и круг вопросов, которые необходимо решить исследователям, достаточно велик [5].

Целью исследований является научное обоснование экологически безопасного ресурсосберегающего способа рециклинга изношенных автотракторных шин с целью усовершенствования технологического процесса и оборудования для низкотемпературного пиролиза.

МАТЕРИАЛЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Первостепенной задачей являлось научное обоснование процесса переработки отработанных шин способом низкотемпературного пиролиза при помощи лабораторной установки, схема которой представлена на рисунке 1.

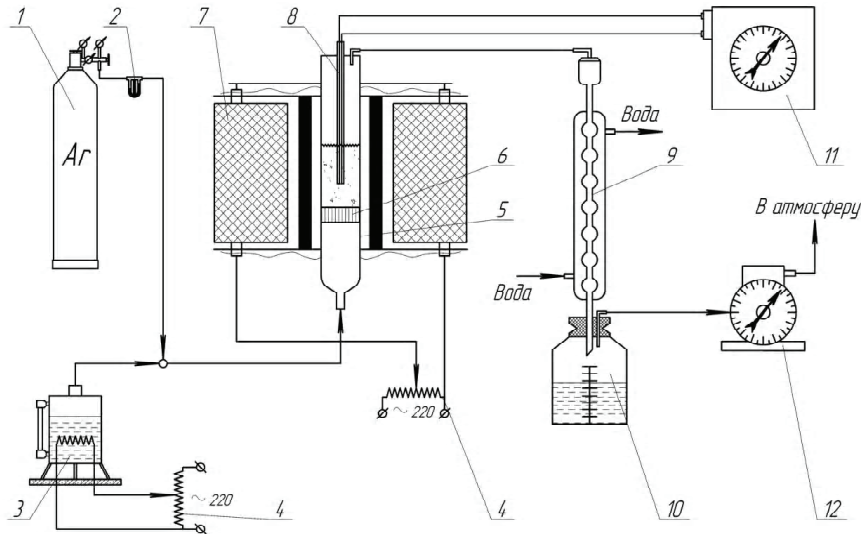


Рисунок 1 – Схема установки для пиролиза резиновой крошки: 1 – баллон с аргоном; 2 – реометр; 3 – паровой котел; 4 – лабораторный автотрансформатор; 5 – кварцевый реактор; 6 – решетка; 7 – печь; 8 – термопара; 9 – холодильник; 10 – сборник конденсата; 11 – потенциометр; 12 – газовый счетчик.

На основании ряда проведенных экспериментов и изучения результатов термогравиметрических исследований принят температурный интервал проведения реакции – 375, 450 и 525 °С. Выход продуктов пиролиза резиновой крошки, который проводился при трех разных температурах, представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Выход продуктов пиролиза резиновой крошки при различных температурах нагревания

Продукты пиролиза, % мас.	Температура, °С		
	375	450	525
Газ ($\eta_{г}$)	0,048–0,05	0,054–0,059	0,076–0,078
Смола + вода, ($\eta_{ж}$)	0,301–0,323	0,489–0,501	0,583–0,601
Твердый остаток, ($\eta_{ТВ}$)	0,601–0,61	0,392–0,4	0,31–0,316
Потери	0,05–0,017	0,065–0,04	0,031–0,005

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 2) и получена зависимость их выхода от температуры активации процесса:

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

где $\eta_{жс}$ – выход жидких продуктов пиролиза (% масс.);
 T – температура деструкции (°С);
 T_H – температура начала деструкции ($T_H = 250$ °С);

Таблица 2 – Анализ выхода жидких продуктов пиролиза резиновой крошки при различных температурах нагревания

$T, ^\circ C$	$T_{пр}, ^\circ C$	$T-T_{пр}, ^\circ C$	$\eta_{ж}, \% \text{ масс.}$	$1/\eta_{ж}$	$\frac{1}{T-T_{пр}} \cdot 10^3$
375	250	125	0,31	3,23	8
450		200	0,459	2,18	5
525		275	0,592	1,7	3,64

Была установлена оптимальная температура пиролиза шинной резины, соответствующая 525 °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.

Зависимость (1) имеет графический вид, представленный на рисунке 2.

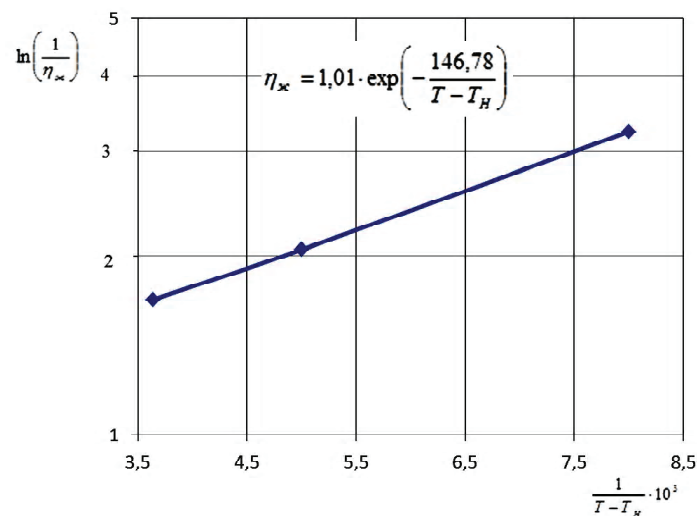


Рисунок 2 – Зависимость выхода жидких продуктов пиролиза ($1/\eta_{ж}$) от температуры активации процесса деструкции шинной резины ($1/T-T_{пр}$).

Экспериментальные данные относительно выхода продуктов пиролиза в зависимости от времени протекания процесса деструкции и удельной поверхности загружаемого в реактор сырья представлены в таблице 3. Образцы с удельной поверхностью $S_{уд} = 0,25 \text{ см}^2/\text{г}$ и $S_{уд} = 0,12 \text{ см}^2/\text{г}$ выбраны из соображений оптимальной загрузки камеры реактора лабораторной установки.

Таблица 3 – Выход продуктов пиролиза (η_i) в зависимости от времени протекания деструкции (τ) и удельной поверхности сырья ($S_{уд}$) (температура реакции – 525 °С)

Время τ , мин.	Выход продуктов, % масс.		
	Газ, (η_r)	Жидкость, ($\eta_{ж}$)	Твердый остаток, ($\eta_{тр}$)
Образец с удельной поверхностью $S_{уд} = 0,25 \text{ см}^2/\text{г}$			
15	0,046	0,281	0,662
30	0,064	0,44	0,554
60	0,076	0,577	0,314
90	0,081	0,6	0,304
120	0,089	0,603	0,301
Образец с удельной поверхностью $S_{уд} = 0,12 \text{ см}^2/\text{г}$			
60	0,042	0,279	0,669
90	0,059	0,4	0,631
120	0,06	0,55	0,576
240	0,078	0,598	0,321
480	0,08	0,611	0,302

На основании анализа экспериментальных данных, представленных в таблице 3, получена зависимость выхода жидких продуктов пиролиза от времени деструкции шинной резины для образца с удельной площадью поверхности $S_{y\partial} = 0,25 \text{ см}^2/\text{г}$ и $S_{y\partial} = 0,12 \text{ см}^2/\text{г}$:

$$\eta_{ж0,25} = \frac{\eta_{ж0,25}^{\max}}{1 + \frac{2,994}{e^{7,507 \cdot \tau}}}, \quad \eta_{ж0,12} = \frac{\eta_{ж0,12}^{\max}}{1 + \frac{4,52}{e^{10,675 \cdot \tau}}}, \quad (2)$$

где $\eta_{ж0,25}^{\max}$ – максимальный выход жидких продуктов для образца с удельной площадью поверхности $S_{y\partial} = 0,25 \text{ см}^2/\text{г}$ и $S_{y\partial} = 0,12 \text{ см}^2/\text{г}$, % масс.;
 τ – время деструкции, мин.

Графическая интерпретация полученной зависимости (2) представлена на рисунке 3.

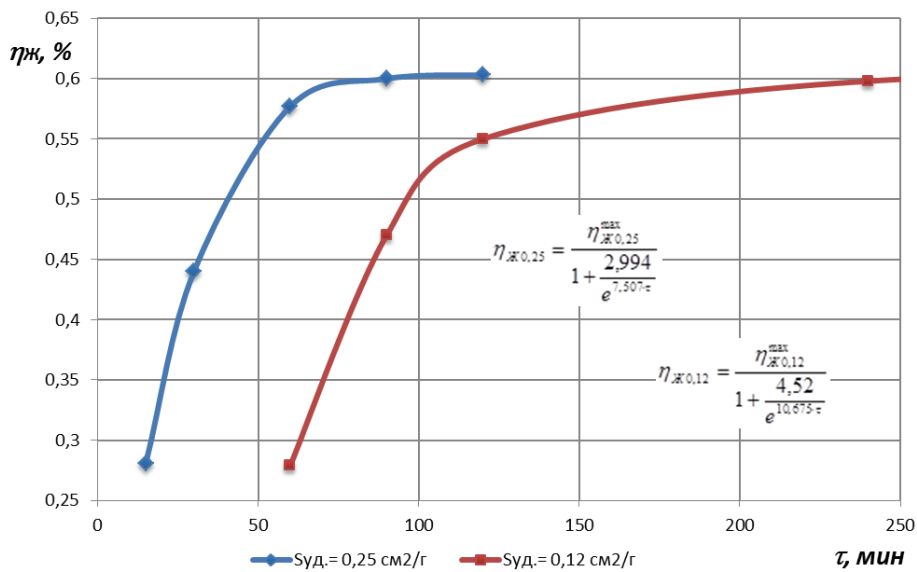


Рисунок 3 – Зависимость выхода жидких продуктов пиролиза (η , % масс.) от времени деструкции шинной резины (τ , мин) для образцов с удельной площадью поверхности $S_{y\partial} = 0,25 \text{ см}^2/\text{г}$ и $S_{y\partial} = 0,12 \text{ см}^2/\text{г}$ соответственно.

Результаты анализа экспериментальных данных выхода жидких продуктов пиролиза от времени представлены в таблице 4 и на их основании построены графики аналитических зависимостей $\ln \eta_{ж}$ от τ' для двух образцов исходного сырья с удельной площадью поверхности $S_{y\partial} = 0,25 \text{ см}^2/\text{г}$ и $S_{y\partial} = 0,12 \text{ см}^2/\text{г}$ (рисунок 4).

Таблица 4 – Анализ экспериментальных данных выхода жидких продуктов пиролиза ($\eta_{ж}$) от времени (τ) для образцов с удельной площадью поверхности $S_{y\partial} = 0,25 \text{ см}^2/\text{г}$ и $S_{y\partial} = 0,12 \text{ см}^2/\text{г}$ соответственно

T, мин	τ' , мин	$S_{y\partial} = 0,25 \text{ см}^2/\text{г}$			$S_{y\partial} = 0,12 \text{ см}^2/\text{г}$		
		$\ln\left(\frac{\eta_{\max}}{\eta_i} - 1\right)$	$\eta = \frac{\eta_{\max}}{\eta_i} - 1$	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

ВЫВОДЫ

1. Разработана опытная установка, на которой определены оптимальные параметры низкотемпературного пиролиза шинной резины.

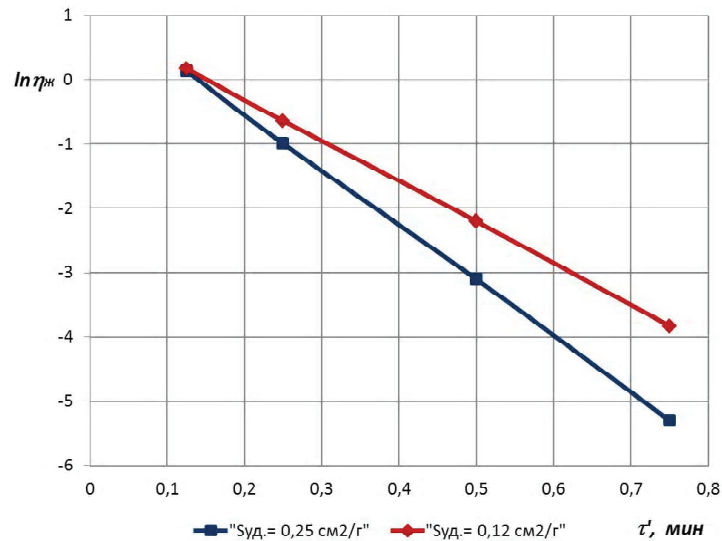


Рисунок 4 – Зависимость выхода жидких продуктов пиролиза ($\ln \eta_{ж}$) от времени деструкции (τ) для двух образцов исходного сырья с удельной площадью поверхности $S_{уд} = 0,25 \text{ см}^2/\text{г}$ и $S_{уд} = 0,12 \text{ см}^2/\text{г}$.

2. Оптимальная температура деструкции составляет $525 \text{ }^\circ\text{C}$, при которой выход жидкого полупродукта является максимальным. Это наиболее благоприятно для получения вторичного сырья с целью последующего производства высококачественного моторного или печного топлива.

3. Установлены аналитические зависимости выхода жидких продуктов пиролиза от температуры активации процесса деструкции шинной резины и выхода жидких продуктов пиролиза от времени деструкции шинной резины.

4. Аналитические зависимости позволяют определить важные параметры технологии рециклинга резинотехнических изделий, что дает возможность обоснованного подхода к проектированию установок пиролитической переработки изношенных автотракторных шин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сталинский, Д. В. Получение альтернативных видов топлива из резиносодержащих отходов [Текст] / Д. В. Сталинский, А. Л. Скоромный, А. М. Синозацкий // Экология и промышленность. – 2009. – № 2. – С. 53–58.
2. Твердые бытовые отходы. Технологии, оборудование. Проблемы и решения [Текст] / А. М. Касимов, В. Т. Семёнов, А. М. Александров, А. М. Коваленко. – Харьков : ХНАГХ, 2006. – 301 с.
3. Утилизация отработанных автомобильных шин [Текст] / [Т. В. Петренко, Ю. А. Новичков, Е. И. Позднякова, В. В. Хазипова]. – Донецк : Цифровая типография, 2007. – 110 с.
4. Ярмольчик, Ю. П. Пиролиз: утилизация отходов [Текст] / Ю. П. Ярмольчик, И. В. Веженков // Энергосбережение. – 2012. – № 6. – С. 10–11.
5. Waste tyre pyrolysis – A review [Текст] / Juan Daniel Martnez, Neus Puy, Ramyn Murillo [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2013. – Vol. 23. – P. 17–213.

Получено 07.09.2017

Ю. О. НОВИЧКОВ

АНАЛІЗ КІЛЬКІСНИХ ПОКАЗНИКІВ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ
ВІДПРАЦЬОВАНИХ АВТОТРАКТОРНИХ ШИН

ДОО ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»

Анотація. Проведено аналіз кількісних показників виходу рідких та твердих продуктів низькотемпературного піролізу відпрацьованих шин. Визначені залежності виходу від часу проведення реакції, а також виходу від температури процесу. Аналітичні залежності дозволяють визначити важливі параметри технології рециклінгу гумовотехнічних виробів, що дає можливість обґрунтованого підходу до проектування установок піролітичної переробки зношених автотракторних шин.

Ключові слова: зношені автотракторні шини, піроліз, вторинні продукти, технологічний режим, аналітичні залежності, екологічна безпека.

YURII NOVICHKOV
ANALYSIS OF QUANTITATIVE INDEXES OF PYROLYSIS PRODUCTS OF
EXHAUST MOTOR-VEHICLE AND TRACTOR TIRES
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Abstract. The analysis of quantitative indexes of output of liquid and hard products of low temperature pyrolysis of exhaust tires has been carried out. Analytical dependences of output are certain on time of reaction lead through, and also output from the process temperature. Analytical dependences allow determining the important parameters of rubber – technical wares recycling technology that enables the grounded going near planning of settings of threadbare motor-vehicle and tractor tires pyrolysis processing.
Key words: threadbare motor-car tires, pyrolysis, after products, output, technological mode, analytical dependences, ecological safety.

Новичков Юрий Александрович – старший преподаватель кафедры технической эксплуатации и сервиса автомобилей, технологических машин и оборудования ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: утилизация изношенных автомобильных шин.

Новічков Юрій Олександрович – старший викладач кафедри технічної експлуатації та сервісу автомобілів, технологічних машин та обладнання ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: утилізація зношених автомобільних шин.

Novichkov Yurii – senior lecturer, Technical Exploitation and Service of Automobiles, Technological Machines and Equipment Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: utilization of threadbare motor-car tires.