УТИЛІЗАЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ШИН ШЛЯХОМ ПІРОЛІЗУ ТА АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ОТРИМАНИХ ПРОДУКТІВ

Віталій Головенко, ***Наталія Гуревіна, Марина Андріянова***
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
пр. Гагаріна 8, Дніпро, Україна; aspgol@bigmir.net

В усіх розвинутих країнах динамічне зростання парку автомобілів призводить до постійного накопичення зношених автомобільних шин. Щорічно на планеті утворюється близько 7 млн. автомобільних шин, що відпрацювали свій робочий ресурс, тому проблема їх утилізації актуальна не тільки в Україні, але й в усьому світі. Автомобільні шини – це вулканізований каучук наповнений технічним вуглецем з різними добавками. Конструкція шини передбачає армування її каркасу текстильним або металевим кордом та армування брекеру переважно металевим кордом. Дані відходи специфічні, тому що не піддаються гниттю, саморуйнуванню, акумулюються, займають земельні ділянки, засмічують населені пункти, водойми, лісові насадження. При простому спалюванні автошин в печах каучук окислюється з утворенням ряду отруйних речовин: окису і двоокису вуглецю, діоксинів, оксидів сірки, а також багатьох інших шкідливих газів. Щоб уникнути цих викидів, необхідна складна система очищення димових газів, що вимагає чималих капіталовкладень. У зв'язку з екологічною небезпекою, що виникає при спалюванні відходів такого виду, Європейський Союз в 2003 році прийняв спеціальну Директиву, що забороняє їх спалювання. Крім того, Європейським Союзом в 2006 році прийнято рішення про заборону захоронення як цілих, так і розрізаних шин.

В даний час велика увага приділяється термічним методам переробки автомобільних шин: піролізу і газифікації різними способами. Така переробка дозволяє отримати цінну сировину для хімічної промисловості у вигляді піролізного газу, рідких вуглеводнів, а також твердого залишку, з якого можна отримувати хороший вуглецевий сорбент або технічний вуглець. Металокорд використовується при отриманні сталі.

У роботі проведена серія дослідів піролізу автомобільних шин. В якості сировини використовували подрібнену бокову частину легкової шини. Подрібнений матеріал (приблизно 5х5х5мм) завантажували у реактор та піддавали піролізу. Установка складалась з трубчатого реактора зі зовнішнім обігрівом, конденсатора з водяним охолодженням, ємності для збору продуктів піролізу, де відбувалось розділення газорідинної суміші та газометру, за допомогою якого заміряли об'єм газу, що виділяється. Схема установки представлена на рис. 1. Подрібнену гуму піддавали піролізу в інтервалі температур 350-650°С та протягом часу від 15 до 105 хв. Продукти розкладу, що виходили з реактору конденсували та збирали у ємність, а не сконденсований газ збирали у газометр.

Для отриманих рідких продуктів визначали методом n-d-M структурно-груповий склад та вміст сірки (ГОСТ 2059). В твердому залишку визначали вміст летких речовин (ГОСТ 6382), зольність (ГОСТ 11022), вміст сірки (ГОСТ 2059), сумарний об'єм пор по воді та сорбційну ємність за кислотою і лугом.

З експериментальних даних видно, що вихід рідкого продукту збільшується при підвищенні температури піролізу до 520-540^{0}С, подальше збільшення температури не призводить до підвищення виходу піролізної рідини (рис. 2.а). Крім того при температурах вище за 540^{0}С спостерігається різке підвищення виходу газу (рис. 2 б), а вихід твердого залишку практично не змінюється (рис. 2 в).

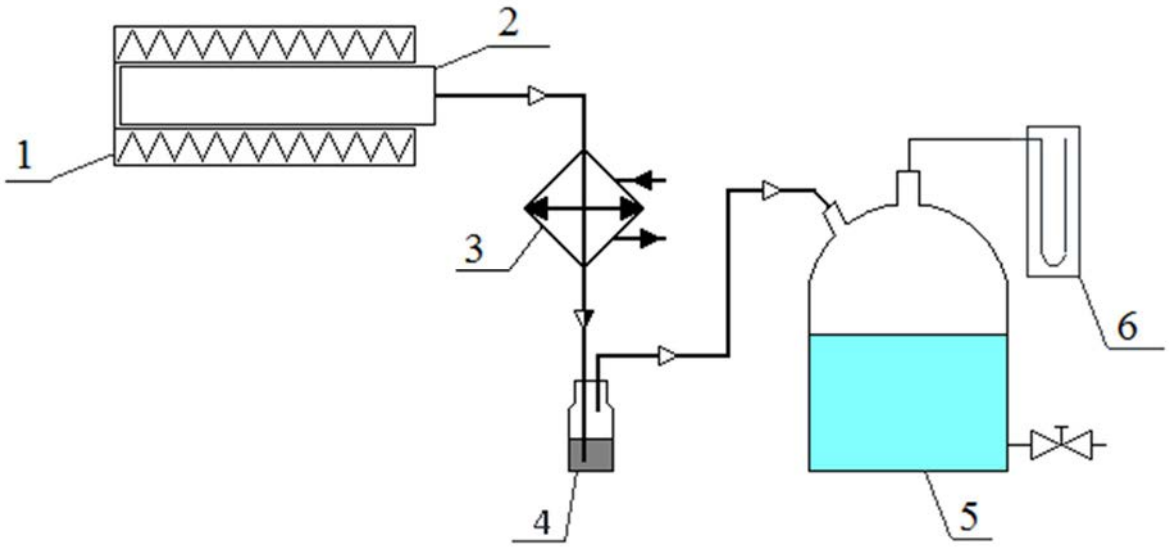

Рис. 1 Схема лабораторної установки: 1 – піч; 2 – трубчатий реактор; 3 – конденсатор; 4 – ємність для збору продуктів піролізу; 5 – газометр; 6 – манометр

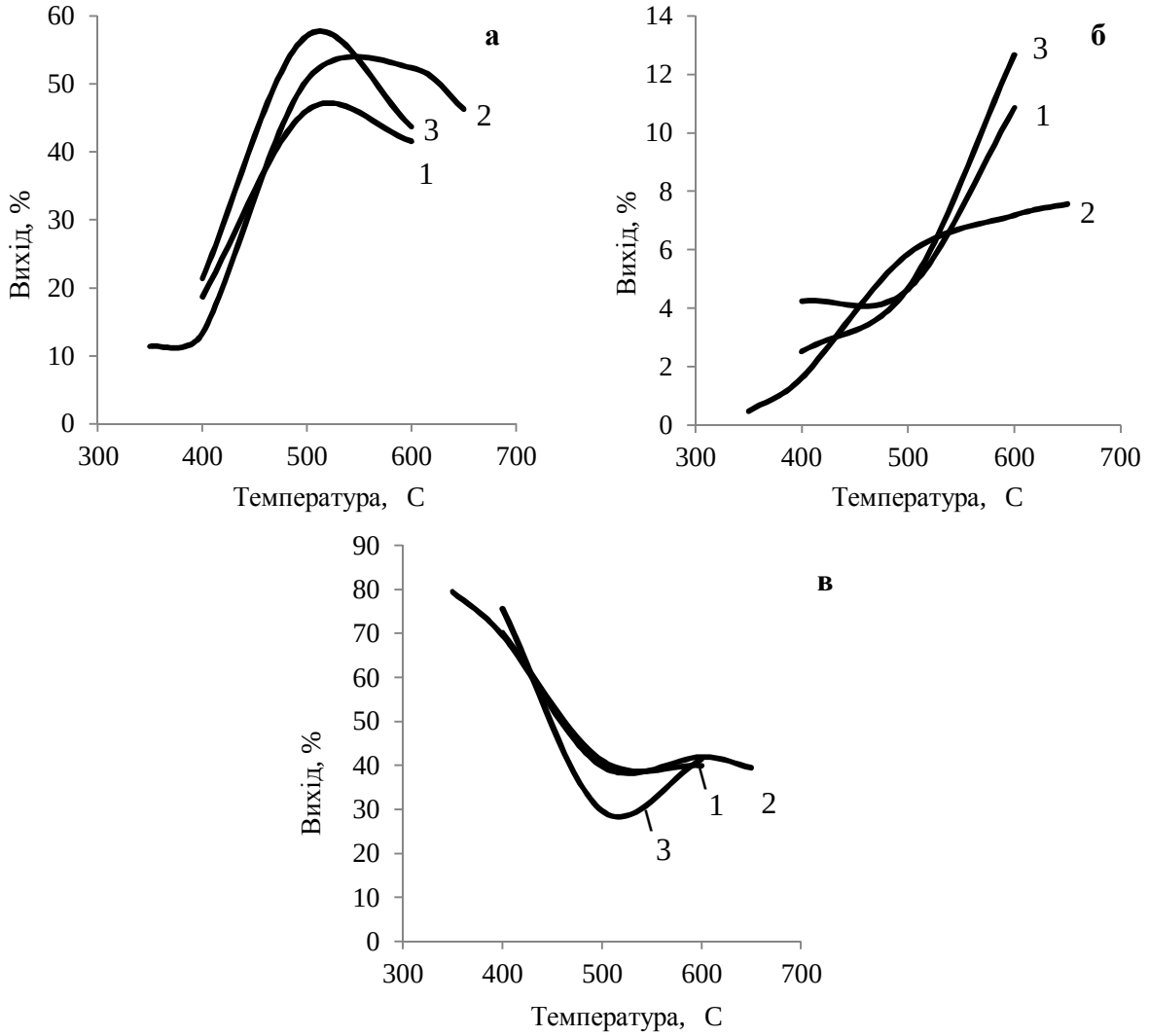

Рис. 2. Залежність виходу продуктів піролізу від температури процесу при різному часі: а – вихід рідких продуктів; б – вихід газу; в – вихід твердого залишку; 1 – при 30 хв.; 2 – при 60 хв.; 3 – при 90 хв.

З рис. 3 видно, що вихід летких речовин твердого залишку піролізу гуми значно зменшується з ростом температури піролізу. При цьому в твердих залишках отриманих при температурі вище 520^0С практично не залишається летких речовин.

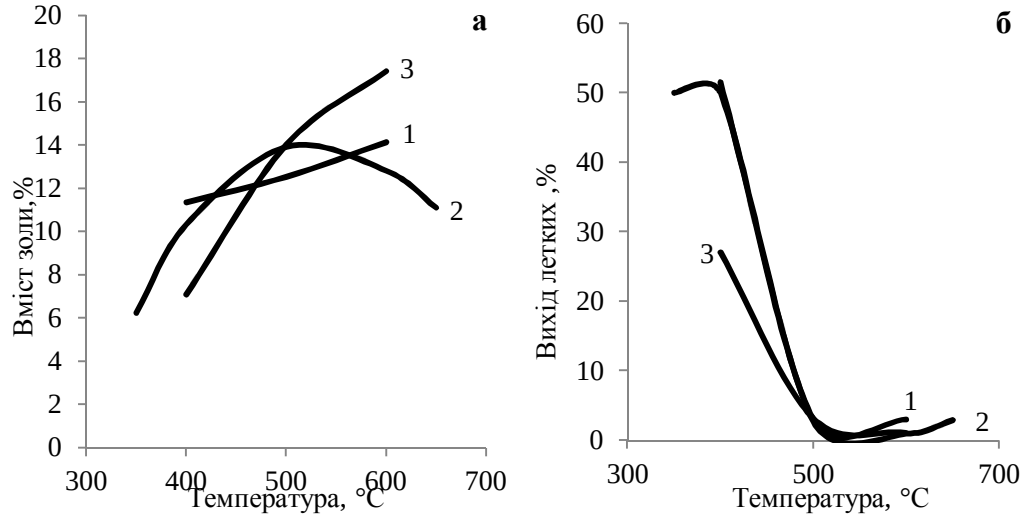

Рис. 3. Залежність вмісту золи (а) та виходу летких речовин (б) в твердому залишку від температури піролізу при різному часі
1 – при 30 хв.; 2 – при 60 хв.; 3 – при 90 хв.

Таким чином для повного проходження процесу піролізу гуми достатньою є температура 520-540°С незалежно від часу процесу.

В даних дослідженнях при невеликому завантаженні реактора (50г гуми) піроліз проходив швидко і час суттєво не впливав на вихід процесу. Зі збільшенням маси завантаження час піролізу буде зростати, щоб вся маса прогрілася та повністю піддалася піролізу.

За даними густини, молекулярної маси та показника заломлення рідкого продукту піролізу гуми (табл.1) розрахували його структурно-груповий склад (табл. 2).

Таблиця 1

Показники рідкого продукту піролізу

Температура піролізу, °С	Густина, г/см^3	Показник заломлення	Молекулярна маса, г/моль
350	0,8760	1,475	133,73
400	0,8780	1,484	156,68
500	0,8807	1,504	177,44
600	0,9320	1,511	196,34
650	0,8828	1,513	174,08

Таблиця 2

Структурно груповий склад рідкого продукту піролізу

Температура піролізу, °С	$С_к$	$С_{ар}$	$С_н$	$С_п$	$К_о$	$К_{ар}$	$К_н$
350	95,2857	16,6142	78,6715	4,7143	1,8183	0,2560	1,5623
400	77,7726	21,4635	56,3091	22,2274	1,7191	0,4020	1,3171
500	54,3235	39,1511	15,1724	45,6765	1,2658	0,8604	0,4054
650	48,9415	48,3600	0,5815	51,0585	1,0664	1,0486	0,0178

де: $С_к$ - вміст вуглецю в кільчастих (ароматичних і нафтенових) структурах, %; $С_{ар}$ - вміст вуглецю в ароматичних структурах, %; $С_н$ - вміст вуглецю в нафтенових структурах, %; $С_п$ - вміст вуглецю в парафінових структурах, %; $К_о$ - загальна кількість кілець в молекулі (ароматичних і нафтенових); $К_{ар}$ - середня кількість ароматичних кілець в молекулі; $К_н$ - середня кількість нафтенових кілець в молекулі.

При збільшенні температури піролізу в рідкому його продукті зменшується загальна кількість вуглеводнів кільчастої структури ($С_к$). При цьому вміст вуглецю в ароматичних структурах збільшується ($С_{ар}$), тобто зменшення загальної кількості кільчастих структур відбувається за рахунок зменшення вмісту нафтенових сполук. Зменшення вмісту нафтенових структур в піролізній рідині з ростом температури процесу також кількісно відображає таблиця 2 ($С_н$). Слід також відмітити, що при збільшенні температури піролізу росте вміст вуглецю в алкільних замісниках та у парафінових вуглеводнях ($С_п$).

З даних, представлених у таблиці 2 видно, що у середньому загальна кількість кілець в молекулі зменшується при збільшенні температури піролізу гуми ($К_о$). При цьому слід відмітити, що зменшується саме кількість нафтенових кілець у молекулі з 1,56 майже до 0 ($К_н$) про те як середня кількість ароматичних кілець у молекулі збільшується з 0,25 до 1,05. Це свідчить про те, що при більшій температурі піролізу утворюється менше поліциклічних нафтенів. А у ароматичних сполуках, що утворюються відщеплюються алкільні замісники, це і призводить до збільшення частки ароматичного кільця у молекулі.

З аналізу даних по вмісту сірки в продуктах піролізу можна зробити висновок, що більша частина сірки залишається у твердому залишку, а рідкий продукт піролізу за вмістом сірки не поступається малосірчаним нафтам (табл. 3).

Таблиця 3

Вміст сірки в продуктах піролізу гуми

Температура піролізу, °С	Вміст сірки в твердому залишку, %	Вміст сірки в рідкому продукті , %
350	1,27	0,24
400	1,16	0,35
500	1,56	0,40
600	1,74	0,51
650	2,10	0,38

З представлених даних (табл. 4) видно, що залишок піролізу гуми має досить розвинену поверхню. Вирішення питання про додаткову обробку технічного вуглецевого залишку після піролізу з його активацією, що збільшує питому поверхню, і знесірчення, відкриє нову сировину для отримання технічного вуглецю, вуглецевих відновників металів, вкрай необхідних для металургійної промисловості, активованого вугілля.

Таблиця 4

Характеристика твердих залишків процесу піролізу гуми

Технологічний режим	Сорбційна ємність по кислоті, мг-екв/г	Сорбційна ємність по лугу, мг-екв/г	Сумарний об'єм пор, $см^3/г$	Насипна густина, г/л
500°С, 15 хв	14,878	480,01	1,0603	552,3
500°С, 30 хв	8,136	427,30	1,0361	459,7
500°С, 60 хв	4,234	333,68	0,8814	404,3
500°С, 90 хв	7,637	205,81	0,6357	455,5
500°С, 105 хв	32,213	1592,02	1,0761	437,3
600°С, 30 хв	12,882	642,29	1,3851	450,1
600°С, 60 хв	1,738	131,63	0,9616	473,2
600°С, 90 хв	7,876	55,72	1,2674	486,6
650°С, 60 хв	5,026	661,49	1,0812	466,5

Таким чином при температурі 520-540°С проходить повне розкладання гуми з виходом рідкого продукту до 58%, який можна використовувати як додаткову сировину для отримання палив. Твердий залишок може бути використаний як сировина для отримання технічного вуглецю та активованого вугілля.