

ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Зябрев А.С., студент гр. ТЭб-172, III курс¹

Петров И.Я., к.х.н., научный сотрудник²

Ушаков К.Ю., старший преподаватель¹

Богомолов А.Р., д.т.н., заведующий кафедрой¹

¹Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф.Горбачева

²Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты СО РАН

г. Кемерово

Практика показывает, что грузовой транспорт, в частности карьерные большегрузные самосвалы требуют замены автошин каждый год. Такая же ситуация происходит с износом резинотканевых транспортерных лент, используемых горной отрасли. Если в России ежегодно образуется более 1 млн. т. шин в год [1], то по официальным данным Европейской Ассоциации по вторичной переработке шин (ETRA) в Европе их ежегодно поступает в обращение более 2 млн. т. Кузбасс не является исключением, имеющим большой парк используемой крупнотоннажной техники и пассажирский автопарк.

Наиболее известным способом переработки (утилизации) отходов резинотехнических изделий (РТИ) является процесс пиролиза, в результате которого образуется топливный (пиролизный) газ, жидкие горючие продукты и твердый углеродсодержащий остаток (ТУО), который называют техническим углеродом. Последний продукт практически не имеет сбыта, так как без дополнительной обработки обладает высокой зольностью и значительным содержанием серы. В последнее время отходы РТИ перерабатывали в гранулят (крошку) и производили различной формы пластинчатые и иной формы покрытия для дорог внутриквартальных застроек. Но спрос на такую продукцию имеет тенденцию спада. Ограниченное применение имеют технологии получения полимерного сырья при переработке отходов РТИ для восстановления протекторов автошин [2, 3]. Известным способом является газификация отходов РТИ с различными традиционными газифицирующими агентами.

Анализ доступных источников показывает, что финансово-выгодным способом переработки или утилизации отходов РТИ может быть ступенчатосвязанный процесс пиролиза и газификации.

В работе предложен способ утилизации отходов РТИ, включающий в себя ступенчатое и связанное проведение процессов пиролиза резины и газификации углеродного остатка (технического углерода). Технологическая схема утилизации отходов РТИ представлена на рис. 1.

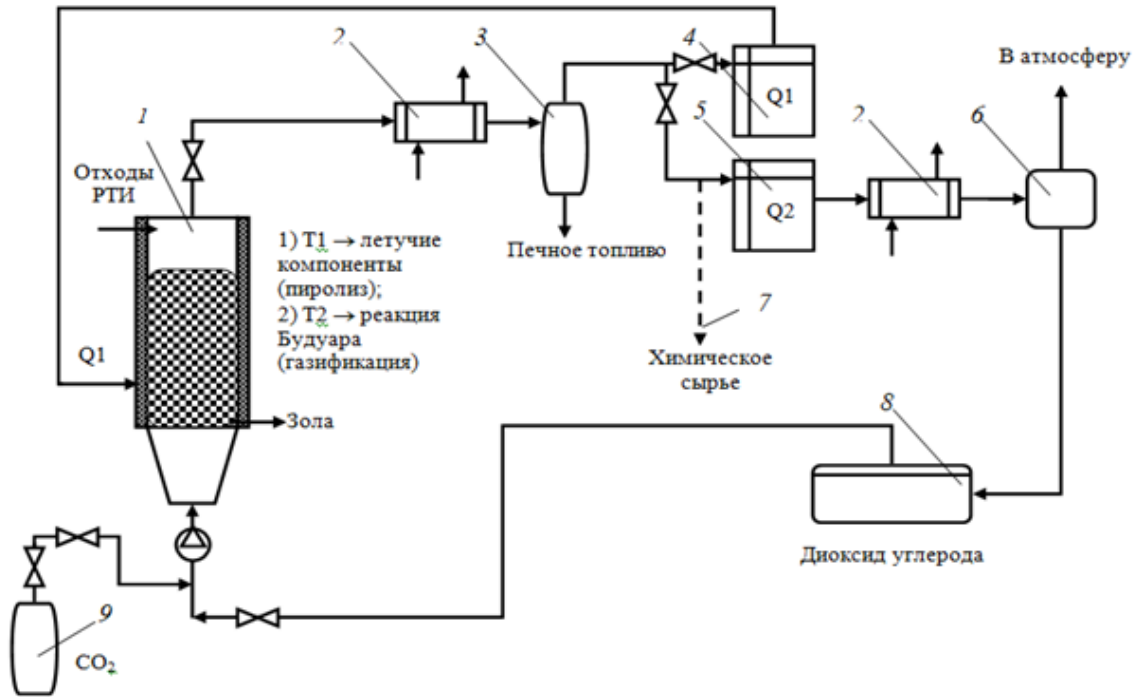


Рис. 1. Технологическая схема переработки отходов резинотехнических изделий (РТИ):

1 – реактор проточного типа (пиролизер-газификатор); 2 – теплообменник; 3 – сепаратор; 4 – котел для сжигания пиролизного газа; 5 – котел для сжигания оксида углерода (II); 6 – турбодетандер-сепаратор; 7 – подача оксида углерода (II) на химическое предприятие; 8 – сборник диоксида углерода; 9 – ресивер диоксида углерода; Q1 – теплота для проведения эндотермических реакций; Q2 – теплота для горячего водоснабжения (ГВС) и отопления

Аналогов сочетания ступенчатого и связанного проведения процессов пиролиза резины и газификации углеродного остатка в отечественной и зарубежной литературе не обнаружено. Пиролиз резины происходит традиционно в известных по конструктивным особенностям автоклавах. Газификацию проводим подачей газифицирующего агента-углекислоты. Отметим, что при углекислотной газификации можно получить углеродный сорбент с определенными характеристиками и генерацией горячего оксида углерода с теплотой сгорания 12-16 МДж/м³ в зависимости от его содержания в объеме. Известно, что такой газ при сжигании образует практически только CO₂.

Необходимо отметить, что образующийся диоксид углерода из дымовых газов путем их охлаждения до термодинамической температуры в зависимости от давления несложно перевести в жидкое состояние и в дальнейшем использовать, возвращая в качестве газифицирующего агента, т.е. использовать в рецикле.

Использование получаемых горючих газов для поддержания изотермического процесса пиролиза и газификации вследствие суммарного эндотермического процесса химических реакций позволяет снизить себестоимость

получаемых продуктов в виде горючей жидкости и твердого остатка в виде сорбента.

Для предварительной оценки целесообразности сочетания ступенчатого и связанного проведение процессов пиролиза резины и газификации углеродного остатка в одной схеме и возможности использования резинового гранулята как сырья для пиролиза и газификации была собрана экспериментальная установка (рис. 2), основанная на использовании реактора непроточного типа объёмом 200 см³.



Рис. 2. Схема установки: 1 – баллон; 2 – реактор; 3 – муфельная печь; 4 – холодильник; 5 – сепаратор-отделитель; 6 – барабанный счётчик; 7 – газоанализатор

Элементный состав исходной резины в виде гранулята класса крупности 2-3,5 мм представлен в табл. 1.

Таблица 1

Элементный состав резиной крошки

Образец	N, %	C, %	H, %	S, %	O, %
Р _{исх}	1,1	78,3	7,3	1,5	1,9

В реактор 2 загружалось 100 г резинового гранулята, после чего проводили нагрев реактора в муфельной печи 3. Температуру в реакторе измеряли термопарой, которая находилась в слое резины. Скорость нагрева составляла 8°С/мин. В процессе пиролиза нагрев осуществлялся в инертной среде до температуры 800°С, в ходе которого образовывались летучие компоненты. Газовая смесь через холодильник 4 поступала в сепаратор-отделитель 5 для разделения конденсированной жидкой фазы от пиролизного газа. Окончание образования выхода летучих продуктов процесса фиксировало завершение процесса пиролиза и позволяло осуществить переход к газификации твердого остатка.

Процесс газификации начинали открытием крана на баллоне 1 и подачей газифицирующего агента CO_2 . Образующийся генераторный газ (как и ранее получаемый пиролизный) направляли через барабанный счетчик 6 для определения расхода и в газоанализатор 7, для контроля состава образующихся продуктов. Температура процесса газификации не превышала 816°C . Перед началом каждого исследования измеряли массу исходных образцов, величина которых использовалась для составления материального баланса. Типичный материальный баланс представлен в табл. 2.

Таблица 2

Материальный баланс типичного процесса

Приход	кг	%	Выход продуктов	кг	%
Резина(крошка)	0,1	95	Генераторный газ	0,0214	20
Дутьё(CO_2)	0,0058	5	Горючая жидкость (печное топливо)	0,0081	8
Всего	0,1058	100	Технический углерод	0,0440	42
			Пиролизный газ	0,0323	31
			Всего	0,1058	100

Для анализа состава пиролизного и генераторного газа использовался поточный газоанализатор ТЭСТ 1. Теплота сгорания газообразных продуктов рассчитана исходя из его состава с использованием формулы Менделеева [4]. Данные по газообразным продуктам представлены в табл. 3.

Таблица 3

Газообразные продукты

Состав	Генераторный газ	Пиролизный газ
CO , %	39,8	14
CO_2 , %	59,5	6
CH_4 , %	0,3	10
H_2 , %	0,4	70
Σ	100	100
Теплота сгорания, МДж/нм ³	5,19775	9,3562

Как видно из табл. 3, углекислотная газификация при температуре процесса 800°C позволила получить около 40% оксида углерода. Для более глубокого превращения CO_2 в оксид углерода следует вести процесс при температурах $900-1000^\circ\text{C}$ и с меньшим расходом диоксида углерода с целью достижения полноты превращения по реакции $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$. При этом генера-

торный газ будет иметь в составе значительное количество СО. Также следует организовать процесс углекислотной газификации в проточном реакторе.

В работах [5-7] содержатся данные по анализу сорбционных свойств твердого остатка, полученного в результате низкотемпературного пиролиза автошин. Оценку сорбционных свойств твердого остатка проводили путем сравнения результатов измерений с помощью различных адсорбтивов: метиленового голубого, фенола, йода. В работе [5] проведенные исследования сорбционных характеристик ТУО показывают влияние размера частиц на сорбционную активность по йоду, а также высокую адсорбционную активность по метилену голубому, что характеризует ТУО к способности сорбировать из водных растворов крупные молекулы органических веществ. В работе [6] авторы показали, что образцы ТУО пригодны в использовании в качестве углеродного сорбента, например, для очистки сточных вод от органических примесей, при условии дополнительной обработки. В работе [7] проводили опыт по адсорбции фенола из раствора. Полученная величина сорбционной ёмкости составила 244 мг/г, что согласуется с литературными данными [8] и свидетельствует о возможности использования твердого остатка низкотемпературного пиролиза автомобильных шин в качестве сорбента для удаления некоторых органических загрязнений.

В представленной работе твердый остаток пиролиза отходов резинотехнических изделий был подвергнут частичной углекислотной газификации для выработки достаточно калорийного топливного газа. Полученный при этом ТУО был подвергнут текстурному анализу.

Исследование текстурных характеристик образца проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на объёмной вакуумной статической установке ASAP-2020 «Micromeritics». Перед проведением адсорбционных измерений исследуемые образцы сначала высушивали в сушильном шкафу при температуре $105 \pm 5^\circ\text{C}$ до постоянной массы, а затем вакуумировали непосредственно в специальном порту прибора при 200°C , в течение 12 часов до остаточного давления не более $5 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст. Ошибка измерений составляет 5-7%. Полученные текстурные характеристики исследуемого образца, а именно значения удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$), объемов пор (суммарный объем пор – V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$; объем микро- и мезопор $V_{\text{микро}}, V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$) и среднего диаметра пор (D_{pores} , Å) приведены в табл. 4.

Таблица 4

Характеристики пористой структуры ТУО

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	D_{pores} , Å
ТУО	49	0,317	0,002	0,314	254

На рис. 3 представлена изотерма адсорбции-десорбции азота исследуемого образца, а на рис. 4 – кривая распределения мезопор по размерам (методом ВЖ).

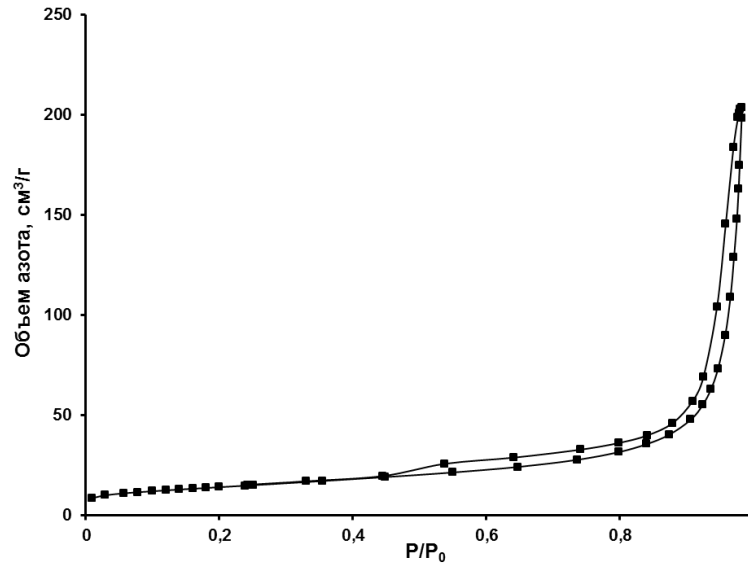


Рис. 3. Изотерма адсорбции-десорбции азота твердым углеродным остатком

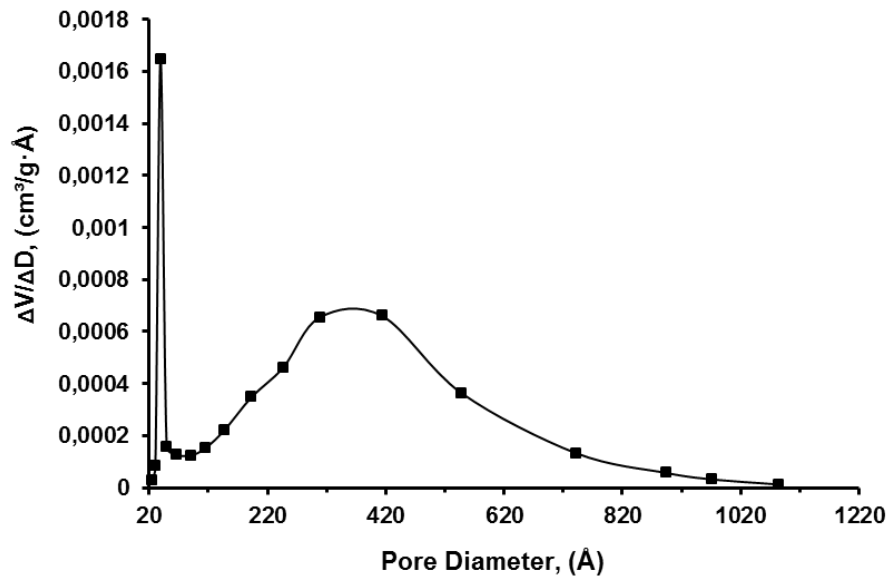


Рис. 4. Кривая распределения мезопор по размерам ТУО

Анализ полученных данных показывает, что полученный твердый остаток после углекислотной газификации обладает сравнительно низкоразвитой удельной поверхностью ($S_{BET} = 49 \text{ м}^2/\text{г}$), а формирование пористой структуры происходит за счёт образования мезопор, что и доказывается внешним видом изотермы адсорбции-десорбции азота, которая имеет петлю гистерезиса и по классификации IUPAC относится к IV типу. Анализ изотермы, полученной по методу ВЖ (рис. 4), показывает, что формирование мезопористого пространства происходит за счёт пор диаметром 220-520 Å. При этом мезопоры имеют размеры эффективного радиуса кривизны от 200 до 1,6 нм, удельный объем – около $0,15 \text{ см}^3/\text{г}$, а удельная поверхность находится в интервале $10\text{--}80 \text{ м}^2/\text{г}$

[9]. Для комплексной оценки пригодности твердого остатка в качестве сорбента необходимо провести исследования его адсорбционной способности по фенолу, йоду и метиленовому голубому.

Заключение. В работе показана возможность сочетания ступенчатого и связанного проведения процессов пиролиза резины и газификации углеродного остатка в одной схеме отходов РТИ с возвратом CO_2 в углекислотную газификацию. Текстуальные характеристики ТУО показали удовлетворительные результаты. Приведен материальный баланс совмещенного процесса и показано 4 вида продуктов, каждый из которых имеет своё направление применения. Запланировано исследование закономерностей термического превращения отходов РТИ и определение влияния расхода диоксида углерода и температурных параметров ведения процесса полной газификации углеродного остатка в проточном реакторе на выход высококалорийного CO -содержащего газа.

Авторы благодарят исследователей из Кемеровского центра коллективного пользования СО РАН (КемЦКП) за техническую помощь при проведении исследований текстурных характеристик.

Список литературы:

1. Валуев Д.В. Перспективы переработки автомобильных покрышек / Д.В. Валуев, О.Р. Ананьева // Векторы благополучия: экономика и социум. – 2011. – №1 (1). С. 699-704.
2. Sienkiewicz, M. Progress in Used Tyres Management in the European Union: A Review / M. Sienkiewicz, J. Kucinska-Lipka, H. Janik, A. Balas // Waste Management. – 2012. – V. 22. – N 10. – P. 1742-1751.
3. Machin, E.B., Pedroso D.T., de Carvalho Jr. J.A. Energetic Valorization of Waste Tires / E.B. Machin, D.T. Pedroso, Jr. J.A. de Carvalho // Renewable & Sustainable Energy Revs. – 2017. – V. 68. – P. 306-315.
4. Ковалев, А.П. Парогенераторы: учебник для вузов/ А.П. Ковалев, Н.С. Лелеев, Т.В. Василевский; под общ. ред. А.П. Ковалева. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 376 с., ил.
5. Касьянова, О.В. Исследование физико-химических характеристик твердого остатка пиролиза резинотехнических изделий / О.В. Касьянова, Д.С. Шапранко, Ю.Н. Дудникова, Исмагилов // Вестник КузГТУ. - 2019. - №2. - С. 101-110.
6. Рыбак, Л.В. Углеродосодержащие сорбенты из отработанных шин для очистки карьерных вод / Л.В. Рыбак, Г.Ф. Алексеев, С.В. Бурцев, В.И. Ефимов, Т.В. Корчагина, Д.С. Шапранко // Уголь. – №7 (1108). – С. 62-67.
7. Борисова, В.Ю. Анализ сорбционных свойств материалов природного и промышленного происхождения / В.Ю. Борисова, В.Э. Завалюев, Н.В. Кондакова, Л.Я. Хайсерова // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 9 (часть 2) – С. 233-237.

8. Когановский, А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Ливченко, И.Г. Рода: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. – Л.: Химия, 1990. – С. 256.

9. Абуова, Г.Б. Общая характеристика сорбентов, используемых для улучшения работы очистных сооружений / Г.Б. Абуова, Е.В. Давыдова // Перспективы развития строительного комплекса [Текст]: материалы IX Международной научно-практической конференции. 27-29 октября 2015г./ под общ. ред. В.А. Гутмана, Д.П. Ануфриева. – Астрахань : ГАОУ АО ВПО «АИСИ», 2015 – С. 362-366.