
УДК 628.58

А.С. ЗЯБРЕВ, студент гр. ТЭМ-211 (КузГТУ)
К.Ю. УШАКОВ, старший преподаватель (КузГТУ)
А.Р. БОГОМОЛОВ, д.т.н., зав. кафедрой теплоэнергетики (КузГТУ)
г. Кемерово

НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ.

В современном мире особое значения занимают экологические вопросы связанные с утилизацией отходов производства и потребления. При этом актуальность развития диктуется не только экологическими аспектами, но и ограниченностью природных сырьевых ресурсов и поиска альтернативных источников энергии. Поэтому при утилизации отходов производства и потребления важным направлением является получение энергетических и химических продуктов, получаемых на сегодняшний день из традиционных нефтяного и газового сырья. К отходам производства и потребления подходящих к переработке с получением сырья для энергетики и промышленности относят резинотехнические изделия, потерявшие свои потребительские качества в процессе эксплуатации, но при этом имеющие потенциал для утилизации с получением продуктов различного назначения [1].

Ежегодно в России образуется от 650 до 750 тыс. тонн отработанных шин, поркышек и камер, при этом доля утилизации составляет лишь 13%. Из всего объёма утилизированных отходов переработке подвергается 20-25%, порядка 20% сжигается, а остальное отправляется на захоронение [2]. Такая картина в целом характерна и для Кузбасса – региона с развитым топливно-энергетическим комплексом и, соответственно, большим числом обслуживающей его техники (преимущественно крупнотоннажные автосамосвалы). В результате деятельности по добыче полезных ископаемых открытым способом образуется большое число таких резинотехнических отходов, как крупногабаритные шины автосамосвалов. При условии что все планируемые к лицензированию участки по добычи полезных ископаемых, в том числе и угля, должны предусматривать преимущественно открытую отработку запасов [3] не следует ожидать снижения количества соответствующих резинотехнических отходов, требующих утилизацию.

Существующие на сегодняшний день способы переработки резинотехнических отходов (РТО) не могут обеспечить сокращение отходов и приводит к их накоплению на полигонах, занимающих существенные территории. В большей степени это связано с невостребованностью и низ-

ким качеством получаемых продуктов [4-7]. Поэтому для решения проблемы утилизации РТО, особенно в промышленных регионах, необходимо развитие имеющихся технологий термической переработки с расширением ассортимента получаемых продуктов.

Перспективным методом переработки является способ утилизации, совмещающей в себе стадийное прохождение РТО процессов пиролиза и последующей активации образующегося твердого остатка [8,9] с получением газообразных, твердых и жидких продуктов в одной технологической схеме. Первой стадией рассматриваемой технологии является процесс высокотемпературного пиролиза резиновой крошки в инертной среде, в результате которого образуется твердый углеродный продукт, пиролизный газ и конденсированная жидкая фаза, на второй стадии осуществляется процесс углекислотной газификации твердого продукта с получением углеродсодержащих газа и твердого остатка при температурах 950-1000°C.

Получаемый в результате пиролиза твердый углеродный остаток в традиционных технологиях рассматривается для применения, как композитный вид топлива [10], пигмент для производства лакокрасочных материалов [11] или сорбента [5]. При этом проведенные рядом авторов исследования показали, что ТУО пиролиза шин обладает довольно низким показателем удельной поверхностью ($\approx 40-50 \text{ м}^2/\text{г}$) и слабо развитой структурой, это говорит о том что, ТУО в таком виде не может быть применен как сорбент, и требует проведения дополнительных процессов активации [7-9,12]. В предлагаемой двухстадийной технологии твердый остаток процесса пиролиза не рассматривается в качестве конечного продукта, а является сырьем для второй стадии переработки.

В свою очередь жидкая фракция представляет собой смесь тяжелых углеводородов и находит своё применение при традиционном подходе в качестве печного топлива. При этом условия пиролиза оказывают влияние на состав получаемой жидкой фазы, так при определенных параметрах ведения процесса пиролиза образуются такие ценные продукты, как о-Цимен и Д-Лимонен [13]. При экспериментальной отработке предлагаемой технологии при пиролизе резиной крошки шин карьерных автосамосвалов получено порядка 40% о-Цимена и Д-Лимонена в составе пиролизной жидкости, что является перспективным составом для их промышленного получения. О-Цимен и д-Лимонен находят широкое применение в различных сферах производства: растворитель жиров, смол, нефтепродуктов; промежуточное сырье в химическом синтезе (терпингидрата, терпинеола, карвона, флотореагентов); дезенфицирующий и осветляющий реагент; парфюмерная и фармацевтическая промышленность. Сравнивая д-Лимонен с промышленным растворителем для экстракции гексаном, авторами исследования был сделан вывод, что свойства данных растворителей сопоста-

вимы, а применение д-Лимонена качестве альтернативы гексану потенциально может устранить проблемы безопасности окружающей среды [14]. Традиционно данные вещества получают посредством фракционной дестилляцией цитрусовых масел, а ежегодное производство достигает 70 тыс. тонн в год. После отделения высокооморжинальных о-Цимена и Д-Лимонена оставшаяся часть жидкого продукта процесса пиролиза может рассматриваться в технологиях переработки угольного сырья в жидкие химические продукты [15].

Газовая фаза процесса пиролиза представляет из себя смесь в основном H_2 (до 70%) и CH_4 , содержание других газов в пределах 1% [7-9]. Традиционным направлением применения данного газа является сжигание для поддержания эндотермических реакций процесса пиролиза, что говорит о том что данный продукт не имеет покупательской способности и может лишь утилизироваться на месте. Стоит отметить, что газ имеющий в своём составе до 70% водорода, может являться источником водородного топлива с низкоуглеродным следом. В связи с переходом мировой экономики к низкоуглеродным источникам энергии и замедление роста мирового спроса на традиционные энергоресурсы в России принята Концепция развития водородной энергетики, подразумевающая создание до 2050 года инфраструктуры, потребителей и источников низкоуглеродного водорода [16]. Таким образом, пиролизный газ несущий в себе до 70% водорода может стать перспективным сырьём для получения чистого водорода. Сегодня водород – это промышленный газ, который используется при производстве аммиака, метанола и в нефтепереработке. Всё производство сосредоточено в местах непосредственного потребления, а основными способами производства являются: паровая конверсия метана и электролиз [17]. Концентрирование водорода из газовых смесей может быть осуществлено с помощью криогенных воздухоразделительных установок, адсорбцией и мембранным способом. Из всех процессов наиболее привлекательным можно выделить мембранный способ, который по сравнению с другими обладает большей мобильностью, простотой и надёжностью.

На второй стадии переработки отходов резинотехнических изделий осуществляется обработка твёрдого остатка от процесса пиролиза в углекислотной атмосфере при температурах достаточных для протекания реакции Будуара ($900-1000^\circ C$). Результатом протекания реакции Будуара является получение газообразного продукта состоящего преимущественно из CO (до 86%) и твёрдого остатка. При этом по сравнению с ТОО полученным после процесса пиролиза происходит увеличение микро-/мезопористой структуры и удельной поверхности. Таким образом твёрдый остаток после второй стадии переработки имеет характеристики углеродного сорбента, способные составить конкуренцию на рынке промышлен-

ным активированным углям. Такие недавние события, как утечка топлива на котельной Примтеплоэнерго [18] и промышленная катастрофа на ТЭЦ-3 в Кайеркане [19], показали особо важную роль сорбентов в обеспечении экологической безопасности.

В свою очередь генераторный газ, образующийся на второй стадии переработки, является смесью CO и CO₂ с преобладанием CO (до 86%) в составе. Теплота сгорания 14-16 МДж/нм³ делает этот газ привлекательным сырьем для производства электрической и тепловой энергии и поддержания эндотермических реакций протекающих при утилизации и обеспечение электрической энергией для сопутствующих процессов. Тем самым повышается энергетическая эффективность процесса переработки, что в привычных технологиях является ограничением для их промышленного и крупномасштабного внедрения. Помимо этого использование в качестве газифицирующего агента диоксида углерода способствует снижению выбросов CO₂ за счет его сжижения после сжигания CO в ПГУ при выработки электрической и тепловой энергии. Осуществление рецикла решает вопрос обеспечения процесса газифицирующим агентом не повышающего издержки при производстве целевых продуктов, как в случае использования в качестве газифицирующего агента водяного пара.

В результате обзора термических методов утилизации резинотехнических отходов выявлено, что их крупномасштабному внедрению препятствует низкий уровень востребованности получаемых продуктов, связанный с уступающим их качеством по сравнению с аналогами, представленными на рынке. Поэтому, для увеличения объемов утилизации резинотехнических отходов необходима диверсификация получаемых продуктов с ориентацией на востребованные на рынках продукты энергетического и химического назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке в соответствии с дополнительным соглашением №075-03-2021-138/3 о предоставлении субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания на оказание государственных услуг (внутренний номер 075-ГЗ/Х4141/687/3).

Список литературы:

1. Папин А. В., Игнатова А. Ю., Макаревич Е. А. Пути утилизации отработанных автошин и анализ возможности использования технического углерода пиролиза отработанных автошин // Вестник КузГТУ. 2015. №2 (108).
2. Волкова А. В. Рынок утилизации отходов // М.: Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики». Институт «Центр развития». – 2018.

3. Распоряжение Правительства РФ от 13 июня 2020 № 1582-р «Об утверждении Программы развития угольной промышленности России на период до 2035 года» // Собрание законодательства Российской Федерации от 22 июня 2020 г. № 25 ст. 3963

4. Labaki M., Jeguirim M. Thermochemical Conversion of Waste Tyres – A Review // *Environ Sci. Pollut. Res.* – 2017. – V. 24. – P. 9962-9992.

5. Углеродосодержащие сорбенты из отработанных шин для очистки карьерных вод / Л. В. Рыбак, Г. Ф. Алексеев, С. В. Бурцев [и др.] // *Уголь.* – 2018. – № 7(1108). – С. 62-67. – DOI 10.18796/0041-5790-2018-7-62-67.)

6. Исследовательская компания «Текарт»: маркетинговое исследование рынка переработки использованных шин.

7. Позднякова Е.И., Шапарь О.А., Половинка А.С. Сравнительный анализ свойств твердых и газообразных продуктов пиролиза автопокрышек и оценка возможности их применения в качестве топлива // *Вестн. Харьковского нац. автомобильно-дорожного ун-та.* – 2008. – № 43. – С. 23-25.

8. Oboirien B. O., North B. C. A review of waste tyre gasification // *Journal of environmental chemical engineering.* – 2017. – Т. 5. – №. 5. – С. 5169-5178.

9. Зябрев А.С., Петров И.Я, Ушаков К.Ю., Богомоллов А.Р. Продукты переработки отходов резинотехнических изделий // *Россия молодая: Сборник материалов XII Всерос. научно-практической конференции с международным участием, 21-24 апр. 2020 г., Кемерово*

10. Popov V. et al. Composite fuel based on residue from tyre and secondary polymer pyrolysis // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.* – IOP Publishing, 2016. – Т. 43. – №. 1. – С. 012065.

11. Шапранко Д. С. Промышленная переработка РТИ в Кузбассе // *Материалы Международной научно-технической конференции «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления».* – Минск, 19-21 октября 2016. – С. 116-119.

12. Новичков Ю. А., Петренко Т. В., Братчун В. И. Исследование процесса бескислородного пиролиза изношенных автомобильных шин // *Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету.* – 2005. – №. 29.

13. H. Pakdel, D. Magdalena Pantea, C. Roy. Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* – 2001. – V. 57. – P. 91-107.

14. Liu S. X., Mamidipally P. K. Quality comparison of rice bran oil extracted with d-limonene and hexane // *Cereal Chemistry.* – 2005. – Т. 82. – №. 2. – С. 209-215.

15. Термические превращения смесей ископаемых углей и синтетических полимеров в жидкие углеводороды (обзор) / Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2014. Т. 7. № 3. С. 439-454.

16. Распоряжение Правительства РФ от 5 августа 2021 № 2162-р «Об утверждении Концепции развития водородной энергетики в Российской Федерации» // Собрание законодательства Российской Федерации от 16 августа 2021 г. № 33 ст. 6124

17. Мастепанов А.М. Водородная энергетика России: состояние и перспективы // Энергетическая политика. – 2020. – №. 12 (154). – С. 54-65.

18. «В Находке назвали причину разлива мазута при ЧП на котельной» [Электронный ресурс] // РИА Новости, 20 марта 2020. URL:<https://ria.ru/20200320/1568875241.html> (дата обращения: 05.11.2021)

19. «Ростехнадзор назвал причины разлива дизтоплива на норильской ТЭЦ» [Электронный ресурс] // РИА Новости, 10 ноября 2020. URL:<https://ria.ru/20201110/razliv-1583912429.html> (дата обращения: 05.11.2021)

Информация об авторах:

Зябров Александр Сергеевич, студент гр. ТЭМ-211, КузГТУ, 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, д.28, 212008@kuzstu.ru

Ушаков Константин Юрьевич, старший преподаватель, КузГТУ, 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, д.28, ushakovkju@kuzstu.ru

Богомоллов Александр Романович, д.т.н., зав. кафедрой, КузГТУ, 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, д.28, barom@kuzstu.ru