

УДК 621.316

А. Р. БОГОМОЛОВ, д.т.н., доцент (КузГТУ)
С. С. АЗИХАНОВ, к.т.н., доцент (КузГТУ)
И. Я. ПЕТРОВ, к.х.н., н.с. (ФИЦ УУХ СО РАН)
К. Ю. УШАКОВ, ст. преподаватель (КузГТУ)
В. З. ГОРИНА, преподаватель (КузГТУ)
Н.Д. ВИЛИСОВ, студент гр. ТЭМ-221(КузГТУ)
г. Кемерово

ЖИДКИЕ ПРОДУКТЫ ПИРОЛИЗА РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ

Динамичный рост производства резинотехнических изделий является причиной огромного количества отходов, в основном в виде отработанных шин, которых во всем мире ежегодно производится более 17 млн. т [1]. Для Кузбасса как региона с развитым топливно-энергетическим комплексом и стремительным ростом единиц обслуживающего его грузового автотранспорта весьма актуальной становится проблема переработки отработанных (в значительной степени, крупногабаритных) шин. Она встает наиболее остро, так как при открытой добыче полезных ископаемых используется большой парк карьерных автосамосвалов с высокой грузоподъемностью.

Одним из способов переработки отработанных шин является пиролиз измельченной резины, который представляет собой термохимический процесс, позволяющий выделить технический углерод, а высвобождаемые летучие вещества (конденсируемые и неконденсируемые газообразные продукты) могут быть использованы в качестве газообразных и жидких топлив, а также ценных химических соединений. Технология пиролиза, помимо решения экологических проблем, связанных с уничтожением шинных отходов, дает возможность получать широкий ассортимент товарной продукции, пользующейся значительным спросом на мировом рынке.

Цель работы – изучение влияния температуры термообработки резиновой крошки на состав жидких продуктов его пиролиза для оценки возможности их практического применения в энергетике и химической промышленности.

В качестве сырья использовались измельченные фракции (резиновая крошка) отходов крупногабаритных шин карьерных самосвалов, полученные на установках ООО «СибЭкоПром» и предоставленные компанией АО «УК «Кузбассразрезуголь» (фракция 2–3.5 мм). Основные характеристики крошки крупногабаритных шин приведены в табл. 1.

Таблица 1

Технический и элементный анализ резиновой крошки

Образец	Технический анализ (мас%)			Элементный анализ (мас%, в пересчете на <i>daf</i>)					Атом- ное отно- шени е Н/С	Удельна я теплота сгорани я (низшая) Q_s (МДж·кг ⁻¹)
	Ана- лити- чес- кая влаж- ность, W^a	Золь - ност ь в пере- счет е на сухую масс у, A^d	Выход лету- чих в пере- счете на сухую без- золь- ную массу (<i>daf</i>), V^{daf}	С	Н	Н	С	О*		
Резиновая крошка АО «УК «Кузбассразрезуг оль»	0.5	7.6	60.6	86.6	8.0	1.4	1.7	2.3	1.11	27.0

* По разности.

Эксперименты по пиролизу резиновой крошки проводились на сконструированной экспериментальной установке (рис.1). Обогрев реактора 5 с рабочим объемом ~ 250 см³ (как и обогрев подогревателя 4 СО₂) осуществлялся с помощью внешней электрической спирали, а температура в реакционной зоне реактора контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары. Скорость нагрева до достижения заданной температуры в среднем составляла 10–12°С·мин⁻¹, после чего нагрев продолжался в изотермическом режиме. Количество загружаемой резиновой крошки составляло ~ 80 г. В процессе пиролиза шинных отходов получили три вида продуктов: газообразные (преимущественно легкие углеводороды состава С₁–С₄ и водород), жидкие (пиролизная жидкость) и твердые (углеродсодержащий остаток - карбонизат).

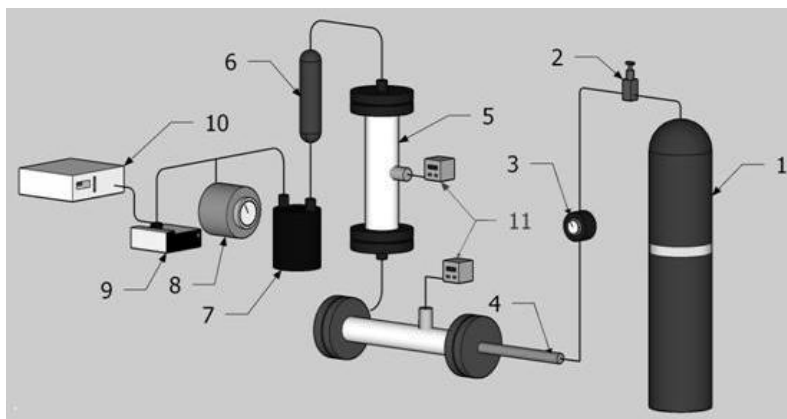


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

- 1 – баллон с CO_2 ; 2 – вентиль; 3 – расходомер;
4 – подогреватель CO_2 ; 5 – реактор; 6 – теплообменник; 7 – сепаратор-отделитель;
8 – барабанный счётчик; 9 – перистальтический насос; 10 – газоанализатор,
11 – терморегулятор.

Эксперименты по пиролизу резиновой крошки при заданных температурах проводили в среде выделяющихся продуктов терморазложения исходного сырья до завершения выделения газообразных продуктов, образование которых начиналось при $500\text{--}520^\circ\text{C}$ и прекращалось через $\sim 40\text{--}60$ мин (в зависимости от конечной температуры нагрева, а именно 550°C , 600°C , 650°C , 700°C). Часть газообразных продуктов пиролиза, выходящих из реактора 5, конденсировалась в результате охлаждения в теплообменнике 6 и накапливалась в виде пиролизной жидкости в сепараторе-отделителе 7. Выходы жидких и твердых продуктов рассчитывали в процентах от массы исходной резиновой крошки. Количество выделяющихся газообразных продуктов фиксировали с помощью барабанного счетчика 8. Баллон с CO_2 1 и подогреватель газа 4 не были задействованы, поскольку данные элементы установки предназначены для проведения процессов углекислотной активации образующегося при пиролизе твердого углеродсодержащего материала (эти эксперименты планируется провести в ближайшем будущем). Выходы пиролизных жидкостей, газа и твердого углеродного остатка показаны на рис.2.

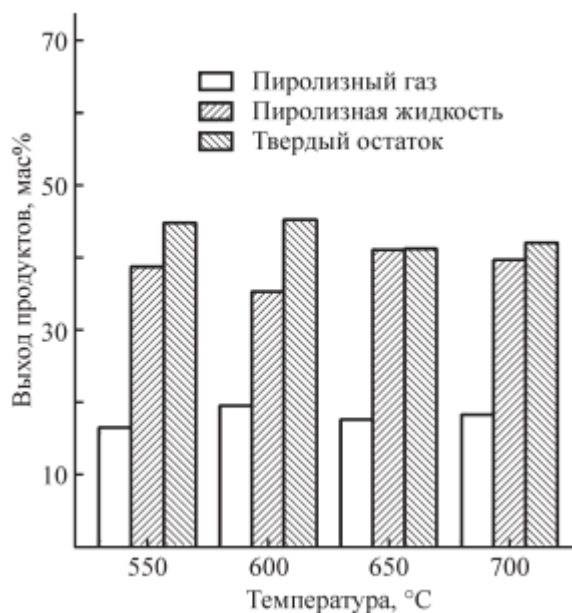


Рис 2. Материальный баланс процесса пиролиза резиновой крошки

Компонентный состав органических соединений (табл. 2), присутствующих в жидких продуктах пиролиза резиновой крошки, был определен с помощью газового хроматографа «Agilent 6890N» (Agilent Technologies, Inc.), снабженного масс-селективным детектором «Agilent 5973»; для разделения анализируемых компонентов использовалась капиллярная колонка HP-5ms, функционирующая в температурно-программируемом режиме. Идентификация компонентного состава исследуемых жидких образцов осуществлялась с использованием библиотеки масс-спектров NIST 11.

Таблица 2
Состав пиролизных жидкостей, полученных при различных температурах термообработки резиновой крошки (фр. 2–3.5 мм)

Компонент	Содержание (мас%)			
	550° C	600° C	650° C	700° C
1	2	3	4	5
(1-Метилэтилиден)-циклобутан	2.75	2.21	2.50	2.31
Толуол	5.01	4.95	5.57	4.62
1,3-Диметил-1-циклогексен	1.71	1.44	1.45	1.45
Этилбензол	2.99	2.68	2.43	2.53
<i>n</i> -Ксилол	5.16	5.29	5.92	5.05
<i>o</i> - + <i>m</i> -Ксилолы	1.89	1.84	2.01	1.69

2,5,5-Триметил-1,3,6-гептатриен	2.36	1.84	1.83	1.83
<i>o</i> - + <i>m</i> - + <i>n</i> -Этилтолуолы	3.92	4.43	4.51	4.09

Продолжение табл.2.

1	2	3	4	5
1,3,5,5-Тетраметил-1,3-циклогексадиен	1.83	3.20	2.71	2.43
1,2,3- + 1,2,4- + 1,3,5-Триметилбензолы	2.91	2.66	2.48	2.27
1-Метил-4-(1-метилэтил)-1,3-циклогексадиен	1.71	1.43	1.39	1.42
<i>n</i> -Цимол	14.64	12.33	12.82	13.70
<i>D</i> - + <i>L</i> -Лимонен	35.44	25.76	28.04	27.94
1-Метил-4-(1-метилэтилиден)-циклогексен	6.95	5.78	5.77	5.51
2,3-Дигидро-5-метил-1Н-инден	–	1.43	1.56	1.32
2,3-Дигидро-4,7-диметил-1Н-инден	–	–	–	1.39
Нафталин	–	1.28	1.48	–
2,3-Дигидро-1,6-диметил-1Н-инден	–	1.42	–	–
1- + 2-Метилнафталины	–	1.78	1.97	1.78
1,2,3-Триметилинден + 1,1,3-Триметил-1Н-инден	–	2.39	1.80	2.14
1,4- + 1,5- + 1,6- + 1,7- + 2,6- + 2,7-Диметилнафталины	1.30	4.75	5.01	5.53
2,6,6-Триметил-1,3-циклогексадиен	2.24	1.63	1.66	1.72
2,4-Диметилхинолин	2.82	2.37	2.37	2.37
1,3-Диизопропенил-6-метил-циклогексен	1.97	1.35	1.45	1.41
Пентадекан	–	1.25	–	–
1,4,6- + 1,6,7-Триметилнафталины	1.89	1.94	2.02	2.23
Гептадекан	–	1.38	–	1.61
1,2,3,4-Тетраметилнафталин + Хамазулен	–	1.25	1.34	1.57
Итого:	99.49	100.0 6	100.0 9	99.91

Среди основных компонентов жидких продуктов пиролиза резиновой крошки следует отметить присутствие лимонена (в виде смеси оптических изомеров циклического терпена) и других алкилпроизводных циклогексена, а также *n*-цимола (т. е. *n*-метилкумола или *n*-изопропилтолуола) и других алкилпроизводных бензола (толуола, ксилолов, этилбензола и триметилбензолов). Можно заметить, что наибольшее значение *n*-Цимола и *D*- + *L*-Лимонена наблюдается при более низкой температуре пиролиза 550°C. Это объясняется тем, что увеличение температуры пиролиза выше

500°C способствует протеканию вторичных реакций разложения лимонена с последующей конверсией продуктов его превращений до алкилпроизводных бензола и индена [8].

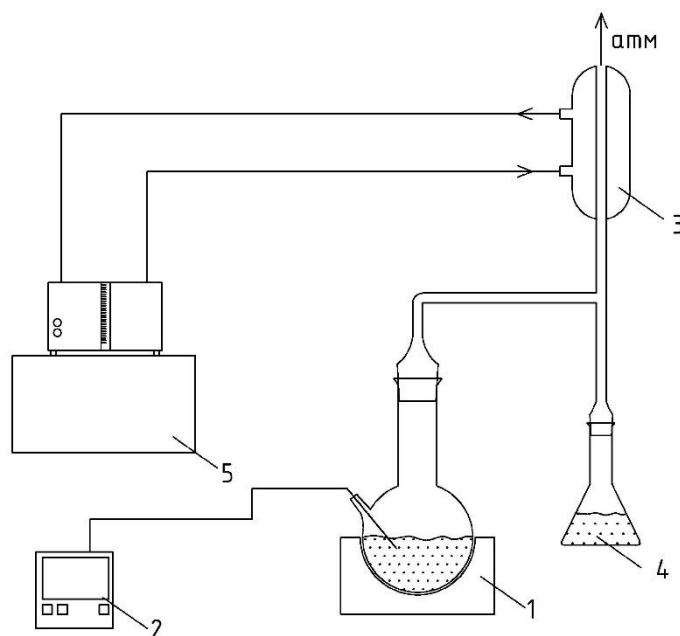


Рис.3 Установка для выделения *n*-Цимола и *D*- + *L*-Лимонена из пиролизной жидкости
1 – колбонагреватель, 2 – терморегулятор, 3 – дефлегматор, 4 – сборник целевой фракции, 5 –термостат

Для выделения *n*-Цимола и *D*- + *L*-Лимонена из пиролизной жидкости использовалась установка, изображенная на рис. 3. Исходная пиролизная жидкость нагревается в колбонагревателе 1 до температуры начала кипения одного или нескольких компонентов. Температура контролируется при помощи термопары, установленной в слое пиролизной жидкости, и измерителя-терморегулятора 2. После начала кипения мощность нагрева соответствует необходимому количеству теплоты процесса парообразования. Пары компонента пиролизной жидкости, проходя через дефлегматор 3, температура в котором поддерживается на уровне температуры кипения парообразных продуктов при помощи термостата 5, охлаждаясь, поступают в сборник целевой фракции 4. После завершения отбора пробы кипящих компонентов при одинаковой температуре, производят увеличение подвода теплоты в колбонагревателе. При этом увеличивается температура пиролизной жидкости, следует достижение температуры кипения следующей фракции пиролизной жидкости и повторяется процедура её отгонки. В результате получено 9 фракций и определен диапазон значений температур (рис. 4) кипения смеси, при

которых в составе получаемой фракции содержание искомых компонентов более 60%.

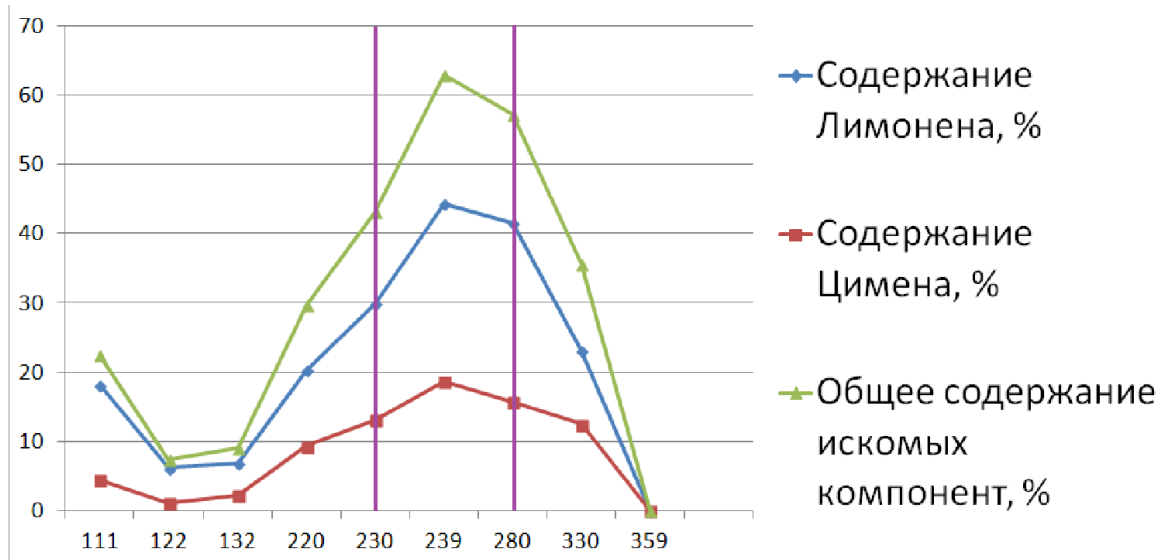


Рис. 4. Содержание целевых продуктов в полученных фракциях пиролизной жидкости

Лимонен широко используется в парфюмерии, фармакологии, бытовой химии и пищевой промышленности [4, 7], тогда как *n*-цимол входит в состав ряда парфюмерных композиций и пищевых эссенций [7]. Извлечение из жидких продуктов пиролиза резиновой крошки как лимонена, так и, возможно, *n*-цимола, обладающих высокой добавленной стоимостью и пользующихся спросом на мировом рынке [6,7], может существенно улучшить экономические показатели процесса пиролитической переработки шинных отходов. Таким образом, полученные в работе жидкие продукты пиролиза могут быть с успехом использованы на практике в качестве печного топлива для решения различных энергетических проблем или в качестве сырья для производства моторных топлив и ценных химических соединений [4,5].

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. Sienkiewicz M., Kucinska-Lipka J., Janik H., Balas A. Progress in used tyres management in the European Union: a review // Waste Manage. 2012. V. 22. N 10. P. 1742–1751. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.010>

2. Иванов К. С., Сурикова Т. Б. Утилизация изношенных автомобильных шин. <https://www.waste.ru/modules/section/item.php?itemid=302>
3. Захарян Е. М., Максимов А. Л. Пиролиз шин. Особенности процесса и состав продуктов реакции (обзор) // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 10. С. 1226–1264. <https://doi.org/10.31857/S0044461821100017> [Zakharyan E. M., Maksimov A. L. Tire pyrolysis. Process features and composition of reaction products // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. N 10. P. 1351–1388. <https://doi.org/10.1134/S1070427221100013>].
4. Parthasarathy P., Choi H. S., Park H.C., Hwang J. G., Yoo, H. S., Lee B.-K., Upadhyay M. Influence of process conditions on product yield of waste tyre pyrolysis – a review // Korean J. Chem. Eng. 2016. V. 33. N 8. P. 2268–2286. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0126-2>
5. Machin E. B., Pedroso D. T., De Carvalho Jr. J. A. Energetic valorization of waste tires // Renew. Sust. Energ. Rev. 2017. V. 68. P. 306–315. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.110>
6. Pakdel H., Roy C., Aubin H., Jean G., Coulombe S. Formation of dl-limonene in used tire vacuum pyrolysis oils // Environ. Sci. Technol. 1991. V. 25. N 9. P. 1646–1649. <https://doi.org/10.1021/es00021a018>
7. Хейфиц Л. А., Дашунин В. М. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии. М.: Химия, 1994. С. 57–110.
8. Kwon E., Castaldi M. J. Fundamental understanding of the thermal degradation mechanisms of waste tires and their air pollutant generation in a N₂ atmosphere // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. N 15. P. 5996– 6002. <https://doi.org/10.1021/es900564b>.

Информация об авторах:

Богомолов Александр Романович, д.т.н., доцент, КузГТУ, 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, д. 28, barom@kuzstu.ru

Азиханов Сергей Сейфудинович, к.т.н., доцент, КузГТУ, 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, д. 28, ass.pmahp@kuzstu.ru

Петров Иван Яковлевич, к.х.н., н.с., ФИЦ УУХ СО РАН, г. Кемерово, 650000, пр-т Советский, 18, ipetrov@kemcity.ru

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

Горина Вероника Зиннуровна, преподаватель, КузГТУ, 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, д. 28, gorinavz@kuzstu.ru

Вилисов Никита Дмитриевич, студент гр. ТЭМ-221, КузГТУ, 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, д. 28, vilisov2000@inbox.ru