Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева»

На правах рукописи

Горина Вероника Зиннуровна

КОМБИНИРОВАННОЕ ПРОИЗВОДСТВО ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ, УГЛЕРОДНОЙ И УГЛЕВОДОРОДНОЙ ПРОДУКЦИИ ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника
2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Богомолов Александр Романович

Кемерово – 2026

Оглавление

Введение…….. 4
Глава 1. Состояние и перспективы использования продуктов термической переработки резинотехнических отходов……..... 15
1.1 Отработанные шины и их утилизация в России и мире……..... 15
1.2 Способы переработки отработанных крупногабаритных шин карьерных самосвалов внедорожных (карьерных самосвалов)……..... 19
1.3 Пиролиз и газификация отработанных автомобильных шин и их продукты ……..……... 19
Глава 2. Материалы и методы исследований…… 47
2.1 Характеристики исходного сырья……. 47
2.2 Методика экспериментального исследования …… 49
Глава 3. Исследование влияния температуры и времени выдержки процесса пиролиза на выход твердого остатка, жидкой и газовой фазы…… 57
3.1 Материальный баланс процесса пиролиза различного класса крупности резиновой крошки, при различных температурах продолжительности выдержки процесса пиролиза……..... 57
3.2 Состав и выходы газообразных продуктов пиролиза резиновой крошки в зависимости от температуры предварительной термообработки…… 63
3.3 Выход образования продуктов пиролиза в зависимости от температуры выдержки процесса……..... 66
Выводы по главе 3……... 68
Глава 4. Исследование фракционного состава пиролизной жидкости в процессе дистилляционной перегонки……..……... 70
4.1 Фракционный состав пиролизной жидкости в процессе дистилляции при атмосферном давлении …… 72
4.2 Фракционный состав пиролизной жидкости в процессе дистилляционной перегонки при разрежении……..……..…… 73
4.3 Определение физических и горючих свойств фракций пиролизной

жидкости ……...…….. 76
Выводы по главе 4……...…… 80
Глава 5. Исследование твердого остатка после пиролиза отходов резинотехнических изделий (РТИ), паровой, углекислотной и паро-углекислотной активации…… 82
5.1 Текстурные характеристики и емкость поглощения твердого остатка после паровой активации в зависимости от температуры процесса……... 84
5.2 Текстурные характеристики и емкость поглощения твердого остатка после углекислотной активации в зависимости от температуры процесса……..... 87
5.3 Текстурные характеристики и емкость поглощения твердого остатка после паро-углекислотной активации в зависимости от температуры процесса……..... 94
5.4 Зависимость влияния углекислотной активации твердого остатка после пиролиза резиновой крошки на выход монооксида углерода……. 99
5.5 Получение чистого металлического корда и углеродного остатка при переработке резинотехнических отходов…….. 100
Выводы по главе 5…… 104
Глава 6. Определение удельных затрат энергии на пиролиз резиновой крошки отработанных крупногабаритных шин……...…. 106
Выводы по главе 6…… 112
Основные результаты и выводы……. 113
Заключение ……..... 116
Список сокращений и условных обозначений……..... 117
Список литературы…….. 118
Приложение А. Акт о практическом использовании ……...… 135
Приложение Б. Акт об использовании…….. 137

Введение

Научно-технический прогресс на современном этапе характеризуется развитием инновационных технологий процессов во всех отраслевых сферах, в частности, при переработке отходов. Значительный объем отходов приходится на долю изношенных автопокрышек [1]. По данным ассоциации «Шинэкология», ежегодно в России образуется более одного миллиона тонн изношенных автомобильных шин в год, при этом на переработку поступает не более 10%. Согласно требованиям Федерального закона от 24.06.1998 N 89-ФЗ (ред. от 14.07.2022) «Об отходах производства и потребления» захоронение отработанных шин не допускается, они подлежат обязательной утилизации. В связи с этим проблема переработки резинотехнических отходов является актуальной. Перспективными способами утилизации резинотехнических отходов считаются такие процессы термохимической конверсии, как пиролиз и газификация (активация), с получением химических и энергетических продуктов.

Преимущество пиролиза – его универсальность, что дает возможность перерабатывать широкий ассортимент материалов при минимальных затратах энергии на подготовку сырья. Пиролиз резиновой крошки осуществляется в среде с отсутствием кислорода в реакторах при различных температурах [2].

Пиролиз отходов резинотехнических изделий не только решает проблему загрязнения окружающей среды, но и позволяет получать ценные продукты, включая пиролизную жидкость, пиролизный газ и твердый углеродный остаток (карбонизат). Пиролизная жидкость может использоваться непосредственно в качестве топлива или добавляться в сырье, а также содержать в своем составе ценные химические вещества. Пиролизный газ содержит высокую концентрацию легковоспламеняющихся компонентов, включая водород и метан, что делает его пригодным для использования в качестве источника тепла. Твердый остаток может применяться в виде активированного угольного адсорбента [3]. Карбонизат активируют паром и/или CO_2 для получения материалов с высокой добавленной стоимостью, и, как показано в [4], активированный карбонизат из резиновой

крошки имеет площадь поверхности, сопоставимую с коммерчески доступными активированными углями. Применение активированного угля рассматривается в различных областях, в частности, для сточных вод, поскольку для Кузбасса – промышленного региона с большим количеством угледобывающих предприятий, сточные воды, включающие шахтные (карьерные), хозяйственно - бытовые и технологические (производственные) воды, оказывают отрицательное воздействие на биосферу [5].

Таким образом, переработка отработанных шин для Кемеровской области-Кузбасса и других регионов России обусловлена несколькими факторами: снижение негативного воздействие на окружающую среду региона, создание новых продуктов и сокращение потребления природных ресурсов.

Научно-техническая проблема

Отработанные автомобильные шины являются источником загрязнения окружающей среды, так как они не подвергаются биологическому разложению, являются огнеопасными и в случае возгорания в воздух выбрасываются вредные продукты сгорания. При этом резинотехнические отходы являются источником сырья для получения вторичных материальных и энергетических ресурсов.

Объектом исследования являются процессы термической переработки резинотехнических отходов.

Предмет исследования – закономерности образования полезных продуктов при пиролитической переработке резинотехнических отходов в виде гранулята в зависимости от термодинамических и режимных параметров для их использования в энергетике и химической технологии.

Цель работы – установление закономерностей термических превращений, протекающих в процессе пиролиза резиновой крошки отработанных крупногабаритных шин, при которых обеспечивается рациональный выход целевых продуктов: пиролизного газа, жидких конденсированных углеводородов, твердого углеродного остатка и очищенного металлического корда от вкраплений резины.

Задачи исследования:

1. разработка экспериментальных установок и методик пиролиза резиновой крошки, дистилляции при различных барических условиях, температуры времени задержки зажигания отличающихся по составу фракций после дистилляции, создание экспериментальных стендов, планирование и проведение экспериментальных исследований;

2. установление и анализ закономерностей термических превращений, протекающих при пиролизе под действием аллотермического подвода теплоты при различной температуре и времени выдержки процесса, влияющих на рациональный выход твердого остатка, на энергетические характеристики жидкой и газовой фазы, а также разработка способа получения металлического корда, очищенного от адгезионной резины;

3. установление влияния фракционного состава, физических и горючих свойств жидких фракций в процессе дистилляционной перегонки при различных барических условиях на выход востребованных продуктов, обеспечивающих их использование в энергетическом и химическом направлении;

4. выявление закономерностей условий паровой, углекислотной и пароуглекислотной активации твердого остатка после пиролиза резинотехнических отходов на текстурные характеристики, емкость поглощения по метиленовому голубому в зависимости от температуры и выход CO в случае углекислотной активации;

5. оценка удельных затрат энергии на пиролиз резиновой крошки отработанных крупногабаритных шин при аллотермическом процессе.

Научная новизна:

1. установлены закономерности влияния температуры процесса пиролиза и крупности гранулята резиновой крошки на выход продуктов: **выход пиролизного газа** с повышением температуры процесса пиролиза в диапазоне температур 550-700°C составляет для исследуемой гранулометрии резиновой крошки 3,9±1,0 мас.%. Пиролизный газ в основном содержит метан (40,0±4,0 об.%) и водород

(56,0±8,0 об.%). Теплота сгорания пиролизного газа снижается с 22 до 19 МДж/нм^3 с повышением температуры пиролиза; **твердый остаток** составляет 49,0±4,0 мас.%; **жидкая фаза** гранулята 0-1; 2-3,5; 1-3 и 2-4 мм – 46,0±4,0 мас.%, а теплота ее сгорания 42-48 МДж/кг; времена задержки зажигания фракций жидкой фазы при температуре 700°С составляют 0,15 - 0,68 с, которые могут использоваться в качестве добавки к традиционному топливу;

2. показано, что дистилляцией при атмосферном давлении получены фракции пиролизной жидкости в диапазоне температур 239-280°С, в составе которых присутствуют ценные компоненты, в частности, Цимен и D-Лимонен, суммарное содержание которых составляет 59,08 мас.%;

3. выявлено, что при паровой активации с повышением температуры водяного пара с 700 до 900°С адсорбционная активность твердого остатка по метиленовому голубому увеличивается с 69,8 до 101,0 мг/г. Твердый остаток после углекислотной активации при температуре 940°С имеет удельную поверхность 110,4 м^2/г и механическую прочность на истирание более 96%. Выход СО в составе генераторного газа повышается с 44% до 56,9% при увеличении температуры с 940 до 980°С. При пароуглекислотной активации при температуре 900°С получен твердый остаток с удельной поверхностью 109,5 м^2/г и сорбционной активностью при промышленных испытаниях по очистке шахтной воды ОАО «ХК «СДС-УГОЛЬ», соответствующей коммерческому сорбенту МИУ-С;

4. показан способ получения чистого металлического корда со сниженной упругостью, что обеспечивает возможность его брикетирования. Снижение упругости достигается нагревом металлического корда с частицами резины до температур 500-600°С, последующей механической обработкой и магнитной сепарацией.

Методология и методы исследования

Методологической основой диссертационного исследования является последовательное проведение экспериментальных работ, связанных с изучением

физико-химических свойств исходных образцов отработанных крупногабаритных автомобильных шин, анализа состава образующихся продуктов. Для обработки экспериментальных данных использовались элементный анализатор Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, США), автоматический изопериболический калориметр АС-500 (LECO Corporation), газоанализатор Тест-1 (Россия), автоматический анализатор удельной поверхности и пористости 3P Sync, фотометр фотоэлектрический КФК-3, газовый хроматограф с масс-спектрометрией Agilent 7890B GC-MS, колонка WM-INOWAX, 60 м 0.25 мм х 0.25 мкм (длина х диаметр х толщина слоя пленки связанного полиэтиленгликоля).

Теоретическая значимость работы заключается в определении термодинамических параметров при проведении процессов пиролиза резинотехнических отходов, дистилляции жидкой фазы, активации твердого остатка с получением оксида углерода (II) в составе генераторного газа, обеспечивающих выход востребованных в промышленности продуктов, а также способ получения чистого металлического корда.

Практическая значимость работы:

Обоснована возможность использования полученного после пиролиза и углекислотной активации прочного на истирание адсорбента (более 96%), обладающего поглощающей емкостью по метиленовому голубому – 83,8 мг/г и удельной поверхностью 110 $м^2$/г, а при паро-углекислотной активации карбонизата поглощающей способностью 73,5 мг/г и удельной поверхностью 109,5 $м^2$/г.

Подтверждена поглощающая способность адсорбента из резиновой крошки после пароуглекислоной активации при очистке шахтной воды предприятий СДС-Уголь, сопоставимая с коммерческим сорбентом МИУ-С.

Получены в составе фракций, образованных в процессе дистилляции жидких продуктов пиролиза, *D*-Лимонен и Цимен с суммарным содержанием 59 мас.%.

Экспериментально полученные физические параметры показывают, что пиролизную жидкость можно рекомендовать к использованию в качестве котельного топлива и/или добавки к дизельному топливу.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты пиролиза резиновой крошки 0-1, 1-3 и 2-4 мм (кроме 2-3,5 мм) в диапазоне температур 550-700°С с выходом газообразных 3,9±1,0 мас.%, жидких 46,0±4,0 мас.%, и твердых 49,0±4,0 мас.% продуктов (в диапазоне). Состав пиролизного газа в основном CH_4 (40,0±4,0 об.%) и H_2 (56,0±8,0 об.%), снижение теплоты сгорания пиролизного газа с 22 до 19 МДж/нм^3 с повышением температуры процесса; теплота сгорания фракций пиролизной жидкости 42-48 МДж/кг, время задержки зажигания фракций жидкой фазы 0,15-0,68 с при температуре 700°С, кинематическая вязкость в диапазоне от 20 до 40°С в сравнении с вязкостью дизельного топлива, суммарный выход Цимена и *D*-Лимонена 59,81 мас.%.

2. Взаимосвязь исследуемых результатов удельной поверхности и адсорбционной активности по метиленовому голубому твердого остатка (карбонизата) пиролиза по гранулометрии резиновой крошки после углекислотной, паровой и паро-углекислотной активации соответственно, 110 м^2/г и 83,8 мг/г; 69,0 м^2/г и 101,0 мг/г; 109,5 м^2/г и 73,5 мг/г, также соответствие коммерческому сорбенту МИУ-С по очистке шахтной воды СДС-Уголь.

3. Способ очистки металлического корда от адгезионной резины и снижения его упругости с возможностью брикетирования.

4. Наиболее энергетически затратный процесс пиролиза при температуре 700°С, а величина добавленной стоимости, и как следствие прибыль, имеют наибольшее значение при температуре пиролиза 550°С.

Степень достоверности результатов исследования подтверждается соблюдением методологии эксперимента и использованием стандартных методик измерения. Полученные данные были обработаны с применением общепринятых методов анализа.

Апробация результатов диссертационного исследования

Основные материалы диссертационной работы обсуждены и доложены на V Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Энергостарт» (г. Кемерово, 2022 г.), VIII Международной научно-практической конференции «Энергетика и энергосбережение: теория и практика» (г. Кемерово, 2022 г.), XIX Международном форуме-конкурсе студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2023 г.), Всероссийской конференции «XXXIX Сибирский теплофизический семинар», посвящённой 90-летию академика А.К. Реброва (г. Новосибирск, 2023 г.), Всероссийской научной конференции «XIII Семинар ВУЗов по теплофизике и энергетике» (г. Нижний Новгород, 2023 г.), XVI Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых с международным участием «Россия молодая» (г. Кемерово, 2024 г.), XIII Всероссийской конференции с международным участием «Химия твёрдого тела и функциональные материалы 2024» (г. Санкт-Петербург, 2024 г.), IX Международной научно-практической конференции «Энергетика и энергосбережение: теория и практика» (г. Кемерово, 2024 г.), «XIV Семинаре ВУЗов по теплофизике и энергетике» (г. Красноярск, 2025 г.), Международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2025» (г. Севастополь, 2025 г.).

Личный вклад заключается в планировании, подготовке и проведении экспериментальных исследований, обработке полученных данных, построении зависимостей и анализе полученных результатов, формулированию практических рекомендаций, апробации результатов на научных конференциях и их опубликовании в рецензируемых периодических научных изданиях, формулировке основных защищаемых положений и выводов.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей в изданиях, рекомендованных Высшей Аттестационной Комиссией Министерства науки и высшего образования Российской Федерации:

1. Пиролиз резиновой крошки, полученной из крупногабаритных шин грузового автотранспорта / Азиханов С.С., Петров И.Я., Ушаков К.Ю., Горина В.З.,

Богомолов А.Р. // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т.95. №6. – С.787-802. – DOI: 10.31857/S0044461822060123.

2. Характеристики твердого остатка процесса газификации резинотехнических изделий / Ушаков К.Ю., Горина В.З., Богомолов А.Р. // Известия ВУЗов. Физика. – Т.66. № 11 (792). – 2023. – С.144-150. – DOI: 10.17223/00213411/66/11/16.

3. Исследование жидких углеводородов пиролиза резинотехнических отходов / В.З. Горина, А.Р. Богомолов, К.Ю. Ушаков, Е.Ю. Темникова // Теплоэнергетика. – №8. – 2025. – С.96-104. – DOI: 10.56304/S0040363625600065.

4. Характеристики твердого остатка процесса пиролиза резинотехнических отходов, паровой и двухстадийной – углекислотной и паровой активации / В.З. Горина , А.Р. Богомолов, Н.Д. Вилисов, К.Ю. Ушаков, С.С. Азиханов, С.А. Шевырёв // Вестник ТюмГУ. – 2026. – С.6-24. – DOI: 10.21684/2411-7978-2026-12-1-6-24.

5. Влияние температуры и времени выдержки на выход продуктов пиролиза резинотехнических отходов / А. Д. Гардер, В. З. Горина, К. Ю. Ушаков, А. Р. Богомолов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2025. – Т. 18, № 7. – С. 874-885.

РИД:

1. Патент № 2780256 C1 Российская Федерация, МПК C10G 1/04, C10G 49/14. Способ получения жидких продуктов при термическом распаде твердого углеродсодержащего сырья : № 2021134872 : заявл. 29.11.2021 : опубл. 21.09.2022 / К. Ю. Ушаков, И. Я. Петров, Е. Ю. Темникова [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф.Горбачева».

2. Патент № 2780839 C1 Российская Федерация, МПК B29B 17/00, F23G 7/12, C08J 11/00. Способ комплексной переработки резинотехнических отходов : № 2021133167 : заявл. 16.11.2021 : опубл. 04.10.2022 / К. Ю. Ушаков, И. Я. Петров, С. С. Азиханов [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф .Горбачева».

3. Патент № 2814105 C1 Российская Федерация, МПК C08J 11/10, B29B 17/02. Способ получения чистого металлического корда и углеродного остатка при переработке резинотехнических отходов : № 2023119389 : заявл. 24.07.2023 : опубл. 22.02.2024 / А. Р. Богомолов, К. Ю. Ушаков, А. Б. Кузнецов, В. З. Горина ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева».

Основное содержание работы

Во **введении** представлена актуальность темы исследования, обозначена цель диссертационной работы, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость, список опубликованных работ по теме диссертации.

В **первой главе «Состояние и перспективы использования продуктов термической переработки резинотехнических отходов»** отображены объемы отработанных шин и уровень их утилизация в России и мире. Указаны способы переработки отработанных автомобильных шин, в частности, пиролитический метод. Показаны исследования с получением химических и энергетических продуктов, а именно пиролизную жидкость, пиролизный газ и твердый остаток, представляющий собой «технический» углерод. Представлена возможная продукция переработки использованных шин.

Во **второй главе «Материалы и методы исследований»** приведено описание экспериментальных установок, методики проведения работ, характеристики исследуемых материалов, описание методики обработки результатов.

В **третьей главе «Исследование влияния температуры и времени выдержки процесса пиролиза на выход твердого остатка, жидкой и газовой фазы»** представлен материальный баланс процесса пиролиза при температурах 550°C, 600°C, 650°C и 700°C с использованием резиновой крошки различного гранулометрического состава и определены скорости образования продуктов пиролиза в зависимости от температуры процесса.

В **четвертой главе «Исследование фракционного состава пиролизной жидкости в процессе дистилляционной разгонки»** показан состав пиролизных жидкостей, полученных при различных температурах термообработки резиновой крошки. Подтверждено, что в составе жидких продуктов пиролиза резиновой крошки присутствуют *D*-Лимонен и Цимен. Проведена дистилляция при атмосферном давлении и при разрежении 0,2 атм. Проведена перегонка пиролизной жидкости с различными значениями вакуума и определено время задержки зажигания и теплота сгорания образованных фракций.

В **пятой главе «Исследование твердого остатка после пиролиза, паровой, углекислотной и паро-углекислотной активации»** представлены текстурные характеристики и поглощающая способность полученных твердых остатков после пиролиза при температурах 550-700°С. Карбонизат, полученный при температуре 600°С, направляли на паровую активацию при температурах 700°С, 800°С, 850°С, 900°С. Также были исследованы характеристики твердого остатка после пиролиза при 600°С и последующей углекислотной активации при температурах 940°С, 960°С, 980°С. Паро-углекислотная активация заключалась в последовательном проведении углекислотной активации твердого остатка при 940°С, 960°С, 980°С после пиролиза при температурах 550°С, 600°С и последующей паровой активации при температуре 900С. Показано изменение содержания CO в составе генераторного газа с увеличением температуры углекислотной активации. Определена прочность на истирание твердого остатка.

Глава 6 «Определение удельных затрат энергии на пиролиз резиновой крошки отработанных крупногабаритных шин» показывает результаты расчетов наиболее затратного процесса, который осуществляли при температуре 700°С. Наибольшая добавленная стоимость составила при температуре пиролиза 550°С.

В **заключении** обобщены основные результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, и сформулированы основные выводы.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 6 разделов, заключения, списка литературы. Работа содержит 137 страниц машинописного текста, в том числе 32 рисунка и 20 таблиц, 2 приложения. Список использованных источников включает 146 наименований.

Связь работы с научным Грантом

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).

Глава 1. Состояние и перспективы использования продуктов термической переработки резинотехнических отходов

1.1 Отработанные шины и их утилизация в России и мире

Кемеровская область – один из промышленно насыщенных регионов Сибири. Основными отраслями промышленности являются угледобывающая, металлургическая, топливно-энергетическая, химическая, строительная и др., которые в разной степени оказывают негативное воздействие на атмосферу и биосферу, в том числе сброс недостаточно очищенных стоков в реки, подавление малых рек, размещение на поверхности почвы бытовых и производственных отходов как жидких, так и твердых [5]. Концентрация промышленного производства неизбежно влечет за собой большую нагрузку на окружающую среду – выбросы в атмосферу, накопление отходов производства. В соответствии со «Стратегией социально-экономического развития Кемеровской области – Кузбасса» в долгосрочной перспективе актуальным является развитие экологии как науки (изучение взаимодействия человека и живых организмов с окружающей средой), включая охрану окружающей среды, и реализацию Программы регионального углехимического кластера «Комплексная переработка угля и техногенных отходов», диверсификация углехимических продуктов (жидкие углеводороды, синтетическое жидкое топливо), углеродных и композитных материалов (углеродные сорбенты, углеродные волокна) [6].

Общемировые запасы отработавших (изношенных) автомобильных шин оцениваются в 25 млн. т. при ежегодном приросте не менее 7 млн. т. На европейские страны приходится около 2 млн. т (3 млрд. шт. отработавших автомобильных шин). Из этого количества в мире только 23% отработавших шин находят применение (экспорт в другие страны, сжигание в целях получения энергии, механическое измельчение для покрытия дорог и др.), а оставшиеся 77% не утилизируют [7].

Количество автомобилей в мире стремительно растет, причем динамика носит экспоненциальный характер. Соответственно, пропорционально росту

количества транспортных средств увеличивается и количество вырабатываемых ими отходов, рис. 1. В России ежегодный прирост отработавших шин оценивают приблизительно в 50 млн. шт. По данным НИИ шинной промышленности, только в Москве каждый год выводят из эксплуатации до 60 тыс. т. автомобильных шин.



Рисунок 1 – Динамика числа автотранспортных средств [8]

По данным руководителя отдела маркетинговых исследований «Профессиональные комплексные решения» Н.А. Ситниковой общий объем образующихся изношенных шин в России составляет более 700 тыс. т, который показан в табл. 1. Наибольшая доля приходится на покрышки от легкового автотранспорта и грузовые автомобили. При этом объем неутилизированных шин достигает 450 тыс. т. [9].

Таблица 1 – Структура ежегодно образующихся изношенных шин в России

Показатель	Объем образующихся изношенных шин, т	Объем неутилизированных шин, т
Легковые автомобили	490511,8	416935,0
Пассажирские автомобили	20334,3	3050,1
Грузовые автомобили	195896,5	29384,5
Всего	706742,5	449369,6

Наибольшую долю неутилизированных шин составляют покрышки легковых автомобилей. Всего шин, требующих утилизации, составляет 63,5%.

Согласно требованиям Федерального закона «Об отходах производства и потребления» захоронение отработанных шин не допускается, они подлежат обязательной утилизации. В связи с этим проблема переработки отходов РТИ является актуальной [10].

Сами по себе автомобильные шины, а также материалы, из которых они изготовлены, в обычных условиях не представляют угрозы для здоровья человека, так как они нетоксичны, не являются взрыво- и пожароопасными. Класс опасности отработавших шин - IV (малоопасные). Однако при сжигании на открытом воздухе из тонны отработавших шин в атмосферу выделяется около 270 кг сажи и 450 кг токсичных газов. В окружающую среду выделяются бензопирен, сажа, диоксины, фураны, полиароматические углеводороды, полихлорированные бифенилы, мышьяк, хром, кадмий и т.д., имеющие высокие классы опасности (I и II) [7].

Кроме того, неорганизованное размещение отработавших шин на поверхности земельных угодий, не оснащенных непроницаемой поверхностью, негативно сказывается на состоянии флоры и фауны. Следует также учитывать, что в природных условиях отработавшие шины подвергаются деструкции весьма медленно и могут накапливаться на рельефе местности неопределенно долгое время [7].

Каждая шина является результатом сборки отдельных элементов с определенными свойствами и составом для получения конечного продукта шины [11]. В табл. 2 представлен основной сырьевой состав шин с процентным содержанием компонентов, используемых в производстве грузовых шин в США и Европе [12].

Таблица 2 – Материалы, используемые при производстве грузовых шин в соответствии с процентной долей от общей массы готовой шины

Материалы	В США	В Европейском Союзе
Натуральный каучук,%	27	30
Синтетический каучук,%	14	15
Технический углерод,%	28	20
Сталь,%	14-15	25
Ткань, наполнители, ускорители, антиозонанты и др., %	16-17	10

Среднестатистический состав типичной шины легкового автомобиля включает смесь резины – 86%, стальную проволоку – 10%, текстильное волокно – 4%. Типичная шина грузового автомобиля состоит из смеси резины – 85%, стальной проволоки – 14,5%, текстильного волокна – 0,5%. При этом шинная резина – это комплекс ценных компонентов, дальнейшее использование которых позволило бы существенно снизить потребление ресурсов [13]. Среднестатистический состав радиальной шины легкового автомобиля представлен на рис. 2.

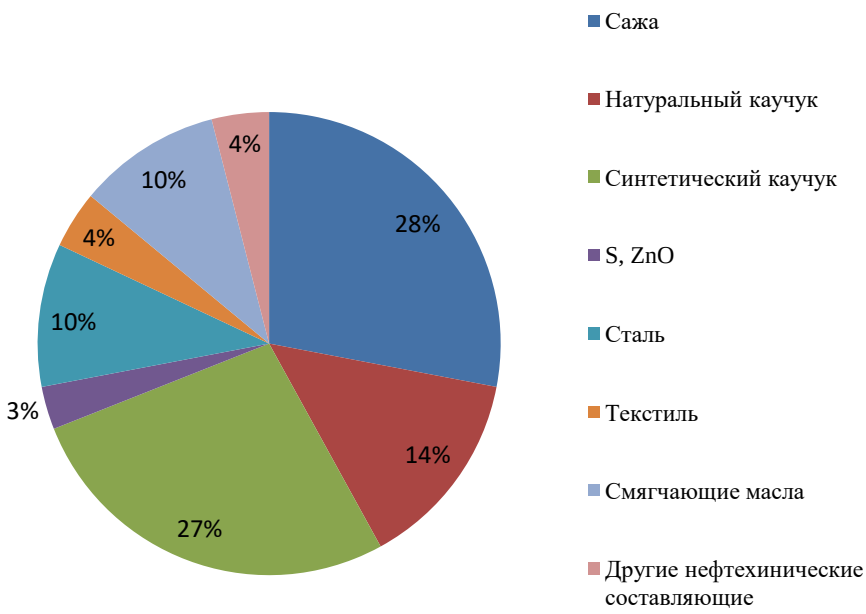


Рисунок 2 – Среднестатистический состав радиальной шины легкового автомобиля

1.2 Способы переработки отработанных автомобильных шин

В настоящее время в мире применяют ряд технологий по переработке и утилизации отходов резинотехнических изделий и изношенных автомобильных шин [14], которые представлены на рис. 3.



Рисунок 3 – Способы переработки изношенных автомобильных шин

Японские специалисты, выполнившие сравнительный экономический анализ различных направлений утилизации изношенных шин, таких как производство регенерата, резиновой муки, захоронение, сжигание, использование в дорожном строительстве, пиролиз, пришли к выводу, что последний способ наиболее эффективен [15].

В Российской Федерации 10 % от всего объёма отработанных автошин перерабатывают в крошку, около 6 % сжигают в цементных печах и для разогрева ковшей экскаваторов в зимнее время в карьерах по добыче полезных ископаемых. Всё остальное вывозят на свалки или же происходит рассредоточение на промышленных площадках предприятий [16].

1.3 Пиролиз и газификация отработанных автомобильных шин и их продукты

Распространенным в практике утилизации отходов резинотехнических изделий является процесс *пиролиза* с получением химических и энергетических продуктов. В результате процесса пиролиза получают пиролизную жидкость, газ и твердый остаток, представляющий собой «технический» углерод [17-19]. Структурная технологическая схема утилизации отходов методом пиролиза представлена на рис. 4. [20].

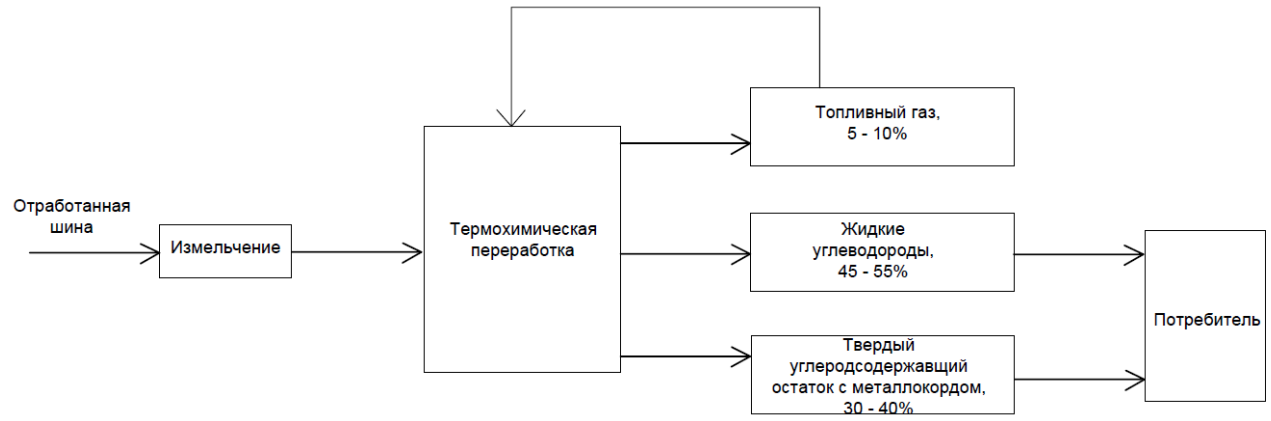


Рисунок 4 – Концепция схемы движения материалов при переработке изношенных автомобильных шин

Одними из первых по внедрению процесса пиролиза являются Россия и Швеция в XII и XVI веках. Первоначально процесс пиролиза был использован для получения сосновой смолы — смолокурение, а также производства кокса для нужд металлургической промышленности. В 1877 году эффект пиролиза углеводородов, применимый для получения светильного газа, был запатентован Летним А. А. При температуре свыше 300°С тяжёлые нефтяные остатки частично разлагаются на более лёгкие продукты — бензин, керосин, газы. Впервые выделены из нефти ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол, антрацен и др.); установлены важные закономерности процесса пиролиза нефти. Практически в это же время были построены первые заводы в Киеве и Казани. Для получения газа для освещения, пиролизу подвергался керосин. В начале XX века пиролиз использовали в химической промышленности, главным образом при получении толуола. В дальнейшем, по методу Фишера-Тропша было освоено получение синтетического топлива, при перегонке бурого угля. Начиная с 50-х годов XX века, метод пиролиза начали применять для переработки отходов. Особое развитие пиролиз получил в Японии и странах Европы. В последнее время, серьезные работы по внедрению и улучшению технологии ведут в США и Канаде [21].

Пиролиз – это термическое разрушение углеводородного материала при полном отсутствии кислорода или его незначительном количестве. Продуктами

пиролиза являются пиролизный газ, углеродный остаток (карбонизат) и жидкие продукты. Газ обладает средней теплотой сгорания (13–21 МДж/м^3) и содержит насыщенные и ненасыщенные углеводороды, главным образом метан, полученные в результате термического распада. Пиролизный газ в основном используют в качестве энергетического топлива. Жидкий продукт (пиролизное масло, синтетическая нефть) представляет собой сложную смесь углеводородов с теплотой сгорания выше 15–20 МДж/кг, которую следует очищать для использования в качестве топлива. Относительные количества газа, жидкого и твердого продуктов зависят от температуры, времени выдержки, давления и других параметров реакции. При низких температурах (400–600°C) происходит образование в большей степени жидких продуктов, при высоких (700–900°C) преобладают газообразные продукты [22]. Представление реакции пиролиза отображается выражением [23]:

$$\text{Исходное сырье} \rightarrow H_2+CO+CO_{2(g)}+HC_{(g)}+Tar_{(liq)}+Char_{(solid)}$$

Следует отметить, что многие авторы выделяют четыре продукта в процессе переработки резинотехнических отходов. Первый - наиболее ценный - пиролизная жидкость, близкая по своему составу к синтетической тяжелой нефти или мазуту. Второй - пиролизный газ, аналог природного газа. Его можно использовать для обогрева самой установки, в которой утилизируют шины. Третий продукт - технический углерод. И, наконец, четвертый, металлокорд, который отправляют в металлолом [24]. Кроме того, известно применение кордной нити в составе асфальтобетонных смесей для покрытий автомобильных дорог [25]. Образование металлического корда в процессе пиролиза позволяет в дальнейшем использовать его в качестве сырья в промышленности, например, металлургии, при этом для возможности его применения необходима доработка с целью снижения, или полного исключения, содержания резины до допустимого уровня, поскольку стоимость сырья с вкраплениями резины и чистого металлического корда может отличаться до 100% [26, 27].

В табл. 3 представлена возможная продукция переработки использованных шин.

Таблица 3 – Продукция переработки шин [28].

Сферы применения резинового гранулята (крошки) весьма обширны и зависят, главным образом, от класса крупности и качества крошки. Важно, что современные линии переработки изношенных шин позволяют получать крошку различных классов крупности без внесения изменений в оборудование или процесс переработки

Возможная продукция переработки шин	Применение
Резиновая крошка (гранулят)	Резиновая крошка с размерами частиц: - до 0,63 мм и до 0,8 мм используется в качестве добавки в резиновые смеси для изготовления резинотехнических изделий; - до 1,2 мм применяется в качестве добавки для модификации нефтяного битума в асфальтобетонных смесях, для изготовления композиционных кровельных материалов, резинобитумных мастик, вулканизованных и не вулканизованных рулонных гидроизоляционных материалов; - от 0,8 до 1,4 мм и от 1,0 до 3,0 мм - для заполнения травяного покрова при изготовлении искусственных спортивных газонов, в качестве сорбента для сбора сырой нефти и жидких нефтепродуктов с поверхности воды и почвы, для тампонирования нефтяных скважин; - от 2 до 3 мм, от 2 до 4 мм и от 3 до 5мм используется при изготовлении тротуарной плитки, наливного покрытия с полиуретановым связующим,

	массивных резиновых плит для комплектования трамвайных и железнодорожных переездов, спортивных площадок, амортизирующего слоя при строительстве ж/д и трамвайных переездов, животноводческих помещений [29]. Регенерацию измельченной крошки проводят в три стадии: подготовка резинового сырья, девулканизация и механическая обработка девулканизата. Основной процесс производства регенерата – процесс девулканизации (водонейтральный и термомеханический), при котором под действием механической, тепловой и химической энергии окисления полимерного вещества вулканизата происходит превращение резины в требуемый пластичный продукт [30]. **В настоящей работе использовалась крошка (гранулят размером 1-3 мм и 2-4 мм.**
Текстильный корд	Текстильный корд применяется как исходное сырье для изготовления теплозвукоизоляционных плит, для тампонирования скважин при бурении, а также в качестве армирующего наполнителя при изготовлении композиционных эластомерных материалов. Потребители полиамидного волокна – производители блочных и плиточных теплоизоляционных материалов, применяемых при устройстве городских теплопроводов, на теплоэлектростанциях, котельных и др.
Металлический корд	Металлический корд применяется, в основном, как исходное сырье для получения неответственных

	марок стали. Кроме того, металлическая проволока после очистки от резины используется в производстве каркасов и в качестве вязальной проволоки. **Очистка от резины – это энергоемкий процесс. Но стоимость металлического корда с включением на ней резины имеет низкую стоимость, а без неё – более чем в два раза дороже. Технология очистки корда от резины решена автором работы.** **Причина высокой стоимости чистого металлокорда заключается в том, что для изготовления металлокорда используют специальную высококачественную стальную (углерод, марганец, кремний, свинец, цинк) латунированную проволоку диаметром 0,15–0,27 мм холодного волочения. Проволоку латунируют для создания необходимой прочности связи металлического корда с резиной.**
Углеводородный газ	Используется в собственном производстве как энергоноситель (поддерживает работу пиролизной установки, а также может направлен на отопление). Может компримироваться (подвергаться сжатию компрессором для сжижения) и применяться в народном хозяйстве аналогично природному газу. **В настоящей работе, показано, что для проведения пиролиза в промышленной установке, калорийность газа способна обеспечить поддержание температуры эндотермического процесса пиролиза при аллотермическом подводе теплоты.**
Пиролизная жидкость	Может быть использована в качестве печного топлива для получения тепловой энергии. При этом возможно ее разбавление с отработанным трансформаторным маслом, что позволит решать и другие экологические задачи. **В данной работе полученная пиролизная жидкость имела в своем составе в процессе дистилляции жидких продуктов пиролиза на фракции, D-лимонен и Цимен с суммарным содержанием 59 мас.%. Этот продукт может путем экстракции доведен до получения высоко маржинального продукта для парфюмерной и косметической отрасли.**
Технический углерод (карбонизат)	Технический углерод, получаемый в процессе пиролиза, представляют собой смесь нескольких

	марок технического углерода. В нем высокое содержание серы — 1,7%-2,7% масс, в то время как у серийного углерода этот показатель составляет 0,3%-0,7% масс. Кроме того, по активности поверхности и усиливающим свойствам в резине техуглерод от переработки шин в некоторой степени уступает серийно выпускаемому промышленностью техническому углероду. Поэтому его можно использовать в производстве неответственных изделий РТИ, например, в резиновых смесях регенерата резин или в качестве небольших добавок 5-10% от используемого в изделиях РТИ технического углерода. **В работе автора, полученный опытным путем карбонизат после стадии упрочнения, прошел промышленные испытания в качестве сорбента для очистки шахтных вод. Показал удовлетворительные результаты в сравнении с коммерческим сорбентом МИУ-С.**
Другое применение	В качестве сырья для производства электропроводного техуглерода и сырья для производства материалов для металлургической промышленности. Кроме того, углеродистый остаток может быть использован в качестве твердого топлива, компонента для приготовления асфальта.

Рентабельность процесса пиролиза во многом зависит от полноты использования образующихся побочных продуктов с получением на их основе топливного (силового) газа, участвующего в процессе поддержания температуры эндотермического процесса пиролиза, получения химического сырья и товарных продуктов, используемых в энергетике и снижении экологической напряженности.

Для определения состава жидкой фракции отработанных автомобильных шин используется метод хроматомасс-спектрометрического анализа, также для получения образцов, в которых была бы возможна идентификация компонентов, входящих в состав смеси, проводят перегонку, основанную на дистилляции с повышением температуры процесса, и конденсации паров жидкостей этих компонентов при температуре их конденсации, в результате чего происходит их разделение [31].

При переработке жидких продуктов пиролиза образуются фракции, выкипающие до 150˚С или 180°С – карбюраторные топлива и ароматические углеводороды. Фракции пиролизной смолы, выкипающие выше 200°С, находят применение для получения специальных растворителей, пропиточных масел и др., а также как наполнители в резиновой промышленности. Фракции, выкипающие при температурах выше 250-300°С, используются чаще всего в качестве топлива в самих процессах пиролиза. Однако с целью повышения экономики пиролиза эти продукты применяются для получения трициклических и более высококонденсированных ароматических углеводородов, беззольного электродного кокса, сажи, активированного угля, ионообменных смол, связующих веществ и др.[32].

Так, в США 115 млн. отработавших шин используют в качестве топлива. Согласно данным, теплота сгорания одной шины типичной пассажирской автомашины (от 155/70R13 до 305/35R22), в среднем эквивалентна теплоте сгорания 26,5 литров нефти. Применяемая в качестве топлива дробленая автомобильная резина в массовом эквиваленте дает на 10-16% больше тепла, чем каменный уголь [7].

Авторами Глезиным И.Л., Седовым В.М., Страховым В.М. представлены результаты исследования смолы пиролиза отходов резины, где показано, что тяжелая фракция смолы отвечает требованиям к котельному топливу [33]. В табл. 4 приведено сравнение теплоты сгорания топлива, полученного из отработавших покрышек, с различными видами топлива.

Таблица 4 – Сравнение энергетического содержания покрышек, ископаемого топлива и других видов топлива [7, 34]

Вид топлива	Сорт топлива	Теплота сгорания, ккал/кг (МДж/кг)
Газ	Природный газ, ккал/м^3 (МДж/м^3)	8000-8500 (33,5-35,6)
Топливо, полученное из отработавших покрышек	Топливо, полученное из отработавших покрышек (измельченные отходы шин)	8611 (36)
Уголь	Каменный	5489- 6500 (23-27,23)
	Бурый	2500-3800 (10,5-15,9)
Древесина	Сырая древесина, включая дробленку (из древесных) отходов	2431 (10,2)

Из табл. 4 видно, что теплота сгорания покрышек соответствует величине теплоты сгорания природного газа, если перевести через плотность газа на массовый эквивалент. Данный факт можно объяснить тем, что отработавшие шины состоят в основном из продуктов переработки нефти.

Известен сравнительный анализ процесса сжигания пиролизной жидкости и дизельного топлива. Показано, что для горения пиролизной жидкости требуется значительно меньшее количество вторичного дутьевого воздуха, либо больший расход топлива. Результаты исследования состава топочных газов при различном коэффициенте избытка воздуха показывают, что с увеличением коэффициента избытка воздуха концентрация CO возрастает [35]. Согласно нормативным требованиям по выбросам CO [36], содержание угарного газа в продуктах сгорания пиролизной жидкости соответствует установленным нормам в случае сжигания пиролизной жидкости с коэффициентом избытка воздуха менее 1,3. Производя оценку концентрации окислов азота в продуктах сгорания пиролизной жидкости, следует отметить очень низкий уровень их концентрации. Результаты исследования возможности энергетического использования пиролизной жидкости показали, что она имеет приемлемые топливные (силовые) характеристики и

может быть использована в качестве печного топлива для получения тепловой энергии [35].

Получение ценных продуктов фракционной перегонкой пиролизной жидкости

Пиролизная жидкость представляет собой смесь углеводородов, соединений азота и серы, близких по составу к продуктам крекинга нефти и являющихся ценным химическим и энергетическим сырьем. Как правило, пиролизная жидкость содержит около 1,0% серы и имеет неприятный запах, обусловленный сложной смесью органических соединений с длиной цепи C_6-C_{24}, включающей алифатические и ароматические соединения. Вся производимая пиролизная жидкость из шин может быть использована непосредственно в качестве топлива из-за его высокой теплоты сгорания или в смеси с продуктами нефтепереработки, а также в качестве источника рафинированных (очищенных) химических веществ, например, высоко маржинальных веществ, как D-лимонен и Цимен. С экономической точки зрения именно извлечение ценных химических веществ рассматривается в качестве наиболее привлекательного возможного подхода [37]. Условия пиролиза оказывают влияние на состав получаемой жидкой фазы, при определенных параметрах ведения процесса образуются такие ценные продукты, как *o*-Цимен и *D*-Лимонен [38]. *D*-Лимонен (1-метил-4-изопропенилциклогексен-1) – органический растворитель, имеющий температуру кипения 176-178ºС при атмосферном давлении. Это вещество безопасно для здоровья человека, поэтому его широко применяют при производстве синтетических моющих веществ. А больше всего высокочистый лимонен востребован в парфюмерии. Килограмм технического лимонена стоит на рынке от 500 до 900 рублей, при этом цена косметического лимонена высокой очистки достигает 1900 рублей [39-41]. Лимонен обычно встречается в форме *D*-лимонена или *L*-лимонена, обладающих аналогичными физическими свойствами. Методом, используемым для отделения и очистки лимонена, является процесс дистилляции. Известно, что в 1867 г. Химлеем дистилляцией каучука было получено две жидкости: «нижекипящая» (33-34ºС) –

изопрен, и высшая фракция, кипящая при 168-171ºС, была названа дипентеном. Позднее Штаудингером и Фричи под вакуумом получено 63,5% дистиллята и 36,5% смолистого остатка. В дистилляте найден изопрен (3,1%), дипентен 8,8% и около 8% углеводородов $C_{15}H_{24}$ и $C_{20}H_{32}$ [42]. Основные условия работы при пиролизе существенно влияют на выход дипентена. Температуры от 400 до 500°С приводят к максимальным выходам дипентена. Было обнаружено, что более высокие температуры (выше 500°С) и давления приводят к деструкции молекул лимонена [43]. Кроме того, оставшиеся смеси углеводородов еще можно использовать в качестве источника энергии [44].

Цимол, относящийся к ароматическим соединениям, впервые был получен в XVI веке из сосновой смолы [45]. Окончание «-ол» (от немецкого *Ol* – масло) в таком виде сохранилось немецкой и русской литературе. Так как окончание «-ол» по женевской номенклатуре символизирует спирт, во избежание путаницы в английской, американской и французской литературе принято называть с окончанием «-ен». В настоящее время это окончание принято и в международной номенклатуре IUPAC [46]. Цимол (4-изопропил-1-метилбензол) имеет температуру кипения 177,1°С, нерастворим в воде, применяется как компонент парфюмерных композиций и пищевых эссенций, а также как растворитель и сырье в некоторых химических производствах [47]. Таким образом, *D*-лимонен, и Цимен являются некоторыми из этих ценных химических веществ, которые могут быть извлечены из пиролизной жидкости [48].

Влияние условий пиролиза на выход продуктов

Важнейший параметр процесса – температура – определяет степень превращения исходных веществ по реакциям, протекающим при пиролизе. От температуры зависит доля образовавшихся радикалов, подлежащих распаду, и, следовательно, выходы различных низших олефинов. Другим параметром является время пребывания пиролизируемых веществ в зоне реакции [49]. Известны исследования, в которых рассмотрены влияние температуры и скорости нагрева пиролиза. Исследования проводились при температурах пиролиза от 350

до 550˚C и скоростях нагрева в диапазоне 5–25˚C/мин. При температурах 350˚C и ниже выход жидкости был относительно низким. При повышении температуры пиролиза до 450˚C и выше выход твердой фазы снижается до постоянного значения примерно 36,5 мас.%. Влияние температуры пиролиза было значительным на выход пиролизной жидкости, в то время как одновременно температура пиролиза и скорость нагрева влияла на химический состав, то есть выход лимонена. Максимальный выход лимонена был получен при температуре пиролиза 475°C и скорости нагрева 20˚C/мин. Также известно исследование, в котором показано, что максимальный выход лимонена достигается при температуре пиролиза 550ºC, при дальнейшем повышении температуры выход жидкости снижается [50-52].

Широкий диапазон температур, при которых осуществляли пиролиз, представлен на рис. 5, откуда видно, что выход твердого остатка с повышением температуры имеет тенденцию к снижению, в то время как выход газа увеличился. Наибольшее содержание пиролизной жидкости можно наблюдать при температуре 570°C [53].

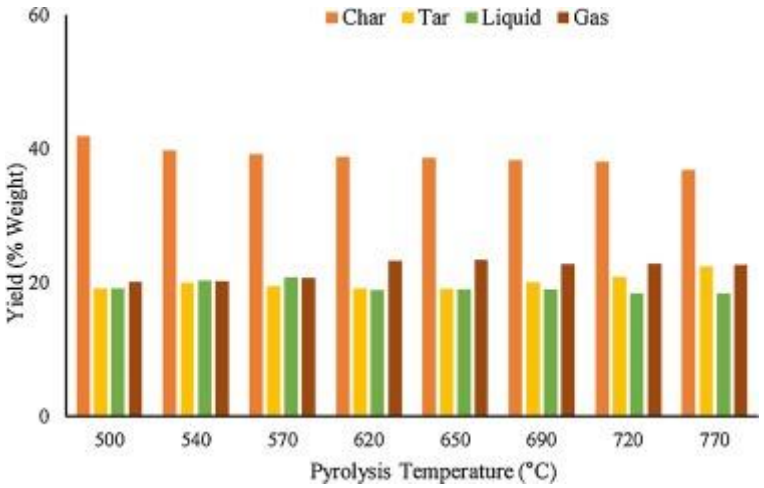


Рисунок 5 – Влияние температуры на выход продуктов пиролиза

Char – кокс, tar – смола, Liquid – жидкость, Gas – газ

В литературе зафиксирована общепринятая минимальная температура пиролиза шин > 400 °C, ниже которой превращение становится неполным [54]. А

для получения высококачественного карбонизата требуется пиролиз при температуре не менее 500°С [55].

Также рассмотрено влияние повышения давления на выход лимонена. Показано, что выходы лимонена значительно увеличиваются при уменьшении времени пребывания в процессе пиролиза высокого давления. При давлении 1,0 МПа выход лимонена увеличивается на 20% при уменьшении времени пребывания с 60 до 15 сек., а концентрация лимонена возрастает до 35,1 мас.% [56].

В обзорной статье [57] показано, что с повышением температуры с 450°С до 700°С наблюдается изменение распределения продуктов: более высокие температуры способствуют снижению выхода масла.

При исследовании получаемых жидких продуктов при пиролизе отработанных шин авторами рассмотрен диапазон температур от 300°С до 700°С. Результаты показали, что при температурах 300°С и 400°С пиролиз был неполным [58].

Влияние размера частиц резиновой крошки на выход продуктов пиролиза

Рассмотрено влияние различных гранулометрических размеров резиновой крошки на выход получаемых продуктов. Авторами [59] показан диапазон использования частиц размером от 2 до 20 мм при пиролизе 400-460°С. Выявлено, что при размерах частиц от 2 до 10 мм выход технического углерода увеличивается. Выход пиролизной жидкости с увеличением размера частиц снижается. Сийи Луо и др. [59] в своем исследовании показали, что влияние размера частиц было существенным и систематическим. Меньший размер частиц приводил к более высокому выходу газа, предположительно по двум причинам. Одним из них является влияние размера частиц на теплообмен, поскольку процесс пиролиза в основном происходит на поверхности. Более крупные частицы обладают большим сопротивлением теплопередаче за счет низкой теплопроводности материала, и, следовательно, реальная температура внутри частицы ниже, что приводит к возникновению проблематичного процесса выхода

летучих веществ. Впоследствии неполный пиролиз приводит к образованию большого количества остаточного полукокса. Другая возможная причина могла заключаться в том, что процесс пиролиза более мелких частиц в основном контролировался кинетикой реакции; по мере увеличения размера частиц процесс в основном контролировался газовой диффузией, поскольку образовавшемуся газу внутри частицы было труднее диффундировать наружу. С повышением температуры 800–900°C наблюдалось уменьшение влияния размера частиц. При достижении указанной температуры разница в продуктах реакции была минимальной. В этом диапазоне температур размер частиц влиял только на интенсивность реакции и не влиял на механизм реакции [60].

Ойедун и др. также продемонстрировали, что использование крупных частиц предполагает более медленный нагрев и меньший выход газа и масла из-за внутренних температурных градиентов [61]. В [62] для получения высококачественного жидкого топлива из изношенных автомобильных шин предпочтительным является выбор размера резиновой крошки 1–3 мм. Используемая авторами смесь гранулированного каучука с размером частиц от 2 до 4 мм, обусловлена высшей теплотой сгорания [63].

Таким образом, при использовании гранулята размером до 10 мм обеспечивается оптимальный выход целевых продуктов.

Исследования влияния искусственного и натурального каучука на выход продуктов пиролиза

В ряде работ проводили сравнительные исследования с применением различных автомобильных покрышек. Так, авторы [64] рассматривают смесь трех разных шинных отходов: шину легкового, среднего и шину грузового автомобиля, которые подвергали пиролизу при 750 °C в различных пропорциях для оценки синергетического эффекта на выход продуктов и их характеристики. Более высокая доля шин легкового автомобиля в смеси снижает температуру разложения смешанной шины из-за преобладающего присутствия натурального каучука. При более высокой доле шин грузового автомобиля повышалась температура разложения. Кроме того, большее количество стирола в смеси

приводило к увеличению фракционного остатка. Шины среднего автомобиля дали самый высокий выход полукокса, так как они имели наибольшее содержание золы и большее содержание стирол-бутадиенового каучука, и самый низкий выход масла вследствие малого содержания натурального каучука и большего содержания синтетического каучука. Шины грузового автомобиля дают самый низкий уровень обугливания и самый высокий выход масла из-за присутствия натурального и бутадиенового каучука и низкой зольности. Экспериментальные результаты показали более высокий выход твердого вещества (кокса). При разложении >50% газ в основном состоял из водорода и метана, в то время как другие газы, такие как C_2-C_6, CO и CO_2, присутствовали в небольших количествах. Масляные фракции, полученные при пиролизе изношенных шин, показали аналогию с углеводородами бензинового ряда. Полученный твердый остаток с большой площадью поверхности можно дополнительно активировать и использовать в качестве активированного угля при очистке сточных вод.

Аналогично [64], авторами [65] реализован термический пиролиз отходов трех автомобильных шин – легкового автомобиля, среднего и грузового автомобиля. На выход продукта влияла температура в реакторе, причем более высокая температура способствовала образованию большего количества газов и большему количеству полукокса, образующемуся при более низких температурах. В реакторе периодического действия максимальные выходы жидкости 51%, 45% и 63,5% были получены для легкового, среднего и крупногабаритного автомобилей при оптимальных температурах 650 °C, 700 °C и 750 °C соответственно при скорости нагрева 20 °C/мин. Пиролизная жидкость легкового автомобиля имеет высокое содержание ароматических соединений, в то время, как пиролизные жидкости из шин среднего и крупногабаритного автомобилей имеют высокое содержание нафталинового компонента. Избыточное давление в реакторе показало, что шина легкового автомобиля раньше всего начала продуцировать неконденсируемую газовую фракцию из-за более быстрой деградации. Вторичные реакции для шин среднего автомобиля больше генерировали газы, что приводило к самому высокому конечному давлению в

реакторе и высокой концентрации неконденсирующихся газов. Основными газами были H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2, C_3H_8 и C_4, полученными для всех типов отходов шин.

Джун Хан и др. [66] пиролиз шин разделяют на четыре стадии, первая из которых обусловлена испарением воды и разложением пластификатора при температуре ниже 320°C. Вторая связана с разложением натурального каучука при 320–400°C, а третья стадия — с разложением синтетического каучука, происходящим при 400–520°C. Четвертая стадия происходит при температуре выше 520°C, наблюдалась незначительная потеря массы. Учитывая тот факт, что в составе среднестатистической шины, исходя из рис.2, присутствуют как натуральный, так и синтетический каучук с наибольшим содержанием, из этого следует, что для полного разложения сырья оптимальной является температура не менее 520°C.

Топливные свойства пиролизной жидкости

Известны исследования, где показано получение жидкой фракции, используемой в качестве различных видов топлива, в том числе бензин, дизельное топливо, керосин [67-69]. Хабаровским региональным научно-техническим центром получена жидкая фракция из резинотехнических отходов, представляющая собой продукт с высоким (до 90 %) содержанием углеводородов, используемая как котельное топливо или добавка к нему с температурой застывания – ниже 32ºС. По заключению лаборатории Хабаровского нефтеперерабатывающего завода из жидкой фракции можно получить до 27 % бензина (октановое число 100, температура кипения 160ºС) или до 52 % дизельного топлива [16]. В настоящее время получают пиролизное печное топливо для промышленных печей, котлов, теплогенераторов, оснащенных распыляющими горелками. При сжигании пиролизная жидкость выделяет тепло на 25-30% больше мазута М100, имеет значительно меньшую вязкость и температуру застывания минус 53°C. Фракционный состав жидкости: бензин – 25%, дизельное топливо – 50%, мазут – 24%, потери – 1% [70].

Важными показателями являются плотность и вязкость топлива. Известно, что если плотность и вязкость жидких продуктов повышены, то фракционный состав становится более тяжелым, поэтому качество процессов испарения и распыления топлива ухудшается, происходит неполное сгорание топлива и, главное, образуются отложения, которые препятствуют свободному ходу жидкости, приводят к быстрому износу оборудования; увеличиваются расход топлива, сопротивление в топливной системе, а объем наполнения насоса уменьшается. В итоге это ведет сначала к перебоям в работе, а затем и к поломке узлов топливной системы [71].

По исследованиям [2] показано, что в результате фракционирования жидкого углеводородного топлива, полученного при переработке отходов резинотехнических изделий, в его составе содержатся бензиновая и дизельная фракции, которые могут быть компонентами моторных топлив с кинематической вязкостью 134,14 мм^2/с и октановым числом 82,3 для бензиновой фракции.

В настоящее время известно сравнение получаемой пиролизной жидкости из отходов бутадиен–стирольного каучука, и применяемой в авиации. В исследовании изучались характеристики горения и эмиссии пиролизной жидкости, свойства горения сравнивались с реактивным топливом JP-5 (Jet Propellant), и JP-5 и пиролизной жидкостью, которые смешивались в соотношении 50% по объему. Выявлено, что пиролизная жидкость имеет меньшую задержку воспламенения и сгорания [72].

Проведены экспериментальные испытания с использованием трех различных комбинаций топлива: стандартного дизельного топлива, смесей пиролизной жидкости с содержанием 15% и смесей биодизеля с содержанием 30%. Каждая из этих смесей была обогащена газообразным водородом со скоростью 5 л/мин. Результаты показали, что добавление водорода в биодизельное топливо, полученное методом пиролиза, улучшило процесс сгорания и привело к снижению выбросов вредных газов. Авторы сравнивают теплоту сгорания пиролизной жидкости и дизельного топлива, в свою очередь, последнее имеет большее значение [73].

Особого внимания требует изучение поступления в воздух соединения серы [74]. Известно исследование по влиянию скорости нагрева на значение миграции серы в продуктах пиролиза. Результаты показали, что увеличение скорости нагрева способствует миграции серы в летучие вещества, что указывает на то, что быстрый пиролиз может привести к риску для окружающей среды и экономической ценности продуктов [75]. Также было исследована миграция серы при быстром пиролизе утильных шин при температурах от 400 до 800°C. Сера преобладала в виде тиофеновых и неорганических сульфидах в необработанных обрезках шин. В процессе пиролиза сера в органических формах была нестабильной и разлагалась, что приводило к выделению серы в смолу и газы. Повышение температуры с 500 до 700°C способствовало выделению серы в газы. При наибольшем значении температуры взаимодействие между летучими веществами и обугливанием стимулировало образование высокомолекулярных серосодержащих соединений. После пиролиза почти половина общего содержания серы в необработанных обрезках шин все еще оставалась в обуглившемся твердом материале и была в основном в виде сульфидов. Более того, при температурах выше 600°C часть серы в обуглившемся топливе была зафиксирована в сульфатах. В пиролизных газах основным серосодержащим газом был H_2S и другие серосодержащие газы, такие как CH_3SH, COS и SO_2 [76].

Также известны результаты пиролиза, в результате которого выходы пиролизной жидкости и твердого остатка составили 30–38 и около 37 мас.% соответственно. Жидкость состояла в основном из лимонена, ароматических углеводородов, таких как ксилол, и некоторых соединений, содержащих гетероатомы, таких как бензотиазол и 2,4-диметилхинолин. Содержание серы в пиролизной жидкости составляло 0,85–0,96 мас.%. Большая часть серы осталась в пиролизном полукоксе. Полученные пиролизные угли активировали CO_2 при конечной температуре 950°C и конечном времени активации 1–3 часа Максимальная площадь поверхности активированного угля, полученного при активации CO_2, составила 437 $м^2/г$ [77].

Известным также является тот факт, что при ожижении углей применение отходов резинотехнических изделий и/или использование жидких продуктов пиролиза отходов РТИ может полностью или частично исключить потребность в использовании растворителей. Особенностью совместного ожижения является более высокий выход жидких продуктов переработки по сравнению с алгебраической суммой этих выходов, получаемых при конверсии угля и отходов РТИ по отдельности. Это приводит к увеличению выхода асфальтенов, которые при 400°С почти вдвое больше, чем при переработке одного угля в аналогичных условиях [78].

Наряду с получаемой пиролизной жидкостью рассматриваются свойства газа, образующегося при пиролизе отработанных шин, который затем используют для получения тепловой энергии с целью покрытия потребности процесса пиролиза [79-80]. Известен способ получения газообразного топлива из отходов резины и полимеров, включающее подготовку исходного сырья, баротермическую деструкцию путем сжижения в водорододонорном растворителе при температуре выше 270˚С и давлении до 6 МПа, с получением жидкой фракции, выделение технического углерода и других побочных твердых продуктов, полное испарение полученной жидкой фракции, пиролиз образующейся парогазовой смеси при температуре 700-800˚С и давлении 2,2-2,5 МПа, с последующим резким охлаждением полученного газа. При данных условиях при пиролизе исходящей парогазовой смеси выход этилена составит около 30%, метана 30-35%, остальное - легкие фракции C_2 и водород [81].

Влияние режимов пиролиза и активации (газификации) на характеристики сорбентов

Большой интерес из продуктов пиролиза, пригодных к дальнейшему использованию, вызывает технический углерод. Твердый остаток может быть задействован в качестве исходного материала при получении активированного угля, пироуглерода, в качестве топлива в специальных топочных устройствах [82], а также в качестве наполнителя резиновых прокладок рельсовых скреплений железнодорожного пути [83].

Вместе с тем, образующийся твердый углеродный остаток после пиролиза резинотехнических отходов может быть использован для получения сорбционных материалов, при этом получают высококалорийный газ для производственных целей и бытовых нужд и жидкую пиролизную смолу [84-87].

Под сорбционной очисткой воды понимают сорбцию (концентрирование) веществ на поверхности или в объеме пор твердого материала. Любое тело в пространстве ограничено поверхностью, и, следовательно, вещество его потенциально является сорбентом. Однако в практике очистки воды используются лишь сорбенты с развитой поверхностью, применение которых значительно эффективнее. Наибольшую удельную поверхность имеют тонкодисперсные ($d_{экв}$, < 100 мкм) и пористые сорбенты (100 – 1000 $м^2/г$).

Поры сорбентов делятся на:

– микропоры <2 нм,

– мезопоры 2 нм< d<50 нм,

– макропоры >50 нм [88].

Предварительно размолотое и отсортированное сырье обычно карбонизуют в барабанных печах без доступа воздуха. В этом процессе выделяют летучие соединения, материал уплотняется и приобретает прочность; одновременно образуется первичная макропористая структура, определяющая реакционные свойства в последующей стадии активации. Во избежание образования непрочного высокопористого продукта сырье, склонное к спеканию, размягчению и вспучиванию, нагревают медленно. Каждый вид сырья требует своих условий карбонизации, но обычно температура составляет 700-800°С. Чем выше эта температура, тем больше уплотняется материал и повышается прочность, но уменьшается объем пор и его реакционная способность.

Активация – наиболее сложная и ответственная стадия в процессе получения активированного угля. На стадии активации при нагревании происходит выборочное разрыхление и окисление карбонизата или сырца, в результате чего возникает определенная пористая структура. Активирующими

агентами могут быть кислород, водяной пар, углекислый и сернистый газы, а также такие неорганические соединения, как хлориды цинка и кальция, сульфат, сульфид или карбонат калия, различные фосфаты. По окончании активации неорганические активирующие добавки вымывают из продукта.

При активации углей водяным паром и углекислым газом окисление углерода протекает с поглощением теплоты (– 130 и – 163 кДж/моль), что облегчает управление процессом и исключает локальный перегрев материала. Для повышения скорости активации при 750 – 1000°С в сырье добавляют в качестве катализаторов карбонаты калия и кальция. Чаще других используют комбинированную парогазовую активацию топочными газами, содержащими смесь H_2+CO_2+O_2, что позволяет уменьшить дополнительное внешнее нагревание реакционной камеры или вообще избежать его. Процесс активации ведут так, чтобы избежать поверхностного обгара материала и ограничить образование макропор [89]. Прабово и др. описали процесс газификации биомассы с использованием парогазовой смеси в нисходящем газификаторе (газификатор обращенного процесса). Они обнаружили, что введение CO_2 в качестве газифицирующего агента повышает термический КПД процесса переработки [90]. Однако в исследовании по газификации биомассы при сравнении газифицирующих сред: пара, кислорода, воздуха и CO_2, наиболее многообещающие результаты достигаются при паровой и оксигазификации с максимальным выходом H_2 и CO [91].

Основным фактором, определяющим возникновение пористой структуры, является температура, причем микропоры образуются за счет взаимодействия углерода с водяным паром и углекислым газом. Снижение температуры увеличивает вероятность образования микропор, однако это снижает скорость активации, т.е. увеличивает ее продолжительность. Обгар углеродного вещества в процессе активации составляет 30-70%. Увеличение объема пор сорбента необратимо снижает его прочность, поэтому в зависимости от назначения угля стремятся к оптимальному обгару [89].

Степень обгара при активации рассчитывается по формуле [92]:

$$a = \frac{\chi_к - \chi_{ад}}{\chi_к} \times 100\%, \quad (1)$$

где – $\chi_к$ - $\chi_{ад}$ - насыпная плотность карбонизата и адсорбента, г/см^3.

При обгаре до 20% образуется большой объем микропор. При обгаре 20-45% образуются микро- и мезопоры, а при 50-55% обгара завершается образование микропористой структуры, и дальнейшая активация приводит к появлению супермикропор. При обгаре более 70% пористость развивается только за счет мезо- и макропор [93].

Стоит отметить, что микропоры играют наиболее важную роль в адсорбции газов и паров. Более крупная разновидность пор – мезопоры необходимы при адсорбции крупных молекул из жидких сред. Действие адсорбционных сил в мезопорах проявляется не во всем объеме поры, а практически только на небольшом расстоянии от стенки, поэтому адсорбция происходит на стенках пор в мономолекулярном или полимолекулярном слоях адсорбата. Основными параметрами мезопор являются удельная поверхность, объем пор и функция распределения объема пор по размерам [94]. Удельная поверхность, размер и характер пор являются важными характеристиками, определяющими адсорбционные свойства адсорбента. Адсорбция зависит от величины поверхности: чем больше пористость твердого тела, тем больше его общая удельная поверхность и способность к адсорбции [95].

Физическими характеристиками углеродных сорбентов являются:
насыпная плотность, гранулометрический состав, зольность, механическая прочность [94]. Определение соответствующих величин выполняется в соответствии с ГОСТ 16188–70 Сорбенты. Метод определения прочности при истирании, ГОСТ 16190–70 Сорбенты. Метод определение насыпной плотности, ГОСТ 55661–2013 Топливо твердое минеральное. Определение зольности. Для определения влажности твердого остатка пиролиза и газификации резинотехнических отходов используется методика по ГОСТ 52911 – 2013 Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги.

Кроме того, одной из важных характеристик химического соединения является инфракрасный спектр. Достаточно интенсивные полосы поглощения, проявляющиеся в области, характерной для определенной группы и пригодные для идентификации этой группы, называются характеристическими полосами поглощения [96].

Также одним из путей изучения процессов сорбции-десорбции является исследование морфологической структуры сорбционного вещества. Под морфологической структурой понимается совокупная характеристика элементов, включающая в себя их размер, форму и пространственную организацию. Зная физико-химические свойства вещества, в частности морфологию поверхности, можно прогнозировать сорбционные характеристики [97]. Известны исследования структуры и особенностей морфологии сорбентов с использованием метода сканирующей электронной микроскопии, при котором визуально определен размер пор [98-99].

Для описания опытных данных обычно применяют изотермы сорбции Брунауэра, Эммета и Теллера (изотерма БЭТ).

Количество газа, адсорбированное одним граммом адсорбента при установившемся равновесии, является функцией температуры, давления и природы адсорбента и адсорбируемого вещества [100].

Для газа, адсорбированного на определенном твердом теле при какой-либо фиксированной температуре, имеет место уравнение $n = f(p)_{T,\,газ,твердое\,тело}$.

Если температура ниже критической температуры газа, то более приемлема другая форма этого уравнения, являющегося уравнением изотерм адсорбции, выражающим соотношение между количеством адсорбированного газа и давлением при постоянной температуре:

$$n = f(p / p_0)_{T,газ,твердое\,тело}, \qquad (2)$$

где p_0 – давление насыщенных паров адсорбтива (вещества, способного адсорбироваться).

Большинство изотерм адсорбции можно отнести к одному из пяти типов по классификации, впервые предложенной С. Брунауэром, представлены на рис. 6 [101]. Ступенчатые изотермы VI типа, хотя и относительно редки, представляют теоретический интерес и поэтому включены в классификацию. Изотермы IV и V типов имеют петлю гистерезиса, нижнюю ветвь которой получают, измеряя адсорбцию при последовательном добавлении газа в систему, а верхнюю ветвь – при последовательном убавлении. Эффекты, связанные с гистерезисом, возможны также и для других типов изотерм.

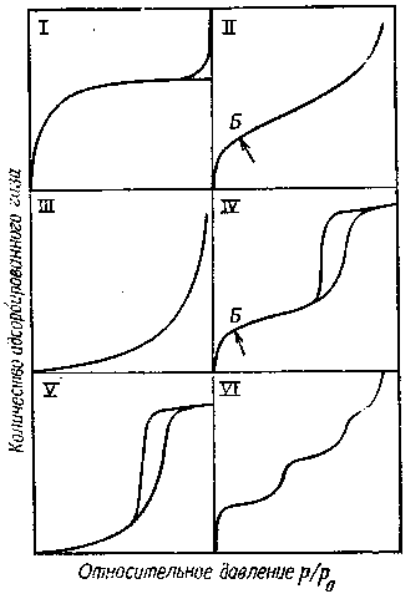


Рисунок 6 – Пять типов изотерм адсорбции (I-V) по классификации Брунауэра и ступенчатая изотерма (тип VI) [102]

В случае промышленных адсорбентов тип I характерен для микропористых адсорбентов, практически не содержащих мезопор. Начальные выпуклые участки изотермы типов II и IV также связаны с микропорами, присутствующими в сорбентах преимущественно мезо- и микропористых, полимолекулярная адсорбция и капиллярная конденсация в которых определяют дальнейший ход кривых.

Основное отличие II и III от IV и V типов заключается в том, что объем мезопор у адсорбентов типа IV и V в результате капиллярной конденсации заполняется адсорбатом раньше, чем относительное давление приблизится к

единице. В результате этого на изотермах появляется верхний почти горизонтальный участок [103].

Одной из основных характеристик активных углей является их сорбционная емкость (осветляющая способность) по метиленовому голубому [102]. Адсорбционная способность адсорбентов зависит от ряда физических и химических факторов. Величина адсорбции определяется комплексом физических взаимодействий между адсорбируемым веществом и поверхностью адсорбента. Активность адсорбентов характеризуется количеством адсорбированного вещества в граммах на 100 г адсорбента. Данная величина называется адсорбционной активностью [95].

Авторами [104] исследованы способы переработки изношенных шин, в результате которых получен твердый углеродсодержащий остаток с удельной адсорбционной поверхностью 30 – 94 $м^2/г$, с применением в реакторе аргона и последующим вдуванием водяного пара при осуществлении пиролиза определены следующие параметры: удельная поверхность 49,0 $м^2/г$; адсорбционная способность по метиленовому голубому 58,9 $м^2/г$; содержание серы 2,1%; теплота сгорания 23,5 МДж/кг, что может свидетельствовать о возможности дальнейшего применения твердого остатка в качестве сорбента [62].

При газификации (активации) водяным паром твердого остатка после пиролиза образуется генераторный газ (синтез газ), который может в последующем использоваться в качестве топлива или для производства химической продукции. Генераторный газ (синтез газ) - это газовая смесь, состоящая из оксида углерода CO и молекулярного водорода H_2 (горючих продуктов), а также небольшого количества балласта – азота N_2 и углекислого газа CO_2 [105].

Прошло более двух десятилетий с тех пор, как был реализован Киотский протокол по борьбе с изменением климата в результате выбросов парниковых газов. Этот вопрос был одной из наиболее заслуживающего внимания тем на многих известных международных конференциях, например, на Конференции сторон РКИК ООН (COP – 27) в 2022 году, посвященной минимизации выбросов

парниковых газов и ограничению повышения средней глобальной температуры в пределах 1,5°C. Одной из основных задач является улавливание CO_2, выбрасываемого энергетическим сектором и промышленными предприятиями [106]. В настоящее время отмечается использование технологии улавливания и хранения углерода на электростанциях и промышленных предприятиях после процесса сгорания топлива для улавливания и переработки CO_2 как часть цели по нулевым выбросам. Синтезированный газ из отработанных шин в этом исследовании, может стать многообещающим кандидатом для дальнейшего применения в крупномасштабных реакторах для удаления CO_2 из дымовых газов электростанций или других соответствующих отраслей промышленности и, таким образом, оказать содействие замкнуть углеродный цикл и поддержать биоциркуляцию [107]. Известна установка для переработки твердых отходов, с помощью которой генераторный газ пропускают через аппарат очистки и подают в теплообменник, и далее, подается в газопоршневой двигатель для выработки электроэнергии. [108]. Кроме того, известным способом преобразования CO_2 является реакция Будуара, которая описывает равновесные отношения между углеродом, монооксидом углерода и диоксидом углерода [109]:

$$C+CO_2 \leftrightarrow 2CO \quad (3)$$

Таким образом, повышение температуры газификации приводит к увеличению содержания монооксида углерода, в то время как содержание диоксида углерода уменьшаются [110].

Известно, что в 2017 году около 40% отходов шин, произведенных в США, было сожжено для получения энергии, 25% использовано в качестве резиновой крошки и около 8% в других сферах гражданского строительства [111]. Несмотря на то, что прямое сжигание полезно для производства, как электроэнергии, так и тепловой энергии, выбросы загрязняющих веществ, таких как полиароматические углеводороды, диоксины, твердые частицы и SO_x, образующиеся при сжигании шин, препятствуют использованию этого процесса ввиду проблем окружающей среды и здоровья населения [112].

Таким образом, пиролиз и газификация — это передовые методы термохимической конверсии, которые предлагают выгодные варианты управления отходами, которые невозможно легко переформовать или переработать обычными методами. Пиролиз состоит из термического разложения углеродосодержащей летучей фракции образца с получением богатого углеводородами синтетического газа, жидкости и угля, качество которых можно варьировать с помощью эксплуатационных термодинамических параметров. В процессе газификации происходит преобразование сырья в синтез-газ и образуется твердый остаток. Карбонизат, образующийся при пиролизе, можно использовать либо в качестве низкосортной сажи (технического углерода), добавки к углю, либо для производства активированного угля, либо для каталитических применений в качестве катализатора, особенно для реакции крекинга смол. При газификации окислительная среда приводит к меньшему выходу твердого остатка, но более высокой пористости, чем пиролитическая. Жидкая фаза, полученная в результате пиролиза, представляет собой сложную смесь тяжелых углеводородов. Её можно использовать либо в качестве топлива с высокой теплотой сгорания, примерно 40 МДж/кг, либо на нефтеперерабатывающих заводах в качестве источника очищенных химикатов, таких как лимонен, бензол, толуол и ксилол. Газ, полученный в результате пиролиза и газификации, в основном состоит из H_2, CO, CO_2 и легких углеводородов, таких как CH_4, C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8. Газы можно использовать после удаления второстепенных компонентов, таких как твердые частицы, смолы и загрязнения, для производства электроэнергии с использованием газовых турбин, газопоршневых двигателей или топливных элементов после извлечения H_2 из синтез-газа (при высоком соотношении H_2/CO с использованием паровой газификации) [113].

Выбор рациональной стратегии управления отходами имеет важное значение, так как это позволяет не только снизить экологическую нагрузку на окружающую среду, но и уменьшить стоимость производства за счет возврата в технологический процесс части энергии, или получить новый продукт,

основанный на переработанных отходах [114]. В настоящее время авторы выделяют 21 функционирующий завод пиролиза в России. Общая производительность этих заводов достигает 85 тонн шин в сутки, что составляет 3% от годового объема образования изношенных шин [115]. Исходя из вышеизложенного, для Кузбасса-Кемеровской области – региона с развитым топливно-энергетическим комплексом и накопленными отходами РТИ от грузового карьерного автотранспорта, проблема переработки отработанных крупногабаритных шин является актуальной.

Глава 2. Материалы и методы исследований

2.1 Характеристики исходного сырья

Переработка отработанных автомобильных шины для Кузбасса имеет большое значение, так как большинство угольных предприятий региона оснащено большегрузной техникой, в частности, карьерными самосвалами. В частности, на угольных разрезах ОАО «ХК «СДС-УГОЛЬ» используются крупногабаритные шины для карьерных самосвалов грузоподъемностью от 130 до 360 т (420 т). [116]. Компания АО «УК «Кузбассразрезуголь» использует карьерную технику грузоподъемность 90-220 т.

Одними из ведущих предприятий в Кузбассе, занимающихся утилизацией и переработкой резинотехнических отходов являются ООО «Эко Шина» (г. Новокузнецк) и ООО «СибЭкоПром-Н» (г. Ленинск-Кузнецкий), на которых используется физический метод – измельчения шин с получением резиновой крошки [117].

В настоящей работе в качестве сырья использовались измельченные фракции резиновой крошки отходов крупногабаритных шин карьерных самосвалов, полученной на установках ООО «СибЭкоПром» и предоставленные компаниями АО «УК «Кузбассразрезуголь» (класс крупности 0–1 и 2–3,5 мм (КРУ)) и АО ХК «СДС-Уголь» (класс крупности 1–3 и 2–4 мм (СДС)). Характеристики приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Характеристики исходного сырья

Образец	Технический анализ (мас%)			Элементный анализ (мас. %, в пересчете на *daf*)					Удельная теплота сгорания (низшая) Q_s (МДж·кг$^{-1}$)
	Аналитическая влажность, W^a	Зольность в пересчете на сухую массу A^d	Выход летучих в пересчете на сухую беззольную массу (*daf*), V^{daf}	C	H	N	S	O*	
Резиновая крошка АО «УК «Кузбассразрезуголь» (КРУ)	0,5	7,6	60,6	86,6	8,0	1,4	1,7	2,3	27,0
Резиновая крошка АО ХК «СДС-уголь» (СДС)	0,9	5,8	69,8	89,3	8,8	0,4	1,3	0,2	38,4

Технический анализ исходной резины проводили с использованием стандартных методов по ГОСТ 19816.4–91 (ИСО 247–90), ГОСТ 52911 – 2013. Элементный анализ исходного сырья и продуктов термообработки выполнялся с помощью элементного анализатора Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, США) с относительной погрешностью ±0,3%. Теплоту сгорания исходного сырья определяли с помощью автоматического изопериболического калориметра АС-500 (LECO Corporation) с относительной погрешностью ±0,2%.

Из табл. 5 видно, что содержание серы и зольности в пересчете на сухую массу в резиновой крошки АО «УК «Кузбассразрезуголь» в 1,3 раза больше АО ХК «СДС-уголь». Резиновая крошка АО ХК «СДС-уголь» имеет наибольшее значение удельной теплоты сгорания и отличается повышенным содержанием водорода и пониженным содержанием кислорода и азота. Кроме того, в покрышках СДС содержание углерода составляет 89,3 мас.%, что больше на 3 мас.% по сравнению с шинами КРУ. В таком же тренде находится соотношение выхода летучих веществ, но превышение составляет более 15 мас.%. Атомное отношение H/C шин КРУ и СДС, соответственно, 1,11 и 1,18. Этот показатель характеризует гидрируемость процесса получения жидких продуктов пиролиза с его повышением.

Отличие характеристик грузовых шин по техническому и элементному анализу, вероятно, связано с различными поставщиками покрышек, технология и состав которых не одинакова. Например, СДС покупает до настоящего времени шины в Японии или Франции для карьерных самосвалов грузоподъемностью 320-360 т.

КРУ имеет карьерные самосвалы грузоподъемностью – 90-220 т. Поставки шинной продукции происходят из Франции (Michelin), Китая (WestLake), Тайваня (Maxam). Производитель не раскрывает состав выпускаемой шинной продукции.

На основании этого можно свидетельствовать о том, что различная характеристика исследуемых отходов РТИ, в нашем случае крошка, зависит от основы натурального или искусственного каучука (бутадиеновый и его производные).

2.2 Методика экспериментального исследования

Пиролиз резиновой крошки отработанных шин и углекислотную активацию проводили на экспериментальной установке, показанной на рис.7.

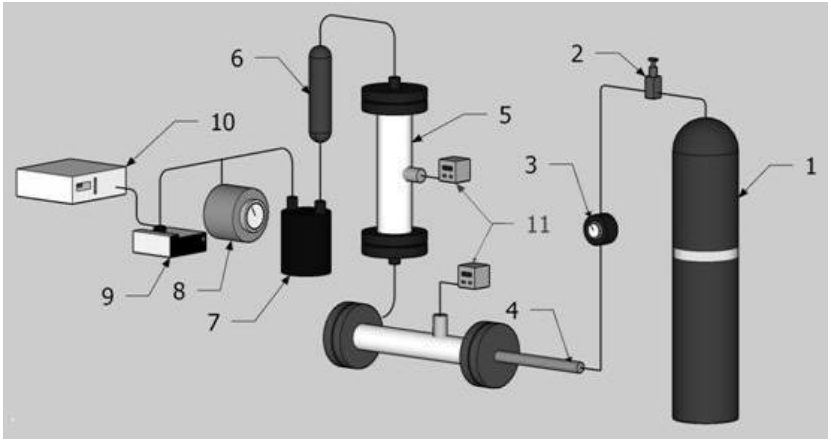


Рисунок 7 – Схема экспериментальной установки

1 – баллон с CO_2; 2 – вентиль; 3 – расходомер CO_2; 4 – подогреватель CO_2; 5 – реактор-пиролизер-газификатор; 6 – конденсатор тяжелых углеводородов (пиролизной жидкости); 7 − сепаратор-отделитель; 8 – барабанный газовый счётчик легких углеводородов; 9 – перистальтический насос для подачи газа в газоанализатор; 10 – газоанализатор; 11 – измеритель-терморегулятор

Количество загружаемой резиновой крошки для процесса пиролиза в реактор-пиролизер *5* составляло 80 г. Скорость нагрева гранулята электронагревателем составляла 10-12°С/мин (на основании литературных данных влияния скорости нагрева на выход продуктов пиролиза). Продолжительность процесса пиролиза ограничивалась от момента начала выделения газов (летучих веществ) при температуре 500–520°С и до завершения выделения газообразных продуктов, которое фиксировалось отсутствием расхода барабанным газовым счётчиком легких углеводородов. Время процесса достижения температуры пиролиза для выдержки процесса увеличивается с повышением температуры процесса нагрева от 550°С до 700°С:

	550°С	600°С	650°С	700°С
Время нагрева, мин	55	75	80	90
Время выдержки, мин	55	30	30	30

Часть газообразных продуктов пиролиза, выходящих из реактора *5*, конденсировалась в результате охлаждения в конденсаторе *6* и накапливалась в виде пиролизной жидкости в сепараторе-отделителе *7*. Количество выделяющихся неконденсируемых газообразных продуктов фиксировали с помощью барабанного счетчика *8* и перистальтического насоса *9*, состав основных компонентов газовой фазы анализировали (в объемных процентах) с помощью газоанализатора *10* Тест-1 (Россия, Бонер). После эксперимента полученную пиролизную жидкость взвешивали и анализировали методами хроматомасс-спектрометрии и ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (ИКФП-спектроскопия). Образовавшийся твердый углеродный остаток после выгрузки из реактора взвешивали и проводили его элементный и ИК-спектральный анализ. Также твердый остаток был подвергнут аналитическому исследованию на зольность и текстурным характеристикам. Выходы жидких и твердых продуктов рассчитывали в процентах от массы исходной резиновой крошки. Массовый выход газов был определен по разнице между суммой выходов жидких и твердых продуктов.

После пиролиза резиновой крошки при температуре выдержки процесса 600°С до окончания выхода летучих веществ, образцы анализировались по выше приведенной методики исследования.

Одностадийный процесс активации углекислотой

Далее образцы после пиролиза направлялись на углекислотную активацию (газификацию), которая проводилась при температурах 940°С, 960°С, 980°С. Для проведения термообработки в реактор *5* загружалось 8 г твердого углеродного остатка процесса пиролиза резиновой крошки, после чего осуществляли нагрев реакционной зоны. Температура в реакторе измерялась хромель-алюмелевой термопарой, которая находилась в слое. Скорость нагрева составляла 8-12°С/мин, контроль осуществляли с использованием измерителя-терморегулятора *11*. Нагрев до температуры начала процесса газификации осуществлялся без доступа кислорода в инертной среде. После достижения заданной температуры процесс

активации (газификации) начинали открытием крана на баллоне *1* подачу газифицирующего агента CO_2 с расходом 0,1 л/мин. Перед поступлением в реакционную зону газифицирующий агент, проходя через подогреватель *2*, нагревался до температуры 100-120°С. Образующийся генераторный газ в процессе взаимодействия кокса (карбонизата) и углекислоты направляли через барабанный счетчик *6* и в газоанализатор *7* через перистальтический насос *9* для определения состава и количества полученных газообразных продуктов. Для анализа состава генераторного газа использовался поточный газоанализатор ТЕСТ 1. В каждом эксперименте осуществлялось измерение начальной и конечной массы твёрдого остатка, которые были использованы для составления материального баланса, а также для определения степени обгара при активации. Далее образцы анализировались по выше приведенной методике исследования.

Двухстадийный этап активации (углекислотная + паровая)

Двухстадийный этап активации твердого углеродного остатка заключался в том, что после первого этапа углекислотной активации углеродный остаток подвергнут анализу на текстурные характеристики, поглощающую способность, прочность при истирании.

Второй этап после углекислотной газификации был проведен паровой активацией на экспериментальном стенде, схема которого представлена на рис. 8.

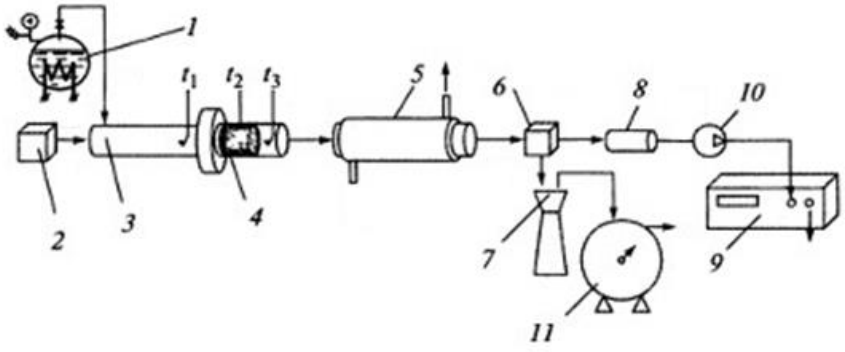


Рисунок 8 – Схема экспериментальной установки для проведения процесса паровой активации

1 – парогенератор с перегревателем; *2* – генератор горючей смеси (H_2+0,5O_2) из электролизной установки воды; *3* – зона смешения горения водородно-

кислородной смеси с низко потенциальным водяным паром; *4* – реакционная зона высокотемпературного водяного пара с твердым остатком карбонизата резины в рабочем участке плотного слоя; *5* – конденсатор остатка водяного пара; *6* – конденсатор водяного пара; *7* – емкость сбора конденсата пара (сепаратор конденсата водяного пара и неконденсируемого генераторного газа); *8* – устройство осушения неконденсируемого газа от остатков воды (фильтрующий элемент); *9* – газоанализатор ТЕСТ-1; *10* – перистальтический насос; *11* – газовый барабанный счетчик

Активацию образцов осуществляли в плотном слое частиц в среде перегретого водяного пара без доступа кислорода. Перегретый пар получали при сгорании водородно-кислородной смеси при смешении потока незначительно перегретого водяного пара атмосферного давления на 20-40°С (низкопотенциального), поступающего из парогенератора и перегревателя *1*.

Второй этап паровой активации после первого углекислотного проводили при условиях, которые описаны ниже как в одностадийном процессе активации водяным паром. Полученные образцы после второго этапа активации водяным паром анализировались по выше приведенной методике исследования.

Одностадийный процесс активации водяным паром

При одностадийной активации полученного карбонизата методом пиролиза резиновой крошки в среде высокотемпературного водяного пара масса навески твердого углеродного остатка (карбонизата) составляла 6 г. Активацию проводили при температурах пара 700℃, 800℃, 850℃ и 900℃. Время выдержки составило 10 минут для каждой температуры процесса.

Для измерения удельной поверхности твёрдого пористого остатка при одностадийной и двухстадийной активации использован автоматический анализатор удельной поверхности и пористости 3P Sync (относительная погрешность менее ±1,0%). Массовую долю золы и влаги определяли по ГОСТ 55661–2013, ГОСТ 52911–2013. Определение адсорбционной активности по

метиленовому голубому производили с помощью фотометра фотоэлектрического КФК-3 (погрешность измерения ± 0,5%).

Исследование состава пиролизной жидкости

С целью изучения состава пиролизной жидкости была проведена перегонка при атмосферном давлении и под разрежением.

Дистилляция при атмосферном давлении

Для перегонки при атмосферном давлении использовали установку, изображенную на рис. 9.

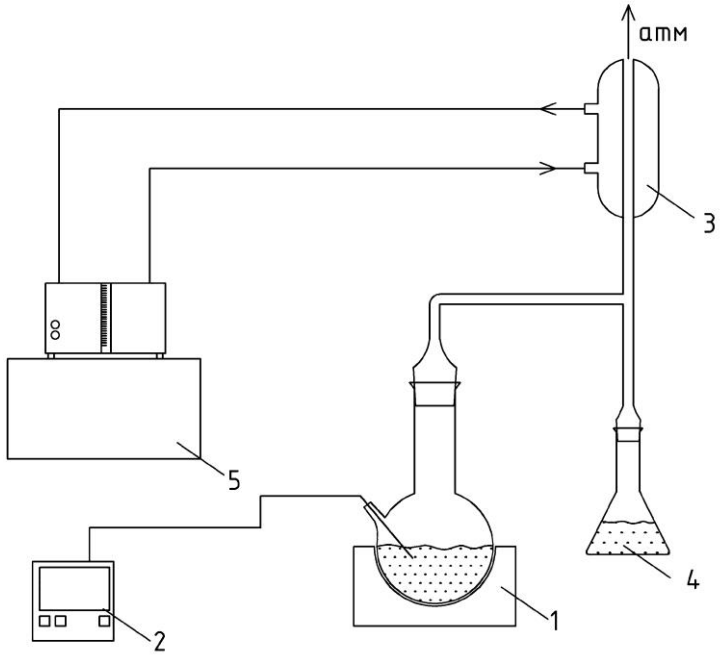


Рисунок 9 – Установка для дистилляции при атмосферном давлении

1 – колбонагреватель, 2 – измеритель-терморегулятор, 3 – дефлегматор, 4 – сборник целевой фракции, 5 –термостат

Исходную пиролизную жидкость нагревали в колбонагревателе *1* до температуры начала кипения. Температуру контролировали при помощи термопары, установленной в среде 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*, температуру в котором поддерживали на 5-10°С ниже уровня температуры кипения парообразных

продуктов при помощи термостата *5*, охлаждаясь и конденсируясь, поступали в сборник целевой фракции *4*. После завершения отбора пробы кипящих компонентов при одинаковой температуре, производили увеличение подвода теплоты в колбонагревателе и меняли сборник целевой фракции *4*. При этом температура кипения пиролизной жидкости увеличивалась и достигала температуры кипения следующей фракции пиролизной жидкости и повторялась процедура её отгонки. При этом сборник целевой фракции *4* последовательно заменялся другим.

Жидкие конденсированные углеводороды пиролиза подвергали перегонке под разрежением на экспериментальной лабораторной установке, представленной на рис. 10.



Рисунок 10 – Установка для дистилляции пиролизной жидкости под разрежением

1– теплоизолированная колба с колбонагревателем, *2* – измеритель-регулятор ТРМ1, *3* – холодильник, *4* – сборник жидкой фракции, *5* – вакуумный насос, *6* – регулятор вакуума (дроссель)

Принцип действия основан на нагреве пиролизной жидкости с помощью колбонагревателя *1* до температуры кипения компонентов, которую

регистрировали с помощью измерителя-регулятора ТРМ1 *2*. Пары каждой фракции пиролизной жидкости, проходя через холодильник *3* и конденсируясь, поступали в сборник жидкой фракции *4*. Регулирование величины разрежения осуществляли с помощью дросселя *6* вакуум-насоса *5*. После завершения отбора жидких компонентов одной из фракций, начинали продолжать нагрев пиролизной жидкости для выделения следующей фракции с соответствующими температурами кипения и другими сборниками жидкой фракции.

Анализ состава фракций проводили с помощью газового хроматографа с масс-спектрометрией Agilent 7890B GC-MS, колонка WM-INOWAX, 60 м 0.25 мм x 0.25 мкм (длина x диаметр x толщина слоя пленки связанного полиэтиленгликоля). Для определения теплоты сгорания пиролизной жидкости и фракций использовали автоматический изопериболический калориметр АС-500 (LECO Corporation).

Для оценки применения пиролизной жидкости в качестве топлива были определены ее физические характеристики. Температуру вспышки пиролизной жидкости определяли на аппарате с открытым тиглем Кливленда (ГОСТ 4333-2014). Определение вязкости исходной жидкости, полученной при температуре пиролиза 500°С, осуществляли по ГОСТ 33-2016.

Для определения времени задержки зажигания дистилляционных фракций использовали установку, представленную на рис. 11.

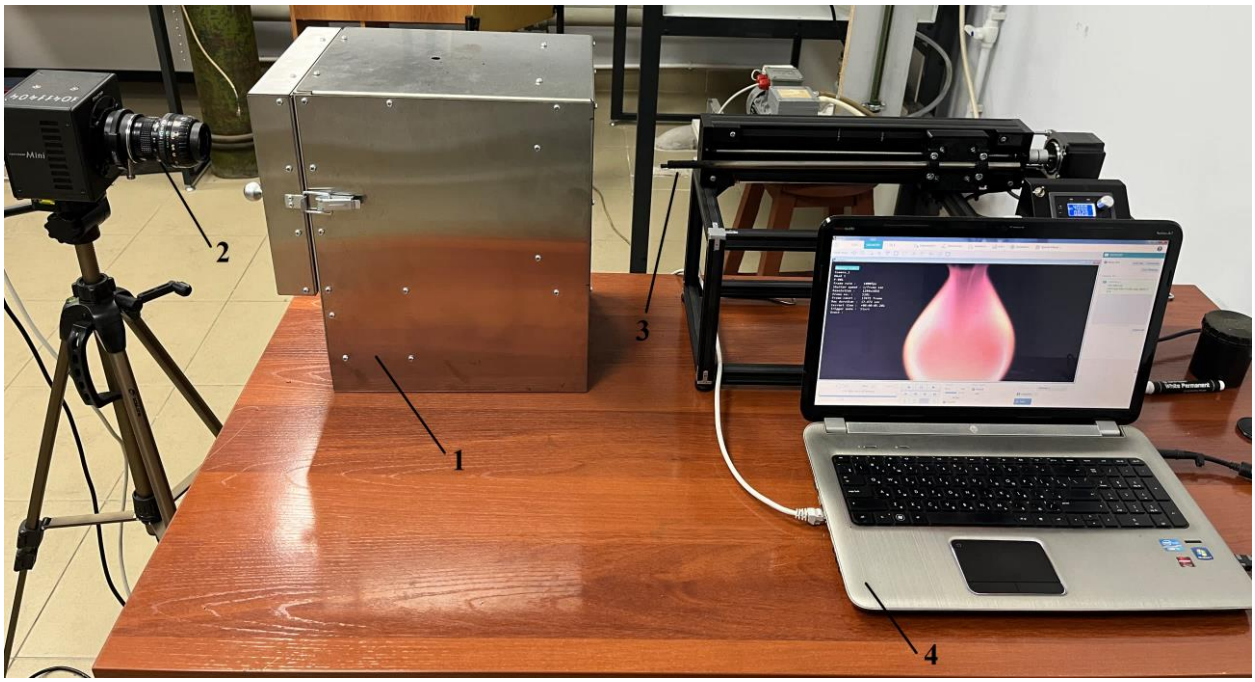


Рисунок 11 – Схема экспериментальной установки для определения времени задержки зажигания горючих материалов

1 – муфельная печь, *2* – скоростная видеокамера, *3* – механизм подачи образца в камеру муфельной печи, *4* – ноутбук

Установка состоит из муфельной печи Plavka.Pro ПМ-2ПТР, высокоскоростной видеокамеры Photron Fastcam Mini UX и механизма, осуществляющего подачу образца в камеру печи. Печь предварительно нагревали до температур 600°С и 700°С. Масса навески исследуемого образца составляла 0,024 г. (подавалась дозатором) и помещалась на держатель механизма, имеющего комнатную температуру. Далее держатель перемещали в центр муфельной печи, и время зажигания фиксировали по изображению на мониторе ноутбука с момента появления свечения. Временем задержки зажигания считалось время от момента входа держателя с образцом в муфельную печь до начала образования свечения, видимого в фокусе видео камеры.

Глава 3. Исследование влияния температуры и времени выдержки процесса пиролиза на выход твердого остатка, жидкой и газовой фазы

3.1 Материальный баланс процесса пиролиза различной по классу крупности резиновой крошки при различных температурах пиролиза

По результатам экспериментального исследования процесса пиролиза составлен материальный баланс при температурах 550°С, 600°С, 650°С и 700°С при использовании резиновой крошки различного гранулометрического состава, который приведен на рис. 12. Время процесса (выдержки) пиролиза увеличивается с повышением температуры процесса. Количество повторений опытов каждого образца было не менее трех.

Массу пиролизного газа определяли по объему газа, полученному за весь процесс пиролиза, зафиксированному газовым барабанным счётчиком, $м^3$ и плотности пиролизного газа.

Плотность пиролизного газа определяли, используя состав (мас.%) из табл. 6 и 7. Плотность каждого компонента принята по справочным данным. Ниже приведен расчет для резиновой крошки крупностью 1-3 мм и температуре пиролиза 550°С:

$$\rho_{п.г.} = r_{CO} \cdot \rho_{CO} / 100 + r_{CH_4} \cdot \rho_{CH_4} / 100 + r_{O_2} \cdot \rho_{O_2} / 100 + r_{H_2} \cdot \rho_{H_2} / 100 + r_{CO_2} \cdot \rho_{CO_2} / 100, \text{ кг/м}^3 \qquad (4)$$

$$\rho_{п.г.} = 2,2 \cdot 1,25 / 100 + 44,5 \cdot 0,714 / 100 + 1,9 \cdot 1,43 / 100 + 51 \cdot 0,08987 / 100 +$$
$$+ 0,4 \cdot 1,98 / 100 = 0,426 \text{ кг/м}^3$$

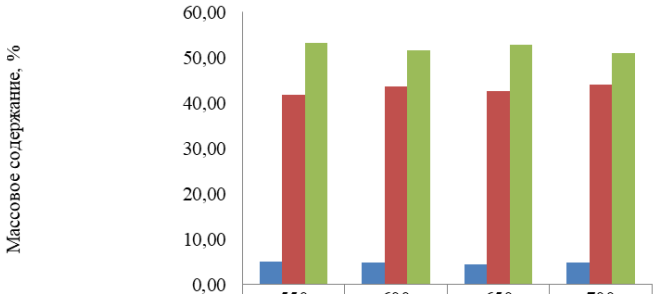
Масса пиролизного газа составила:

$$m_{п.г.} = \rho_{п.г.} \cdot V, \text{ кг} \qquad (5)$$

$m_{п.г.} = 0,426 \cdot 0,00365 = 0,00156$ кг .

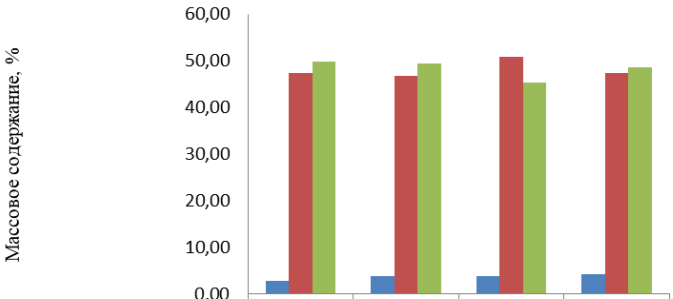
Т.е. из 0,08 кг исходного сырья (резиновой крошки) получено 0,00156 кг пиролизного газа. Тогда при пересчете на 1 т. отработанных автомобильных шин будет получено 19,5 кг пиролизного газа.

а)



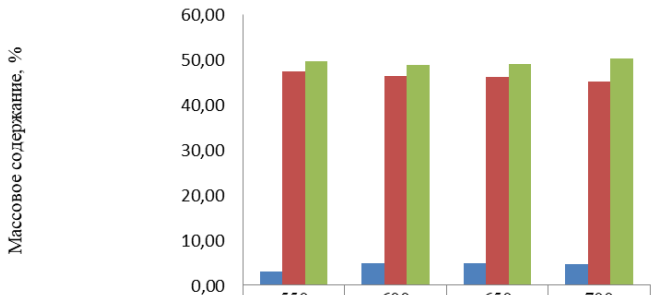
	550	600	650	700
Пиролизный газ, %	5,00	4,87	4,51	4,88
Пиролизная жидкость, %	41,73	43,59	42,59	44,15
Твердый остаток, %	53,27	51,53	52,90	50,97

б)



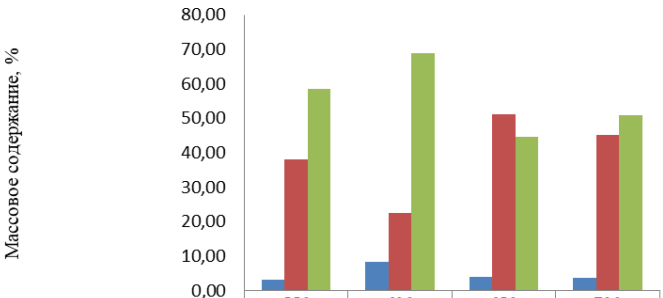
	550	600	650	700
Пиролизный газ, %	2,88	3,84	3,82	4,18
Пиролизная жидкость, %	47,37	46,69	50,89	47,28
Твердый остаток, %	49,75	49,46	45,29	48,54

в)



	550	600	650	700
Пиролизный газ, %	3,12	4,88	4,80	4,65
Пиролизная жидкость, %	47,29	46,43	46,13	45,11
Твердый остаток, %	49,58	48,70	49,07	50,24

г)



	550	600	650	700
Пиролизный газ, %	3,37	8,31	4,08	3,84
Пиролизная жидкость, %	38,14	22,70	51,26	45,16
Твердый остаток, %	58,48	68,99	44,65	51,00

Рисунок 12 – Материальный баланс процесса пиролиза различных фракций резиновой крошки (мас. %)

а) 0-1 мм (КРУ); *б*) 2-4 мм (СДС); *в*) 1-3 мм (СДС); *г*) 2-3,5 мм (КРУ)

Данные, представленные на рис. 12 показывают, что содержание пиролизного газа вне зависимости от температуры пиролиза и выдержки процесса, составляет менее 10 мас. %, что согласуются с результатами [16, 38].

Наибольшая доля пиролизной жидкости относительно выхода твердого остатка принадлежит пиролизу образцов резиновой крошки крупностью 2-4 мм (СДС) и 2-3,5 мм (КРУ) при температуре процесса 650°С. В остальных случаях выход твердого остатка превышал объем получаемой пиролизной жидкости.

Выявлено, что при температурах пиролиза 550 и 600°С с увеличением размера резиновой крошки (КРУ) с 0-1 мм до 2-3,5 мм доля коксового остатка увеличивается с 51,5÷53,3% до 58,5÷69,0%, а для пиролизной жидкости уменьшается с 41,7÷44,0% до 22,7÷38,1%. Полученные результаты согласуются с данными авторов [59, 60], которые проводили пиролиз резиновой крошки при температурах в диапазоне 400-460°С.

Для резиновой крошки (СДС) близкого диапазона размера 1-3 и 2-4 мм (3 мм входит в диапазон 2-4 мм, а 2 мм входит в диапазон 1-3 мм) такая закономерность увеличения доли коксового остатка и уменьшением доли пиролизной жидкости с увеличением размера резиновой крошки выражена не ярко. Доля коксового остатка при увеличении размера крошки незначительно повышается с 48,7÷49,6% до 49,5÷49,8%. Доля же пиролизной жидкости осталась практически неизменной: с 46,4÷47,3% до 46,6±47,4%.

При необходимости получения большей доли пиролизной жидкости допустимо применять для пиролиза измельченную крошку порядка 1-4 мм. Это положение относится к температурному диапазону пиролиза 550-600°С.

Также получена антибатная зависимость выхода твердых и жидких продуктов с увеличения размера резиновой крошки в процессе пиролиза при температурах 550-600°С. С увеличением размера резиновой крошки при температурах пиролиза 650-700°С (КРУ) с 0-1 мм до 2-3,5 мм доля коксового остатка уменьшается с 52,9÷51,0% до 44,7÷51,0%, а для пиролизной жидкости – увеличивается с 42,6÷44,2% до 51,3÷45,2%.

Необходимо отметить, что при температуре пиролиза 700°С наблюдается нивелирование влияния размера частиц на выход продуктов. При достижении температуры пиролиза 700°С доля продуктов независимо от размера частиц изменяется незначительно. В табл. 5а из рис. 12 приведены данные по составу: газ/пиролизная жидкость/твердый остаток.

Таблица 5а – Состав продуктов пиролиза различных фракций резиновой крошки при температуре 700°С

Продукт	Размер, мм				Отклонение Δ, мас.%
	0-1	2-4	1-3	2-3,5	
	Содержание, масс.%				
Пиролизный газ	4,88	4,18	4,65	3,84	1,04
Пиролизная жидкость	44,15	47,28	45,11	45,16	3,13
Твердый остаток	50,97	48,54	50,24	51,00	2,46

При более низких температурах пиролиза отклонение между минимальными и максимальными значениями выхода продуктов различных классов крупности резиновой крошки достигают значительных величин, например при температуре 550°С по выходу газа Δ=2,12%, пиролизной жидкости Δ=9,23%, твердому остатку Δ=8,9%.

Возможная причина выхода большей доли пиролизной жидкости при мелких размерах гранулированной резины, как в случае 0-1 мм, и температурах процесса пиролиза 550-600°С, связана подобно кинетической области горения, скорости термической деструкции резины с выходом газообразных продуктов. При малых размерах частиц, даже учитывая низкий коэффициент теплопроводности резины (λ=0,15 Вт/(м·К)), но малый радиус резиновой крошки, может свидетельствовать о высокой скорости термохимической деструкции резиновой крошки, что соответствует кинетической области распада.

В случае увеличения размеров резиной крошки, например, 2-3,5 мм и более из-за низкой теплопроводности материала резины, диффузия образовавшихся

газообразных продуктов в теле резиновой крошки на поверхность затруднительна. Поэтому, при увеличении размеров резиновой крошки скорость процесса ее термохимической деструкции снижается и процесс происходит в диффузионной области.

Кроме того, при температуре процесса пиролиза 550°С с увеличением класса крупности резиновой крошки выход пиролизного газа уменьшался с 5 мас.% при классе крупности 0-1 мм (КРУ) до 2,88 мас.% при размере 2-4 мм (СДС). Вероятно, это связано с различием каучука, используемого для производства шин.

При температуре пиролиза 600°С резиновой крошки классами 0-1 мм (КРУ) и 1-3 (СДС) мм выход пиролизного газа оставался на уровне 4,87 мас.%, а при переходе от класса 2-4 мм (СДС) до 2-3,5 мм (КРУ) выход газа увеличился более чем в два раза: с 3,84 до 8,31 мас.%. Качественное согласование по увеличению выхода пиролизного газа при температуре 620°С получено в [53] по сравнению с меньшей температурой пиролиза. Вероятно, это связано с природой каучука, применяемого в производстве шин, так как класс крупности резиновой крошки был практически одинаков. Для получения большего выхода пиролизного газа в промышленных масштабах пиролитического способа утилизации отработанных шин необходимо проводить предварительные исследования для определения режимных параметров.

При 650°С выход пиролизного газа по классам крупности 0-1, 1-3 и 2-3,5 мм изменялся в незначительных пределах: 4,08-4,8 мас.%, выход пиролизного газа резиновой крошки 2-4 мм составил 3,82 мас.%. Таким образом, пиролиз исследуемых отработанных шин показал, температура процесса 650°С практически не оказывает существенного влияния на выход газообразных продуктов пиролиза.

При 700°С, как и при 650°С, выход пиролизного газа мало отличался по классам крупности и составлял 3,84-4,88 мас.%. Таким образом можно отметить,

что при температурах пиролиза 650°С и более выход газа становится стабильным при используемых классах крупности и составляет около 4,3±0,5 мас.%.

Наибольший выход жидкой фракции пиролиза резиной крошки, более 50 мас.%, наблюдали при температуре 650°С для крупности резиновой крошки 2-3,5 и 2-4 мм. При этом твердого остатка было получено минимальное количество, что составляло около 45 мас.%. Однако при рассмотрении результата с использованием резиновой крошки крупностью 2-3,5 мм при температуре 600°С можно видеть резкое снижение выхода жидкой фракции (22,7 мас.%), а содержание твердого остатка повысилось практически до 69 мас.%. Это связано с резким уменьшением образования жидких продуктов Лимонена и Цимола с одновременным повышением образования газообразной и твердой фазы, о чем свидетельствуют данные из табл. 8. Выходы твердого углеродного остатка для всех исследованных классов резиновой крошки (кроме крупности 2-3,5 и 2-4 мм при температуре пиролиза 650°С) превышали выход жидкой фракции в диапазоне 2,94-10,31 мас.%.

Для сравнения результатов по выходу газообразных веществ, необходимо рассмотреть данные табл. 5, которые свидетельствуют об отличающихся технических характеристиках резиновой крошки в зависимости от поставщика. Выход летучих веществ у образцов (СДС) выше на 9,8 мас.% по сравнению с крошкой (КРУ). Рассматривая результаты выхода газообразных веществ процесса пиролиза крошки СДС на рис. 12 *б* и *в*, классов крупности 2-4 и 1-3 мм, соответственно, в диапазоне температур 550-700°С, можно отметить, что при классе крупности 2-4 мм средний выход газа составил 3,5±0,6 мас.%, а крупностью 1-3 мм – 4,0±0,8 мас.%. Незначительное повышение выхода газа при меньшем классе крупности одного и того же поставщика можно объяснить большей удельной поверхностью зерен на единицу объема.

Рассматривая резиновую крошку КРУ, подвергнутую пиролизу, выход летучих веществ меньше на 9,8 мас.% против образцов СДС на рис. 12, *а* и *г* при классах крупности 0-1 и 2-3,5 мм, соответственно, и температурном диапазоне от

550 до 700°С, можно свидетельствовать, что при классе крупности 0-1 мм, выход газообразных веществ составлял 4,75±0,25 мас.%, а при классе крупности 2-3,5 мм при температуре пиролиза 600°С, произошел неожиданно большой выход газа – 8,31 мас.%. Это связано с уменьшением доли образования тяжелых углеводородов (Лимонена и Цимола, табл. 8) при одновременном росте легких C_1-C_4. Повторение опытов показало, что выход газа был практически одинаков. При других температурах процесса этого класса крупности выход газа составлял 3,75±0,35 мас.%. Это ниже, чем у класса крупности 1-3 мм, что можно допустить большей удельной поверхностью на единицу объема пробы при температурном воздействии на меньший класс крупности. Дополнительно можно отметить, что значительный выход газа при температуре пиролиза 600°С крошки КРУ 2-3,5 мм можно объяснить разрывом связей в большей мере непредельных углеводородов C_5-C_8 и переход их в легкие C_1-C_4.

Если рассматривать позицию на максимальный выход твердого остатка из рассмотренных образцов резиновой крошки для получения сорбентов, то необходимо проводить процесс пиролиза при температуре 600°С. Вследствие этой постановки, полученный твердый остаток пиролиза для дальнейшей активации проводили при температуре 600°С.

3.2 Состав и выходы газообразных продуктов пиролиза резиновой крошки в зависимости от температуры термообработки

В табл. 6 и 7 показан состав пиролизного газа и теплота сгорания смеси газов, которую определяли как сумму произведений теплоты горения каждого горючего компонента на его объемную долю в смеси.

Таблица 6 – Состав пиролизного газа при различных температурах термообработки крошки шин КРУ (фракции 0-1 мм и 2-3,5 мм)

Сырье	фракция 0-1 мм				фракция 2-3,5 мм			
Температура, °С	550	600	650	700	550	600	650	700
Состав газа, об.%								
CO,%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3	0,0	0,0
CO_2,%	0,4	0,4	0,4	0,9	0,0	0,4	0,4	0,0
CH_4,%	45,2	42,1	36,6	36,4	45,6	44,4	36,9	34,2
H_2,%	52,9	56,2	61,8	60,7	53,1	52,8	61,5	64,8
O_2,%	1,5	1,3	1,2	2,0	1,3	1,1	1,2	1,0
Теплота сгорания, МДж/нм^3	21,9	21,2	19,8	19,6	22,06	21,78	19,87	19,26

Как видно из табл. 6, состав газов, прошедших через газоанализатор ТЕСТ-1, состоит преимущественно из водорода и метана. Теплота сгорания пиролизного газа составляет 19-22 МДж/нм^3. Необходимо отметить, что оптический датчик газоанализатора ТЕСТ-1 по метану может идентифицировать C_2-C_4, складывая показания. Поэтому опираться будем только на метановую группу. Погрешность по O_2 составляет ±0,2%, по CO ±10% (по данным производителя).

При повышении температуры процесса пиролиза метановая группа снижается, а водород в составе газообразных веществ показывает рост. Наибольшее соотношение по выходу водорода к метану H_2/CH_4 устанавливается при 650°С пиролиза резиновой крошки класса крупности 0-1 мм и составляет 61,8/36,6 = 1,69 мас.% H_2/мас.% CH_4. Для крошки 2-3,5 мм максимальное соотношение устанавливается при 700°С, которое соответствует отношению 64,8/34,2 = 1,89 мас.% H_2/мас.% CH_4.

Таблица 7 – Состав пиролизного газа при различных температурах термообработки крошки шин СДС (фракции 1-3 мм и 2-4 мм)

Сырье	фракция 1-3 мм				фракция 2-4 мм			
Температура, °С	550	600	650	700	550	600	650	700
Состав газа, об.%								
CO,%	2,2	2,1	3,7	0	0,7	2,5	0,0	0,0
CO_2,%	0,4	0,0	0,0	0,4	0,4	0,4	0,0	0,0
CH_4,%	44,5	44,1	38,6	41,3	46,3	39,5	37,4	31,3
H_2,%	51,0	47,9	52,7	57,5	50,9	56,4	61,5	67,3
O_2,%	1,9	5,9	5,0	0,8	1,7	1,2	1,1	1,4
Теплота сгорания, МДж/нм^3	21,7	21,2	20,0	21,0	22,18	20,57	20,05	18,49

Из табл. 7 видно, что данные согласуются со значениями табл. 6. Концентрация водорода увеличивается с повышением температуры термообработки, за исключением образцов крупностью 2-3,5 мм (КРУ) и 1-3 мм (СДС) при температуре термообработки 600°С, при которой происходит незначительное снижение концентрации H_2 по сравнению с температурой пиролиза 550°С.

Наибольшее соотношение по выходу водорода к метану H_2/CH_4 устанавливается при 700°С пиролиза резиновой крошки класса крупности 1-3 мм и составляет 57,5/41,3 = 1,39 мас.% H_2/мас.% CH_4. Для крошки 2-4 мм максимальное соотношение также устанавливается при 700°С, которое соответствует отношению 67,3/31,3 = 2,15 мас.% H_2/мас.% CH_4.

Отметим, что пиролизный газ, отделенный от пиролизной жидкости в сепараторе (см. рис. 9 и 10), предварительно прошедший теплообменник-конденсатор, представляет собой газ без смолистых соединений. Об этом косвенно свидетельствует состояние фильтров, которые установлены по ходу газа перед газоанализатором ТЕСТ-1 и не имели на своей поверхности смолистых веществ.

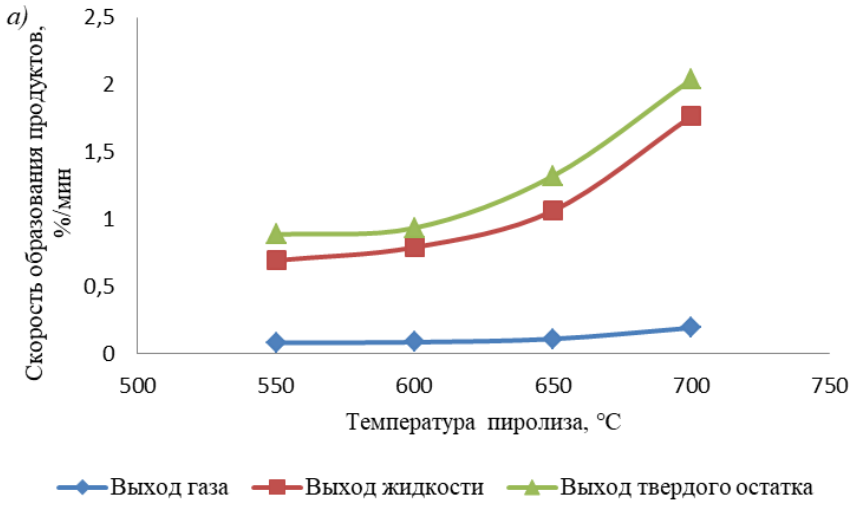
Этот результат можно рассматривать как о возможности использования полученного пиролизного газа в газо-поршневой установке для выработки

электрической энергии без его очистки с условием того, что соединения серы остаются в твердой фазе.

Следует отметить, что Макаровым А.В. [16] показано также наибольшее содержание метана в пиролизном газе, что согласуется с данными табл. 6 и 7. Аналогичный результат получен при утилизации отработанных шин методом низкотемпературного пиролиза [118], где показано, что в составе в большей степени присутсвуют метан и водород, а также углеводороды группы C_1-C_4.

3.3 Скорость образования продуктов пиролиза в зависимости от температуры процесса

Время выдержки проведения процесса пиролиза было различным в зависимости от размера гранулята (скорость прогрева уменьшалась с увеличением размера крошки) и температуры процесса. Газообразные, жидкие продукты, а также твердый остаток были отнесены к времени выдержки процесса пиролиза. Таким образом, получены скорости образования веществ (количество образовавшегося продукта, отнесенное ко времени (мин.) процесса при различных температурах), состоящих из трех фаз для каждого размера гранулята при различных температурах процесса пиролиза, которые показаны на рис. 13.



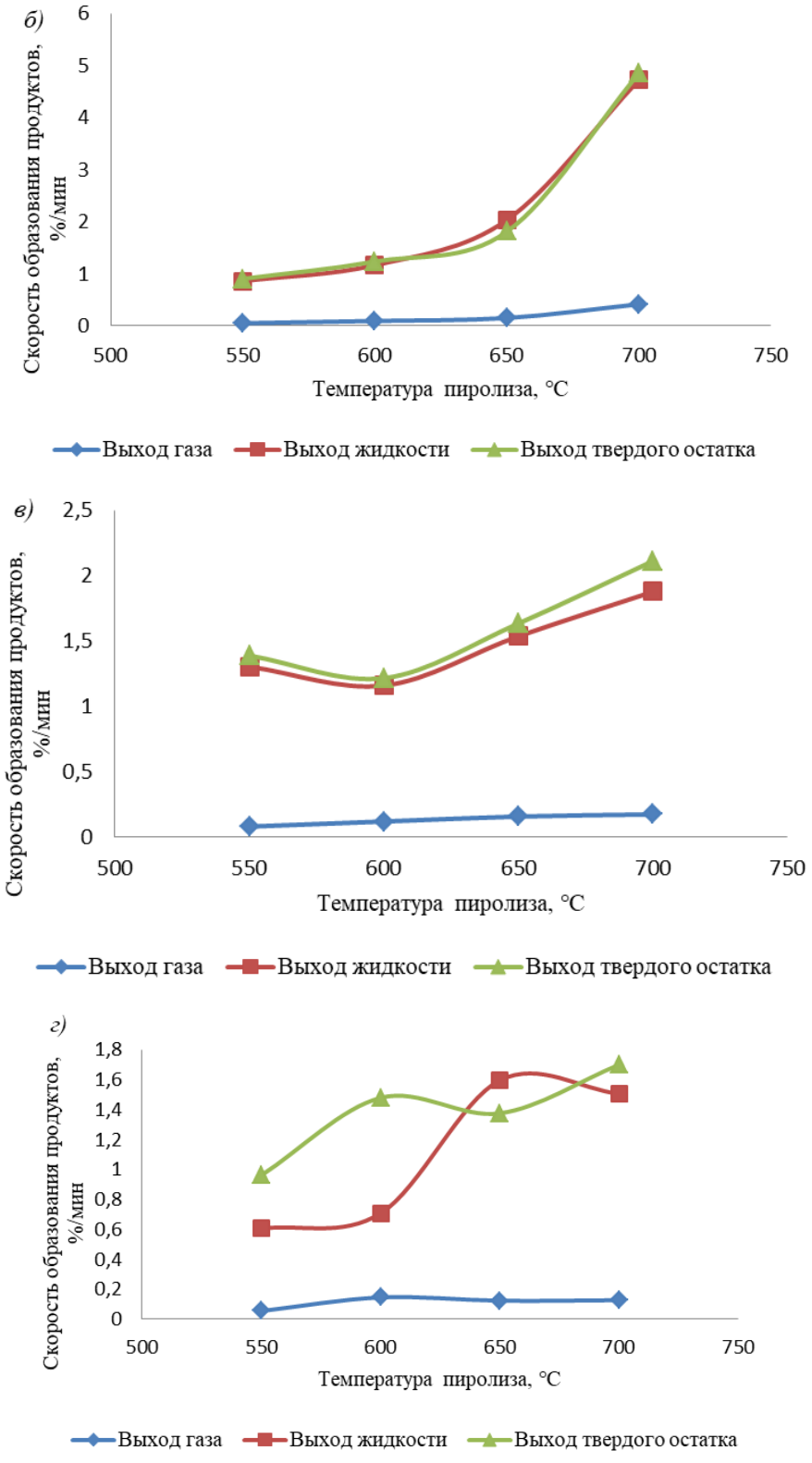


Рисунок 13 – Скорость образования продуктов пиролиза в зависимости от температуры процесса для гранулята (масс. %)

а) 0-1 мм (КРУ); *б)* 2-4 мм (СДС); *в)* 1-3 мм (СДС); *г)* 2-3,5 мм (КРУ)

Из рис. 13 видно, что интенсивность роста скорости образования газовой

фазы незначительна для гранулята всех фракций и составляет около 0,05-0,19 мас.%/мин. В случае гранулята 2-4 мм при температуре 700°С скорость образования достигла 0,42 мас.%/мин. С повышением температуры пиролиза скорость образования жидкой фазы возрастает аналогично твердому остатку, т.е. линии роста скорости образования жидкой и твердой фаз проходят эквидистантно, кроме резиновой крошки крупности 2-3,5 мм (рис. 13*г*) и класса 2-4 мм (рис. 13*б*, с практически одинаковой скоростью образования жидкой фазы и твердого остатка). Выходы твердого углеродного остатка для класса резиновой крошки 0-1 мм превышал выход жидкой фракции примерно в среднем на 1,21 мас.%, а для класса 1-3 мм превышение составили около в среднем на 1,08 мас.%.

Увеличение скорости образования жидких продуктов для резиновой крошки крупности 2-3,5 мм (КРУ) происходит в 2,3 раза с 600°С до 650°С, в то время как скорость образования твердого остатка снижается. Для крупности 2-4 мм (СДС) и 2-3,5 мм (КРУ) при температуре 650°С скорость образования жидкости незначительно превышает образование твердого остатка. Таким образом, при температуре 650°С ведения процесса пиролиза с классом крупности 2-3,5 и 2-4 мм происходит наибольший выход пиролизной жидкости.

Отметим, что наибольшее увеличение скорости выхода твердого продукта и жидкости отмечена при термообработке в условиях температур 650 и 700°С для всех образцов резиновой крошки. Но наибольшая скорость образования этих продуктов соответствовала крошке 2-4 мм (СДС). Таким образом, реакционная способность к разложению при термическом воздействии без доступа окислителя наиболее высока при температурах процесса 650-700°С.

Выводы по главе 3

1. Установлено, что выход пиролизного газа составляет примерно 3,9±1,0 мас.%. При температуре пиролиза 600°С резиновой крошки классом 2-3,5 мм выход газа был наибольшим и составил 8,31 мас.%. Это связано с уменьшением доли образования тяжелых углеводородов Лимонена и Цимена при

одновременном росте легких C_1-C_4. Показано, что пиролизный газ состоит в большей степени из водорода (56,0±8,0 об.%) и метана (40,0±4,0 об.%). Теплота сгорания пиролизного газа составляет 19-22 МДж/нм^3.

2. Выход пиролизной жидкости составляет 46,0±4,0 мас.%, а твердого остатка 49,0±4,0 мас.%. При температуре пиролиза 600°С гранулята 2-3,5 мм содержание твердого остатка повысилось до 69 мас.%, а жидкости было наименьшим 22,7 мас%.

3. При температуре 700°С для крошки 2-4 мм максимальное соотношение водорода к метану составляет 2,15 мас.% H_2/мас.% CH_4.

4. Получены скорости образования газовой фазы для гранулята всех фракций, которые в среднем составляют 0,05-0,19 мас.%/мин. В случае гранулята 2-4 мм при температуре 700°С скорость образования достигла 0,42 мас.%/мин. Наибольшая скорость выхода пиролизной жидкости, полученной при температуре 700°С (кл. крупности 2-4 мм), составила 4,73 мас.%/мин. Максимальная скорость образования твердого остатка из аналогичного гранулята составила 4,85 мас.%/мин при той же температуре.

Глава 4. Исследование фракционного состава пиролизной жидкости в процессе дистилляционной перегонки

При исследовании конденсированных углеводородов процесса пиролиза при температурах 550°С до 700°С был определен состав жидких продуктов, ИКФП-спектры которых представлены на рис. 14 для температуры пиролиза 600 и 700°С как наиболее представительные.

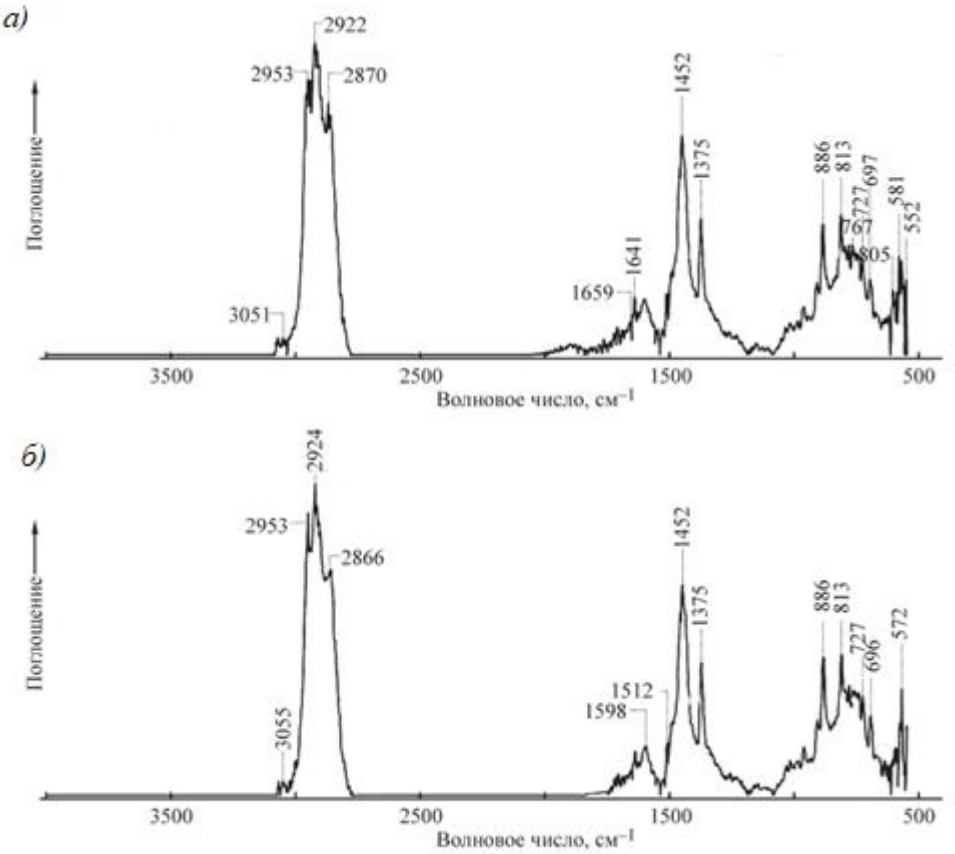


Рисунок 14 – ИК-спектры с Фурье-преобразованием жидких продуктов пиролиза резиновой крошки (крупность 2–3,5 мм)

а) при температуре 600°С; *б)* при температуре 700°С

В составе пиролизной жидкости присутствуют ароматические группы (3055-3050 $см^{-1}$, 1615-1500 $см^{-1}$), алканы и/или нафтены (2960-2850 $см^{-1}$, 1460-1450 $см^{-1}$, 1375 $см^{-1}$), алкены (3100-3060 $см^{-1}$, 1660-1640 $см^{-1}$), кетоны и/или альдегиды (1720-1680 $см^{-1}$). Компонентный состав органических соединений представлен в табл. 8.

Таблица 8 - Состав пиролизных жидкостей, полученных дистилляцией при различных температурах термообработки резиновой крошки (фр. 2–3,5 мм)

Компонент	Содержание (мас%)			
	550°С	600°С	650°С	700°С
(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
п-Ксилол	5,16	5,29	5,92	5,05
о- + *м*-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
о- + *м*- + *п*-Этилтолуолы	3,92	4,43	4,51	4,09
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
п-Цимол (Цимен)	14,64	12,33	12,82	13,70
D- + *L*-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	100,06	100,09	99,91

Как видно из табл. 8, в составе жидких продуктов пиролиза резиновой крошки следует отметить присутствие лимонена и *п*-цимола и других алкилпроизводных бензола (толуола, ксилолов, этилбензола и триметилбензолов). Ранее в главе 1 была обозначена востребованность выше указанных компонентов, поэтому дальнейшие исследования направлены на получение указанных продуктов. Наибольшее значение *п*-Цимола и *D*- + *L*-Лимонена наблюдается при темепратуре пиролиза 550˚С и составляет 50,08 мас.%. Это объясняется тем, что увеличение температуры пиролиза выше 500°С способствует протеканию

вторичных реакций разложения лимонена с последующей конверсией продуктов его превращений до алкилпроизводных бензола и индена.

4.1 Фракционный состав пиролизной жидкости в процессе дистилляции при атмосферном давлении

Полученную пиролизную жидкость подвергли дистилляции при атмосферном давлении на экспериментальной установке, как показано на рис. 9. В результате получено 8 фракций и определен диапазон значений температур кипения смеси, показанный на рис. 15. Состав фракций определен с помощью газового хроматографа с масс-спектрометрией Agilent 7890B GC-MS, колонка WM-INOWAX, 60 м 0.25 мм х 0.25 мкм (длина х диаметр х толщина слоя пленки связанного полиэтиленгликоля).

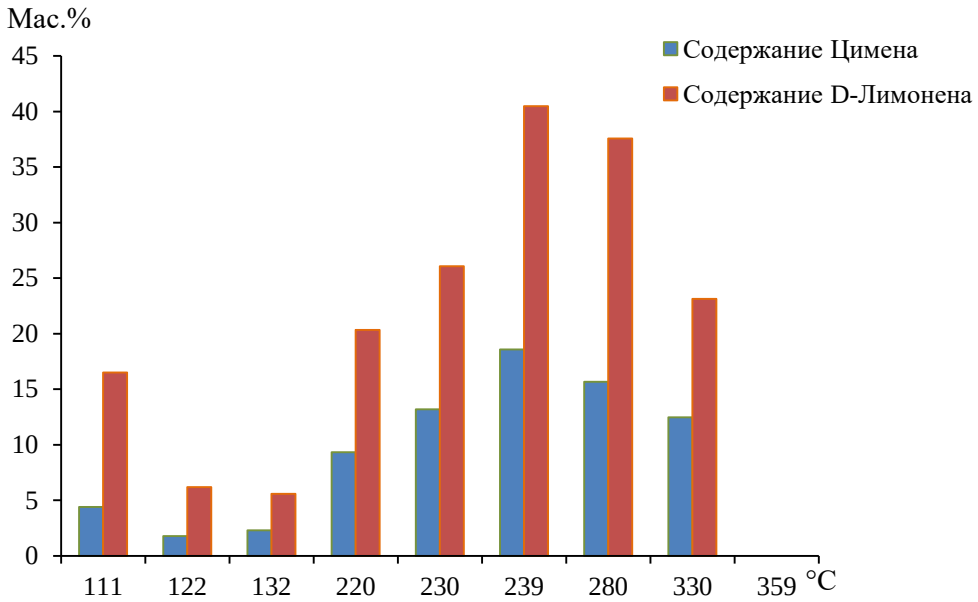


Рисунок 15 – Содержание цимена и D-лимонена в составе фракций пиролизной жидкости (атмосферное давление)

Из рис. 15 видно, что наибольший выход исследуемых компонентов получен в диапазоне температур 239-280°C. В составе получаемой фракции наибольшее содержание Цимена и D-Лимонена 6-й фракции составляет 59,08 мас.%. В составе 7-й фракции при температуре кипения 280°C суммарное содержание этих компонентов составило 53,23 мас.%.

4.2 Фракционный состав пиролизной жидкости в процессе дистилляционной перегонки при разрежении

При осуществлении перегонки при атмосферном давлении происходило возникновение пены, вследствие чего имели место потери. Данный факт подтверждается исследованиями авторов, которые говорят о потерях более 90% [37]. Поэтому дальнейший процесс дистилляции проводили под разрежением 0,2 атм (20,26 кПа). В результате получено 7 фракций с содержанием Цимена и *D*-Лимонена, представленными на рис. 16.

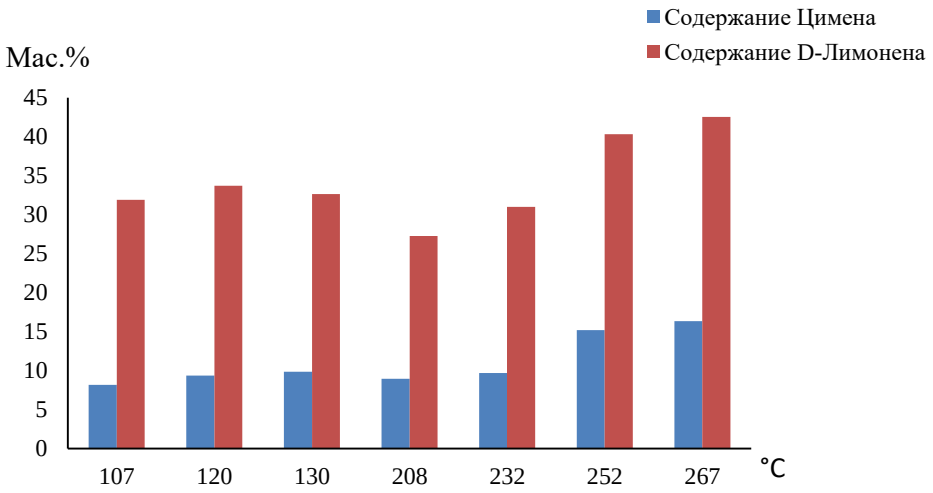


Рисунок 16 – Содержание цимена и *D*-лимонена в составе фракций пиролизной жидкости, полученных при разрежении 0,2 атм

Данные рис. 16 свидетельствуют о том, что наибольший выход Цимена и *D*-Лимонена происходил при температурах кипения в более узком диапазоне и при меньшей конечной температуре по сравнению с атмосферной перегонкой – 252-267°С и составил 58,91 мас.%. Повышение нижней температуры кипения при наибольшем выходе *D*-Лимонена и Цимена при незначительном разрежении относительно температуры кипения при атмосферном давлении в диапазоне 239-280°С, можно объяснить содержанием в составе этих фракций тяжелых углеводородов, температура кипения которых была при разрежении выше, чем при дистилляции под атмосферной перегонкой. Известно, что у *D*-лимонена и цимена температура кипения практически одинакова и равна 176-178°С.

Далее рассмотрена вакуумная перегонка пиролизной жидкости при различных значениях разрежения. В табл. 9 показан наиболее представительный состав фракций пиролизной жидкости в зависимости от температур кипения и соответствующего разрежения.

Таблица 9 – Состав фракций пиролизной жидкости после вакуумной перегонки

№	% мас.	Компонент	Масса фракции, г/доля, %	Температура (диапазон), °С	Разрежение, кПа	Примечание, цвет дистиллята
1	12,03	Глицерин	6,09 г / 3,16%	152-185	39,2	Светло желтый
2	14,14	Этанол	4,25 г / 2,20%	175-179	51,9	Желтый
	9,62	Глицерин				
	0,24	10-Метил-8-тетрадецен-1-олацетат				
	0,58	2-Циклогексен-1-он, 2-гидрокси-3-метил-6- (1-метилэтил)-				
	0,14	1-гексадеканон, 1-циклопентил-				
	0,34	7-Метил-Z-тетрадецен-1-олацетат				
3	10,75	Глицерин	7,05 г / 3,65%	185-190	60,8	Светло желтый
4	10,84	2-Пентанон, 4-гидрокси-4-метил-	10,84 г / 5,62%	196-202	68,6	Светло зеленый
	6,66	Эйкозан				
	5,97	Бензотиазол				
5	5,12	D-Лимонен	9,30 г / 4,82%	216-219	68,6	Светло зеленый
6	13,34	Глицерин	4,06 г / 2,10%	227-230	68,6	Светло зеленый
	1,26	3-Ацетонилциклогептанон; 3-Этилиден-гептан-2,6-дион; 5-Изопропенил-2-метил-7-оксабицикло[4.1.0]гептан-2-ол; 5-Изопропенил-2-метил-7-оксабицикло[4.1.0]гептан-2-ол				
7	6,91	2-Пирролидинон	1,81 г / 0,94%	233-235	73,5	Зеленый
	10,01	2-Пентанон, 4-гидрокси-4-метил-				
	14,70	Метанол				
8	10,46	Метанол	1,39 г / 0,72%	232-235	76,5	Зеленый
	7,88	Уксусная кислота, гидразид				
	3,74	Уксусная кислота				
	8,07	Этанол				

Продолжение таблицы 9

	6,90	Глицерин				
	6,38	2-Пентанон, 4-гидрокси-4-метил-				
9	166	Кубовый остаток	142,37 г / 73,76%	>235	>76,5	Темно-коричневый

Интерес представляет фракция 4, поскольку ее выход составляет более 5 мас.%, что является наибольшим значением среди полученных фракций. В составе фракции 4 находится эйкозан, входящий в смесь фракций перегонки нефти: газойль, дизельное топливо.

Во всех фракциях присутствуют ароматические углеводороды, в основном, это бензольные фракции и нафталины, повышенное содержание которых может приводить к увеличению задержки зажигания, если эту фракцию рассматривать в качестве топлива [119]. Однако, например, в составе 4 фракции по данным хроматографического анализа суммарное содержание производных бензола составляет 4,96% и нафталина 2,43% (в табл. 9 значения не приведены, поскольку количество производных достаточно велико). Во всех фракциях присутствует этанол и его производные, который используют как растворитель, также его применяют для получения многих органических веществ: диэтилового эфира, красителей, уксусной кислоты. Этиловый спирт в смеси с бензином могут использовать как горючее для двигателей внутреннего сгорания. Фракции 1-8 содержат соединения циклогексанона менее 3 мас.%, применяемого в производстве адипиновой кислоты, в качестве полупродукта в производстве ε-капролактама, растворителя нитратов и ацетатов целлюлозы, жиров, восков, природных смол, поливинилхлорида, основных красителей; компонент средств для выведения пятен от краски. Представленные в табл. 9 соединения пентанона в составе фракций 4, 7, 8, дают возможность использования их в качестве растворителя, при производстве лакокрасок, печатных красок.

Следует отметить наличие метанола в 7 и 8 фракциях с содержанием 14,70 мас.% и 10,46 мас.%, соответственно. Метанол в составе пиролизной жидкости

могут применять для производства различных продуктов, например, топлива, растворителя в химической промышленности, полупродукта для промышленных синтезов, метилирующего агента в производстве таких продуктов, как диметилтерефталат, метилметакрилат, некоторые пестициды.

Использование вакуумной перегонки позволяет получить температуры кипения существенно ниже по сравнению с дистилляцией при атмосферном давлении. Следуя правилу об уменьшении внешнего давления вдвое, и тем самым понижении температуры кипения примерно на 15°С [120], на рис. 17 показаны температуры кипения при пересчете их на нормальные условия. Пересчет осуществляли по номограмме, представленной в [121].

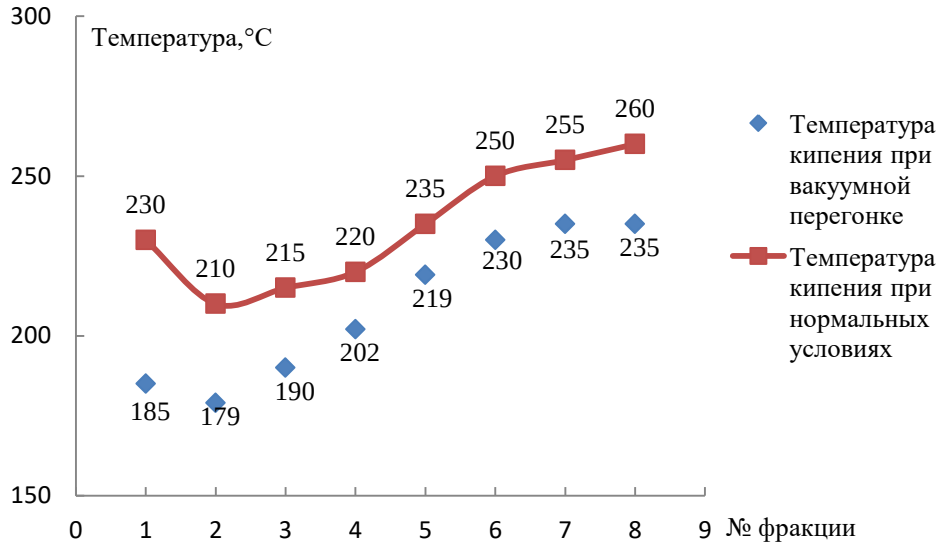


Рисунок 17 – Температуры кипения фракций №1-8 при вакуумной перегонке и при пересчете на нормальные условия

На рис. 17 приведены данные для 8-ми фракций без учета кубового остатка. Показано, что осуществление вакуумной перегонки позволило значительно снизить температуру кипения, например, для фракции 1 разность температур составила 45°С.

4.3 Определение физических и горючих свойств фракций пиролизной жидкости

Одним из способов применения пиролизной жидкости является получение тепловой энергии, то есть ее энергетическое использование. Жидкий продукт

пиролиза представляет собой темно-коричневую маслянистую жидкость, плотность которой при температуре 20°C составляет 896 кг/м^3.

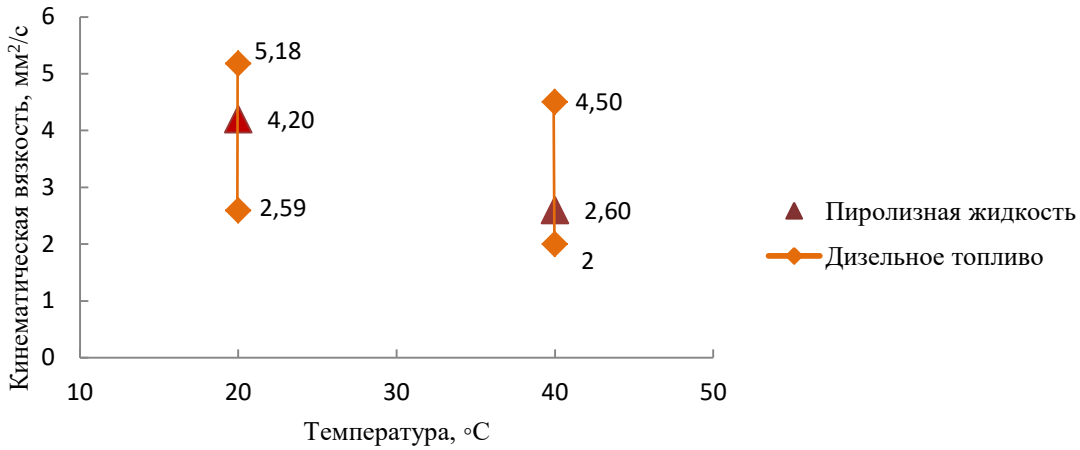


Рисунок 18 – Зависимость кинематической вязкости пиролизной жидкости от температуры

На рис. 18 представлены значения кинематической вязкости пиролизной жидкости и диапазон значений дизельного топлива при температурах 20°C и 40°C [122-124]. Для определения вязкости пиролизной жидкости, сопоставления ее с дизельным топливом и оценки возможности ее дальнейшего использования были приняты аналогичные температуры. Для исследуемой пиролизной жидкости кинематическая вязкость составляет 4,2 мм^2/с и 2,6 мм^2/с при температурах 20°C и 40°C, соответственно. Плотность пиролизной жидкости при соответствующих температурах составляла 896 кг/м^3 и 882 кг/м^3. Основываясь также на данных стандарта [125], вязкость жидкого котельного топлива (мазута) перед котлами должна быть не более 16 мм^2/с и 44 мм^2/с при применении механических и паромеханических форсунок, паровых и ротационных форсунок, соответственно. Следовательно, полученные значения вязкости пиролизной жидкости свидетельствуют о возможности использования ее в качестве компонентов топлив. Кроме того, в [126] замечено, что при процессах очистки пиролизной жидкости вязкость фракций снижается.

В ходе анализа пиролизной жидкости было определено время задержки зажигания полученных фракций. На рис. 19 представлен кадр видеосъемки процесса зажигания фракции 1.

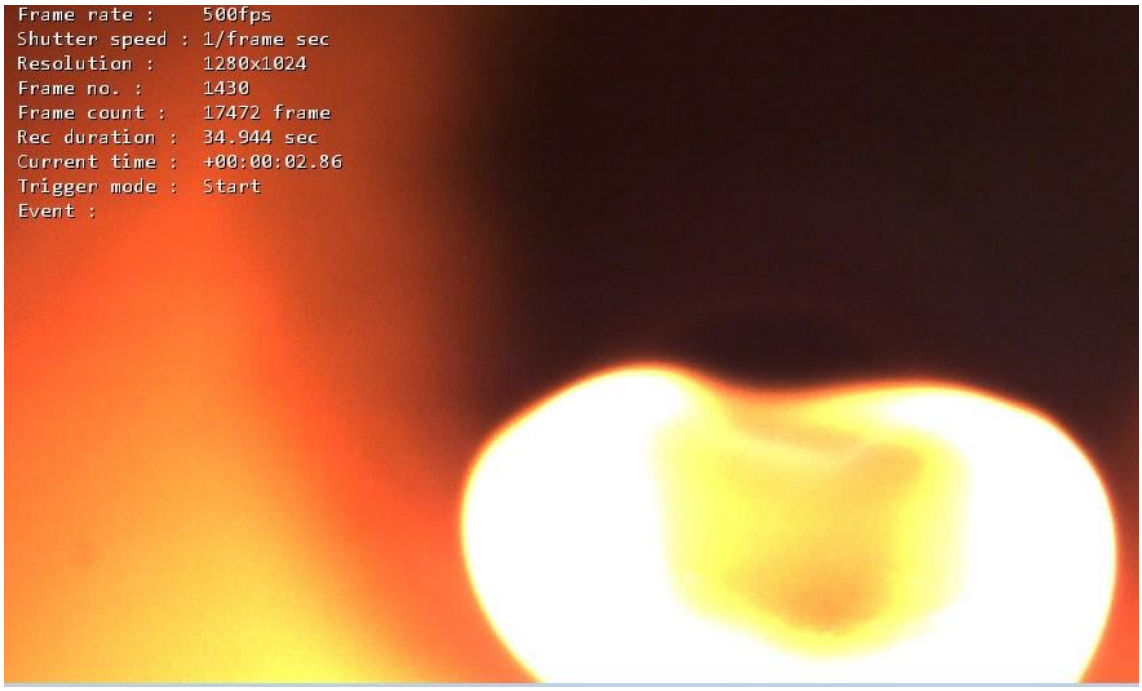


Рисунок 19 – Кадр видеосъемки фракции 1

По полученным кадрам съемки построен график зависимости времени задержки зажигания фракций от температуры среды в печи 600°С и 700°С, представленный на рис. 20.

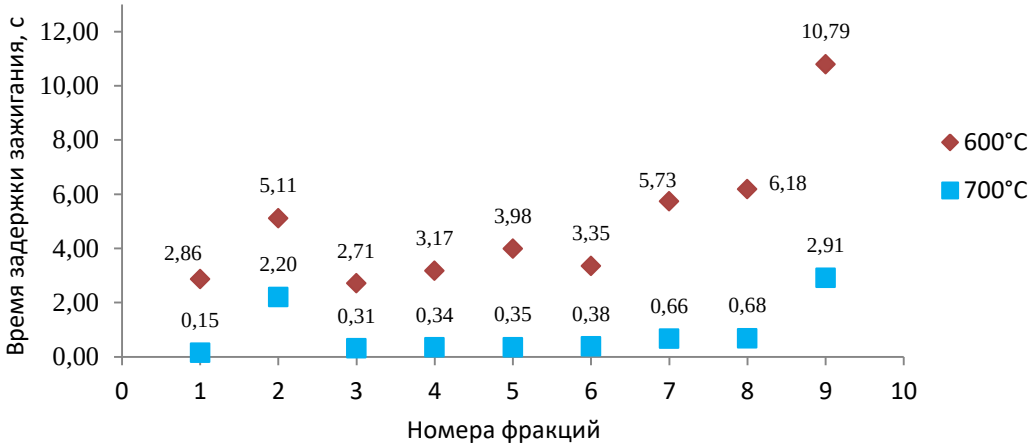


Рисунок 20 – Время задержки зажигания фракций в зависимости от диапазона температур кипения и соответствующего давления разрежения

Из рис. 20 видно, что с увеличением температур кипения фракций время задержки зажигания возрастает, при этом зависимость носит нелинейный характер. Время задержки зажигания 2-й фракции как при температуре 600°С, так и при 700°С увеличено и составляет 5,11 с и 2,20 с соответственно. По опытным данным видно, что значения задержки времени зажигания при температуре в печи 700°С значительно сократилось, но качественно отражает характер время задержки зажигания фракций, полученных при температуре в печи 600°С, что свидетельствует о влиянии состава фракций на время задержки зажигания при различной температуре окружающей среды.

По результатам хроматографического анализа в составе 2-й фракции дистилляции присутсвуют высококипящие компоненты: 10-Метил-8-тетрадецен-1-олацетат ($t_{кип}$=333,5±21,0°С), 2-Циклогексен-1-он, 2-гидрокси-3-метил-6- (1-метилэтил)- ($t_{кип}$=326,85°С), 1-гексадеканон, 1-циклопентил- ($t_{кип}$=381,4±10,0°С), 7-Метил-Z-тетрадецен-1-олацетат ($t_{кип}$=333°С). В этой связи задержка времени зажигания увеличена по сравнению с фракциями 1, 3-8.

Известно, что в двигателях внутреннего сгорания, работающих на дизельном топливе, температура в камере сгорания составляет 680–700°С, поэтому полученные фракции пиролизной жидкости, у которых время задержки зажигания составляет менее 1 с при температуре среды 700°С (в муфельной печи), можно использовать в качестве добавки к дизельному топливу.

Также было определено время задержки зажигания исходной пиролизной жидкости при различных температурах в муфельной печи:

600°С	700°С	800° С	900°С
4,55 с.	1,78 с.	1,40 с.	0,73 с.

С повышением температуры время задержки зажигания значительно уменьшается, при этом при 700°С снижение происходит в 2,5 раза.

Значения высшей удельной теплоты сгорания фракций пиролизной жидкости показаны в табл. 10.

Таблица 10 – Удельная высшая теплота сгорания фракций пиролизной жидкости

№ фракции	Удельная высшая теплота сгорания, МДж/кг
Фракция 1	43,20
Фракция 3	43,89
Фракция 4	44,07
Фракция 5	43,87
Фракция 6	48,12
Фракция 9	42,79

Данные по фракциям 2, 7-8 отсутствуют ввиду малого объема, образованного при дистилляции. Полученные значения согласуются с величиной теплоты сгорания топочного мазута и дизельного топлива. Из перечисленных фракций наибольшей теплотой сгорания обладает 6 фракция. Возможно, это связано с тем, что в составе присутствуют производные гептана (0,67 мас.%), имеющего теплоту сгорания 48 МДж/кг.

Температура вспышки в открытом тигле равна +38°С, температура замерзания пиролизной жидкости составила ниже -70°С (оборудование: камера морозильная низкотемпературная DW-HW50HC). Это свидетельствует о том, что согласно ГОСТ 305-82, пиролизная жидкость может быть использована в дизельных моторах в зимний период Сибири и арктических условиях. При этом калорийность и вязкость также удовлетворяет требованиям, предъявляемым к дизельному топливу.

Выводы по главе 4

1. Подтверждено, что в составе жидких продуктов пиролиза резиновой крошки присутствуют *D*-Лимонен и Цимен.
2. При дистилляции пиролизной жидкости при атмосферном давлении и разрежении 0,2 кгс/см^2 наибольшие выходы Цимена и *D*-Лимонена получены в диапазонах температур 239-280°С с содержанием компонентов 53-59 мас.%.

3. Показано, что при перегонке с различными значениями вакуума наибольший выход получен у фракции 4 (более 5 мас.%) при температурах 196-202°С и разрежении 68,6 кПа. В составе фракций присутствуют эйкозан, этанол и его производные, этиловый спирт, соединения циклогексанона, которые применяют в промышленности и в качестве добавок к топливу.

4. Определены значения кинематической вязкости пиролизной жидкости, которые составляют 4,20 мм^2/с и 2,60 мм^2/с при температурах 20°С и 40°С и соответствуют дизельному топливу. Теплота сгорания фракций пиролизной жидкости составила 42-48 МДж/кг.

5. Время задержки зажигания фракций 1, 3–8, полученных при вакуумной перегонке с различными значениями вакуума при температуре в муфельной печи 700°С (средняя температура в цилиндровой группе дизельных двигателей), составило менее 1 с.

Глава 5. Исследование твердого остатка после пиролиза, паровой, углекислотной и пароуглекислотной активации

Для анализа состава твердого остатка после пиролиза на рис. 21 приведены изображения ИКФП-спектров исходной резины и твердых остатков после пиролиза при температуре 600°С.

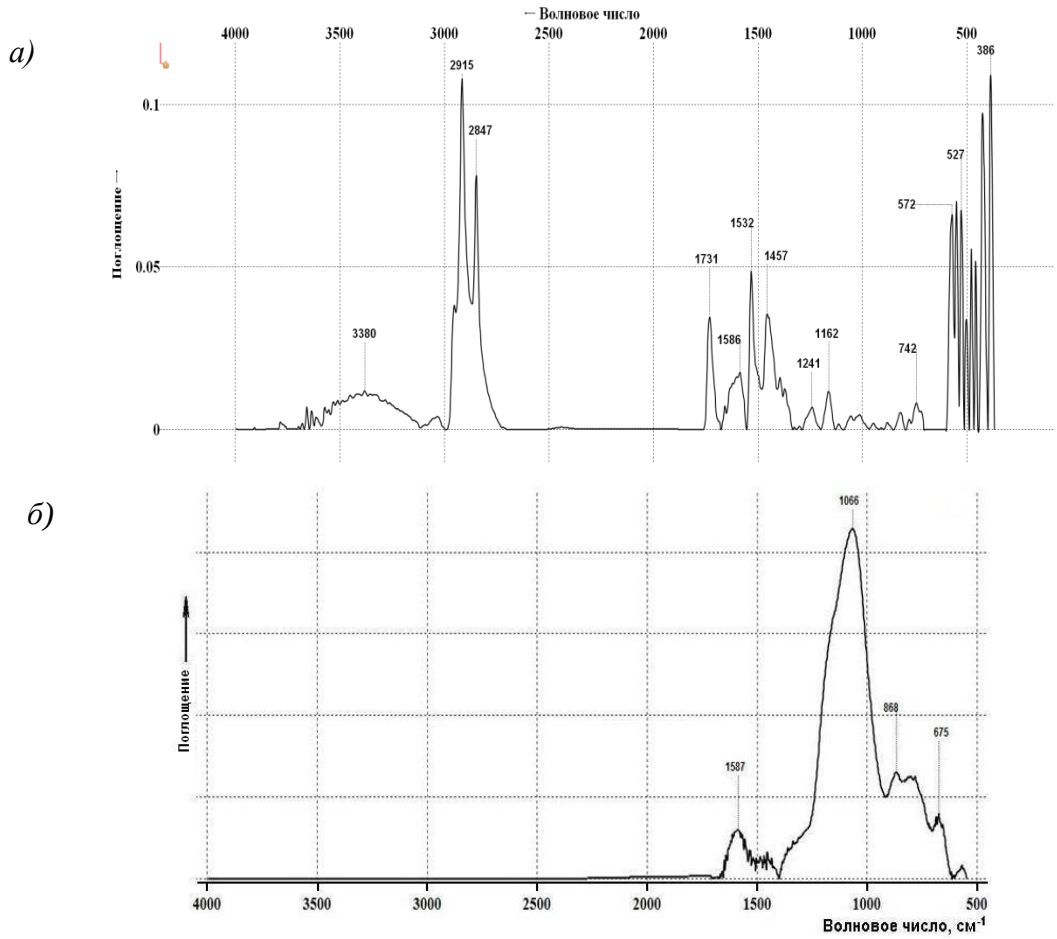


Рисунок 21 – ИКФП-спектры исходной резиновой крошки (*а*) и твердых продуктов пиролиза при температуре 600°С (*б*)

По рис. 21 *а, б* видно, что ИК-полоса в области 570-740 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям C-S [21] от неорганических примесей, которые могут присутствовать в шинах вследствие того, что добавки серы и аморфного SiO_2 используют в процессе производства шинной резины. Также, в исходном образце выделены несколько участков инфракрасного поглощения: 1000-1260 $см^{-1}$ соответствуют валентным C-O связям; 1480-1660 валентным C-C связям; 1645-

1775 и 3200-3400 $см^{-1}$ соответствуют валентным C=O связям; 2845-2975 $см^{-1}$ соответствуют валентным C-H связям.

После пиролиза резиновой крошки образцы карбонизата не имеют участок полосы поглощения валентным C-H связям, это говорит о том, что алкановые, алкеновые и ароматические углеводородные структуры находятся в конденсированных жидких углеводородах. В карбонизате отмечено проявление валентных C-S, C-O и C-C связей и 720-900 $см^{-1}$, соответствующих внеплоскостным C-H связям.

Таблица 11 – Текстурные характеристики твердых продуктов пиролиза резиновой крошки (класс крупности 2–3,5 мм)

Образец твердого продукта	Температура пиролиза, °C	S_{BET}, $м^2/г$	V_{Σ}, $см^3/г$	V_{micro}, $см^3 \cdot г^{-1}$	V_{meso}, $см^3 \cdot г^{-1}$	D_{pores}, Å
П1	550	37,5	0,2523	0,0004	0,2508	267
П2	600	46,2	0,2756	0,0003	0,2751	238
П3	650	46,6	0,2967	0,0003	0,2949	253
П4	700	48,5	0,2919	0,0002	0,2913	240

Из табл. 11 видно, что с ростом температуры пиролиза удельная поверхность возрастает, как и суммарный объем пор, изменяющийся от 0,2523 до 0,2919 $см^3/г$. В свою очередь, значения диаметров пор с увеличением температуры термообработки не зависят от температуры процесса.

На рис. 22 показаны изотерма адсорбции-десорбции азота (*а*) и кривая распределения пор по размерам (*б*) в углеродном остатке пиролиза резиновой крошки (класс крупности 2–3,5 мм), полученном при 600°C.

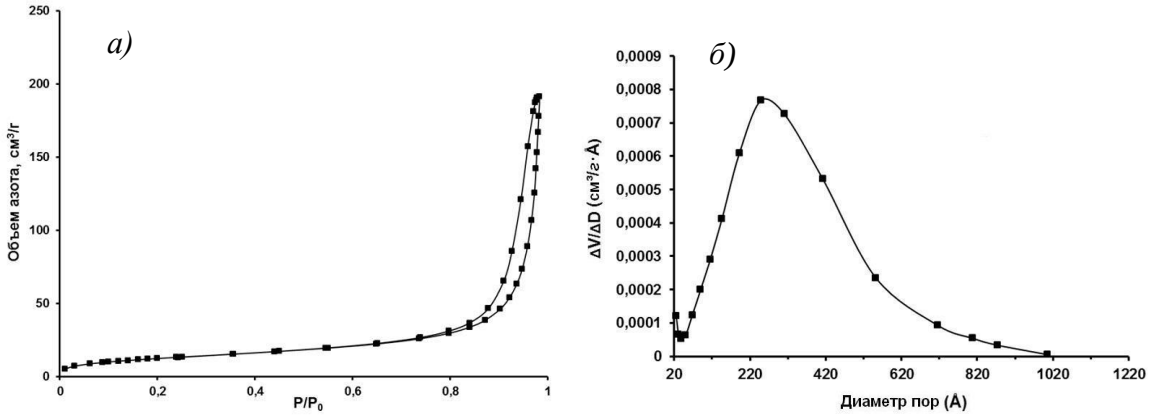


Рисунок 22 – Изотерма адсорбции-десорбции азота (*а*) и кривая распределения пор по размерам (*б*) в углеродном остатке пиролиза резиновой крошки

Исследуемый образец характеризуется мезопористой структурой, поскольку изотерма адсорбции-десорбции азота, показанная на рис. 22 *а*, относится к IV типу по классификации Брунауэра. Петля гистерезиса относится к типу В, что говорит о наличии в образце щелевидных пор (морфология, рис. 26 *а*).

Формирование мезопористого пространства (рис. 22 *б*) происходит преимущественно за счет мезопор и макропор диаметром 20-1020 Å (2–102 нм) в области ~ 200–500 Å (20–50 нм). Твердые продукты пиролиза имеют малый объём микропор.

5.1 Текстурные характеристики и емкость поглощения твердого остатка после паровой активации в зависимости от температуры процесса

Полученный твердый остаток после паровой активации представляет собой хрупкое вещество тёмно-серого цвета неравномерной дисперсности фракционного состава с металлическим блеском и обладает ярко выраженной окрашивающей способностью. Проведен элементный анализ состав твердого остатка после паровой активации:

C……..78,55 %

H……0,54 %

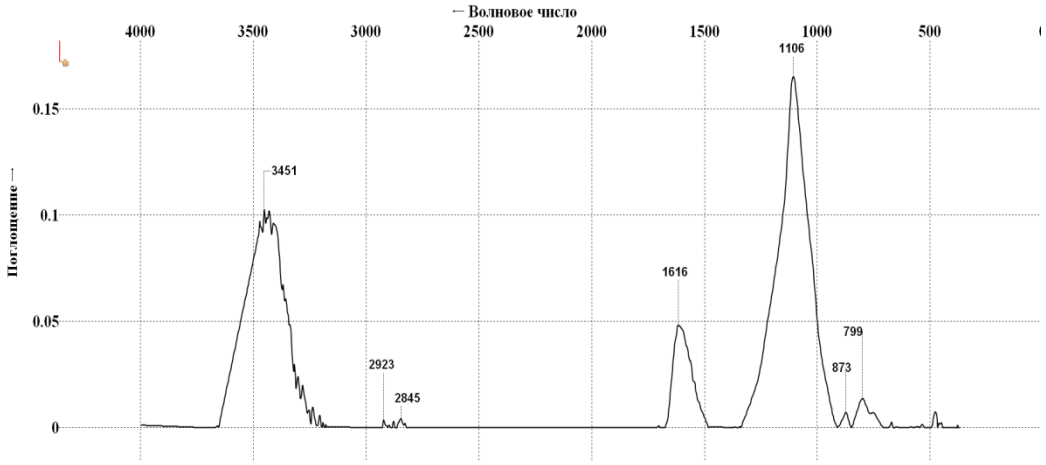
N……0,32 %

S…….2,74 %

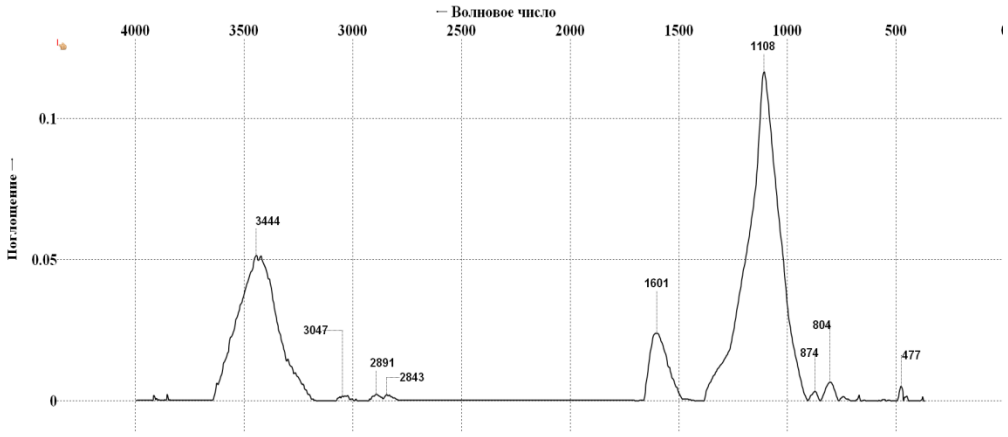
O…….17,85 %

Для определения свойств твердого остатка после пиролиза и последующей паровой активации были записаны ИК-спектры, показанные на рис. 23.

а)



б)



в)

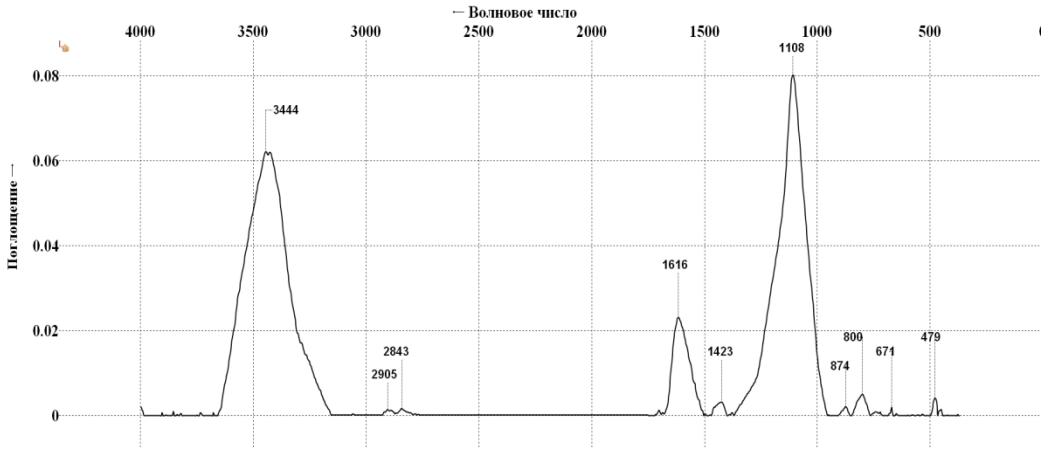


Рисунок 23 – Твердый углеродсодержащий остаток после паровой активации карбонизата при температурах:

а) 700°С; *б)* 800°С; *в)* 900°С

Выявлено, что твёрдый остаток пиролиза при температуре 600°С и паровой активации при температурах 700-900°С имеет повышенное содержание гидроксильных групп, что отображается на ИК-спектрах в области 3440~3550 см$^{-}$

[1]. Это можно объяснить образованием на поверхности пор кислородсодержащих групп при обработке водяным паром.

Наличие полос поглощения в области 1590~1610 $см^{-1}$ связано с колебаниями C=C связей в графеновых слоях углеродного каркаса твёрдого остатка. ИК-полосы в области 1050~1100 $см^{-1}$ представляют собой суперпозицию нескольких полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям эфирных C-O-C связей, а также Si=O и/или S=O связей от минеральной части.

Таблица 12 – Результаты исследований сорбентов после паровой активации (ПА) по текстурным характеристикам и поглощающей способности

Образец	Время выдержки, мин	Фракция, мм	$T_{пир}$, °C	$T_{пар}$, °C / Общ. расход пара, л/мин	F_y $м^2/г$	D, нм	$X_{мет}$, мг/г	$X_{йод}$, %	Влажность, %
ПА4	10	2-4	600	700	67,4	68,3	69,8	40,0	1,21
ПА5	10	2-4	600	800	66,0	67,8	85,7	40,1	1,12
ПА6	10	2-4	600	850	66,7	66,7	94,2	40,6	1,24
ПА7	10	2-4	600	900	69,0	69,4	101,0	40,9	0,98

Здесь F_y – удельная поверхность; D –диаметр пор; X – адсорбционная активность по метиленовому голубому и йоду.

С повышением температуры паровой активации твердого остатка с 700°C до 900°C адсорбционная активность по метиленовому голубому возрастает почти в 1,5 раза, удельная поверхность образцов и адсорбционная активность по йоду практически не изменились. Увеличение адсорбционной активности по метиленовому голубому, может быть связана с увеличенным энергетического потенциала существующей удельной поверхности, без её увеличения, удерживать не только монослой (один слой) адсорбированных веществ, а полислой, т.е. преобладает многослойная адсорбция на поверхности порового пространства, в большей степени мезопор и макропор.

Неизменность адсорбционной способности по йоду свидетельствует о неизменной доли поверхности микропор при паровой активации с ростом температуры.

На рис. 24 представлена изотерма адсорбции-десорбции твердого углеродного остатка после паровой активации и кривая распределения пор по размерам (образец ПА1).

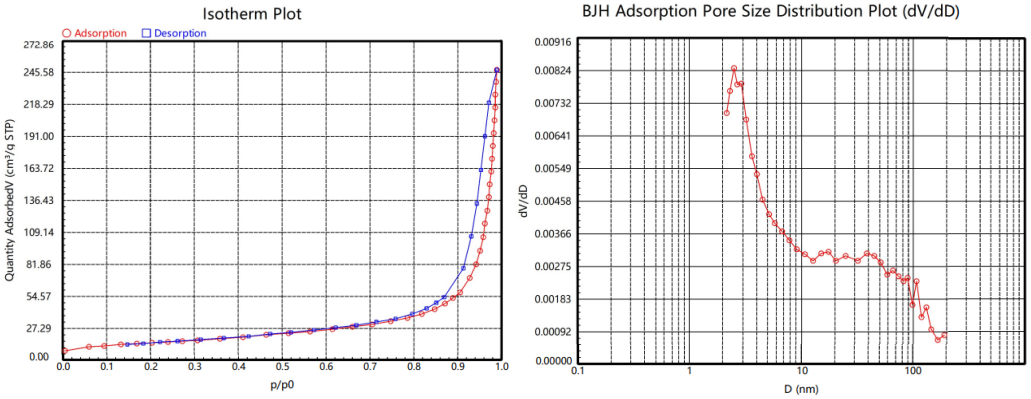


Рисунок 24 – Изотерма адсорбции-десорбции (*а*) и кривая распределения пор по размерам (*б*)

Изотерма относится к IV типу по классификации Брунауэра и типу В. По рис. 24 *б* можно наблюдать пик около 3 нм, соответствующий мезопорам. Преобладают мезопоры и макропоры размерами от 3 до 60 нм.

5.2 Текстурные характеристики и емкость поглощения твердого остатка после углекислотной активации в зависимости от температуры процесса

Твердый остаток после пиролиза был подвергнут активации в среде углекислого газа при температурах 940°С, 960°С, 980°С. Характеристики полученных образцов представлены в табл. 13. Максимальное содержание углерода и минимальное кислорода и зольности, соответствует твёрдому остатку процесса газификации при 960°С. Определение зольности твердого остатка термообработанной резиновой крошки осуществлялось согласно [127]. Определение общей влаги осуществляли согласно [128].

Таблица 13 – Характеристика исходного сырья резиновой крошки, продуктов после пиролиза при 600°С и последующей углекислотной активацией резиновой крошки (СДС) классом крупности 2-4 мм

№ п/п	Наименование образца	Температура пиролиза и газификации, °С	Элементный анализ (мас. %)					Технический анализ (мас. %)	
			N	C	H	S	O	W_t	A^d
1	Исходное сырье	-	0,4	89,3	8,8	1,3	0,2	0,9	5,8
2	Твердый остаток после пиролиза	600	0,36	85,08	0,8	2,54	11,25	1,6	14,7
3	Г1	940	0,31	84,09	0,47	2,58	12,55	0,9	12,6
4	Г2	960	0,36	86,00	0,49	3,42	9,73	0,7	10,9
5	Г3	980	0,34	83,52	0,50	2,64	13,0	0,9	15,0

Из табл. 13 видно, что процентное содержание влаги после углекислотной активации всех образцов не превышает 1%. Зафиксировано, что сера не удалялась с газообразными продуктами углекислотной активации, а осталась в твердом остатке. Об этом свидетельствует возрастание массового содержания серы в твердом остатке как после пиролиза, так и углекислотной активации. Её содержание оставалось в образцах на уровне 2,64-3,42 мас.%.

Вызывает интерес понижения зольности после углекислотной активации при температурах процесса 940 и 960°С. При температуре активации 980°С очевидное повышение зольности при снижении доли углерода в твердом остатке после реакции Будуара.

Вероятно, при температурах 940-960°С происходит взаимодействие углекислоты с углеродом, образуя сильный окислитель CO, который вступает в реакцию с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, находящихся в зольном остатке, с образованием металла и углекислого газа, например, по реакции $CO + MeO \rightarrow Me + CO_2$. При температуре 980°С эта реакция ослабевает.

Для оценки возможности дальнейшего использования получаемых твердых продуктов в качестве сорбентов приведены основные текстурные характеристики, а также адсорбционная активность по метиленовому голубому в табл. 14.

Таблица 14 – Характеристики твердых остатков после углекислотной активации

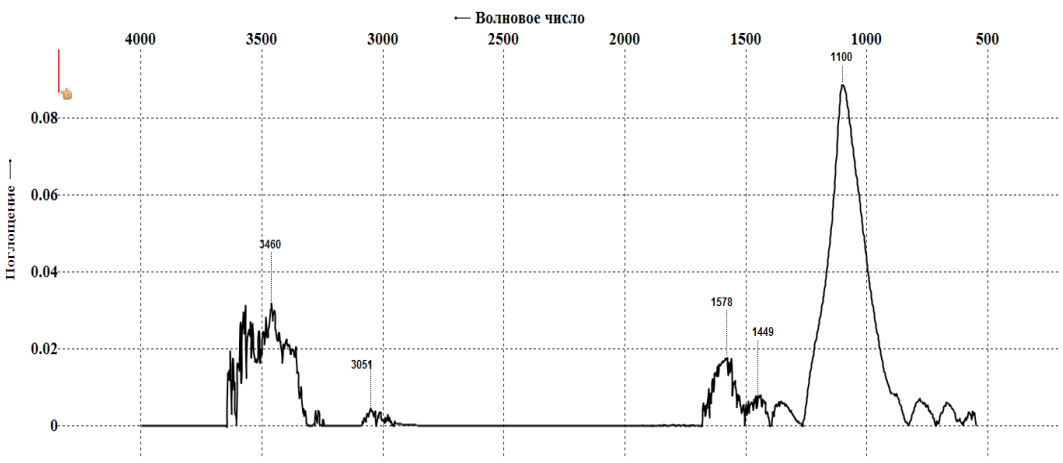
Образец	*t* пиролиза, °С	*t* активации, °С	F_y, $м^2/г$	*D*, нм	*X*, мг/г	V_Σ, $см^3/г$
Г1	600	940	110,4	61,5	83,8	0,4
Г2	600	960	37,5	64,0	81,9	0,3
Г3	600	980	44,0	57,9	82,0	0,4

Здесь F_y – удельная поверхность; D –диаметр пор; X – адсорбционная активность по метиленовому голубому; V_Σ – суммарный объем пор.

Твердый углеродсодержащий остаток, полученный в процессе углекислотной газификации при температуре 940°С, имеет наибольшую удельную поверхность 110 $м^2/г$ и величину адсорбционной активности 83,8 мг/г среди рассматриваемых образцов. В свою очередь, для твёрдых остатков, полученных при температуре процесса углекислотной активации 960°С и 980°С, удельная поверхность образцов почти в 2 раза меньше, чем при 940°С, при этом величина адсорбционной активности сохранилась на уровне 82 мг/г. Увеличение адсорбционной активности по метиленовому голубому, может быть связано с увеличением энергетического потенциала существующей удельной поверхности, без её увеличения и даже снижения, с увеличением мезопор и макропор, удерживать не только монослой (один слой) адсорбированных веществ, а полислой, т.е. преобладает многослойная адсорбция на поверхности порового пространства, в большей степени мезопор и макропор.

На рис. 25 приведены ИКФП-спектры твердых продуктов после пиролиза при 600°С и углекислотной газификации, полученных при температурах 940°С, 960°С и 980°С.

а)



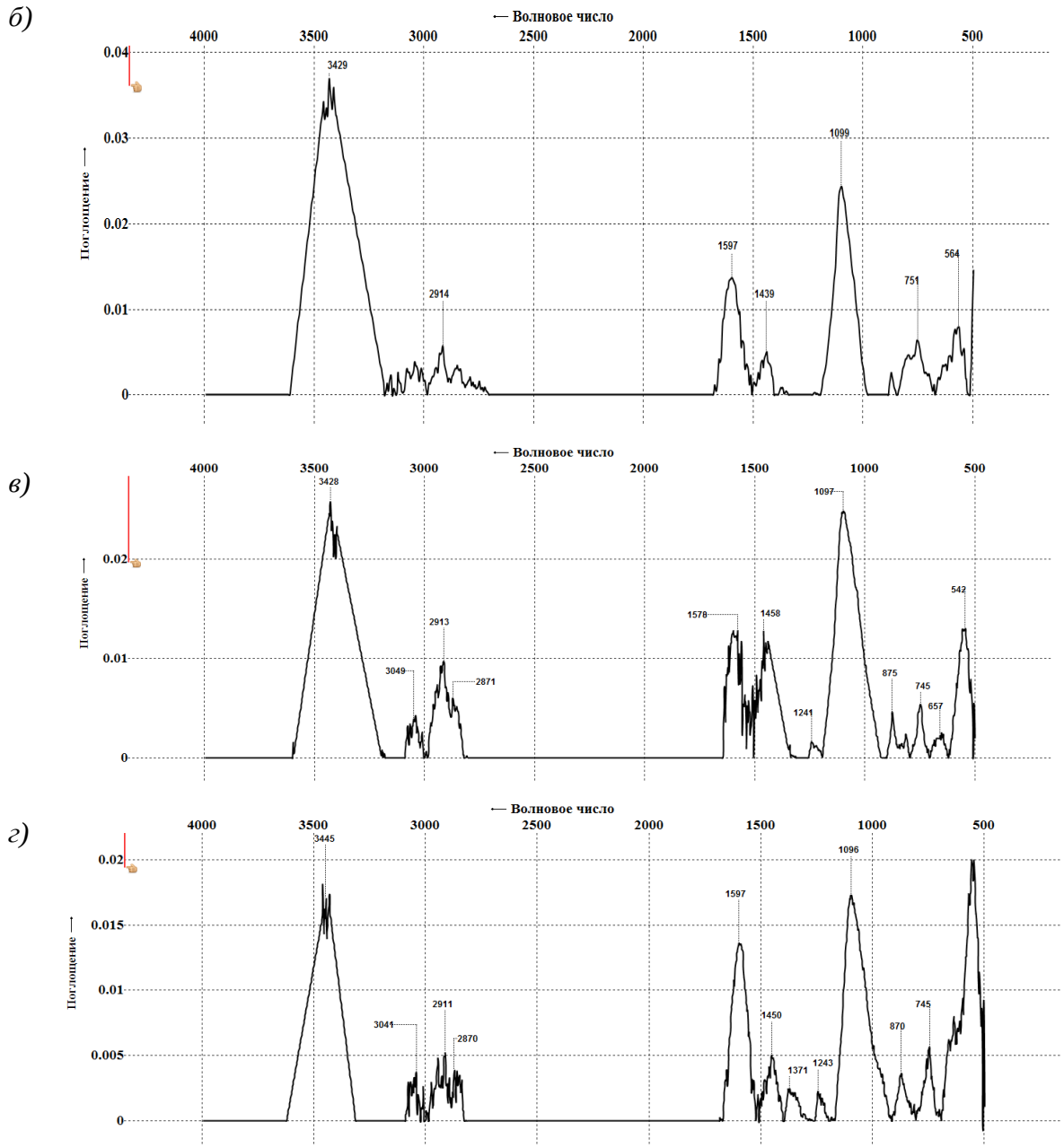


Рисунок 25 – ИКФП-спектры твердых продуктов пиролиза при 600°С (*а*) и газификации, полученных при температурах 940°С (*б*), 960°С (*в*), 980°С (*г*)

Ранее отмечалось, в образцах после углекислотной активации присутствует значительное количество серы, массовое содержание которой в органической части образцов приведено в табл. 1. Серосодержащие соединения идентифицируются и на ИКФП-спектрах записанных для образцов. Присутствующие полосы поглощения в области 542 и 564 см$^{-1}$, свидетельствуют о наличии тиофановых структур [129] для всех трех образцов, в свою очередь полоса поглощения в области 657 см$^{-1}$ для образцов Г2 и Г3 (рис. 25*в* и 25*г*),

относящиеся к связям C–S, позволяет считать, что формой сернистых соединений в данных образцах являются сульфиды вида R–CH2–S– [129-130]. Интенсивные полосы в области 1243 $см^{-1}$, наиболее явно проявленные в образцах Г2 и Г3 (рис. 25*в* и 25*г*), относящиеся к валентным колебаниям S=O, предполагают наличие форм сернистых соединений вида сульфоновых кислот R–SO3H [117].

Полосы поглощения 1439-1458 $см^{-1}$, относящиеся также к валентным колебаниям S=O, показывают присутствие ковалентных сульфатов $(RO)_2SO_2$. Наибольшая интенсивность поглощения относится к образцу Г2 (рис. 25*в*), полученного углекислотной газификацией при температуре 960°C, содержащего наибольшее количество серы из трех образцов (табл. 13).

Интенсивные полосы 1578-1597 $см^{-1}$ свидетельствуют о наличии C–C группы [131], относящиеся к ароматическим углеводородам.

Незначительно, но присутствуют колебания спектров от 2870 до 3049 $см^{-1}$, относящиеся к группе C–H как к валентным, так и к симметрично валентным (алканы и нафтены: CH_2-группы). При достижении температуры газификации 980°C колебания имеют наименьшую интенсивность среди рассматриваемых спектров.

Достаточно интенсивные спектры поглощения 3428–3445 $см^{-1}$ присутствуют во всех образцах, но наиболее сильно это отражено в образце Г1 (рис. 25 б), относящиеся к валентным колебаниям O–H функциональной группе. Такой группе соответствует фенольный класс соединений.

Широкая полоса в интервале 3400-3600 $см^{-1}$ соответствует колебаниям OH-групп, связанных водородными связями.

На рис. 26 представлены электронные изображения поверхности твердых остатков пиролиза и газификации резиновой крошки, которые показывают пористость поверхности углеродного остатка. На поверхности образца, полученного при 600°C, видны щелевидные поры в виде трещин и разрывов углеродной структуры. Это свидетельствует о преобразованиях углеродного каркаса твердых продуктов пиролиза и формировании в нем пористой структуры.

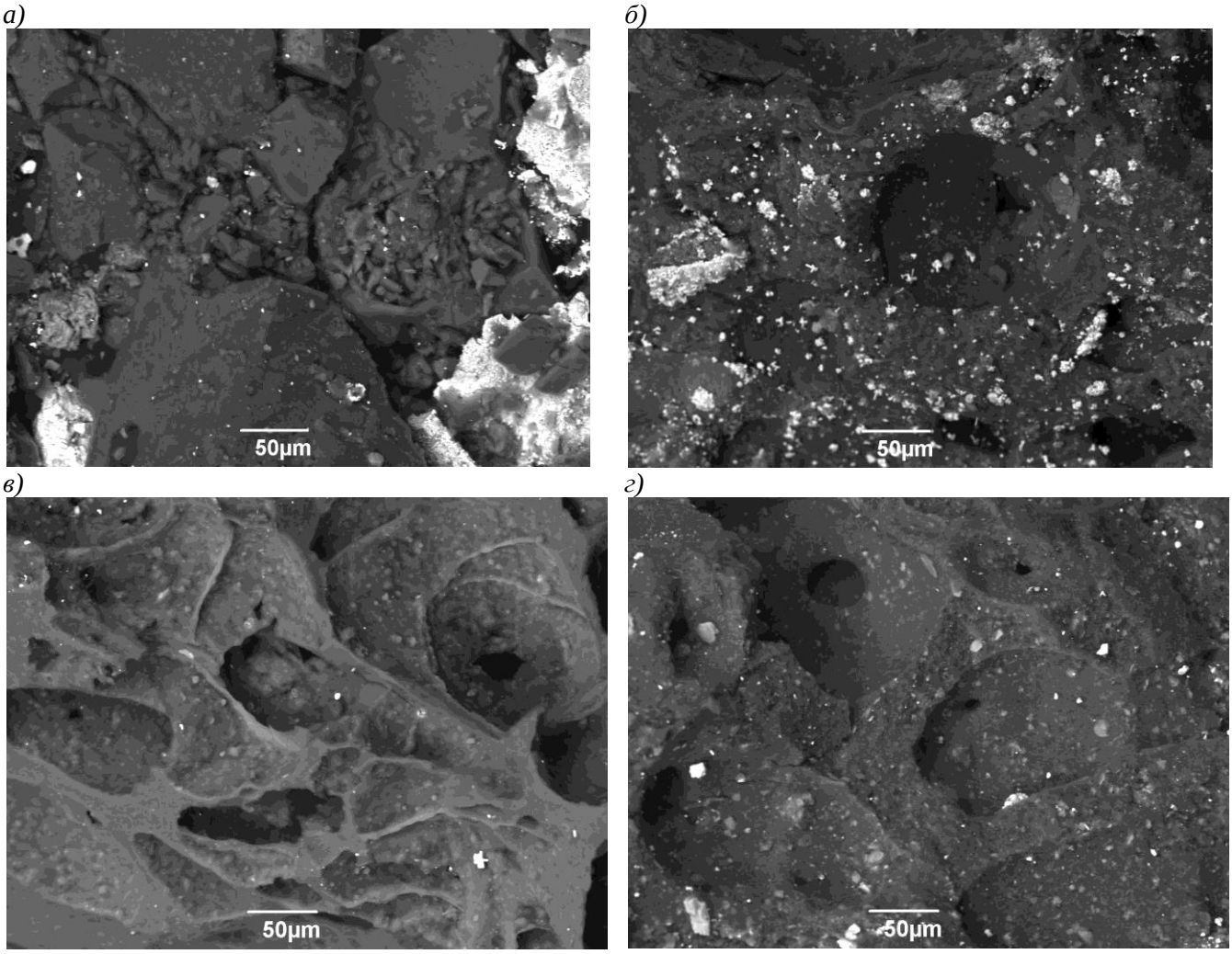


Рисунок 26 – Электронные изображения поверхности твердых остатков пиролиза и газификации резиновой крошки, полученных при температурах:

а) 600°С; *б)* 940°С; *в)* 960°С; *г)* 980°С

На электронном изображении поверхности твердого остатка, полученного в результате проведенной углекислотной газификации при температуре 940°С (рис. 26 *б*) можно наблюдать, что щелевидные поры, образованные при пиролизе, заметно преобразуются в достаточно мелкие многочисленные поры на поверхности карбонизата и проникающие внутрь частиц. Вероятно, эти поры способствуют увеличению удельной поверхности внутренних пор, что отражено в табл. 14. При повышении температуры обработки углеродного остатка резины после пиролиза, происходит спекание углеродной структуры, о чем свидетельствует фотоизображение на рис. 26 *в*. Спеканию углеродной структуры, можно считать, способствует размягчение минеральной части при температуре

более 960°С. Подобная картина спекания наружной поверхности частиц показана на рис. 26 *г*, образованной при температуре 980°С (см. табл. 14).

Были получены изотермы адсорбции-десорбции образцов твердого углеродного остатка после углекислотной активации Г1, Г2 и Г3. Пример изотермы для образца Г1 изображён на рис. 27.

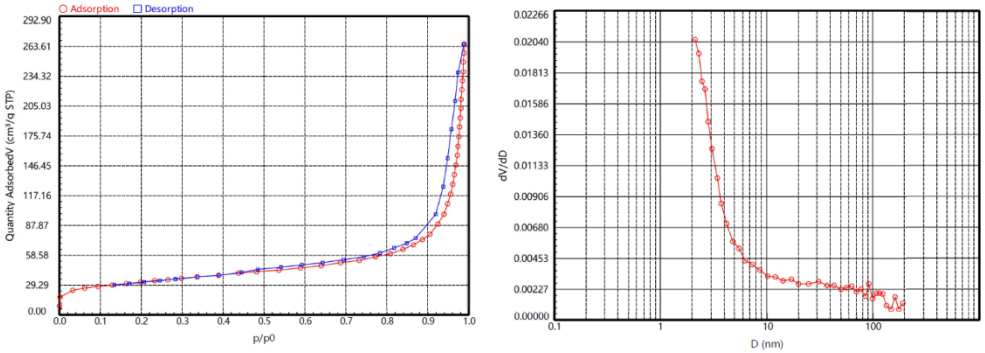


Рисунок 27 – Изотерма адсорбции-десорбции (*а*), кривая распределения пор по размерам (*б*)

Все графики изотерм, аналогично рис. 27 *а*, относятся к изотермам IV типа по классификации Брунауэра, имеющим петлю гистерезиса, отражающую протекание процесса капиллярной конденсации в мезопорах.

Из графика, представленного на рис. 27 *б*, можно наблюдать диапазон от 2 до 110 нм, соответствующий преимущественно мезопорам.

Рассчитана степень обгара по формуле (1):

$$a = \frac{0,44 - 0,345}{0,44} \times 100\% = 21,59\,\%$$

Таким образом, степень обгара твердого остатка углекислотной активации находится в диапазоне 20-45% по [93] , что говорит о образовании микро- и мезопор с регулярной структурой вследствие выгорания уже образованного в блоке углерода.

5.3 Текстурные характеристики и емкость поглощения твердого остатка после паро-углекислотной активации в зависимости от температуры процесса

Двухстадийную активацию твердого остатка, включающую углекислотную активацию при температурах 940℃, 960℃, 980℃ и последующую паровую активацию, осуществляли при температуре 900℃, поскольку при данной температуре характеристики сорбента имеют наиболее высокие показатели. Полученный технический углерод представляет собой материал тёмно-серого цвета неравномерной дисперсности фракционного состава с металлическим блеском и ярко выраженной окрашивающей особенностью и достаточной крепостью. Приведен элементный анализ твердого остатка после двухстадийной активации:

C……..80,51 %

H……0,44 %

N……0,26 %

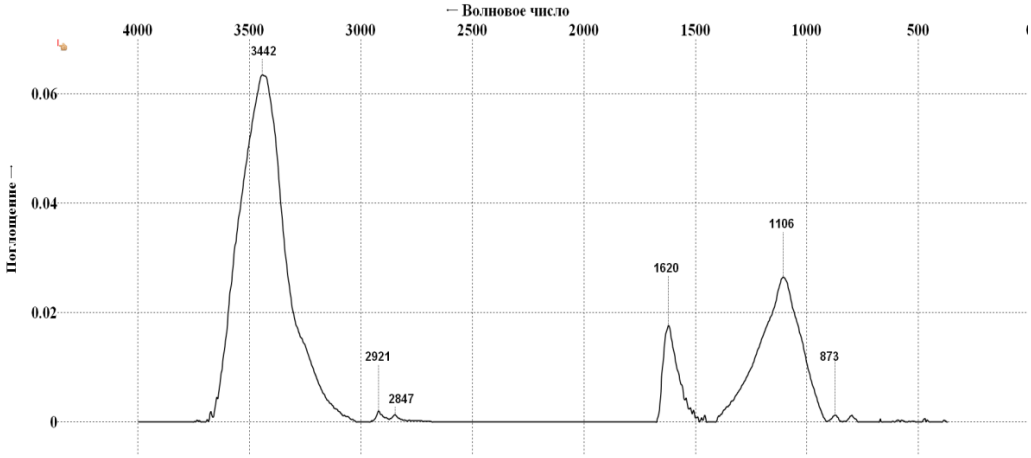
S…….2,38 %

O…….16,41 %

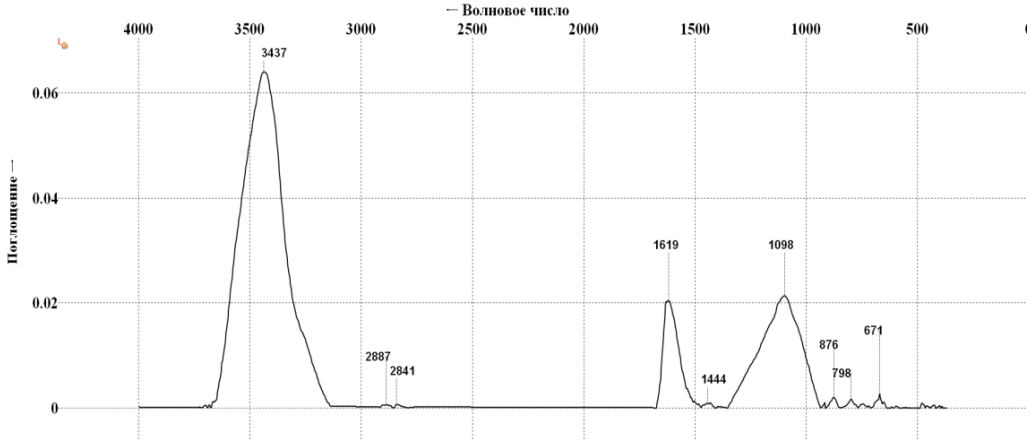
Содержание углерода после проведения двухстадийной активации увеличилось, при этом содержание остальных компонентов изменилось в меньшую сторону.

ИК-спектры образцов твёрдого углеродного остатка (ТУО) после двухстадийной активации, изображены на рис. 28.

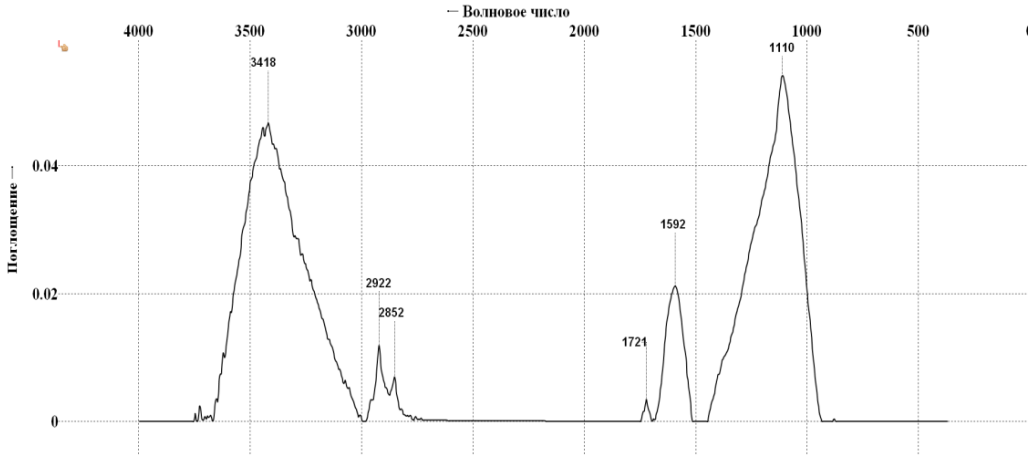
а)


Волновое число
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Поглощение
0.06
0.04
0.02
0
3442
2921
2847
1620
1106
873

б)


Волновое число
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Поглощение
0.06
0.04
0.02
0
3437
2887
2841
1619
1444
1098
876
798
671

в)


Волновое число
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Поглощение
0.04
0.02
0
3418
2922
2852
1721
1592
1110

г)

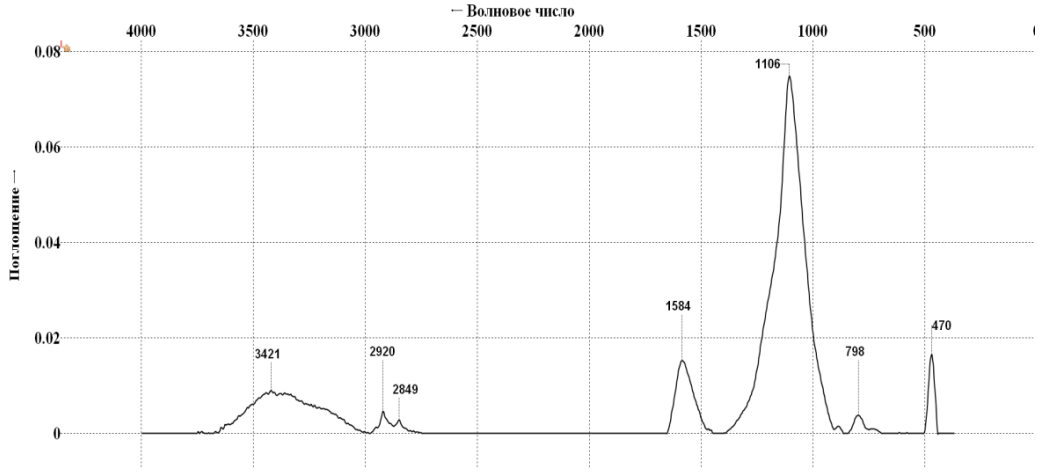


Рисунок 28 – ИК-спектры твердого углеродного остатка после пиролиза, углекислотной и паровой активации

а - ТУО после пиролиза при температуре 550℃, углекислотной активации при температуре 940℃ и паровой активации при температуре 900℃

б - ТУО после пиролиза при температуре 550℃, углекислотной активации при температуре 960℃ и паровой активации при температуре 900℃

в - ТУО после пиролиза при температуре 600℃, углекислотной активации при температуре 940℃ и паровой активации при температуре 900℃

г - ТУО после пиролиза при температуре 600℃, углекислотной активации при температуре 980℃ и паровой активации при температуре 900℃

Выявлено, что твёрдый углеродный остаток пиролиза резинотехнических отходов при температурах 550℃-600℃, углекислотной активации при температуре 940℃-960℃ и паровой активации при температуре 900℃ имеет повышенное содержание гидроксильных групп, что отображено на ИК-спектрах в области 3415 ~ 3540 $см^{-1}$. Это можно объяснить повышенным, относительно исходного образца после пиролиза резиновой крошки (рис.25.*а*), содержанием гидроксильных групп активацией водяным паром. Их содержание снижается при температуре 980℃ углекислотной активации.

Наличие полос поглощения в области 1590~1610 $см^{-1}$ связано с колебаниями C=C связей в графеновых слоях углеродного каркаса твёрдого остатка. ИК-полосы в области 1050~1100 $см^{-1}$, представляют собой суперпозицию нескольких полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям эфирных C-O-C связей,

а также Si=O и/или S=O связей от минеральной части, причем с повышением температуры пиролиза с 550°С до 600°С они возрастают.

Результаты определения адсорбционной активности по метиленовому голубому ($X_{мет}$, мг/г) и йоду ($X_{йод}$, %), размера пор (D, нм) и удельной поверхности ($F_у$, $м^2/г$) сведены в табл. 15.

Таблица 15 – Сводные результаты исследований

Образец*	Время выдержки, мин	Фракция, мм	$T_{пир}$, °С	$T_{газ}$, °С	$T_{пар}$, °С / Общ. расход пара, л/мин	$F_у$ $м^2/г$	D, нм	$X_{мет}$, мг/г	$X_{йод}$, %	Влажность, %
Г7	70	2-3,5	550	940		57,5	69,5	96,1	46,9	0,76
Г8	70	2-3,5	550	960		49,7	66,4	88,8	45,7	0,79
Г28	70	2-4	600	940		85,6	60,7	89,8	43,3	0,88
Г30	70	2-4	600	980		58,9	67,4	87,6	42,5	0,91
Г58	30	1-3	600	940		33,6	68,3	100,4	41,8	0,95
ПГПА1 (Г7)	10	2-3,5	550		900 / 110	77,9	54,2	77,5	47,0	1,25
ПГПА2 (Г8)	10	2-3,5	550		900 / 109	67,8	67,3	80,6	47,1	1,15
ПГПА3 (Г28)	10	2-4	600		900 / 111	87,9	59,4	79,1	45,9	1,21
ПГПА4 (Г30)	10	2-4	600		900 / 109	84,4	69,1	65,6	43,3	1,10
ПГПА5 (Г58)	10	1-3	600		900 / 107	109,5	54,8	73,5	44,4	1,23

* Сокращенные названия после пиролизной обработки резиновой крошки: ПА – пиролиз и паровая активация (цифра – номер образца); Г – газификация углекислотная после пиролиза (цифра – номер образца); ПГПА – пиролиз + газификация углекислотная + паровая активация (цифра – номер образца).

С повышением температуры с 700°С до 900°С паровой активации твердого остатка адсорбционная активность по метиленовому голубому возрастает, удельная поверхность образцов практически не изменилась. При температуре 960°С углекислотной и последующей паровой активации адсорбционная активность образцов по метиленовому голубому 80,6 мг/г и йоду 47,1% достигает максимального значения. Содержание влаги всех образцов не превышает 2%, что говорит о пригодности использования твёрдого остатка после термообработки

резиновой крошки в качестве сорбента. После двухстадийной активации образцов значения удельной поверхности для всех исследуемых образцов выше. Диаметры пор после двухстадийной активации в некоторых случаях имеют меньшие значения относительно углекислотной активации, что, вероятно, связано с образованием гидроксильных групп на поверхности пор.

Твердый остаток после двухстадийной – углекислотной и паровой активации был подвергнут испытанию прочности на истирание по ГОСТ 16188—70. Следует отметить, что после углекислотной активации произошло увеличение прочности на истирание твердого образца, которая составила 96,88%. Также были проведены испытания по очистке воды с использованием полученного твердого остатка и известного на рынке угольного сорбента МИУ-С, который используется для очистки шахтных вод на угледобывающих предприятиях Кузбасса. Шахтная вода любезно предоставлена компанией СДС Уголь. Результаты показаны в табл.16.

Таблица 16 – Результаты очистки воды

№ п/п	Показатель	Исходная вода, мг/дм^3	МИУ-С, мг/дм^3	Твердый остаток после активации, мг/дм^3
1	Нефтепродукты	менее 0,005 / -	менее 0,005	менее 0,005 / -
2	Железо общее	0,43 / 0,10	0,32 / 0,08	0,32 / 0,08
3	ХПК	менее 10,0 / -	менее 10,0 / -	менее 10,0 / -
4	Аммиак и ионы аммония (по азоту)	0,85 / 0,17	0,96 / 0,16	0,85 / 0,17
5	Нитрит-ионы	0,065 / 0,033	0,068 / 0,034	0,067 / 0,34
6	Ортофосфаты	менее 0,01 / -	менее 0,01 / -	менее 0,01 / -

*Результат/погрешность

Из табл. 16 видно, что показатели воды с использованием твердого остатка, полученного двухстадийной активацией, после очистки имеют подобные значения с показателями МИУ-С такими, как нефтепродукты, железо общее, ХПК и ортофосфаты. Содержание аммиака и ионов аммония осталось прежним, однако по сравнению с МИУ-С можно наблюдать более предпочтительный

результат. Практически одинаковые показатели нитрит-ионов в воде отмечено после испытания сорбента МИУ-С и твердого остатка после паровой и углекислотной активации.

5.4 Зависимость влияния углекислотной активации твердого остатка после пиролиза резиновой крошки на выход монооксида углерода

Монооксид углерода может быть использован как промышленное сырье для производства многих видов химической продукции, а также в качестве высококалорийного топлива. Анализ литературы показал, что существуют способы получения монооксида углерода путем углекислотной газификации углерода [132]. Следует отметить, что использование CO_2 в качестве газифицирующего агента позволяет частично решать проблему его утилизации [133].

Процесс соответствует уравнению Будуара $C+CO_2= 2CO$ и равновесие реакции смещается в сторону образования CO только при температурах выше 700°C [134]. При этом с увеличением температуры газификации концентрация окида углерода (II) возрастает [135].

На рис. 29 представлены результаты эксперимента пиролиза резиновой крошки при температуре 600°C и последующей углекислотной газификации при температуре 940°C (образец Г 28), 960°C (образец Г 29), 980°C (образец Г 30).

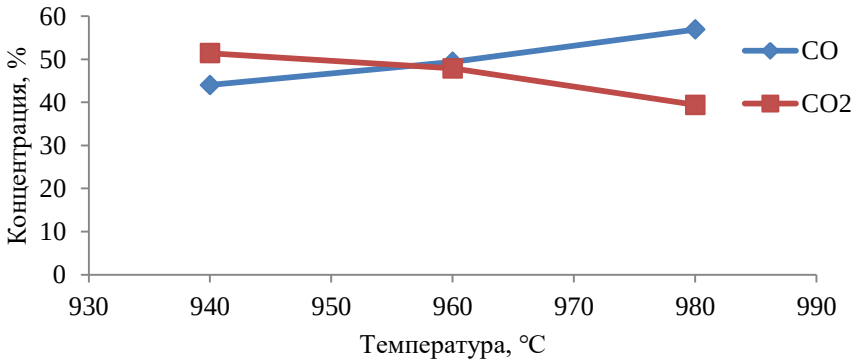


Рисунок 29 – Концентрации CO и CO_2 в зависимости от температур углекислотной активации

Из рис. 29 видно, что с увеличением температуры углекислотной активации повышается выход CO в составе генераторного газа с 44% до 56,9%, при этом количество CO_2 имеет обратную зависимость и изменяется в диапазоне с 51,4% до 39,4%.

Получена изотерма адсобции-десорбции после двухстадийной активации твердого остатка и кривая распределения пор по размерам (образец ПГПА1), изображённые на рис. 30.

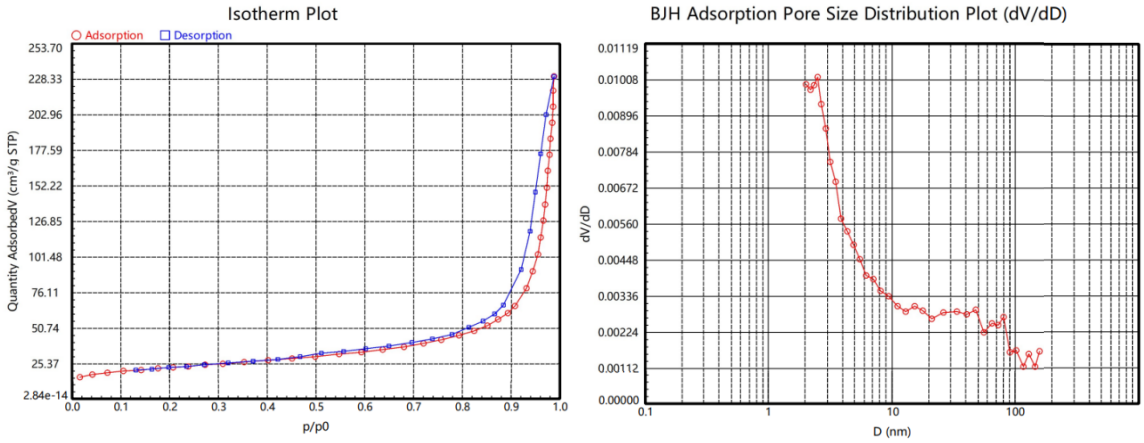


Рисунок 30 – Изотерма адсорбции-десорбции (*а*) и кривая распределения пор по размерам (*б*)

Изотерма относится к IV типу по классификации Брунауэра. После последовательной углекислотной и паровой активации твердого остатка процесса пиролиза наблюдается пик около 3 нм, и кривая расположена в области, соответствующей в большей степени мезопорам.

5.5 Получение чистого металлического корда

Термический процесс переработки резинотехнических отходов позволяет получить три продукта: пиролизную жидкость, газ и твердый углеродный остаток, однако кроме этих компонентов существует также возможность выделения четвертого ценного материала – чистого металлического корда, представляющего собой стальные нити, используемые в конструкции автомобильных шин для повышения прочности и износостойкости При этом очищенный металлический корд можно использовать, например, в металлургии или в производстве

металлокорда новых автомобильных шин, но при переработке его достаточно трудно отделить от резиновой массы. После измельчения шин металлический корд содержит до 50% резиновых вкраплений, следовательно, данный факт усложняет последующее использование корда и требуется дополнительная очистка, что увеличивает трудоёмкость и себестоимость переработки. Известно, что при наличии в общей массе кусочков резины, закладывают в стоимость дополнительные затраты на доочистку или ограничения по применению. Разница может составлять более 20% по сравнению с очищенным кордом.

В ходе исследования разработана схема получения чистого металлического корда, представленная на рис. 31, а на рис. 32 – металлокоррд до очистки и брикет очищенного корда.

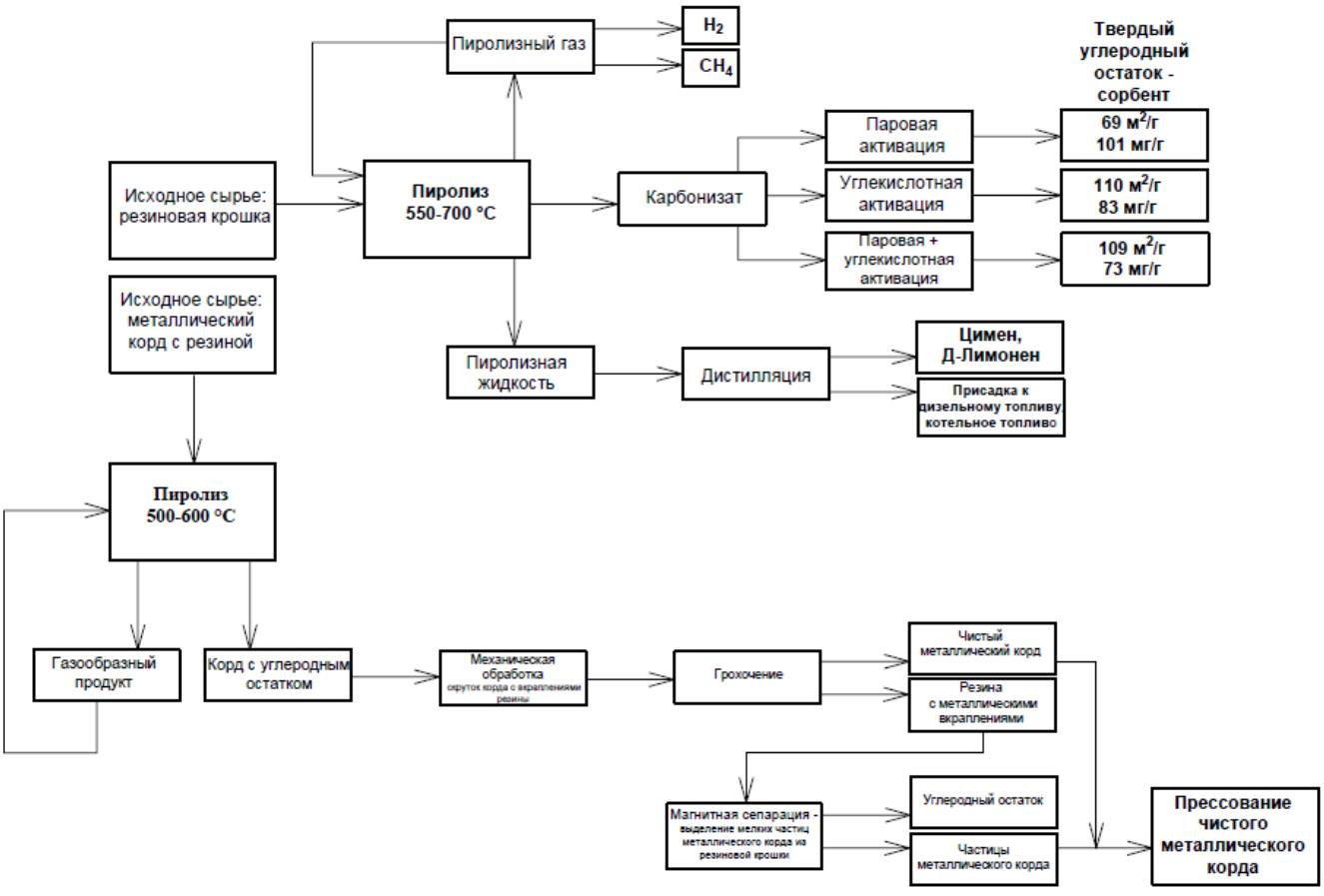


Рисунок 31 – Схема получения чистого металлического корда

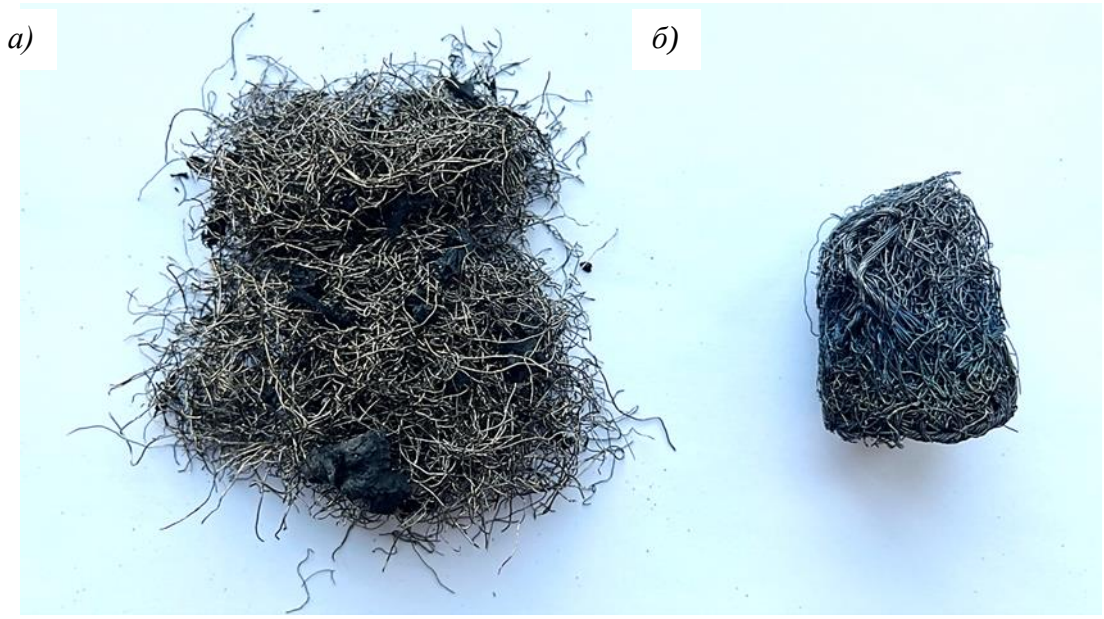


Рисунок 32 –Металлический корд с вкраплениями резины (*а*) и очищенный спрессованный металлический корд (*б*)

Для получения металлического корда первым этапом является термическое разложение исходного сырья в бескислородной среде при температуре 500–600°С с целью снижения сил адгезии резины к металлическому корду, (повышение сил адгезии резины к металлическому корду специально осуществлялось за счет лунирования поверхности металлического корда) повышения хрупкости и потери эластичности резиновых вкраплений, а также снижения упругости металлического корда для его прессования в удобную форму для транспортировки, в результате чего получают газообразный топливный продукт, а твёрдый остаток резиновой крошки, отделенный от металла, может быть применен в качестве смеси композитного твёрдотопливного брикета или в качестве сорбента для очистки промышленных вод. В зависимости от предъявляемых требований к получаемому продукту температура процесса пиролиза может варьироваться в диапазоне от 500°С до 600°С, так как понижение температуры ниже 500°С практически не снижает силы адгезии и не повышает хрупкость резины, а также влечёт за собой значительное ухудшение качества, чистоты получаемого

металлического корда, а повышение температуры выше 600°С является энергетически неэффективным.

Далее идет механическая обработка скруток проволоки металлического корда с вкраплениями резины, потерявшей в результате процесса пиролиза эластичность с одновременным повышением её хрупкости, представляющая собой процесс ударного воздействия в барабанной шаровой мельнице с отделением вкраплений хрупких резиновых частиц. Посредством механического воздействия мелющих тел происходит измельчение твёрдого углеродного остатка до размеров пылевидных частиц, их разделение методом грохочения от металлического корда до тех пор, пока не будет выделен чистый металлический корд, который после термического воздействия теряет упругие свойства и приобретает способность к прессованию.

Следующим этапом является магнитная сепарация, представляющая собой выделение мелких частиц металлического корда в выделенной резиновой крошке после механической обработки. Использование двух стадий сепарации способствует повышению качества получаемого продукта – очищенного металлического корда и твердого углеродного остатка, используемого в качестве топливного брикета или сорбента для очистки промышленных вод.

Завершающим этапом является прессование чистого металлического корда с уменьшением первоначального объема в удобную форму для транспортировки.

Таким образом, достигается снижение вредных выбросов в окружающую среду, а также повышается качество получаемых в результате переработки продуктов, что благоприятно влияет на их товарные качества и способствует дальнейшему использованию или переработке.

В процессе изучения состава минеральной части резины крупногабаритных шин, зола исследовалась методом атомно-эмиссионной спектрометрии с использованием спектрометра Icap-6500 Duo, а результаты представлены в табл. 17.

Таблица 17 – Состав золы резины

Элемент	O	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	Zn
Мас.%	40,36	0,41	1,21	26,28	0,26	0,69	0,61	0,84	0,37	28,97
Оксиды	–	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	Fe_2O_3	ZnO
Состав		0,68	2,29	56,22	0,61	1,72	0,74	1,17	0,52	36,06

Из табл. 17 видно, что в большей степени зола состоит из кремния и цинка. Кремний входит в состав автомобильных шин в качестве добавки, улучшающей механические и эксплуатационные свойства резины: прочность на растяжение, сопротивление на раздир и истирание. Наличие цинка в составе золы объясняется тем, что при производстве резинотехнических изделий его применяют как активатор вулканизации для улучшения физико-механических свойств шин.

Выводы по главе 5

1. В результате паровой активации карбонизата при температуре 900°С после пиролиза при температуре 600°С получен образец, имеющий удельную поверхность 69,03 $м^2/г$ со значением адсорбционной активности по метиленовому голубому 101 мг/г.

2. Твердый углеродсодержащий остаток, полученный в процессе углекислотной активации при температуре 940°С, имеет наибольшую удельную поверхность 110 $м^2/г$ и величину адсорбционной активности 83,8 мг/г среди рассматриваемых образцов. С увеличением температуры углекислотной активации повышается выход CO в составе генераторного газа с 44% до 56,9%, при этом количество CO_2 имеет обратную зависимость и изменяется в диапазоне с 51,4% до 39,4%. При углекислотной активации с температурой выше 940°С произошло значительное упрочнение твердого остатка по сравнению с его прочностью после процесса пиролиза, который раздавливался небольшим нажатием. Прочность на истирание составила 96,88%.

3. Получены результаты двухстадийной активации твердого остатка после пиролиза, включающей углекислотную активацию при температурах 940°С, 960°С, 980°С и последующую паровую активацию при температуре 900°С. Показано, что при температуре пиролиза 600°С и углекислотной активации с температурой 940°С удельная поверхность твердого образца имеет наибольшее значение 110 $м^2$/г. Адсорбционная активность по метиленовому голубому составляет 73,5 мг/г, по йоду – 44,4%.

4. Испытания по очистке шахтной воды СДС Уголь полученного в работе сорбента после пароуглекислоной активации показали сравнимые результаты по эффективности адсорбции вредных веществ с коммерческим продуктом, имеющимся на рынке МИУ-С.

5. Разработана технологическая схема получения чистого металлического корда отработанных шин в диапазоне температур пиролиза 500-600◦С с последующим измельчением карбонизата резины в шаровой барабанной мельнице, магнитной сепарацией мелких частиц проволоки и брикетированием металлического корда низкой упругости.

Глава 6. Определение удельных затрат энергии на пиролиз резиновой крошки отработанных крупногабаритных шин

В главе 6 целью являлось определение экономической оценки целесообразности получения продуктов пиролиза, востребованных и конкурентоспособных на рынке в сравнении с энергетическими затратами на ведение процесса пиролиза, капитальными и эксплуатационными вложениями.

Расчет энергетических затрат производили по данным, полученным при температурах пиролиза 550°С – 700°С резиновой крошки крупностью 2-3,5 мм. Условия проведения пиролиза и полученные результаты показаны в табл. 18.

Таблица 18 – Условия проведения пиролиза и полученные результаты

	Температура пиролиза, °С			
	550	600	650	700
Условия проведения пиролиза				
Количество загруженного сырья, г	80	80	80	80
Напряжение *U*, В	188	182	186	184
Сила тока *I*, А	3	3,3	3	3
Мощность $P=I \cdot U$, Вт	564	600,6	558	552
Время нагрева, мин	55	75	80	90
Время выдержки, мин	55	30	30	30
Общее время τ, ч	1,83	1,75	1,83	2
Результаты				
Масса пиролизного газа, г	2,1	3,96	3,01	2,53
Масса жидкости, г	24,43	14,15	38,73	29,75
Масса твердого остатка, г	36,48	35,75	33,38	33,60
Потери, г	16,99	26,14	4,89	14,12
Выход газа за весь процесс, $м^3$	0,0057	0,0098	0,0072	0,008
Теплота сгорания пиролизной жидкости, МДж/кг	42,37	42,19	41,19	43,30
Теплота сгорания твердого остатка, МДж/кг	33,37	33,54	32,69	32,90

Известны исследования по получению из отработанных шин жидкого топлива путем переработки дистиллята. Неконденсируемые газы сжигают и используют как источник тепловой энергии для установок пиролиза или других устройств, где требуется тепловая энергия [136]. Возможность энергетического использования пиролизной жидкости показана в статьях, свидетельствующих о приемлемых топливных характеристиках, что позволяет использовать жидкость в

качестве печного топлива для получения тепловой энергии или присадки к твердому топливу, например, смеси пиролизной жидкости и низкосортного угля [137-139].

Произведен расчет энергетических затрат на проведение пиролиза и количества получаемой теплоты сгорания газообразного, жидкого продуктов и твердого углеродного остатка, представленный ниже (расчет на 80 г исходного сырья):

Кол-во тепла, полученного при сгорании продуктов пиролиза при температуре процесса 550°С:

$$Q_{продукта} = Q^{р}_{н\ продукта} \cdot m_{\ продукта}\ (\text{или}\ V_{продукта}),\ \text{МДж} \qquad (6)$$

Газообразного:

$Q_{газ} = Q^{р}_{н\ газ} \cdot \text{V}_{газ} = 22{,}06 \cdot 0{,}0057 = 0{,}125\,\text{МДж или } 125{,}74\ \text{кДж}$,

Твердого остатка:

$Q_{тв.ост.} = Q^{р}_{н\ тв.ост.} \cdot m_{тв.ост.} = 33{,}37 \cdot 0{,}03648 = 1{,}217\ \text{МДж или } 1217{,}34\ \text{кДж}$,

Пиролизной жидкости:

$Q_{пир.ж.} = Q^{р}_{н\ пир.ж.} \cdot m_{пир.ж.} = 42{,}37 \cdot 0{,}0244 = 1{,}035\ \text{МДж или } 1035{,}10\ \text{кДж}$,

где $Q^{р}_{н\ газ}, Q^{р}_{н\ тв.ост.}, Q^{р}_{н\ пир.ж.}$ – низшая теплота сгорания пиролизного газа, МДж/нм^3, твердого остатка и пиролизной жидкости, МДж/кг, (табл.18),

$V_{газ}$, $m_{тв.ост.}$, $m_{пир.ж.}$ – объем газа, м^3, массы твердого остатка (карбонизата) и пиролизной жидкости, кг (табл.18).

Для определения энергетических затрат полученные значения количеств тепла перевели в Вт·ч, где 1 кДж=0,278 Вт·ч:

$Q_{газ} = 125{,}74\ \text{кДж} \cdot 0{,}278 = 34{,}96\ \text{Вт} \cdot \text{ч}$,

$Q_{тв.ост.} = 1217{,}34\ \text{кДж} \cdot 0{,}278 = 338{,}42\ \text{Вт} \cdot \text{ч}$,

$Q_{пир.ж.} = 1035{,}10\ \text{кДж} \cdot 0{,}278 = 287{,}75\ \text{Вт} \cdot \text{ч}$,

Количество теплоты, получаемое от продуктов пиролиза при температурах 600°С, 650°С и 700°С, рассчитано аналогично.

Энергетические затраты на ведение пиролиза рассчитывали по данным табл. 18 (произведение мощности нагрвателя на общее время проведения процесса пиролиза).

На основании постановления РЭК Кемеровской области № 461 от 30.11.2024 г. с указанной стоимостью электроэнергии 4,70 руб./(кВт·ч) [140], произведен расчет затрат на проведение пиролиза. Пиролизный газ участвует в обогреве реактора для поддержания эндотермического процесса пиролиза, следовательно, при расчете энергетических затрат учитывают теплоту, полученную при сгорании газа для поддержания температуры эндотермических процессов пиролиза. При температуре 550°С затраты составят (произведение мощности подводимой электрической энергии на время процесса за вычетом теплоты, получаемой при сгорании газа):

$$Q = P \cdot \tau - Q_{газ}, \text{ Вт} \cdot \text{ч} \quad (7)$$

$Q = P \cdot \tau - Q_{газ} = 564 \cdot 1{,}83 - 34{,}96 = 997{,}16$ Вт·ч.

Тогда общие затраты (total cost) на проведение пиролиза за вычетом теплоты от пиролизного газа составят:

$$TC = Q \cdot Тариф, \text{ руб} \quad (8)$$

$TC = Q \cdot Тариф = 0{,}997 \cdot 4{,}70 = 4{,}69$ руб.

Исследования показывают, что пиролизная жидкость по своим свойствам аналогична котельному топливу, стоимость которого 30 руб./кг [141-143].

Прямое сжигание твердого углеродного остатка без предварительной подготовки неэффективно [144], поэтому его направляют на активацию с целью получения сорбентов. В качестве сорбента для очистки загрязненных жидкостей применяют, например, активированный уголь ОУ-А [145], стоимость которого составляет около 400 руб./кг [146].

Использование пиролизного газа позволяет снизить величину общих затрат на проведение пиролиза. Наибольшее значение экономии составило при температуре 600°С: $(4{,}94 - 4{,}66) / 4{,}94 = 0{,}057$ или 5,7 %.

Величина стоимости продукции рассчитывается исходя из учета массы образованных жидких (в качестве топлива) и твердых (в качестве сорбента) продуктов пиролиза (данные табл. 18). Следовательно, при рассмотрении добавленной стоимости максимальное значение будет достигнуто при температуре 550°С. Результаты расчета сведены в табл. 19.

Таблица 19 – Энергетические затраты на проведение пиролиза

Кол-во тепла от продуктов пиролиза		Температура пиролиза, °С			
		550	600	650	700
Газ	кДж	125,74	213,44	143,06	154,08
	Вт·ч	34,96	59,34	39,77	42,83
Твердый остаток	кДж	1217,34	1199,06	1091,03	1105,44
	Вт·ч	338,42	333,34	303,31	307,31
Пиролизная жидкость	кДж	1035,10	596,99	1595,08	1288,18
	Вт·ч	287,76	165,96	443,43	358,11
Энергетич. затраты на ведение пиролиза, Вт·ч		1032,12	1051,05	1021,14	1104
Энергетич. затраты на ведение пиролиза с учетом теплоты пиролизного газа, Вт·ч		997,16	991,71	981,37	1061,17
Затраты на проведение пиролиза, руб.		4,85	4,94	4,80	5,19
Общие затраты на проведение пиролиза с учетом теплоты от пиролизного газа, руб.		4,69	4,66	4,61	4,99
Стоимость продукции, руб.					
Стоимость пиролизной жидкости, руб.		0,73	0,42	1,16	0,89
Стоимость твердого остатка, руб.		14,59	14,30	13,35	13,44
Итого		15,32	14,72	14,51	14,33

Результаты, представленные в табл. 19, демонстрируют, что наибольшие энергетические затраты наблюдаются при температуре 700°С, тогда как меньшее значение получено при температуре 650°С и разность составила 7,5%.

За счет использования теплоты пиролизного газа происходит снижение затрат на проведение пиролиза, причем при температуре пиролиза 600°С экономия составила ~6%.

Пиролизная жидкость. Расчет энергетических затрат на проведение дистилляции.

По результатам дистилляции пиролизной жидкости, образованной при пиролизе с температурой 600°С, был произведен расчет энергетических затрат, учитывающий время проведения дистилляции и мощность колбонагревателя (производитель: Ulab, UT-4100S). Ранее отмечено, что целевыми компонентами, содержащимися в пиролизной жидкости, являются Цимен и Д-Лимонен, следовательно, была рассчитана их стоимость исходя из рыночной цены.

При проведении дистилляции масса пиролизной жидкости составляла 110 г. По результатам хроматографического анализа получено массовое содержание целевых продуктов (рисунок 15), которое было учтено при расчете.

Была произведена корректировка цены продуктов, руб/кг, путем введения понижающего коэффициента 0,9, смысл которого состоит в учёте затрат на проведение экстракции, в ходе которой получают очищенные компоненты. Результаты расчета представлены в табл. 20.

Таблица 20 – Энергетические затраты на проведение дистилляции

Условия проведения дистилляции	**Пиролизная жидкость, *m*=33 г.**	
	Д-Лимонен	**Цимен**
	40,5 мас.%	18,6 мас.%
Масса компонентов, г	13,4	6,1
Цена, руб/кг	2600	1400
Цена, руб/кг (с учетом понижающего коэффициента)	2340	1260
Стоимость продукта, руб	31,36	7,69
Мощность колбонагревателя, Вт	300	
Время, ч	2	
Затраты на проведение дистилляции		
Энергетические затраты на проведение дистилляции, Вт·ч	600	
Затраты на проведение дистилляции, руб.	2,82	
Рентабельность, %	419	103

По результатам расчета рентабельность (отношение прибыли к затратам на производство) Д-Лимонена составила 419%, Цимена – 103%.

Твердый углеродный остаток. Расчет энергетических затрат на проведение углекислотной активации.

После пиролиза твердый остаток направляли на углекислотную активацию при температуре 940°С (при данной температуре получен твердый остаток с наилучшими текстурными характеристиками).

В расчете энергетических затрат на проведение углекислотной активации учитывалась масса карбонизата после пиролиза резиновой крошки, представленная в табл.18, при температуре 600°С.

Условия проведения углекислотной активации:

Количество загруженного сырья: 35,75 г.

Мощность: 714 Вт.

Время нагрева: 150 мин.

Время выдержки: 70 мин.

Общее время: 3,67 ч.

Исходя из условий рассчитаны энергетические затраты на ведение углекислотной активации, которые составили 2620 Вт·ч.

Тогда величина энергетических затрат имеет значение (стоимость электроэнергии 4,70 руб./(кВт·ч): 2,62·4,7=12,31 руб.

Стоимость твердого остатка, полученного в процессе пиролиза массой *m* = 35,75 г, составит: 0,03575·400=14,3 руб.

Расчет величины добавленной стоимости (*ДС*) продуктов пиролиза

Для расчета добавленной стоимости учтены стоимости Д-Лимонена, Цимена (табл. 20) и твердого углеродсодержащего остатка (см. расчет выше) за вычетом энергетических затрат на проведение пиролиза с учетом теплоты от пиролизного газа (табл.19), дистилляции жидких углеводородов и углекислотной активации карбонизата.

$$ДС = C_{Д-Лимонен} + C_{Цимен} + C_{Тв.ост.} - (З_{Пир.} + З_{Дист.} + З_{Угл.акт.}),\ \text{руб} \qquad (9)$$

ДС= 31,36+7,69+14,3-(4,66+2,82+12,31)=33,56 руб.

Таким образом, величина добавленной стоимости имеет положительное значение, что говорит о экономической целесообразности пиролиза резинотехнических отходов.

Выводы по главе 6

По результатам расчета энергетических затрат на проведение пиролиза показано, что наиболее затратным является процесс пиролиза при температуре 700°С. За счет использования теплоты пиролизного газа происходит снижение затрат на проведение пиролиза, причем при температуре 600°С максимальная экономия составила ~6%.

Основные результаты и выводы

1. Разработаны и созданы экспериментальные установки и методики проведения исследований пиролиза резиновой крошки, дистилляции, активации карбонизата, температуры задержки зажигания фракций после дистилляции.

2. Экспериментально установлена закономерность влияния температуры процесса пиролиза на выход продуктов:

– **выход пиролизного газа** с повышением температуры процесса пиролиза в диапазоне температур 550-700°С составляет для исследуемой гранулометрии резиновой крошки примерно 3,9±1,0 мас.%, кроме гранулята 2-3,5 мм (КРУ), который показал исключительность полученных данных по газу (8,3 мас.%) при 600°С. Пиролизный газ в основном содержит метан (40,0±4,0 об.%) и водород (56,0±8,0 об.%). Теплота сгорания пиролизного газа снижается с 22 до 19 МДж/нм^3 с повышением температуры пиролиза. Скорости образования газовой фазы для гранулята всех фракций в среднем составляют 0,05-0,19 мас.%/мин. Максимальное соотношение водорода к метану составляет 2,15 мас.% H_2/мас.% CH_4 при температуре 700°С (2-4 мм).

– **твердый остаток** составляет 49,0±4,0 мас.%. При температуре пиролиза 600°С гранулята 2-3,5 мм содержание твердого остатка повысилось до 69 мас.%. Максимальная скорость образования твердого остатка из гранулята кл. крупности 2-4 мм составила 4,85 мас.%/мин при температуре 700°С.

– **жидкая фаза** гранулята 0-1; 2-3,5; 1-3 и 2-4 мм составляет 46,0±4,0 мас.%. Наибольшая скорость выхода пиролизной жидкости, полученной при температуре 700°С (кл. крупности 2-4 мм), составила 4,73 мас.%/мин.

3. Установлены рациональные термодинамические параметры дистилляции пиролизной жидкости при атмосферном давлении и разрежении 0,2 кгс/см^2 с получением высокомаржинальных продуктов Цимена и Д-Лимонена в диапазоне температур 239-280°С с содержанием компонентов 53-59 мас.%. Теплота сгорания фракций пиролизной жидности составляет 42-48 МДж/кг. Пиролизная жидкость

соответствует дизельному топливу по диапазону кинематической вязкости, теплоте сгорания и температуре вспышки; времена задержки зажигания фракций жидкой фазы при температуре 700°С (средняя температура в цилиндровой группе дизельных двигателей) составляют 0,15 - 0,68 с, которые могут использоваться в качестве добавки к традиционному топливу и котельному.

4. Определено влияние газообразных активирующих сред и температур процесса активации на удельную поверхность и поглощающую способность полученного карбонизата:

– при паровой активации с повышением температуры водяного пара с 700 до 900°С адсорбционная активность по метиленовому голубому твердого остатка увеличивается с 69,8 до 101,0 мг/г;

– после углекислотной активации при 940°С удельная поверхность составила 110,4 $м^2$/г, адсорбционное поглощение 83,8 мг/г из рассмотренных образцов и механическую прочность на истирание – более 96%, а выход СО в составе генераторного газа в процессе углекислотной активации повышается с 44% до 56,9% при увеличении температуры с 940 до 980°С;

– при пароуглекислотной активации при температуре 900°С получен твердый остаток с удельной поверхностью 109,5 $м^2$/г и сорбционная активность 73,5 мг/г по очистке шахтной воды СДС Уголь соответствует коммерческому сорбенту МИУ-С.

5. Разработана технологическая схема получения чистого металлического корда отработанных шин, в которой, подвергая его температурной обработке путем пиролиза при температуре 500-600°С, следует последующее измельчение карбонизата резины в шаровой барабанной мельнице, магнитная сепарация мелких частиц проволоки и брикетирование металлического корда низкой упругости.

6. Показана зависимость по рациональному выходу газа, жидкости и карбонизата, наиболее энергетически затратным является процесс пиролиза при температуре 700°С. За счет использования теплоты пиролизного газа происходит снижение затрат на проведение пиролиза, причем при температуре 600°С максимальная экономия составила ~6%.

Заключение

В ходе исследования изучены характеристики твердых, жидких и газообразных продуктов, полученных в результате термической переработки отработанных автомобильных шин крупногабаритных карьерных автомобилей (карьерных самосвалов) в виде резиновой крошки АО «УК «Кузбассразрезуголь» и АО ХК «СДС-уголь».

Разработана экспериментальная установка и методика проведения пиролиза резиновой крошки, при котором в температурных и барических условиях обеспечивается рациональный выход продуктов. Продемонстрировано, что свойства пиролизной жидкости аналогичны дизельному топливу и могут использоваться в качестве котельного топлива, а при ее перегонке получены востребованные на рынке ценные химические компоненты. Использование теплоты пиролизного газа в процессе пиролиза позволяет снизить энергетические затраты на 3-6% в зависимости от температуры пиролиза. Исследованы текстурные характеристики и емкость поглощения твердого остатка, полученного в ходе углекислотной, паровой и пароуглекислотной активации. Результаты сопоставимы с имеющимися на рынке углеродными сорбентами. Произведена очистка металлического корда от включений резины, что дает возможность повторно использовать чистый металлический корд в различных технологических процессах.

Данное исследование для Кузбасса способствует формированию методики переработки отработанных автомобильных шин, что даст возможность решать экологические и социальные проблемы региона путем снижения объемов накопления отходов и создать дополнительные возможности для развития региональной экономики.

Список сокращений и условных обозначений

РТИ – резинотехнические изделия;

КРУ – АО «УК «Кузбассразрезуголь»;

СДС – АО ХК «СДС-Уголь»;

П – образец твердого углеродного остатка после пиролиза;

ПА – пиролиз и паровая активация;

Г – газификация углекислотная после пиролиза;

ПГПА – пиролиз + газификация углекислотная + паровая активация;

$X_{мет}$ – адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г;

$X_{йод}$ – адсорбционная активность по йоду, %;

D – размер пор, нм;

$F_у$ – удельная поверхность, $м^2/г$.

Список литературы

1. Переработка автомобильных покрышек и бетонного лома в интересах эколого-ориентированного инновационного развития / Зимин Е.В. // Вестник университета. – 2017. – С. 25-30. – URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29711337.

2. Переработка резиновых отходов методом высокотемпературного пиролиза / Кузьмина Р.И., Ромаденкина С.Б., Михель А.А., Игнатьев С.В. // Химия твердого топлива. – 2016. – С.56 - 60. – URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26301899.

3. Comparative study on properties of waste tyre pyrolysis oil and its distillates obtained by molecular distillation / Bing Wang, Ying-Bo Song, Feng Wang, Yun-Chang Fan, Nuo Cheng, Pei-Gao Duan // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2025. – P.1-8. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2025.107046.

4. Pyrolysis of used automobile tires and residual char utilization / A.A Zabaniotou, G. Stavropoulos // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2003. – P.711-722. – DOI: https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00042-1

5. К вопросу о возможности использования адсорбции при очистке карьерных сточных вод / И.В. Тимощук, А.К. Горелкина, Л.А. Иванова, А.Ю. Просеков, В.А. Латохин // Журнал: Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2021. – С. 59-63. - URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_46682027_54459969.pdf.

6. Закон Кемеровской области – Кузбасса от 26 декабря 2018 года №122-ОЗ «Об утверждении Стратегии социально-экономического развития Кемеровской области – Кузбасса на период до 2035 года» URL: https://bulleten-kuzbass.ru/bulletin/210988 (дата обращения: 15.01.2023). – Режим доступа: Электронный бюллетень Правительства Кемеровской области – Кузбасса.

7. ГОСТ Р 54095-2010 Ресурсосбережение. Требования к экобезопасной утилизации отработавших шин : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30 ноября 2010 года № 758-ст: дата введения 2012-01-01. – Москва : Стандартинформ, 2011. – 27 с. – Текст : непосредственный.

8. Анализ динамики и перспектив утилизации автомобильных шин в рамках концепции развития умных городов / Т.А. Худякова, А.В. Шмидт, С.А. Шмидт // Вестник ЮУрГУ. Серия «Экономика и менеджмент». – 2019. – С. 42–54.

9. Рынок сбора и переработки изношенных автомобильных шин / Н. А. Ситникова // Твердые бытовые отходы. – 2023. – С. 35-39. – URL: https://news.solidwaste.ru/wp-content/uploads/2023/08/206_Sitnikova.pdf.

10. Российская Федерация. Законы. Об отходах производства и потребления: Федеральный закон № 89-ФЗ : [принят Государственной Думой 22 мая 1998 года]. – Москва : 1998. - Текст : непосредственный.

11. Opportunities and barriers for producing high quality fuels from the pyrolysis of scrap tires / Idoia Hita, Miriam Arabiourrutia, Martin Olazar, Javier Bilbao, José María Arandes, Pedro Castaño // Journal Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. – С. 745-759. - URL: https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.081.

12. Progress in used tyres management in the European Union: A review / Maciej Sienkiewicz, Justyna Kucinska-Lipka, Helena Janik, Adolf Balas // Журнал «Waste Management». 2012. – С. 1742-1751. – URL: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.010.

13. Экологическое значение и решение проблемы переработки изношенных автошин / Т.Ф. Тарасова, Д.И. Чапалда // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2006. – С.130-135. – URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11664514.

14. Анализ, оценка количества и способы утилизации отработанных автомобильных покрышек / Е.О. Смычагин, Р.И. Шутов // Электронный сетевой политематический журнал «Научные труды КубГТУ». – 2019. С. 960-966. – URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38099067.

15. Переработка промышленных отходов / Бобович Б.Б. // Учебник для вузов. – М.: «СП Интермет Инжиниринг» . – 1999. – 445 с. – Текст: электронный.

16. Некоторые аспекты рециклинга изношенных автомобильных покрышек методом пиролиза / А. В. Макаров // Вестник ТОГУ. – 2008. – С.247-258. – URL: https://pnu.edu.ru/media/vestnik/articles/25.pdf.

17. Исследование состава продуктов пиролиза резинотехнических отходов методом ик-спектроскопии / Макаревич Е.А., Папин А.В., Черкасова Е.В. // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2020. –№ 6, с.66-73.

18. Пиролиз отработанных автомобильных шин. Методика эксперимента. Состав твердой фракции / Елькин О.В. ,Бушуев А.Н., Толстобров И.В., Кряжевских В.А. // Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии». – 2019. – С.133- 136. – URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=41768754.

19. Анализ методов утилизации отходов / Кузнецова Т.С. // Вестник науки. – 2023. – С. 515-520. – URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=53737034.

20. Получение альтернативных видов топлива из резиносодержащих отходов / Сталинский Д.В., Скоромный А.Л., Синозацкий А.М. // Экология и промышленность. – 2009. – С.53-58. – URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=46668898.

21. Обзор развития и применения технологии пиролиза для переработки отходов / О. А. Мишустин, В. Ф. Желтобрюхов, Н. В. Грачева, С. Б. Хантимирова. – Текст : непосредственный // Молодой ученый. – 2018. – № 45 (231). – С. 42-45. — URL: https://moluch.ru/archive/231/53604.

22. Городские отходы в России: состояние, проблемы, пути решения / Малахов В.М., Гриценко А.Г., Дружинин С.В. // Экология. серия аналитических обзоров мировой литературы. – 2012. – С. 1-126. – URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17560637.

23. Семендяев, В. В. Очистка твердого остатка пиролиза автомобильных шин при помощи перегретого пара / В. В. Семендяев. – Текст : непосредственный // Молодой ученый. – 2018. – № 23 (209). – С. 226-227. – URL: https://moluch.ru/archive/209/51324/.

24. Переработка автомобильных шин - снижение вредного воздействия на окружающую среду / Л.А. Чернышев, Т.А. Старцева, Д.Ю. Михайленко. - Текст:

электронный // ЭКО-ПОТЕНЦИАЛ. – 2019. – URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_37165452_42030312.pdf.

25. Использование продуктов переработки шин в составе асфальтобетона / М.В.Сидоров, Т.А. Полякова, Р.П. Семенюк // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. – URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_44064669_79139382.pdf.

26. Оф. сайт: ООО «РУС металл». – URL: https://promportal.su/goods/101580588/metallokord-chistiy-bez-primesey.htm.

27. Оф. сайт: Дмитровский завод РТИ. – URL: https://promportal.su/goods/76053685/metallicheskiy-kord.htm.

28. Маркетинговое исследование рынка переработки использованных шин: текстовый документ / консалтинговая группа «Текарт». – Москва, 2016. – 127 с. - Текст : электронный.

29. СТО 2511-001-58146599-2004 «Крошка резиновая» (стандарт ассоциации «Шиноэкология»).

30. Переработка отходов природопользования / В.Е. Лотош // Учеб.уздание. Книга третья. – Екатеринбург: Изд-во УрГУПС. – 2002. – 463 с.

31. Пиролиз отработанных автомобильных шин. Состав жидкой и газообразной фракций / А. Н. Бушуев, О. В. Елькин, И. В. Толстобров, В. А. Кряжевских. – 2019. – с.37-39. – URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=41768755.

32. Пиролиз углеводородного сырья / С.П. Гориславец, Д.Н. Тменов, В.И. Майоров // Издательство «Наук.думка». - 1977. – 309 с. – Текст : непосредственный.

33. Жидкое топливо и химические продукты из отходов резины / И.Л. Глезин, В.М. Седов, В.М. Страхов // Журнал «Кокс и химия». – 2008. – С. 40-43. – URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=11690689.

34. Теория горения и топочные устройства / Д.М. Хзмалян, Я.А. Каган // Учеб. пособие для студентов высш. учеб. заведений. М.: «Энергия». – 1976. – 488 с.

35. Энергетическое использование пиролизной жидкости / С. А. Забелкин, А. Н. Грачёв, В. Н. Башкиров, Ф. И. Мулламухаметов //

https://cyberleninka.ru/article/n/energeticheskoe-ispolzovanie-piroliznoy-zhidkosti/viewer.

36. ГОСТ 10617-83 «Котлы отопительные теплопроизводительностью от 0,10 до 3,15 МВт. Общие технические условия» Разработан: Министерство промышленности строительных материалов СССР. Утвержден: Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 28.09.1983 №4663.

37. Исследование возможности выделения дипентена из жидкости, полученной посредством пиролиза автопокрышек в расплаве свинца / А.Н. Николаев, С.Н. Скоморохова, Е.М. Трифанова, Л.Л. Фролова, А.В. Кучин // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. – 2019. – С. 85-93. – URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37009613.

38. Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires / H. Liu, D. Magdalena Pantea, C. Roy // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2001. – С. 91-107.

39. Обнинские учёные научились превращать старые шины из угрозы экологии в источник дохода / Ведущий научный сотрудник Физико-энергетического института Обнинска Владимир Ульянов // ТАСС : информационное агентство России. — URL: https://tass.ru/v-strane/4636605.

40. ХимФармПродукт : официальный сайт. — URL: https://hfp.spb.ru/catalog/zagustiteli-stabilizatori/d-limonen/.

41. 865 душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии / С.А. Войткевич. – 1994. – 594 с. – Текст: непосредственный.

42. Пиролиз соединений углерода / Ч.Д. Хёрд. – 1938. – 752 с .

43. Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals—A review / Augustine Quek, Rajasekhar Balasubramanian // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2013. – P.1-13. - https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.016 .

44. A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis / B. Danon, P. van der Gryp, C.E. Schwarz, J.F. Görgens // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2015. – P. 1-13. – https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.025.

45. Химия и технология ароматических соединений в задачах и упражнениях / Л.С. Эфрос, И.Я. Квитко // Издательство «Химия». – Ленинград: 1971. – 496 с.

46. Органическая химия : учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / Э. Т. Оганесян. – 2е изд., перераб. и доп. – М. : Издательский центр «Академия», 2011. – 432 с.

47. Хейфиц Л.А.,Дашунин В.М. / Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии: Справ. Изд. – М.: Химия, 1994. – 256 с.

48. Influence of reactor and condensation system design on tyre pyrolysis products yields / N.M. Mkhize, B. Danon, J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, P. van der Gryp, J.F. Görgens // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2019. - https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104683

49. Пиролиз углеводородного сырья / Т.Н. Мухина, Н.Л. Барабанов, С.Е. Бабаш, В.А. Меньщиков, Г.Л. Аврех. М.: Химия, 1987. - 240 с. – Текст : непосредственный.

50. Effect of temperature and heating rate on limonene production from waste tyre pyrolysis / N.M.Mkhize, P.van der Gryp, B.Danon, J.F.Görgens //Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2016. – С. 314-320. – URL: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.04.019.

51. Dissertation «Pyrolysis process optimisation to maximise limonene production from waste tyres» / Ntandoyenkosi Malusi Mkhize // Stellenbosch University. 2018. – 232 с.

52. Consecutive recovery of recovered carbon black and limonene from waste tyres by thermal pyrolysis in a rotary kiln / A.J. Bowles, Á. Nievas, G.D. Fowler // Sustainable Chemistry and Pharmacy. – 2023. – https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.100972.

53. Pyrolysis of waste tire rubber: Influence of temperature on pyrolysates yield / Jan Nisar, Ghulam Ali, Niamat Ullah, Iftikhar Ahmad Awan, Munawar Iqbal, Afzal Shah, Sirajuddin, Murtaza Sayed, Tariq Mahmood, Muhammad Sufaid Khan // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2018. – P.3469-3473. – https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.021.

54. Pyrolysis of scrap tyres / I. de M. Rodriguez, M.F. Laresgoiti, M.A. Cabrero, A. Torres, M.J. Chomon, B. Caballero // Fuel Processing Technology. – 2001. – P. 9–22.

55. Adsorption on activated carbons from end-of-life tyre pyrolysis for environmental applications. Part I. preparation of adsorbent and adsorption from gas phase / Krzysztof

Kuśmierek, Andrzej Świątkowski, Tomasz Kotkowski, Robert Cherbański, Eugeniusz Molga // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2021. – P.1-15. – https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105206.

56. Effects of pressure and residence time on limonene production in waste tires pyrolysis process / Sijie Ma, Huini Leong, Limo He, Zhe Xiong, Hengda Han, Long Jiang, Yi Wang,Song Hu, Sheng Su, Jun Xiang //Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2020. –- URL:https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104899.

57. Pyrolysis treatment of waste tires and resource utilization of products: a review / Zhaohui Du, Pei Li, Liujing Yang, Zhiliang Xue, Yonggang Zhou, Tong Chen // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2026. – P.1-21. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2026.107605 2026.

58. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis / M.F Laresgoiti, B.M Caballero, I de Marco, A Torres, M.A Cabrero, M.J Chomón // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2004. – P.917-934. - https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.003.

59. Optimization of pyrolysis conditions of scrap tires under inert gas atmosphere / Mahmood M. Barbooti, Thamer J. Mohamed, Alaa A. Hussain, Falak O. Abas // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2004. – P. 165-170. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.05.001.

60. Influence of particle size on pyrolysis and gasification performance of municipal solid waste in a fixed bed reactor / Siyi Luo, Bo Xiao, Zhiquan Hu, Shiming Liu, Yanwen Guan, Lei Cai. - Bioresource Technology. – 2010. - Pages 6517-6520 https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.060.

61. Optimisation of particle size in waste tyre pyrolysis / Adetoyese Oyedun, Ka-Leung Lam, Malte Fittkau, Chi-Wai Hui / Fuel. – 2012. – P. 417-424. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.046.

62. Исследование процесса бескислородного пиролиза изношенных автомобильных шин / Ю.А. Новичков, Т.В. Петренко, В.И. Братчун // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2005. – С. 68-70. – URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16453697.

63. Chemical recycling of end-of-life tires by intermediate pyrolysis using a twin-auger reactor: Validation in a laboratory environment / Juan Daniel Martínez, Felipe Campuzano, Andrés F. Agudelob , Natalia Cardona-Uribe, Cindy Natalia Arenas // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2021. – P.1-11. – https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105298.

64. Interaction of three categories of tyre waste during co-pyrolysis: Effect on product yield and quality / R.K. Singh, S. Mondal, Biswajit Ruj, A.K. Sadhukhan, P. Gupta // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2019. – URL: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.05.007.

65. Pyrolysis of three different categories of automotive tyre wastes: Product yield analysis and characterization / Rohit N.M. Mkhize kumar Singh, Biswajit Ruj, Anusua Jana, Sourav Mondal // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2018. – С.379-389. – URL: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.08.011.

66. Pyrolysis characteristic and mechanism of waste tyre: A thermogravimetry-mass spectrometry analysis / Jun Han, Wei Li, Dongyi Liu, Linbo Qin, Wangsheng Chen, Futang Xing // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2018. P.1-5. – https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.12.016.

67. Патент № 2348676C1 Российская Федерация МПК C10G 1/10 , C10B 47/ Установка для переработки углеводородного сырья : № 2007145271/04 : заявл. 05.12.2007 : опубл. 10.03.2009 Бюл. №7 / Б.Л. Забарский, Е.Н. Науменко. – 11 с. : ил. – Текст: непосредственный.

68. Патент № 2718818 C1 Российская Федерация МПК C10B 53/00. Способ получения лимонена в составе летучих продуктов смеси, выделяемой при термической деструкции вулканизированной резины с полиизопреновым каучуком, из использованной шины колеса транспортного средства : № 2019121121 : заявл. 05.07.2019 : опубл. 14.04.2020 / А.В. Тимочкин. – 17 с.: ил. – Текст: непосредственный.

69. Патент № 2749813C2 Российская Федерация МПК C10B 53/07, C10G 53/14 , C10G 7/06. Способы разделения пиролизных масел: № 2019119397 : заявл. 20.11.2017: опубл. 17.06.2021 Бюл. № 17 / Вистром, Джонатан Л., Бивер, Эрл Р.,

Вистром, Скайлер Л., Левайн, Алан М., ЛИ, Ричард Дж. ; заявитель . – 17 с.: ил. – Текст: непосредственный.

70. Оф. сайт: ООО «РТИ Химпром». – URL: https://lamplex.narod.ru/production.html .

71. Переработка автомобильных шин методами пиролиза и гидрогенизации / Пихль О.А., Сооне Ю.Х., Кекишева Л.В., Каэв М.А. // Химия твердого топлива. – 2013. – С.51. https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=qaxjuv

72. Combustion characteristics of waste styrene–butadiene rubber oil derived from thermal pyrolysis process: experiment and numerical simulation / Rusdan Aditya Aji Nugroho, Wei-Cheng Wang, Xinwei Cheng, Sivanjaneya Reddy Yelugoti, Hiew Mun Poon, Jhe-Kai Lin, Cho-Yu Lee // Fuel. – 2023. – Volume 353. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129200.

73. Production of waste tyre pyrolysis oil as the replacement for fossil fuel for diesel engines with constant hydrogen injection via air intake manifold / Yingji Wu a, Yan Yuan b, Changlei Xia a, Tahani Awad Alahmadi c, Sulaiman Ali Alharbi d, Manigandan Sekar e, Arivalagan Pugazhendhi // Fuel. – 2023. – https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129458

74. Воздействие автомобильных шин на окружающую среду и здоровье человека / К. А. Шулдякова // Журнал «Молодой ученый». –2016. – № 20 (124). – С. 472-477. – URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27177427.

75. Effect of heating rates on the fate of sulfur during waste tire pyrolysis / Boyu Qu , Chuanqun Liu a, Yulin Zhang a, Zegang Fu a, Ye Shui Zhang b, Aimin Li a, Guozhao Ji // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Volume 474. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145736.

76. The fate of sulfur during rapid pyrolysis of scrap tires / H. Hu, Yu. Fang, H. Liu, R. Yu, G. Luo, W. Liu, A. Li, H. Yao. – Chemosphere. – 2014. – DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.037.

77. Total utilization of waste tire rubber through pyrolysis to obtain oils and CO_2 activation of pyrolysis char / Gyung-Goo Choi, Su-Hwa Jung, Seung-Jin Oh, Joo-Sik

Kim // Fuel Processing Technology. – 2014. – P. 57-64. – https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.02.007.

78. Совместное ожижение угля и отходов резинотехнических изделий / Петров И. Я., Ушаков К. Ю., Осипов А. В., Богомолов А. Р., Трясунов Б.Г. // Вестник Кузбасского государственного технического университета. № 5. – 2022. – С. 4-21. – DOI: 10.26730/1999-4125-2022-5-4-21.

79. Use of Pyrolytic Gas from Waste Tire as a Fuel: A Review / D. Czajczyńska, R. Krzyzyńska, H. Jouhara, N. Spencer // Журнал «Energy». – 2017. – С. 1121-1131.

80. Сравнительный анализ свойств твердых и газообразных продуктов пиролиза автопокрышек и оценка возможности их применения в качестве топлива / Е.И. Позднякова О.А. Шапарь, О.С. Половинка // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2008. – С.23-25. – URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16495073.

81. Патент № 2348660 Российская Федерация, МПК C08J 11/20 (2006.01), C10G 1/10 (2006.01). Способ получения газообразного топлива: № : 2007103676/04: заявл. 22.01.2007 : опубл. 10.03.2009 / Заньков Б.И. ; заявитель КГАСУ. – 4 с. : ил. – Текст : непосредственный.

82. Технология переработки твердого остатка пиролиза автошин в формованное топливо / А.В. Папин, А.Ю. Игнатова, А.В. Неведров, К.А. Шиканова // Ползуновский вестник № 2. – 2015. – С. 106-110.

83. Твердый остаток пиролиза как наполнитель резиновых прокладок рельсовых путей / И.А. Осташко, Б.В. Виноградов, Ю.Н. Ващенко // журнал «Промышленное производство и использование эластомеров». 2013. – С.29-32. - URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=19014497.

84. Утилизация твердого углеродного остатка пиролиза и резиновой крошки изношенных шин для очистки сточных вод / М.В. Асташина, А.А. Булатова // Строительство и техногенная безопасность №17(69). – 2019. – С.117-124.

85. Углеродные сорбенты из отходов утилизации шин / М.А. Передерий, М.В. Цодиков, И.Н. Маликов, Ю.И. Кураков // Химия твердого топлива. – 2011. – С. 37-44. – URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=15638933.

86. Использование сорбентов на основе отходов полимерных материалов для очистки сточных вод от нефтяных загрязнений / И.В. Стрепетов, Е.В. Москвичева // Интернет-вестник ВОЛГГАСУ. – 2006. – 15 с. – URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=15016733 .

87. Переработка твердых отходов методом пиролиза / Скурыдин Ю.Г., Скурыдина Е.М. // Журнал «Твердые бытовые отходы». – 2014. – С. 30-34. – URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=21010343.

88. Кольцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд., перераб. И доп. – М.: Химия. – 1984. – 592 с.

89. Смирнов, А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия. – 1982.- 168 с.

90. CO_2-steam mixture for direct and indirect gasification of rice straw in a downdraft gasifier: laboratory-scale experiments and performance prediction / Prabowo B., Umeki K., Yan M., Nakamura M.R., Castaldi M.J., Yoshikawa K. // Appl Energy. – 2014. – pp. 670-679.

91. Innovative concept for the effect of changing gasifying medium and injection points on syngas quality: Towards higher H2 production, and Free-CO_2 emissions / Ahmed M. Salem, Khaled Elsherbiny // Energy. – V. 261, P. B, 15. – 2022. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125416.

92. Сорбенты и фильтранты из антрацита / М. А. Передерий, Ю. И. Кураков, Н. П. Коновалов, П. Н. Коновалов // Химия твердого топлива. – 2019. – с. 19–28.

93. Глущенко, И.М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых издательство. – Издательство «Металлургия». – 1990. – 294 с.

94. Углеродные сорбенты из ископаемых углей / Ю.И. Кураков, И.Н. Маликов, А.Н. Свиридова // Евразийский Союз Ученых. – 2015. – С. 50-54. –URL: file:///C:/Users/DNS.3309-02.000/Downloads/uglerodnye-sorbenty-iz-iskopaemyh-ugley.pdf.

95. Производство катализаторов крекинга и высокоактивных силикагелей / А.А. Давидянц, Н.И. Первушкин // издательство «Химия». – М.: 1972. – 168 с.

96. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – Издательство «Мир». – М. – 1965. – 220 с. – Текст: непосредственный.

97. Исследование морфологии сорбционных веществ / А. В. Бондарев, Е. Т. Жилякова, Н. Б. Демина, В. Ю. Новиков // Фармацевтическая технология. – 2019. – 33-37 с. – URL: https://www.pharmjournal.ru/jour/article/view/679/660.

98. 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.

99. Переработка бурых углей в эффективные сорбенты для решения задач охраны окружающей среды и повышения качества жизни / А. П. Козлов, И. Ю. Зыков, Ю. Н. Дудникова [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2018. – № 3(127). – С. 93-101. – DOI 10.26730/1999-4125-2018-3-93-100.

100. Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров. – М.: Государственное издание иностранной литературы. – 1948. – 754 с. – Текст: непосредственный.

101. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Грег, С., Синг, К. – М.: Мир. – 1984. – 306 с. – Текст: непосредственный.

102. Гаврилова Н. Н. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 132 с.

103. Кольцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд., перераб. И доп. – М.: Химия. – 1984. – 592 с.

104. Патент № 2142357 C1 Российская Федерация, МПК B29B 17/00, C08J 11/02, C08J 11/04. Способ переработки изношенных шин : № 98112378/12 : заявл. 03.07.1998 : опубл. 10.12.1999 / Э. М. Соколов, Б. Н. Оладов, С. Р. Иванов [и др.] ; заявитель Тульский государственный университет, Открытое акционерное общество Научно-исследовательский институт «Техуглерод».

105. Определение количественных характеристик двигателя бытовой электростанции при использовании генераторного газа в качестве альтернативного топлива / Плотников С.А., Бузиков Ш.В., Карташевич А.Н., Зубакин А.С // Проблемы региональной энергетики. – 2017. – С.105-111. – URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29851691.

106. V. Becattini, P. Gabrielli, M. Mazzotti / Role of carbon capture, storage, and utilization to enable a net-zero-CO_2-emissions aviation sector // Ind. Eng. Chem. Res., 60 (2021), pp. 6848-6862, 10.1021/acs.iecr.0c05392

107. Synthesis and characterization of the porous activated carbon from end-of-life tire pyrolysis for CO_2 sequestration / Punchaluck Sirinwaranon, Viboon Sricharoenchaikul, Supawan Vichaphund, Kanit Soongprasit, Mana Rodchom, Panida Wimuktiwana, Duangduen Atong

108. Патент № 104672 Установка для переработки твердых отходов / Лурий В.Г.(RU), Панкратов А. Н., Захаров Е. Н. МПК F23G 5/027 Заявка: 2010150867/03 опубл. 20.05.2011

109. Патент № 2781139 Российская Федерация. Способ получения водорода, монооксида углерода и углеродосодержащего продукта Опубликовано: 2022-10-06

110. Exergetic and environmental assessments of hydrogen production via waste tire gasification with co-feeding of CO_2 recycled / Mattana Santasnachok a, Teeranun Nakyai // Energy Reports. – 2022. - P.859-867 https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.08.144

111. Scrap Tire Markets | U.S. Tire Manufacturers Association 2019. – URL: https://www.ustires.org/scrap-tire-markets> 2019.

112. J.D. Martínez, N. Puy, R. Murillo, T. García, M.V. Navarro, A.M. Mastral / Waste tyre pyrolysis – a review // Renew Sustain Energy Rev, 23 (2013), pp. 179-213, 10.1016/j.rser.2013.02.038

113. Characteristics of syngas from pyrolysis and CO_2-assisted gasification of waste tires / M. Policella, Z. Wang, K. G. Burra, A. K. Gupta // Applied Energy/–Volume 254.–2019.– URL: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113678.

114. Совершенствование системы управления отходами на предприятии как важная составляющая в решении природоохранных проблем региона / Н.Н. Афанасьева, А.И. Балахонова // Приоритетные направления развития науки и технологий.–2016.–С.4-6.– URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25785729.

115. Журнал «Твердые бытовые отходы». — URL: solidwaste.ru (дата обращения: 15.02.2024).

116. Оценка эффективности эксплуатации крупногабаритных шин на угольных разрезах ОАО «ХК «СДС-УГОЛЬ» / В.И. Ефимов, О.В. Кротиков // Известия ТулГУ. Науки о Земле. Вып. 2. – 2013. – С. 112-117.

117. Современные методы утилизации резинотехнических изделий, применяемые в Кузбассе / Шапранко Д.С., Базанов М.М., Двоеглазова А.А., Касьянова О. В. // «Теория и практика современной науки» №2(8) 2016. – С. 447-450.

118. Состав газовой фазы при утилизации отработанных шин методом низкотемпературного пиролиза / Миронский В.Е., Булавин А.В. // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов. – 2011. – URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43837525.

119. Liquid fuel from waste tires: novel refining, advanced characterization and utilization in engines with ethyl levulinate as an additive / Akhil Mohan, Saikat Dutta, Saravanan Balusamy and Vasudeva Madav. – 2021. – 11. – P. 9807-9826. – DOI: 10.1039/D0RA08803J. – DOI:10.1039/d0ra08803j.

120. Практикум по органическому синтезу / Г.В. Голодников, Т.В. Мандельштам // Учебное пособие. Под ред. К.А. Оглоблина. – изд-во Ленингр. Ун-та. – 1976. – 376 с.

121. Берлин, А. Я. Техника лабораторной работы в органической химии. Изд.3, испр. и доп. М., «Химия». – 1973. – 234 с.

122. ГОСТ 305-2013 Топливо дизельное = Diesel fuel. Specifications. Разработан ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», Техническим комитетом по стандартизации ТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы». – Принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации 14.11.2013 №44. – Стандартинформ. – М. – 2019. – 15 с.

123. Production of liquid fuels and chemicals from pyrolysis of Bangladeshi bicycle/rickshaw tire wastes / M. Rofiqul Islam, M.S.H.K. Tushar, H. Haniu // Journal

of Analytical and Applied Pyrolysis. - Volume 82, Issue 1. – 2008. – P. 96-109. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.02.005.

124. Liquid hydrocarbon fuels from catalytic cracking of waste cooking oils using ultrastable zeolite USY as catalyst / Lu Li, Zhiyong Ding, Kun Li, Junming Xu, Fusheng Liu, Shiwei Liu, Shitao Yu, Congxia Xie, Xiaoping Ge // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. - Volume 117. – 2016. – P. 268-272. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.11.006.

125. СТО 70238424.27.100.033–2009 Хозяйство жидкого топлива ТЭС. Условия создания, нормы и требования. – 2010. – Издание официальное.

126. Переработка продуктов пиролиза резинотехнических изделий в моторные топлива / Бурахта В. А., Гаврилина И. И., Байтлесова Л. И. // Сборник статей Международной научно-практической конференции «Наука, образование и инновации». Ч. 2. – 2016. 17-20 с. – URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=26818585.

127. ГОСТ 55661 – 2013. Топливо твердое минеральное. Определение зольности = Solid mineral fuels — Determination of ash : Национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28 октября 2013 г. № 1232-ст : Дата введения 2015-01-01 / разработан ФГУП «ВНИЦСМВ». – Москва: Стандартинформ. – 2014. – 14 с. – Текст непосредственный.

128. ГОСТ 52911 – 2013. Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги = Solid mineral fuel. Determination of total moisture: Национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28 октября 2013 N 1229-ст : Дата введения 2015-01-01 / разработан ФГУП «ВНИЦСМВ». – Москва: Стандартинформ. – 2014. – 14 с. – Текст непосредственный.

129. Г.Ф. Большаков, Г.А. Глебовская. Гетероорганические соединения реактивных топлив. – Ленинград: Изд-во нефт. и горно-топливной лит-ры, 1962. – 220 с. – Текст: непосредственный.

130. А. Кросс. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. – М.: Изд-во иностр. лит-ры. – 1961. – 114 с. – Текст : непосредственный.

131. Википедия: Таблица характеристических частот в инфракрасной спектроскопии : [сайт]. - URL: https://ru.wikipedia.org/wiki (дата обращения: 12.06.2023). — Текст : электронный.

132. Патент № 2427533 C1 Российская Федерация, МПК C01B 31/18, C10J 3/46. Способ получения монооксида углерода (варианты) : № 2010109029/05 : заявл. 12.03.2010 : опубл. 27.08.2011 / А. Р. Эльман, Н. А. Курбатова ; заявитель ООО «Ростхим».

133. N. Sadhwani. Biomass gasification using carbon dioxide: effect of temperature, CO2/C ratio, and the study of reactions influencing the process / N. Sadhwani, S. Adhikari, M.R. Eden // Ind. Eng. Chem. Res. – 2016. V. 55, №10. P.2883–2891.

134. Медведев А. А. Каталитическая углекислотная конверсия гидролизного лигнина в присутствии соединений триады железа // диссертация. – Москва. – 2023. URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=74040624

135. Аймаков Д. Н., Ермагамбет Б. Т., Нургалиев Н. У., Зикирина А. М. Получение горючего газа методом слоевой газификации при паровоздушном дутье / International scientific review – 7 (17). – 2016. С. 15-17. – URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26190694

136. Сепарация пиролизных газов / Загиров А.Н. // Эколого-ресурсосберегающие технологии в науке и технике. – 2021. – С.78-81. – URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=47385112.

137. Энергетическое использование пиролизной жидкости / С. А. Забелкин, А. Н. Грачёв, В. Н. Башкиров, Ф. И. Мулламухаметов // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – С. 369-374. – URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=15517216 .

138. Влияние способа приготовления смесей пиролизной жидкости с углем на характеристики ее зажигания и горения / Слюсарский К.В., Асильбеков А. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – С.25-36. – DOI: 10.18799/24131830/2024/2/4458.

139. Использование пиролизной жидкости резинотехнических отходов / Горина В.З., Богомолов А.Р., Кирилов О.А. // Химия твёрдого тела и функциональные материалы 2024. – 2024. – С. 268. – https://elibrary.ru/item.asp?id=74506561.

140. Тарифы и диапазоны объемов потребления электрической энергии для населения и приравненных к нему категорий потребителей на 2025 год. – URL: https://kuzesc.ru/tariffs-new.

141. Определение времени задержки зажигания фракций, полученных при вакуумной перегонке пиролизной жидкости / В.З. Горина, О.А. Кирилов, Н.Д. Вилисов, Е.Ю. Темникова // Материалы IX Международной научно-практической конференции «Энергетика и энергосбережение: теория и практика». – 2024. – 6 с.

142. PromPortal : официальный сайт. — Кемерово. — URL: https://kemerovo.promportal.su/ (дата обращения: 12.05.2025). — Текст : электронный.

143. ООО «ВторЭнергоРесурс» : официальный сайт. — URL: https://vtorenergoresurs.clients.site/ (дата обращения: 10.05.2025). — Текст : электронный.

144. Ресурсосберегающие технологии получения тепловой энергии на основе переработки твердых горючих углеродсодержащих отходов / Ю.В. Шувалов, А.Н. Никулин // Записки Горного института. Т.170. Часть 1. – 2007. – С. 139-142. – URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9499075

145. Твёрдый остаток процесса термообработки крупногабаритных шин как сорбент для очистки сточных вод предприятий / Петраков В. Д., Тыра А. В., Ушаков К. Ю. // Экологический вестник Донбасса. № 7. – 2022. – С.11-17.

146. ООО «Аквахим» : официальный сайт. — URL: https://himrus.ru/ (дата обращения: 12.05.2025). — Текст : электронный.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.т.н. А.Р. Богомолову, к.т.н. С.С. Азиханову, к.т.н. С.А. Шевырёву, к.т.н. К.Ю. Ушакову, коллективу кафедры теплоэнергетики КузГТУ: зав. кафедрой теплоэнергетики к.т.н. И.В. Дворовенко и к.т.н. Е.Ю. Темниковой за ценные советы при подготовке работы, а также лично О.А. Кирилову, В.Р. Герасимцеву, Н.Д. Вилисову за помощь в выполнении исследований.

Приложение А. Акт о практическом использовании

АО ХК «СДС-Уголь»
Пр. Притомский, 7/2
г. Кемерово, Россия, 650066
Тел.: (3842) 68-08-40
office@sds-ugol.ru
sds-ugol.ru

СОГЛАСОВАНО:

(личная подпись)
Технический директор
АО ХК «СДС-Уголь»
Гушинец В.А.
«___» _____ 2026 г.

АКТ

о практическом использовании результатов диссертационной работы

Гориной Вероники Зиннуровны

Комиссия в составе:

Председатель комиссии

Тельбуков М.Ю. – зам. начальника производственно-технического управления.

Члены комиссии:

Бохан К.В. – начальник управления качеством угольной продукции;

Тургенева Л.А. – начальник управления экологической безопасности и охраны окружающей среды;

Составили настоящий акт о том, что научные результаты, представленные в диссертации «Комбинированное производство тепловой энергии, углеродной и углеводородной продукции при комплексной переработке резинотехнических отходов» рассмотрены для возможного внедрения в производство сорбента, полученного из резиновой крошки крупногабаритных шин методом пиролиза, углекислотной и паровой активации. Сорбент имеет механическую прочность на истирание не менее 96% (потеря после испытаний не более 4% от исходной массы). Проведенные испытания сорбента по очистке шахтной воды, показали удовлетворительные результаты, свойственные показателям коммерческого сорбента марки МИУ-С.

Председатель комиссии:

Зам. начальника производственно-технического управления — М.Ю. Тельбуков

Члены комиссии:

Начальник управления качеством угольной продукции — К.В. Бохан

Начальник управления экологической безопасности и охраны окружающей среды — Л.А. Тургенева

Приложение Б. Акт об использовании

ООО «Паритет» 8-800-100-26-21
Адрес: 650517, Кемеровская область,
Кемеровский район, п. Металлплощадка,
ул. Северная, д. 3
ОГРН 1114205023899 ОКПО 92751435
ИНН/КПП 4205223118/425001001
р/с 407 028 100 231 700 000 69 в
Филиал «Новосибирский» АО «Альфа-Банк»
г. Новосибирск к/с 301 018 106 000 000 00 774
БИК 045004774

Утверждаю:
Директор ООО «Паритет»
_____ К.В. Дубский
«25» 05 2026 г.

АКТ
об использовании результатов диссертационной работы
Гориной Вероники Зиннуровны
«Комбинированное производство тепловой энергии, углеродной и углеводородной продукции при комплексной переработке резинотехнических отходов»

Комиссия в составе:
Главный инженер ООО «Паритет» _____
Директор ООО «Паритет» _____
составили настоящий акт о том, что научные результаты, представленные в диссертации «Комбинированное производство тепловой энергии, углеродной и углеводородной продукции при комплексной переработке резинотехнических отходов» рассмотрены для внедрения при получении чистого и не упругого брикетированного металлического корда от изношенных автомобильных шин, путем пиролиза (температура 500-600°С) металлического корда с высокой адгезией резины, механической обработки в барабанной шаровой мельнице, магнитной сепарации металлического корда от карбонизата резины, последующим прессованием в виде металлического брикета.

Члены комиссии:
_____ Дубский К.В.
_____ Кузнецов Н.А.