

УДК 629.33.027.5:504.064

А.В. Папин, А.Ю. Игнатова, Е.А. Макаревич

ПУТИ УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ АВТОШИН И АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ПИРОЛИЗА ОТРАБОТАННЫХ АВТОШИН

В процессе производства и после эксплуатации всех видов резиновых изделий возникает большое количество резиносодержащих отходов, основную массу которых составляют вышедшие из эксплуатации автомобильные шины. Резиновые отходы, в отличие от некоторых других видов отходов (древесные, растительные отходы, отходы пищевой промышленности и др.), практически не подвержены разрушению под воздействием климатических факторов и деятельности микроорганизмов. В различных странах прилагаются значительные усилия по разработке экологически чистых технологий и оборудования для переработки резинотехнических отходов.

Объемы образования и накопления отработанных автошин в мире достигают огромных размеров. В России количество автотранспорта интенсивно увеличивается, а количество изношенных шин растет пропорционально количеству автомобилей.

Вышедшие из эксплуатации шины являются мощным источником загрязнения окружающей среды. Выброшенные на свалки, либо закопанные шины разлагаются в естественных условиях не менее 100 лет. Контакт шин с дождевыми осадками и с грунтовыми водами сопровождается вымыванием ряда токсичных органических соединений: дифениламина, дибутилфталата, фенантрена и др. Все эти соединения попадают в почву. Кроме того, даже если резина не эксплуатируется, она выделяет некоторое количество химических веществ (до 100) [1, 2].

Вместе с тем, изношенные автомобильные шины являются ценным источником вторичного сырья: резины, технического углерода, металлического корда и т. д.

Изношенная шина представляет собой ценное вторичное сырье, содержащее 65-70% резины (каучук), 15-25% технического углерода, 10-15% металла [1]. Экономическое значение использования отработанных шин определяется тем, что добыча природных ресурсов становится все более дорогостоящей, а в ряде случаев – ограниченной. Утилизация изношенных автошин позволит существенно снизить потребление некоторых дефицитных природных ресурсов. Поэтому использование отработанных шин приобретает все большую значимость.

Методам утилизации шин посвящены работы ряда авторов [3-14].

Существует три условные категории коммерческой переработки автомобильных покрышек:

измельчение, пиролиз (высоко- и низкотемпературный), разложение при помощи химических растворителей [15].

Одним из направлений переработки изношенных шин является регенерация, направленная на производство заменителя части нового каучука, используемого при производстве резинотехнических изделий. Однако количество изношенных шин, применяемых для производства регенерата, не превышает 20% от их общего количества [16].

Актуальным является метод термодеструкции резины с получением жидких продуктов и смол, которые можно использовать в качестве пластификаторов в резиновых смесях на основе бутилкаучука, прочностные характеристики резин при этом повышаются [17].

Сольволиз шинной крошки 5 мм в смеси изопарафиновых, нафтеновых и нафтоароматических углеводородов при 250°C и соотношении резины и растворителя 1:4 через 10 часов приводит к получению суспензии резины, которую можно использовать в качестве основного продукта при изготовлении гидроизоляционного материала, мягчителя для резиновых смесей, в качестве добавки при изготовлении протекторных лент [18].

Из изношенных автомобильных шин получают резиновую крошку, которая может быть использована в качестве компонента полимерных смесей, в резиноасфальтовых смесях для дорожного строительства, для частичной замены битума, для производства строительных и технических материалов и изделий, в качестве эластичного наполнителя для покрытий.

Резиновую крошку получают путем измельчения вулканизированных резиновых отходов. Применяют крошку с диаметрами частиц от 0,02 до 3 мм [3]. Основное преимущество переработки автопокрышки в конечный продукт в том, что в нем сохраняются основные физические и химические свойства резины.

В основу технологии переработки заложено механическое измельчение шин до небольших кусков с последующим механическим отделением металлического и текстильного корда, основанном на принципе «повышения хрупкости» резины при высоких скоростях соударений, и получение тонкодисперсных резиновых порошков размером до 0,2 мм путем экструзионного измельчения полученной резиновой крошки. Для механического измельчения разработаны специальные установки [19-21].

Во многих странах перспективным решением

проблема считается сжигание шин с целью получения энергии и тепла, а также в качестве топлива в цементной промышленности. Таким путем можно добиться существенного сокращения объемов изношенных шин [22]. В Германии, Великобритании и Италии считают оптимальной областью использования шин для получения энергии [3].

Однако сжигание не выгодно ни с экономической, ни с экологической точек зрения, в основном из-за высокого содержания общей серы. Процесс сжигания способствует усилению парникового эффекта. Высокое содержание серы (до 2%) затрудняет очистку продуктов горения [1]. В процессе горения всегда образуются такие органические соединения, как пирен, фенантрен, антрацен, флуорантен и другие, относящиеся к 1 и 2 классу опасности, многие из них являются канцерогенами. При сжигании 1 т изношенных шин в атмосферу выделяется 270 кг сажи, 450 кг токсичных газов [23].

Необходимо также учитывать, что энергозатраты на сжигание шины меньше той энергии, которая была израсходована на ее производство. При изготовлении одной шины, в среднем, затрачивается 35 л нефти. При ее сжигании выделяется энергия эквивалентная получаемой от сжигания 6-8 л нефти, при этом затраты на полимеризацию не восполняются.

Еще один недостаток сжигания изношенных шин – это уничтожение химически ценных веществ, содержащихся в материале изношенных шин.

Альтернативой сжиганию является пиролиз изношенных шин. В реакторе сырье подвергается разложению при температуре примерно 450°C, в процессе которого получают полупродукты: газ, жидкотопливная фракция, углеродсодержащий остаток и металлокорд. Пиролиз перспективен в силу возможности переработки целых шин.

Анализ экономической деятельности предприятий показывает, что измельчение требует больших энергозатрат, а полученный результат – крошка – трудно обрабатывается в реакторе [3]. Пиролиз не измельченных шин естественно не требует никакой механической обработки.

Преимуществом пиролиза является его экологическая безопасность, в следствие протекания процесса в отсутствие атмосферного воздуха, в результате чего в пиролизных газах в низких концентрациях содержатся такие токсичные соединения, как диоксид серы, оксиды азота и оксид углерода. Важным аргументом в пользу пиролиза служит образование твердого углеродного остатка, в виде кусков и частиц широкого фракционного состава, представляющего интерес в качестве вторичного сырья в отдельных отраслях химической промышленности.

Газ частично возвращается в топку реактора для поддержания процесса. Оставшаяся часть газа сжигается на свече или поступает на котел-утилизатор.

Углеродсодержащий остаток после гашения и охлаждения подвергается магнитной сепарации (или просеивается через сито) с целью отделения проволоки металлокорда. Жидкое топливо и металлокорд отправляются на склад для дальнейшей отгрузки потребителю.

Жидкие продукты, состоящие из смеси бензина, дизельного топлива и мазута могут перерабатываться котельными без изменений технологического режима.

Получаемый твердый остаток – низкокачественный углерод, практически не может найти своего применения напрямую и складывается на промплощадке предприятия.

Жидкие и газообразные продукты пиролиза можно использовать не только как топливо, но и в качестве пленкообразующих растворителей, пластификаторов, мягчителей для регенерации резин. Пек пиролизной смолы является хорошим мягчителем, который может использоваться самостоятельно или в смеси с другими компонентами. Тяжелая фракция пиролизата как добавка к битуму, используемому в дорожном строительстве, может повысить его эластичность, устойчивость к холоду и влаге.

Из газообразной фракции пиролиза можно выделять ароматические масла, пригодные для применения в производстве резиновых смесей. Низкомолекулярные углеводороды могут быть использованы в качестве сырья для органического синтеза и в качестве топлива.

Вопросам пиролиза автошин и исследованию продуктов пиролиза в последнее время посвящено много работ [24-32]. Так, Яцун А.В. и др. проводили пиролиз автошин в электромагнитном поле микроволнового диапазона на опытной СВЧ-установке. Ими доказано, что продукты пиролиза – это ценное химическое сырье [33]. Макитра Р.Г., Мидяна Г.Г. и др. предлагают совместный пиролиз отработанных автомобильных покрышек в смеси с углем для получения жидкого топлива [34]. В работе [25] показана возможность добавки пиролизного шлака в угольную шихту для коксования.

Пихль О.А. и др. исследовали продукты гидрогенизации изношенных автомобильных шин и показали, что методом гидрогенизации можно получить более качественное жидкое топливо, чем методом пиролиза [35]. Метод термоллиза покрышек с мазутом предлагает Горлова Е.Е. с соавт. с получением вяжущего асфальтобетонных дорожных покрытий [36, 37].

Наибольший интерес из продуктов пиролиза, пригодных к дальнейшему использованию, вызывает именно технический углерод. Однако большинство из существующих методов пиролиза не дает высококачественного технического углерода. Пиролизная сажа характеризуется высокой зольностью, низким усиливающим действием и загрязнена серой.

Технический углерод чаще всего имеет не приемлемую для прямого использования зольность ($V^{daf}=12-15\%$ мас.), из-за присадок в резине, может быть весьма токсичен, из-за нарушений технологического режима, напрямую он не годится ни как сорбент, ни в электродную промышленность, ни как топливо. У предприятия может возникнуть сложность с его реализацией.

В то же время использование технического углерода перспективно в разных отраслях промышленности.

Твердый остаток может быть использован в качестве исходного материала при получении активированного угля, пироуглерода, а также в качестве топлива в специальных топочных устройствах. Кроме того, в настоящее время во всем мире остро стоит проблема поиска новых эффективных заменителей дорогостоящих металлургических коксов и полученный в результате пиролиза технический углерод, при условии надлежащей обработки, может послужить сырьем для получения углеродных восстановителей. Однако, серьезным препятствием этому решению может послужить загрязненность остатка пиролиза серой, содержание которой в металлургических коксах недопустимо.

Решение вопроса о дополнительной обработке технического углеродного остатка после пиролиза с его активацией, увеличивающей удельную поверхность, и обессериванием, может открыть новую страницу в технологии получения углеродных восстановителей металлов, крайне необходимых для металлургической промышленности страны.

Одним из перспективных путей может стать каталитическая гидродесульфуризация, имеющая важнейшее значение в переработке нефти и жидкого топлива в целом. Задачей каталитической гидродесульфуризации является практически полное гидрирование и удаление серы из различных фракций топлива, а также из сырья для каталитического риформинга.

В наших исследованиях были выявлены возможности переработки технического углерода – твердого остатка пиролиза автошин в композитные виды топлив.

Нами был проведен технический анализ углеродсодержащего остатка. Выход летучих веществ определяли по ГОСТ 6382-2001 [38], зольность – по ГОСТ 11022-95 [39].

Полученные данные представлены в табл. 1. В результате анализа выяснили, что углеродсодержащий остаток имеет высокие значения зольности и выхода летучих веществ.

Первоначальным этапом в разрабатываемой технологии переработки является процесс обогащения по методу масляной агломерации, т.к. другие методы обогащения не приемлемы ввиду их низкой селективности при обогащении тонкодис-

персных частиц. В качестве реагента использовали жидкую фракцию пиролиза автошин, которую добавляли в количестве 4,0-6,0 % к массе воды, используемой для обогащения.

Таблица 1. Результаты технического анализа углеродсодержащего остатка пиролиза автошин

Объект испытания	Определяемый компонент	Содержание компонента, % мас.
Низкокачественный технический углерод	Содержание влаги	2,2
	Зольность : A^a A^d	11,4 11,7
	Выход летучих веществ: V^a V^{daf}	7,4 8,6

На выходе с установки обогащения получили концентрат со следующими характеристиками (табл. 2). Теплотворную способность полученного концентрата определяли по ГОСТ 147-95 [40], определение серы проводили по ГОСТ 2059-95 [41], определение массовой доли влаги – по ГОСТ 11014-10981 [42].

Таблица 2. Характеристики концентрата

A^d , % мас.(зольность)	4,0-5,5
W^a , % мас. (влажность)	8,5-10,5
V^{daf} , % мас. (выход летучих веществ)	6,0-8,0
Q_s^r , ккал/кг(теплота сгорания)	7600-7800
S^d , % мас. (сернистость)	0,2

Из низкокачественного технического углерода был получен низкозольный концентрат.

Полученные данные показывают эффективность процесса обогащения низкокачественного технического углерода методом масляной агломерации и, соответственно, возможность получения низкозольного, с низким содержанием серы концентрата, который в дальнейшем может служить сырьем для производства композитных видов топлив, таких, как брикеты, гранулы, пеллеты, водугольное топливо и т.д.

Таким образом, научные исследования, направленные на расширение областей применения углеродсодержащего остатка пиролиза автошин, являются актуальными, поскольку возрастание спроса на него потребует создания новых мощностей по пиролизу изношенных шин, что будет способствовать уменьшению накопления их в окружающей среде.

Данная работа открывает перспективы использования твердого углеродного остатка пиролиза изношенных шин для решения ряда экологических проблем, переработки технического углерода в топливные брикеты и другие виды топлив.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания №10.782.2014К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасова, Т. Ф. Экологическое значение и решение проблемы переработки изношенных автошин / Т. Ф. Тарасова, Д.И. Чапалда // *Вестник Оренбургского государственного университета*. – 2006. – № 2-2. – С. 130-135.
2. Останин, О. А. Проблемы переработки отработанных шин в России / О.А. Останин, Е.В. Останина // Материалы X Международной научно-практической конференции «Безопасность жизнедеятельности предприятий в промышленно развитых регионах» г. Кемерово, 28-30 ноября 2013 г. Изд-во: Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева. – Кемерово, 2013. – С. 289-292
3. Вольфсон, С. И. Методы утилизации шин и резинотехнических изделий / С. И. Вольфсон, Е. А. Фафурина, А. В. Фафурин // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2011. – № 1. – С. 74-79.
4. Пат. № 2111859 Россия МПК: 6В 29В 17/00 А, 6С 08J 11/10 В Способ переработки резинотехнических изделий / Е. В. Даньшиков, И. Н. Лучник, А. В. Рязанов, С. В. Чуйко // Троицкая технологическая лаборатория. Заяв. 16.03.1995, опубл. 27.05.1998.
5. Валуева, А. В. Перспективы переработки автомобильных покрышек в Кузбассе // *Сборник научных трудов SWORLD*. – 2012. – Т. 7. – № 1. – С. 19-20.
6. Хизов, А. В. Сбор, переработка и утилизация автомобильных шин / А. В. Хизов, К. Е. Панкин // Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции «Развитие технических наук в современном мире» г. Воронеж, 08 декабря 2014 г. Изд-во: Инновационный центр развития образования и науки. – Воронеж, 2014. – С. 57-59.
7. Боравский, Б. В. Изношенные автопокрышки: методы переработки // *Твердые бытовые отходы*. – 2007. – № 4. – С. 4-5.
8. Демьянова, В. С. Перспективы рециклинга автомобильных шин / В. С. Демьянова, А. Д. Гусев // *Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура*. – 2011. – № 4. – С. 74-79.
9. Мальцев, В. М. Актуальные проблемы переработки изношенных шин / В. М. Мальцев, Н. М. Сухорутченко, В. С. Четвертикова // *Хімічна промисловість України*. – 1995. – № 3. – С. 57-58.
10. Волынкина, Е. П. Использование отработанных автомобильных покрышек / Е. П. Волынкина, С. А. Кудашкина, А. В. Незамаев // *Экология и промышленность России*. – 2004. – № 1. – С. 40-44.
11. Страхов, В. М. Кокс из отходов резины // *Кокс и химия*. – 2005. – № 2. – С. 35-43.
12. Кузнецова, Л. П. Утилизация отработанных автомобильных шин / Л. П. Кузнецова, И. Н. Павловский // *Молодой ученый*. – 2009. – № 7. – С. 57-60.
13. Андрейков, Е. И. Утилизация отработанных автомобильных шин с использованием термического сольволиза / Е. И. Андрейков, И. С. Амосова, Н. А. Гриневиц // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2005. – Т. 13. – № 6. – С. 725-729.
14. Утилизация резиновой крошки из изношенных шин в контексте решения проблемы повышения качества дорожных покрытий / В. П. Беляев, А. С. Клинков, П. С. Беляев, Д. Л. Полушкин // *Глобальный научный потенциал*. – 2012. – № 19. – С. 169-171.
15. Лесин, Ю. В. Охрана и рациональное использование водных ресурсов при разработке угольных месторождений Кузбасса / Ю. В. Лесин, Л. С. Скрынник. – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2008. – 179 с.
16. Шпирт, М. Я. Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых. – М.: Недра, 1986. – 255 с.
17. Газиханов, С. Д. Получение суспензии резины из изношенных шин / С. Д. Газиханов, Г. В. Мухамедов, А. Б. Аловитдинов // *Каучук и резина*. – 1996 – №2. – С.42.
18. Экспресс-информация: Промышленность СК, шин и РТИ. – 1995. – № 2. – С. 35.
19. Тарасова, Т. Ф. Установка для переработки изношенных автомобильных шин механическим скоростным способом / Т. Ф. Тарасова, Д. И. Чапалда // *Вестник Оренбургского государственного университета*. – 2007. – № 2. – С. 115-122.
20. Пат. № 2251483 Россия МПК: 7В 29В 17/00 А Способ переработки изношенных шин и устройство для его реализации / А. В. Дроздов, В. В. Ковалев, А. С. Могильнер // Технопром. Заяв. 02.06.2003, опубл. 10.05.2005.
21. Бровман, Т. В. Утилизация шин в агропромышленном комплексе способами механической резки / Т. В. Бровман, В. С. Ващенко // *Техника и оборудование для села*. – 2012. – № 6. – С. 40-41.
22. Миронов, К. В. Справочник геолога-угольщика – М.: Недра, 1991.
23. Никитченко, Ю. С. Утилизация шин – двойной эффект: интеграция экологии и экономики / Ю. С. Никитченко, О. А. Вовк, В. Н. Исаенко // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. – 2007. – № 3. – С. 27-28.
24. Глезин, И. Л. Жидкое топливо и химические продукты из отходов резины / И. Л. Глезин, В. М. Седов, В. М. Страхов // *Кокс и химия*. – 2008 – № 12. – С. 40-43.
25. Никитин, Н. И. Пиролизная утилизация автопокрышек / Н. И. Никитин, И. Н. Никитин // *Кокс и*

химия. – 2008 – № 8. – С. 3-7.

26. Петренко, Т. В. Пиролиз резиновой крошки / Т. В. Петренко, Ю. А. Новичков // *Твердые бытовые отходы*. – 2007. – № 4. – С. 6-9.

27. Новичков, Ю. А. Исследование процесса бескислородного пиролиза изношенных автомобильных шин // *Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета*. – 2005. – № 29. – С. 68-70.

28. Позднякова, Е. И. 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. – № 43. – С. 23-25.

29. Луговой, Ю. В. Каталитический пиролиз полимерного корда изношенных автомобильных шин в присутствии хлоридов металлов подгруппы железа / Ю. В. Луговой, Ю. Ю. Косивцов, Э. М. Сульман // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 2008. – Т. 51, вып. 12. – С. 73-76.

30. Пат. № 2460743 Россия МПК: С 08 J 11 20, С 08 L 21 00, В 29 В 17 00 Процесс и установка по переработке резиносодержащих отходов / К. З. Бочавер, Р. Ю. Шамгулов // М. Заяв. 21.05.2010, опубл. 27.11.2011.

31. Позднякова, Е. П. Исследование физико-химических параметров продуктов утилизации автопокрышек методом пиролиза и их влияния на отрасли применения / Е. П. Позднякова, М. В. Статилко // *Экология и промышленность*. – 2007. – № 1. – С. 57-60.

32. Баранников, А. В. Пиролиз: быть или не быть? // *Вторичные ресурсы*. – 2006. – № 1 – С. 17-18.

33. Яцун, А. В. Жидкие продукты пиролиза отработанных автомобильных шин под воздействием СВЧ / А. В. Яцун, Н. П. Коновалов, И. С. Ефименко // *Химия твердого топлива*. – 2013. – № 4. – С. 60.

34. Процессы переработки углей в смеси с резиносодержащими отходами в жидкое топливо / Р. Г. Макитра, Г. Г. Мидяна, Д. В. Брык, М. В. Семенюк // *Химия твердого топлива*. – 2013. – № 3. – С. 43.

35. Переработка автомобильных шин методами пиролиза и гидрогенизации / О. А. Пихль, Ю. Х. Сооне, Л. В. Кекишева, М. А. Каэв // *Химия твердого топлива*. – 2013. – № 3. – С. 51.

36. Горлова, Е. Е. Получение резинобитумного вяжущего для дорожных покрытий термоллизом чипсов автопокрышек с тяжелыми нефтяными остатками / Е. Е. Горлова, Б. К. Нефедов, Е. Г. Горлов // *Химия твердого топлива*. – 2009. – № 4. – С. 33-39.

37. Переработка резинотехнических отходов в смеси со сланцем / Е. Е. Горлова, Б. К. Нефедов, Е. Г. Горлов, А. А. Ольгин // *Химия твердого топлива*. – 2008. – № 2. – С. 36-38.

38. ГОСТ 6382-2001 Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ. – М. : Изд-во стандартов, 2001

39. ГОСТ 11022-95 Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. – М. : Изд-во стандартов, 1995.

40. ГОСТ 147-95 Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания. – М. : Изд-во стандартов, 1995.

41. ГОСТ 2059-95 Топливо твердое минеральное. Метод определения общей серы сжиганием при высокой температуре. – М. : Изд-во стандартов, 1995.

42. ГОСТ 11014-1981 Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренный метод определения влаги. – М. : Изд-во стандартов, 1981.

Авторы статьи :

Папин Андрей Владимирович,

к.т.н., доцент, доцент каф. химической технологии твердого топлива КузГТУ.

E-mail: papinandrey@rambler.ru

Игнатова Алла Юрьевна,

к.б.н., доцент, доцент каф. химической технологии твердого топлива КузГТУ.

E-mail: allaignatova@rambler.ru

Макаревич Евгения Анатольевна,

старший преподаватель каф. химической технологии твердого топлива КузГТУ.

E-mail: evgeniyamakarevich@mail.ru

Поступило в редакцию 01.03.2015