

Булавин А.В. (ДонНТУ), Пашкевич В.Н. (ООО Донбассхимресурсы)

ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА

Разработана и смонтирована опытная технологическая установка низкотемпературного пиролиза шин. В качестве топлива используются не сконденсировавшиеся газы, а также твердый остаток продуктов пиролиза. Это обеспечивает минимальное количество газообразных и твердых отходов при отсутствии технологических сточных вод. Проведенный анализ жидкой фазы образующихся продуктов разложения автомобильных шин показал, что они могут служить ценным сырьем для дальнейшего их использования.

Непрерывный рост парка автомобилей во всех развитых странах приводит к постоянному увеличению количества изношенных автомобильных шин. В соответствии с данными Европейской Ассоциации по вторичной переработке шин (ЕТРА) в Европе ежегодно образуется более 2,5 млн. тонн амортизированных автомобильных шин. В то же время общий объем их переработки не превышает 30 %. Вышедшие из эксплуатации изношенные шины являются источником длительного загрязнения окружающей среды, поскольку они не подвергаются биологическому разложению. В результате химической, термической и радиационной деструкции в атмосферу и грунтовые воды могут попадать различные токсичные и канцерогенные продукты. Происходит загрязнение не только атмосферы, но и водных бассейнов, почв. Шины также огнеопасны и, в случае возгорания, погасить их достаточно сложно. При складировании они являются идеальным местом размножения грызунов, кровососущих насекомых и служат источником инфекционных заболеваний. Вместе с тем, амортизированные автомобильные шины содержат в себе ценное сырье: каучук, металл, текстильный корд.

Резина относится к высокомолекулярным материалам – реактопластам, которые не могут, в отличие от термопластов (например, полиэтилена) перерабатываться с получением вторичных гранул, пригодных для выпуска товарных изделий. Известно несколько основных технологий переработки и утилизации резиновых отходов и изношенных автомобильных шин. К ним относятся: сжигание отработанных шин с получением энергии, измельчение резиновых отходов с извлечением крошки и порошка, производство из резиновых отходов и старых шин регенерированного промышленного материала, а также пиролиз резины, который является одним из наиболее перспективных направлений утилизации отработанных автомобильных шин, позволяющий получить продукты, необходимые для народного хозяйства. Разработанная нами установка основана на термической деструкции отработанных автомобильных шин, основу которых составляют изопреновые, бутадиеновые и бутадиен-стирольные каучуки, сшитые серными мостиками [1]. В качестве армирующего материала для придания прочности, жесткости, каркасности шинам используется текстильный корд (полиэфирный, полиамидный и др.), который относится также к высокомолекулярным соединениям, и, следовательно, деструктирующий при высоких температурах. Металлический корд в процессе переработки не изменяет своих свойств.

Технологический процесс (рис.1) периодический и состоит из подготовительной стадии и стадии пиролиза. Производительность установки до 1000 т отработанных автомобильных шин в год.

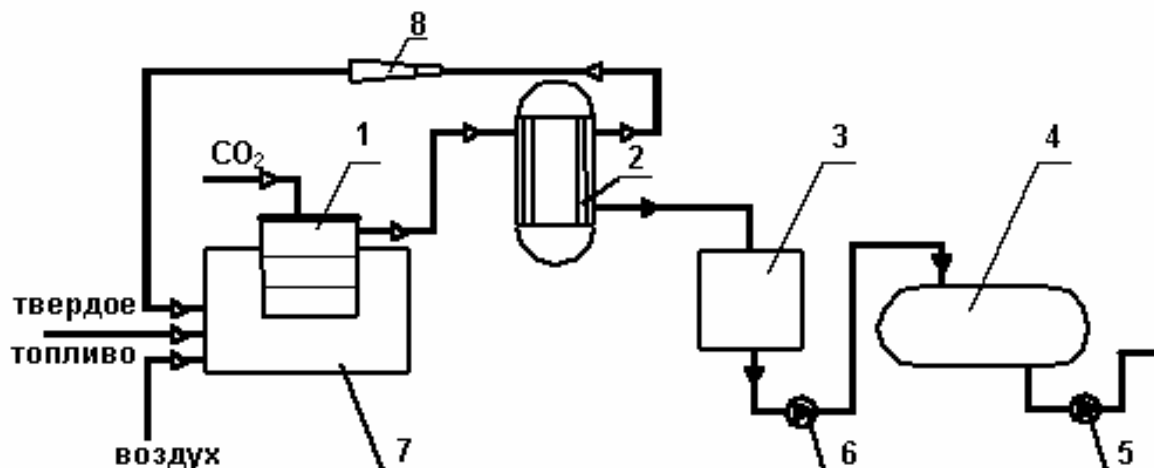


Рис. . Технологическая схема установки пиролиза автомобильных шин.

- 1 реактор пиролиза 2 холодильник-конденсатор 3 промежуточный сборник
4 емкость хранения 5, 6 насосы 7 печь 8 эжектор

Сырье (изношенные автомобильные шины) доставляют в производственное здание на подготовительный участок со склада. При необходимости поступившее сырье проходит механическую очистку с использованием ручного инструмента. Затем автомобильные шины разделяют на куски с помощью механического инструмента и перекладываются в корзины пиролиза, которые транспортной тележкой доставляются на производственный участок. В реактор пиролиза (поз.1) корзины загружаются через верхнюю крышку с помощью крана мостового электрического при температуре в аппарате не более 75–100°С. После закрытия уплотнения крышки реактора производится контроль герметичности установки (путем подачи углекислоты или азота из баллона до величины избыточного давления равного 0,02–0,03 МПа). Избыточное давление должно сохраняться в течение 3–5 мин. После испытания аппарата пиролиза на герметичность углекислота (азот) стравливается. Топка аппарата пиролиза переводится в режим активного нагрева, а затем в экономичный режим работы. Температура в аппарате пиролиза поддерживается на уровне, который обеспечивает работу конденсатора (поз.2) жидких продуктов пиролиза без перегрузки. Для охлаждения холодильника-конденсатора предусмотрена замкнутая обратная система водоснабжения с охлаждением на градирне от $t_{\text{вх.}} = 60^{\circ}\text{C}$ до $t_{\text{вых.}} = 30^{\circ}\text{C}$ производительностью 4 м³/час (96 м³/сут). Сконденсировавшаяся жидкость самотеком подается в промежуточный сборник (поз.3), а не сконденсировавшиеся газы эжектором подаются на специальную горелку в топку печи пиролиза. При достижении необходимой температуры отходящих газов (400–450 С) из реактора пиролиза на входе в конденсатор оператор переводит топку в режим охлаждения аппарата пиролиза.

Для охлаждения аппарата пиролиза до температуры 100°С производится продувка системы (аппарат пиролиза, конденсатор, промежуточная емкость) углекислотой (азотом) с баллона, после чего с помощью крана выгружаются корзины с твердыми остатками продуктов пиролиза. Корзины на тележке

перевозится под навес у топочного отделения, где производится удаления металлокорда в специальную емкость для хранения с последующей реализацией вторичного сырья. Твердый остаток продуктов пиролиза из корзины перегружается через загрузочное окно в бункер, размещенный в топочном отделении. Жидкие продукты пиролиза с помощью насоса (поз.6) из промежуточной емкости (поз.3) передаются в емкость хранения (поз.4).

К достоинствам разработанной установки можно отнести простоту и надежность конструкции, а также экологическую чистоту технологии. Газовая фаза и твердый остаток используется в топках печей для создания температуры, а жидкая фракция, представляющая собой смесь углеводородов, по своим характеристикам может быть доведена до различных товарных продуктов. При штатной работе установки сточные воды не образуются. Твердые отходы, которые представляют собой механические загрязнения после чистки шин и угольную золу из топок печей, по мере накопления, вывозятся на специальные полигоны захоронения по согласованию с органами Саннадзора.

Таким образом, отходы установки ничем не отличаются от отходов обычной угольной котельной.

Нами получены данные в реальных условиях загрузки от 600 до 900 кг отработанных покрышек. Пиролизуемые шины не унифицированы, использовались как отечественные, так и импортные марки с металло- и текстильным кордом, поэтому представлены усредненные результаты.

Материальный баланс по стадиям процесса:

газ пиролиза 5

жидкая фракция пиролиза 50

твердый остаток продуктов пиролиза с металлокордом 45 .

Из приведенного баланса следует, что из тонны переработанной резины может образовываться до 60 м³ газа (нормальные условия). Его основными компонентами, определенными хроматографически (по ГОСТ 23781-83), являются (об.):

Водород	17,9
Метан	30,4
Этан	14,3
Пропан	5,0
н-Бутан	1,0
Изобутан	2,1
Оксид углерода (II)	4,2
Оксид углерода (IV)	9,9

В анализируемом газе практически отсутствует кислород и имеются незначительные следы азота, что свидетельствует о протекании химических процессов деструкции в восстановительной среде. Реально в реакторе пиролиза поддерживается небольшое избыточное давление за счет продуктов распада (0.0015 МПа), что гарантирует отсутствие попадания воздуха в зону реакции. К не идентифицированным продуктам следует отнести непредельные углеводороды, а также серосодержащие и другие компоненты.

Как и следовало ожидать, основным компонентом газа является метан. Однако, обращает на себя внимание высокое содержание водорода, который не должен образовываться из карбоцепных полимеров при относительно невысоких температурах (максимальная температура отходящих газов 450°С). Вероятно, это можно объяснить вторичным пиролизом углеводородов на горячих стенках реактора (850°С) и протеканием вторичных реакций, идущих с образованием водорода [2].

Основным продуктом установки являются жидкие продукты пиролиза, имеющие следующий фракционный состав:

начало кипения	59°C
10 отгоняется при	135°C
40 отгоняется при	246°C
50 отгоняется при	278°C
57 отгоняется при	300°C
Остаток в колбе при	317°C
	36 .

Данные хроматографического анализа отгона до 180°C представлены в табл.1.

Таблица . Состав жидкой фракции продуктов пиролиза с температурой отгонки 180°C

Компонент	Содержание в отгоне до180°C,	Общее содержание в жидкой фракции продуктов пиролиза,
Неароматических соединений до бензола	14,6	3,38
Бензол	15,1	3,51
Тиофен	0,4	0,10
Толуол	26,2	6,08
м+п-ксилолы	13,8	3,21
о-ксилол	4,7	1,09
инден	1,1	0,25
нафталин	0,5	0.11

Как следует из таблицы основными компонентами легкой фракции (отгон до 180°C) являются ароматические углеводородами, содержание которых составляет около 60 .

Твердый остаток пиролиза автомобильных шин представляет собой относительно хрупкий, жирный на ощупь черный продукт. Его характеристики в сравнении с антрацитом [3] представлены в табл.2.

Таблица . Характеристика образцов твердого остатка продуктов пиролиза

Параметр	Твердый остаток пиролиза автомобильных шин	Антрацит	Метод определения
Массовая доля влаги,	2,2	0,7-3	ГОСТ 11014-81
Зольность,	13,0	–	ГОСТ 11022-95
Зола на сухое состояние,	13,2	–	
Массовая доля серы,	2,31	–	ГОСТ 2059-95
Сера на сухое состояние,	2,36	–	
Выход летучих веществ,	4,0	–	ГОСТ 6382-91
Летучие вещества на сухое беззольное состояние,	4,8		
Спекаемость по Рога	0	1–7	ГОСТ 9318-91
Массовая доля углерода,	82.8	0	ГОСТ 2408.1-95
Углерод на сухое беззольное состояние,	95.5	–	
Массовая доля водорода,	0.88	94-97	ГОСТ 2408.1-95
Водород на сухое беззольное состояние,	1.04	–	
Высшая теплота сгорания (кДж/кг)	34131	33520–35615	ГОСТ 147-95
Низшая теплота сгорания (кДж/кг)	29416	–	ГОСТ 147-95

Петрографические исследования показали, что форма осколков неправильная, остроугольная (типичная для антрацитов) как бы оплавленная, состоящая на 80–85 из черного сажистого материала, чаще окаймленного иногда как бы примыкающего. В образце наблюдается очень тонко рассеянный минерал сходный с пиритом (около 1 от состава угля или 0,1 от общей массы пробы). Показатель отражения $R_{\text{оср}}$, измеренный по шероховатым поверхностям, поскольку углистый материал либо плохо шлифуется либо тонко-тонко дисперсный, составил 1,10. Однако, для отдельных зерен, имеющих плоскости отражения, он достигал 4,5. Для антрацита средний показатель отражения витринита находится в интервале 2,60–5,60 [4].

Следовательно, можно использовать твердые продукты пиролиза как хорошее высококалорийное топливо, сходное по своим показателям с антрацитом.

Литература

1. Белозеров Н.В. Технология резины. М.: Химия, 1979. 472 с.
2. Малышев А.И., Помогайло А.С. Анализ резин. М.: Химия, 1977. 232 с.
3. Буцин Ю.В., Ливинский М.П. Методы разведки угольных месторождений Донецкого бассейна.
4. ДСТУ .

© Булавин А В Пашкевич В Н

УДК 669.017

Буря А.И., Козлов Г.В., Чигвинцева О.П., (Государственный аграрный университет, г.Днепропетровск), **Чайка Л.В.** (ДонНТУ)

ФРАКТАЛЬНОЕ РАЗРУШЕНИЕ УГЛЕПЛАСТИКОВ ПРИ СЖАТИИ

Исследовано влияние времени смешения порошкообразного ароматического полиамида фенилон и углеродного волокна на прочность углепластиков при сжатии. Предлагается для описания вязкого разрушения использовать фрактальную модель

Как хорошо известно [1], упругие тела могут хрупко разрушаться при сжатии. При этом разрушение часто носит столбчатый характер и происходит разделение тела на вертикальные столбики, образованные трещинами, растущими в направлении одноосного сжатия [1]. Такой характер разрушения при сжатии наблюдается и для полимерных композитов, наполненных короткими волокнами [2]. Этот эффект не согласуется с теоретическими представлениями классической механики разрушения. С точки зрения традиционной теории коэффициент интенсивности напряжений у трещины (одномерного разреза), ориентированной вдоль направления сжатия, равен нулю. Поскольку этот коэффициент является основным параметром, характеризующим разрушение, то по классическим представлениям такая трещина распространяться не может, что находится в противоречии с экспериментальными результатами [3].

Для разрешения этого противоречия авторы [3] предложили фрактальную модель разрушения при сжатии, которая основана на хорошо известном факте фрактальной структуры поверхности трещин [4], в том числе и при разрушении