

УДК 662.76;536.246.2

А. В. ЛОЖЕЧНИК, А. Н. НИКОНЧУК, В. В. САВЧИН, Г. В. ДОЛГОЛЕНКО

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 15.12.2013)

Введение. Сложная экологическая обстановка в мире в значительной мере является следствием постоянного увеличения количества промышленных и бытовых отходов и неудовлетворительной их переработки [1]. Оптимальное решение проблемы в разработке и внедрении в производство малоотходных технологий. Однако экологические проблемы нельзя рассматривать в отрыве от социально-экономических процессов, из этого следует, что создание и использование таких технологий – процесс длительный, а во многих производствах технически и экономически нереальный. Поэтому отходы производства и потребления будут еще долго негативно влиять на качество жизни общества.

Цель настоящей статьи – создание перспективного экологически безопасного процесса термической переработки органических отходов с получением ценных продуктов химико-технологического и энергетического назначения.

Резинотехнические отходы. Среди широкой номенклатуры органических отходов утилизация резинотехнических отходов занимает особое место, поскольку они загрязняют окружающую среду накапливаясь в зонах их эксплуатации, при вывозе на свалки или рассеиваясь на окружающих территориях. Кроме того, резинотехнические отходы обладают высокой пожароопасностью, а продукты их неконтролируемого сжигания негативно воздействуют на почву, воду и воздушный бассейн.

Общий уровень вторичной переработки резинотехнических отходов для большинства стран не превышает 30% от возможного сбора, а традиционные способы их утилизации (восстановительный ремонт, регенерация резины, измельчение в крошку и последующее использование ее для изготовления резинокордной изоляции, плит и других изделий) не могут охватить весь объем по причине значительного увеличения производства шин, армированных металлическим кордом.

Сжигание изношенных шин нельзя признать рациональным способом их утилизации, так как входящие в состав шин полимеры и дисперсные наполнители безвозвратно выводятся из сферы материального производства. Реализация такого процесса требует создания сложных установок для очистки отходящих газообразных продуктов.

В мире применяется значительное количество различных способов переработки изношенных автопокрышек:

измельчение сырья в резиновую крошку механическим (самый распространенный способ), криогенным и другими способами с отделением металлического и текстильного корда;

пиролиз сырья (разложение при высокой температуре порядка 500 °С) с получением технического углерода невысокого качества (из-за повышенного содержания в нем кокса и золы, масел и прочих компонентов), горючего газа, используемого для производства тепловой энергии, а также металлического лома. Основным недостатком данного способа – цикличность операции, высокие выбросы токсичных продуктов пиролиза и сгорания горючих газов, представляющих опасность для людей и окружающей среды;

растворение сырья в горячем битуме и маслах. Производятся сырье для дорожного строительства в виде модифицированного битума, металлолом и сырье для получения технического

углерода. Технология достаточно энергоемкая. Модифицированный битум из-за высокой стоимости по сравнению с аналогами, полученными обычным способом, пока не имеет шансов их замены в производстве асфальтобетонных смесей. Кроме того, требуются извлечение и переработка углеродсодержащего остатка, что делает данное производство неэкологичным;

сжигание частично измельченных автомобильных шин (резиновых чипсов). Данный способ наиболее распространен в США, где резиновые чипсы применяются в смеси с каменным углем как топливо для ТЭЦ и сушки бетона. Старые шины традиционно использовались в качестве заменителей топлива благодаря высокой теплоте сгорания. Однако высокая токсичность продуктов сгорания, а также уровень цен на каменный уголь (особенно в угледобывающих странах) сделали такой метод малоперспективным;

процесс девулканизации резиновой крошки с получением девулканизата (заменителя резины) технологически сложный, энергоемкий а получаемый продукт имеет высокую стоимость и низкие показатели качества.

Экспериментальный стенд с шнековым термолизным реактором разработан на основе данных, полученных в результате предварительных исследований на установке с неподвижным слоем [2]. Схема установки со шнековым термолизным реактором производительностью до 10 кг/ч представлена на рис. 1.

В соответствии с предлагаемой схемой материал загружается в дозатор 3 и при помощи шнека подается в реактор. Шнек реактора приводится в движение мотором-редуктором 8. В реакторе 2 происходит нагрев материала, который осуществляется за счет контролируемых электрических нагревателей 9. Под действием температуры происходят разложение сырья и выделение органических паров. Температура нагрева реактора контролируется при помощи терпар, установленных между нагревателями и нагреваемыми поверхностями. В начальную зону реактора подается нейтральный газ (азот или водяной пар), используемый для удаления воздуха из реактора перед началом его работы, а также в качестве транспортирующего газа во время процесса разложения.

В результате процесса деструкции происходит разделение реакционной смеси. Твердая фракция собирается в баке сбора коксозольного остатка 6 для анализа после остывания установки. В конденсаторах № 1 и № 2 происходит сбор сконденсировавшихся органических веществ, выделяющихся в процессе деструкции исходного материала.

Работа экспериментального стенда регулируется при помощи автоматизированного блока управления через программное обеспечение, установленное на персональном компьютере. Установка подключается к системам электроснабжения, водоснабжения, подачи нейтрального газа и пульту управления.

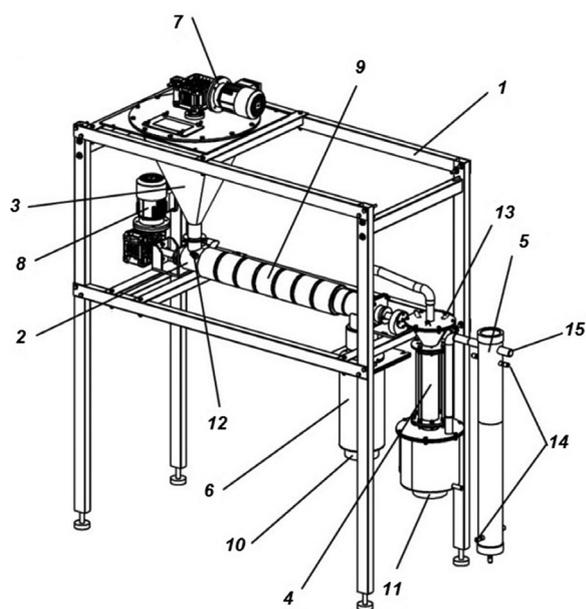


Рис. 1. Схема установки: 1 – опорный каркас; 2 – шнековый реактор; 3 – дозатор; 4 – конденсатор № 1; 5 – конденсатор № 2; 6 – бак углерода; 7 – мотор-редуктор дозатора; 8 – мотор-редуктор шнека реактора; 9 – нагреватели; 10 – подогрев бака углерода; 11 – подогрев дна конденсатора № 1; 12 – штуцер подачи азота; 13 – крышка конденсатора № 1 со штуцерами подачи дистиллята к форсункам; 14 – штуцер ввода-вывода охлаждающей воды конденсатора № 2; 15 – выход газовой смеси

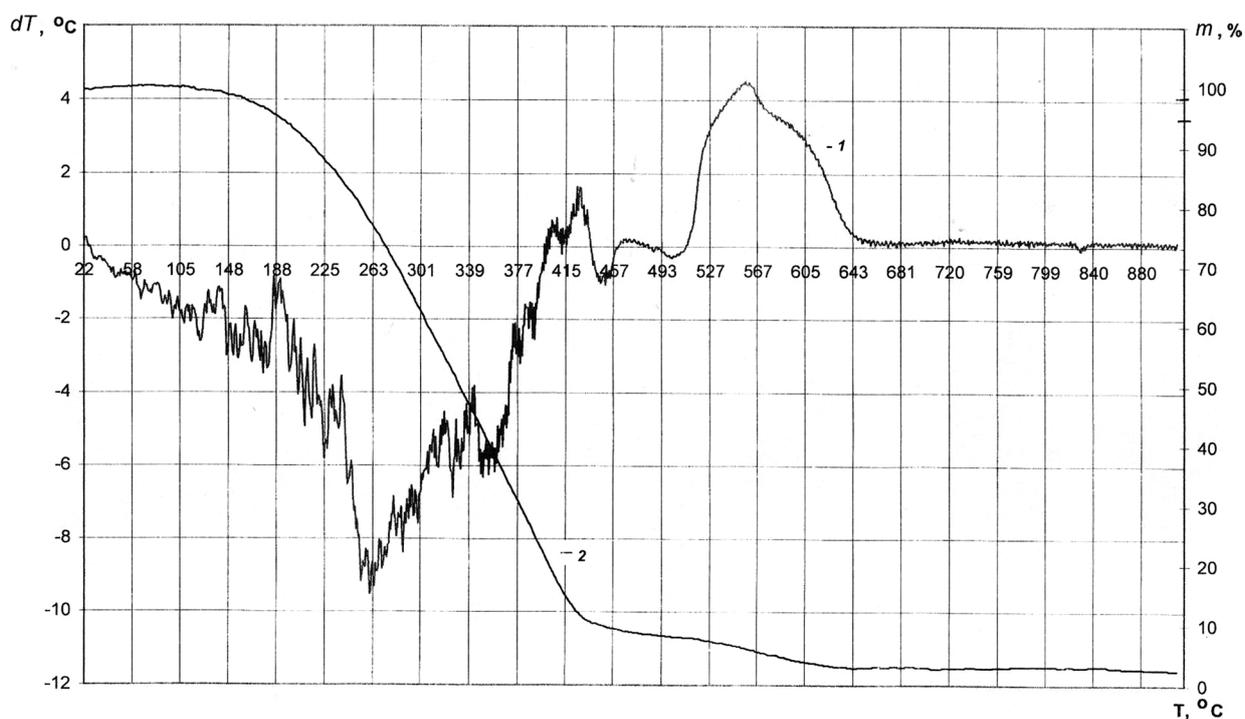


Рис. 2. Дифференциальный термический анализ исходного продукта: 1 – ДТА-кривая; 2 – ТГ-кривая

Эксперименты по термолизу изношенных шин. Для исследований использовалась резино-вая крошка размером $5 \times 5 \times 2$ мм, имеющая следующие свойства:

потеря массы при сушке с температурой 150°C не более 0,5%;

минеральный остаток при прогреве в окислительной атмосфере приблизительно до 700°C на уровне 5%;

элементный анализ, %: С ~87, Н ~7,5, S ~1;

по данным дифференциального термического анализа температура начала интенсивной потери массы в окислительной атмосфере составляет 300°C , что соответствует экзотермическому эффекту на рис. 2. Регистрируется небольшой экзотермический эффект с перегибом на термогравиметрической кривой с максимумом при 250°C .

Продукты переработки. Жидкая фаза (масляный конденсат): выход в зависимости от режимов работы на уровне 54%; высокотемпературная ($t_{\text{конд}} = 110\text{--}120^\circ\text{C}$) фракция представляет собой однородную темную массу с консистенцией топливного мазута плотностью $0,9\text{ г/см}^3$; температура вспышки исходного масляного конденсата в закрытом тигле 118°C , в открытом тигле 154°C ; температура воспламенения 174°C , теплотворная способность $43,5\text{ МДж/кг}$; в хромато-масс-спектрах отчетливо выделяются максимумы при C_{10} , C_{15} , C_{20} , C_{25} , C_{30} , что соответствует олигомерам изопрена.

На политерме испарения (рис. 3) резинового масла наблюдается отчетливый перегиб в области 170°C , соответствующий потере массы примерно 10%, т. е. жидкий конденсат содержит относительно низкокипящую фракцию, соответствующую пику на хром-масс-спектре C_{10} . Выделенная путем вакуум-термической отгонки фракция представляет собой прозрачную жидкость светло-желтого цвета с температурой начала кипения около 170°C и показателем преломления 1.

На рис. 4 приведен ИК-спектр описанной фракции. В пределах чувствительности метода на нем не обнаружено дополнительных полос поглощения и он совпадает с тестовым спектром для лимонена [3].

Твердая фракция (пироуглерод): выход в зависимости от режимов на уровне 35% от исходной загрузки; минеральный остаток после окислительного выжигания углеродистых веществ 6%, по данным рентгенофазового анализа основным его компонентом является оксид цинка с примесью двуокиси титана. Следует отметить, что обнаруженный в этих продуктах оксид цинка

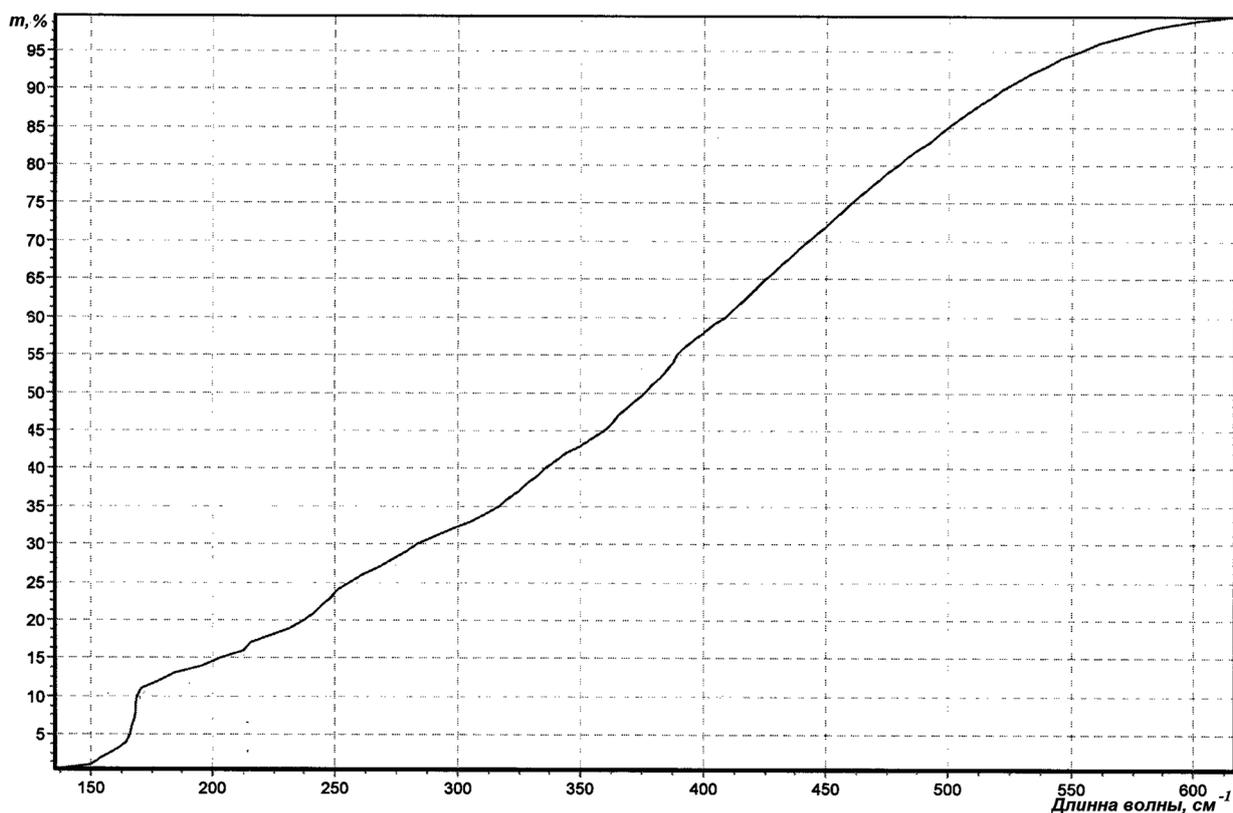


Рис. 3. Политерма испарения резинового масла

является вторичным. Предполагается, что изначальные серосодержащие вулканизаты в процессе парогазотермической деструкции абсорбируются минеральным наполнителем с образованием сульфидов, поскольку при кислотной обработке пироуглерода содержание серы может быть снижено до 0,5 %, а в газовой фазе обнаружен сероводород.

Элементный состав, %: С – 86–89, Н – 0,4–0,9, S – 1,8–2,5. Сорбционная поверхность оценивается по предварительным данным (сорбция красителей) на уровне 15 м²/г.

Технический углерод может использоваться для производства лакокрасочных покрытий, резинотехнических изделий и автошин, в металлургии и во многих других отраслях промышленности [4],

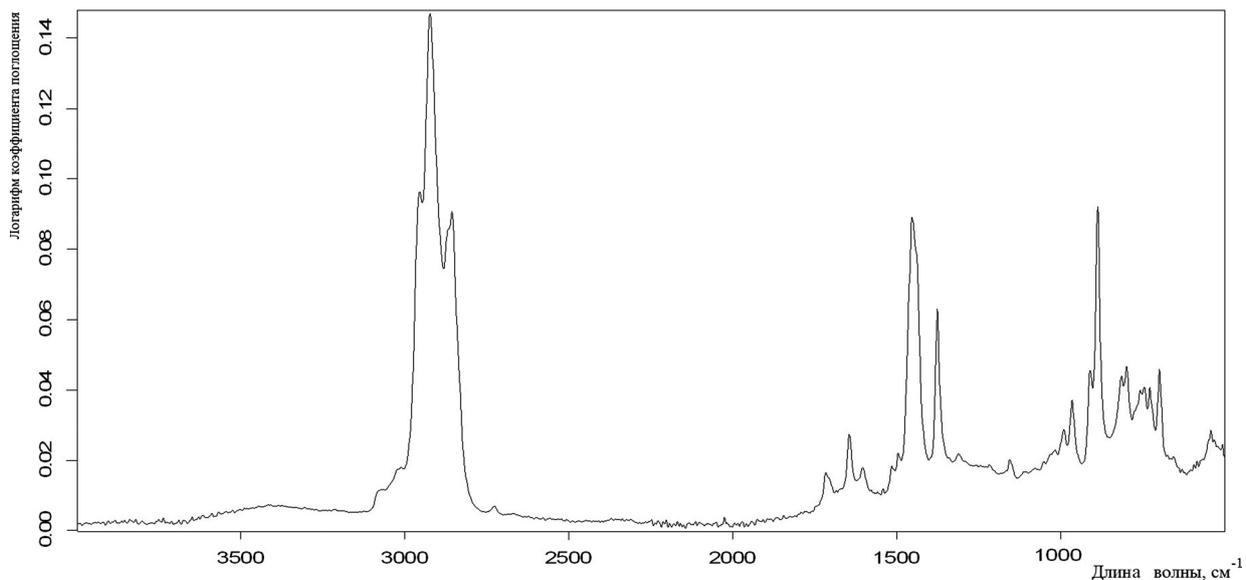


Рис. 4. ИК-спектр легкой фракции

а также в качестве сырья для производства электропроводного технического углерода и углеродных материалов для металлургической промышленности. Кроме того, углеродистый остаток может быть использован в качестве твердого топлива, компонента для приготовления асфальта, а также при производстве химических источников тока, электропроводящих экранов шахтных кабелей и др.

Выводы

1. Показана эффективность переработки резинотехнических отходов в шнековом реакторе. Данный технологический процесс термической деструкции позволяет наряду с переработкой изношенных шин утилизировать многочисленные отходы пластмасс и полимеров, в том числе содержащих хлор, серу, металлы и их соединения.

2. Предлагается фракционирование жидкого конденсата с выделением продуктов, имеющих более высокую стоимость по сравнению с топливным мазутом. Предлагаемая схема предполагает двухступенчатое разделение жидкой фракции, поэтому высококипящую часть целесообразно направлять на переработку в стандартные крекинговые установки нефтехимического комплекса.

3. Кроме известного вторичного использования пироуглерода как компонента топлива нам представляется более целесообразной регенерация технической сажи, так как возможно увеличение сорбционной поверхности после удаления смолообразных примесей с получением рассыпчатого дисперсного продукта.

Литература

1. Бобович Б. Б., Девяткин В. В. Переработка отходов производства и потребления: Справочное издание / Под ред. Б. Б. Бобовича. М., 2000.
2. Ложечник А. В., Никончук А. Н., Макарян В. Н., Василевич А. Б. // Тез. докл. НТК «Промышленная экология». Мн., 2012. С. 40.
3. Наканаси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Практическое руководство. М., 1965.
4. Виды продукции переработки изношенных шин. [электронный ресурс]. Режим доступа http://www.cleandex.ru/articles/2010/03/19/tires_recycling_products.

A. V. LOZHACHNIK, A. M. NIKANCHUK, V. V. SAUCHYN, H. V. DALHOLENKA

A TECHNOLOGY OF MECHANICAL RUBBER WASTE TREATMENT

Summary

A technology for organo-polymeric materials treatment is presented. It is described on example of general mechanical rubber goods treatment that is an important ecological and economical problem. Inherently of a thermal processing of rubber goods is a scientific idea by which organic polymeric material, as well as rubber, is treated with steam at temperatures about 450–550 °C with further condensation of obtaining materials.