

УДК 667.646.25

Утилизация отработанных автомобильных шин с использованием термического сольволиза

Е. И. АНДРЕЙКОВ¹, И. С. АМОСОВА¹, Н. А. ГРИНЕВИЧ², О. Н. ЧУПАХИН¹¹Институт органического синтеза Уральского отделения РАН,
ул. Академическая/С. Ковалевской, 20/22, Екатеринбург 620219 (Россия)

E-mail: cc@ios.uran.ru

²Уральский государственный лесотехнический университет,
Сибирский тракт, 37, Екатеринбург 620100 (Россия)

Аннотация

Рассмотрены основные закономерности термического сольволиза резиновой крошки в органических растворителях и варианты его применения для утилизации отработанных шин. Показаны преимущества технологии переработки шин с использованием в качестве растворителя тяжелых нефтяных остатков.

ВВЕДЕНИЕ

Переработка большого количества отработанных шин представляет серьезную экологическую проблему [1], для решения которой требуется разработка экологически безопасных технологий, включающих получение ценной товарной продукции. Основные направления переработки отработанных шин представлены на схеме 1.

Термический сольволиз резиновой крошки из отработанных шин с получением товарных продуктов исследуется как альтернатива процессу пиролиза. Основные продукты процессов пиролиза и термического сольволиза отработанных шин – это газы, жидкие продукты и твердый остаток, представляющий собой наполнитель резины, технический углерод и неорганические добавки. При пиролизе шин полученные газы используются для нагрева реактора пиролиза, твердый остаток – для получения сорбентов или вместо

товарного технического углерода, жидкие продукты – как добавки к топливу. Из-за относительной сложности аппаратного оформления и невысокого качества получаемых продуктов технология пиролиза не нашла широкого применения.

Термический сольволиз резиновой крошки проводится в среде растворителя при более низких по сравнению с пиролизом температурах, что позволяет увеличить количество жидких продуктов за счет пониженного газообразования, а также изменять их качество, варьируя составом растворителя.

При исследовании термического сольволиза шинной резины в различных органических растворителях получены следующие результаты, ставшие основой для разработки технологии утилизации отработанных шин [2]:

1. Степень растворения отработанных шин в различных индивидуальных и технических растворителях при температурах 300–400 °С составляет 65–70 %. Нерастворимый остаток



Схема 1.

представляет собой мелкодисперсный технический углерод и неорганические добавки, используемые при производстве шин. Выход газов при 300 °С не превышает 1 %.

2. Жидкие продукты термического сольволиза шин в основном представлены веществами, на 90 % растворимыми в гексане (маслами). Средняя молекулярная масса масел, полученных при 300 °С, составляет 1000–2000. Эти продукты состоят преимущественно из олигомеров каучуков, входящих в состав шин. При повышении температуры сольволиза наблюдается дальнейшее расщепление олигомеров до соединений со средней молекулярной массой 400, сопровождающееся реакциями циклизации и ароматизации.

3. По отношению к процессу термического сольволиза органические растворители делятся на инертные (не вступающие в реакцию с продуктами термолиза резины) и активные (образуют новые соединения с промежуточными реакционноспособными продуктами распада шинной резины).

4. При термическом сольволизе шин в гудроне в результате термических реакций с компонентами растворителя входящие в состав шин каучуки полностью разрушаются, образуя жидкие соединения, хорошо совместимые с нефтяными продуктами.

Полученные результаты позволяют выделить следующие преимущества процесса термического сольволиза отработанных шин перед процессом пиролиза:

1. Более мягкие условия проведения процесса благодаря использованию растворителя и снижению температуры процесса до 300–400 °С (температура пиролиза 400–600 °С).

2. Возможность использования более крупных кусков резины (при пиролизе применяют мелкодисперсную крошку, что обусловлено плохой теплопроводностью резины).

3. Увеличение степени конверсии шинной резины в жидкие продукты до 65 % при 300 °С (при пиролизе эта величина составляет до 45 % при той же температуре).

4. Уменьшение выхода газов до 1 % при 300 °С (при пиролизе – 5 %).

5. Возможность изменения потребительских свойств продуктов термического сольволиза путем подбора растворителя и температуры процесса.

В зависимости от состава растворителя возможны две принципиальные технологические схемы утилизации отработанных шин.

Общей для обоих вариантов является стадия предварительного измельчения шин. В настоящее время предложены и практически осуществлены различные процессы измельчения шин с получением резиновой крошки и отделением металлического корда. Как правило, конечная продукция этих процессов – это мелкодисперсная резиновая крошка с размером частиц не более 3 мм, а в отдельных случаях – от 0.3 до 0.8 мм (в зависимости от направления ее использования). В то же время при получении мелкозернистой крошки ее себестоимость резко возрастает.

В данной работе при термическом сольволизе использовали крупную резиновую крошку с размером частиц 5–20 мм (допускается применение и более крупной крошки), которая может быть приобретена на действующих предприятиях по утилизации отработанных шин или получена непосредственно на установках термического сольволиза с применением известных хорошо отработанных технологий механического измельчения.

УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ ШИН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО СОЛЬВОЛИЗА

Первый вариант

Процесс проводится при температурах 350–400 °С (схема 2) и предусматривает применение рециркулирующего органического растворителя с невысокой молекулярной массой.

В этом случае можно отделить твердый остаток от жидких продуктов с помощью фильтрования и использовать в качестве заменителя технического углерода или сорбента. Жидкие продукты предлагается использовать совместно с растворителем как добавку к топливу или сырье для нефтехимических процессов.

Кроме того, возможно введение стадий отделения и возврата растворителя обратно в процесс термического сольволиза и самостоятельное использование жидких продуктов в тех же направлениях.

К растворителю предъявляются следующие требования: доступность, невысокая сто-

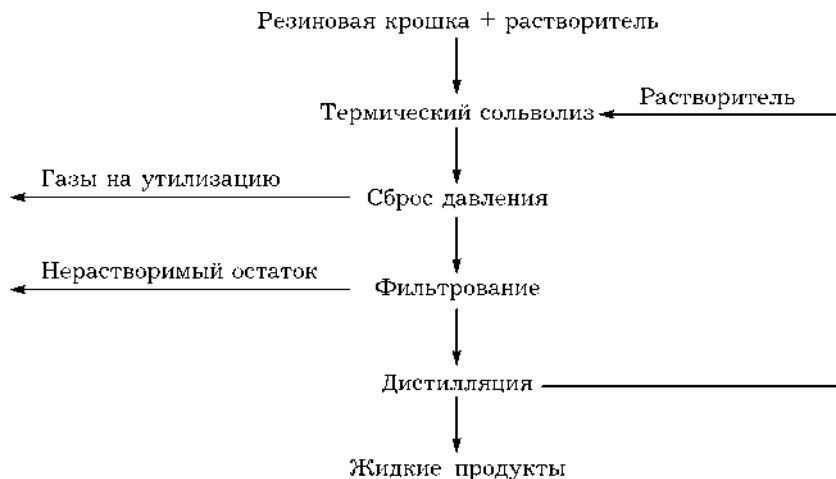


Схема 2.

имость, термическая устойчивость, интервал температур кипения 110–160 °С. Рекомендуется использовать технические фракции, получаемые при переработке нефти и удовлетворяющие данным требованиям, либо товарные продукты после соответствующей подготовки. В частности, в качестве растворителя можно использовать нефрас-С 50/170 после отбора фракции с пределами кипения 105–145 °С.

Количество газов в зависимости от температуры процесса составляет от 1 до 5–7 % от массы исходной резиновой крошки. Состоят они преимущественно из легких углеводородов (C₁–C₅). Нерастворимый остаток представляет собой наполнитель резины – мелкодисперсную сажу и неорганические добавки. Выход остатка составляет 25–30 %, жидких продуктов – до 70 % от массы исходной резины. Их характеристики и состав зависят, главным образом, от температуры стадии

термического сольволиза. Вид перерабатываемых шин практически не влияет на степень превращения резины в растворимые продукты [2].

При термическом сольволизе нет не утилизируемых отходов и выбросов. Выделяющиеся на разных технологических стадиях газы подвергаются утилизации путем сжигания в трубчатой печи, применяемой для нагрева исходного сырья.

Второй вариант

В этом варианте (схема 3) предусматривается применение тяжелых технических растворителей. Процесс включает две стадии: термический сольволиз и последующее термоокисление воздухом. В качестве растворителя могут использоваться тяжелые нефтяные остатки после атмосферно-вакуумной пе-

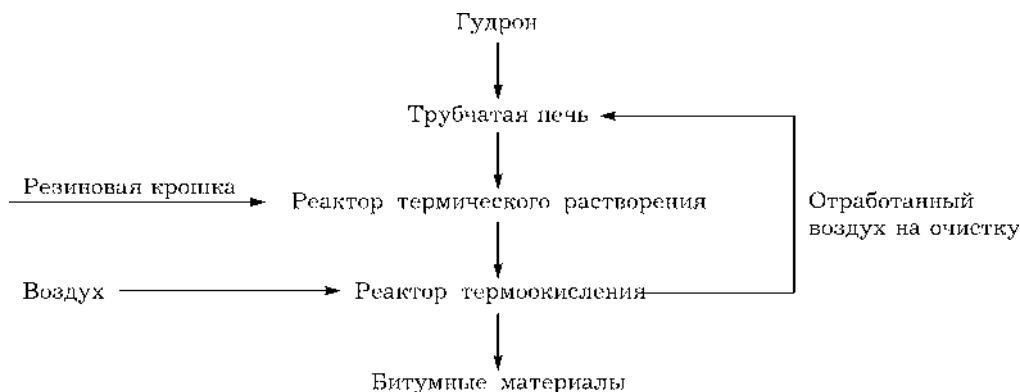


Схема 3.

регонки нефти (гудроны), окисленные гудроны (битумы), асфальт пропановой деасфальтизации, остаток висбрекинга. С экономической точки зрения целесообразно применять более дешевые продукты – гудроны. Поскольку процесс проводится при атмосферном давлении, растворитель не должен содержать фракций, кипящих ниже 360 °С.

По аналогии с битумами – окисленными гудронами – продукт процесса может использоваться в тех же качествах [3]: как органическое вяжущее в дорожном строительстве, изоляционный и строительный битум, компонент антикоррозионных изоляционных материалов для трубопроводов. Частицы сажи и жидкие продукты термического сольволиза шинной резины служат модификаторами полученных битумных материалов.

Основные особенности модификации битума продуктами термического сольволиза шинной резиной.

1. Сажа играет роль структурирующего агента, уменьшая влияние температуры на физические свойства битумов и улучшая та-

кие свойства дорожных покрытий, как механическая прочность, трещиностойкость и морозостойчивость [2, 4]. В то же время при наличии в битуме твердых частиц сажи снижает значение показателя “растяжимость”, или дуктильность, который, впрочем, основным при оценке свойств продукции, получаемой по разработанной технологии, не является.

2. Жидкие продукты растворения шинной резины действуют как пластификатор, понижая температуру размягчения. Сочетание процессов термического растворения и термоокисления позволяет управлять физическими свойствами битумов. При такой технологии нет не утилизируемых отходов и выбросов. Основной возможный загрязнитель окружающей среды – отработанный воздух со стадии термоокисления, поэтому в технологию должна быть включена стадия его очистки. На стадии термического сольволиза также происходит выделение небольших количеств газов. Их утилизация производится одновременно с обезвреживанием отработанного воздуха путем сжигания в трубчатой печи.

ТАБЛИЦА 1

Физико-механические свойства битумных материалов

Образец	Температура размягчения по КиШ, °С	Пенетрация, мм, при температуре, °С			Растяжимость, см	Адгезия к минеральным материалам, %	
		0	25			Мрамор	Гранит
Гудрон	34	177	68	65	20	30	
Суммарный продукт термического сольволиза							
из опыта 1*	36	228	164	–	90	80	
То же							
из опыта 2*	50	48	33	30	100	100	
БНД 40/60	51	40–60	10	40	25–100	25–100	
Суммарный продукт термического сольволиза							
из опыта 3*	49	88	21	–	100	100	
БНД 60/90	47	61–90	20	–	25–100	25–100	
То же							
из опыта 4*	49	104	22	–	100	100	
БНД 90/130	43	91–130	28	–	25–100	25–100	

*Опыт 1 – T = 300 °С; опыты 2–4 различаются соотношением гудрон : резина и временем окисления.

Проведена оценка качества полученных по данной технологии битумов в соответствии с показателями, используемыми для испытаний дорожных битумов.

В табл. 1 приведены основные показатели качества дорожных битумов для исходного гудрона.

Здесь же для сравнения полученных битумных материалов со стандартными дорожными битумами приведены требования к битумам нефтяным дорожным марок БНД 40/60, БНД 60/90 и БНД 90/130 (ГОСТ 22245-90).

Видно, что при модификации гудрона сажей и жидкими продуктами термического растворения резины незначительно изменяется температура размягчения и сильно увеличивается показатель пенетрации.

Последующее термоокисление суммарного продукта сольволиза воздухом приводит к росту температуры размягчения, снижению пенетрации и увеличению силы сцепления битума с минеральными материалами. Все модифицированные битумы имеют отличную адгезию: сцепление с мрамором и гранитом достигает 100 %.

Варьируя соотношение резиновой крошки и нефтяного остатка и условия термического сольволиза и термоокисления, можно получать модифицированные битумы с различными характеристиками, в том числе соответствующие по основным показателям нормам действующих стандартов.

Полученные битумы можно использовать в дорожном строительстве или в качестве добавки к стандартным битумам для улучшения их адгезии к минеральным материалам.

Разработанная технология утилизации отработанных шин в тяжелых технических растворителях имеет следующие преимущества:

1. Используется стандартная и недорогая аппаратура.

2. Процесс осуществляется при атмосферном давлении.

3. Получаются модифицированные битумы с различными свойствами для разных областей применения.

4. Отсутствуют вредные выбросы и отходы, отработанный воздух после стадии термоокисления утилизируется подачей в трубчатую печь.

Экономическая эффективность будет обеспечиваться получением на основе дешевого и недефицитного сырья, шинной резины и нефтяных остатков высококачественных дорожных битумов, а также битумного сырья для других направлений использования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана безотходная технология утилизации отработанных шин с применением процесса термического сольволиза в тяжелых нефтяных остатках с получением битумных материалов. Выявлены основные закономерности модификации битумов продуктами термического сольволиза шинной резины. Сочетание процессов термического сольволиза и термического окисления позволяет управлять физико-механическими свойствами битумов. Полученные модифицированные битумы, обладающие отличным сцеплением с мрамором и гранитом, можно использовать самостоятельно в дорожном строительстве или в качестве добавки к стандартным битумам для улучшения их адгезии к минеральным материалам.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 05-08-50254-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 С. А. Вольфсон, *Высокомолекулярная химия*, 11 (2000) 2000.
- 2 И. С. Амосова, Е. И. Андрейков, Н. А. Гриневич, О. Н. Чупахин, *Химия в интересах устойчивого развития*, 12 (2004) 431.
- 3 Б. Г. Печеный, *Битумы и битумные композиции*, Химия, Москва, 1990.
- 4 A. Chaala, C. Roy, *Fuel*, 75, 13 (1996) 1575.