

## ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПИРОЛИЗА АВТОШИН В ФОРМОВАННОЕ ТОПЛИВО

А.В. Папин, А.Ю. Игнатова, А.В. Неведров, К.А. Шиканова

*В статье рассматривается возможность получения формованного топлива из твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин. Получаемый при пиролизе автошин твердый остаток – низкокачественный углерод, практически не может найти своего применения напрямую и складывается на промплощадке предприятия. Полученные данные показывают эффективность процесса обогащения низкокачественного технического углерода методом масляной агломерации и, соответственно, возможность получения низкосольного, с низким содержанием серы концентрата, который в дальнейшем может служить сырьем для производства композитных видов топлив. Новые виды топлив могут быть использованы для сжигания в бытовых и промышленных топках.*

*Ключевые слова: переработка автошин, пиролиз, технический углерод, формованное топливо.*

Переработка резиновых отходов – одна из актуальных задач которую могут решить химическая технология и теплоэнергетика. Одним из видов резиновых отходов являются вышедшие из эксплуатации автомобильные шины. Объемы образования и накопления отработанных автошин в мире достигают огромных размеров. 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., которые попадают в почву [1].

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 [2-7].

Наиболее экологичным способом утилизации 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.

Вопросам пиролиза автошин и исследованию продуктов пиролиза в последнее время посвящено много работ [8-12].

Наибольший интерес из продуктов пиролиза, пригодных к дальнейшему использованию, вызывает 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 в теплоэнергетике зольность ( $V^{daf} = 12-15\%$  мас.), из-за присадок в резине, может быть весьма токсичен, напрямую он не годится ни как сорбент, ни в электродную промышленность, ни как топливо. У предприятия может возникнуть сложность с его реализацией.

В тоже 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.

Однако, серьезным препятствием этому решению может послужить загрязненность остатка пиролиза серой, содержание которой в топливе недопустимо.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПИРОЛИЗА АВТОШИН В ФОРМОВАННОЕ ТОПЛИВО

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 [13], зольность – по ГОСТ 11022-95 [14].

Полученные данные представлены в таблице 1, где  $A^d$  – зольность на сухое со-

стояние,  $W^a$  – влага аналитическая,  $V^{daf}$  – выход летучих веществ на сухое беззольное вещество,  $Q_H^o$  – теплота сгорания бомбовая низшая,  $S_t^d$  – содержание серы на сухое вещество.

В результате анализа выяснили, что углеродсодержащий остаток имеет высокие значения зольности и выхода летучих веществ.

Таблица 1. Результаты технического анализа углеродсодержащего остатка пиролиза автошин, концентрата и формованного топлива

Объект испытания	$A^d$ , % (зольность)	$W^a$ , % (влажность)	$V^{daf}$ , % (выход летучих веществ)	$Q_H^o$ , ккал/кг (теплота сгорания)	$S_t^d$ , мас. % (сернистость)
Низкокачественный технический углерод	11,7	2,2	8,6	7000-7200	1,2
Концентрат	4,0-5,5	8,5-10,5	8,9	7600-7800	0,2
Формованное топливо	4,0-5,5	8,5-9,0	8,9	8000-8500	0,1-0,2

Целью наших исследований стало получение формованного топлива с низкой зольностью и сернистостью, приготовленного из концентрата твердого углеродного остатка пиролиза автошин, что позволит более полно утилизировать отработанные автошины и улучшить экологическую обстановку в регионах.

Твердый остаток пиролиза автошин с исходной зольностью 11,4–11,7% мас., сернистостью 1,2 % мас. измельчали до крупности частиц 0,1 мм, обогащали на установке методом масляной агломерации для получения глубоко обогащенных концентратов.

Твердый остаток пиролиза автошин тонкодисперсный, крупностью менее 1 мм. По количеству зольности твердый углеродный остаток пиролиза автошин относится к среднезольным отходам.

Так как твердый остаток пиролиза автошин тонкодисперсный (<1 мм), то оптимальный метод его обогащения – масляная агломерация. К основным достоинствам метода масляной агломерации относят высокую селективность при разделении частиц менее 100 мкм (что и характерно для твердого остатка пиролиза автошин), широкий диапазон зольности обогащаемого угля, возможность вести процесс при плотности пульпы до 600 г/л, дополнительное обезвоживание концентрата вытеснением воды маслом при образовании углемасляных гранул.

На первом этапе смешивали твердый остаток пиролиза автошин с технической или питьевой водой в течение 1-2 мин. при помощи лопастной мешалки, соединенной с двигателем. Перемешивание более 3 мин. нецелесообразно. Во избежание образования «воронки», снижающей интенсивность перемешивания, в ёмкость устанавливали специальные преградители. Затем добавляли жидкую фракцию пиролиза автошин в количестве 8,0-9,0 % к массе углеродного остатка и перемешивали еще в течение 5-8 мин. Перемешивание менее 5 мин. не приводит к образованию масляных агломератов, так как углеводородный реагент не успевает полностью смочить поверхность пылевых частиц. Увеличение времени перемешивания свыше 8 мин. нецелесообразно, так как расходуется дополнительная энергия.

В результате турбулизации пульпы (смеси воды, твердого остатка пиролиза автошин и реагента) происходит селективное образование масляных агрегатов, которые уплотняются, структурно преобразуясь в прочные гранулы сферической формы, при этом топливо избавляется от балласта – минеральных примесей.

На выходе с установки получают концентрат с характеристиками, представленными в таблице. Теплотворную способность полученного концентрата определяли по ГОСТ 147-95 [15], определение серы проводили по

ГОСТ 2059-95 [16], определение массовой доли влаги – по ГОСТ 11014-10981 [17]. Из низкокачественного технического углерода был получен низкосольный концентрат.

Полученный концентрат гранулировали, размеры гранул при этом составили 1,5-2 см, наносили на поверхность гранул водостойкое, поглощающее запах покрытие из нефтяных продуктов (парафин).

На выходе получили формованное топливо с техническими характеристиками, представленными в таблице. В процессе грануляции происходит структурообразование и уплотнение, что сказывается на показателе теплоты сгорания конечного продукта.

Прочность гранул определялась по ГОСТ 21289-75 [18]. Изучена зависимость прочности гранул от содержания связующего (рис. 1).

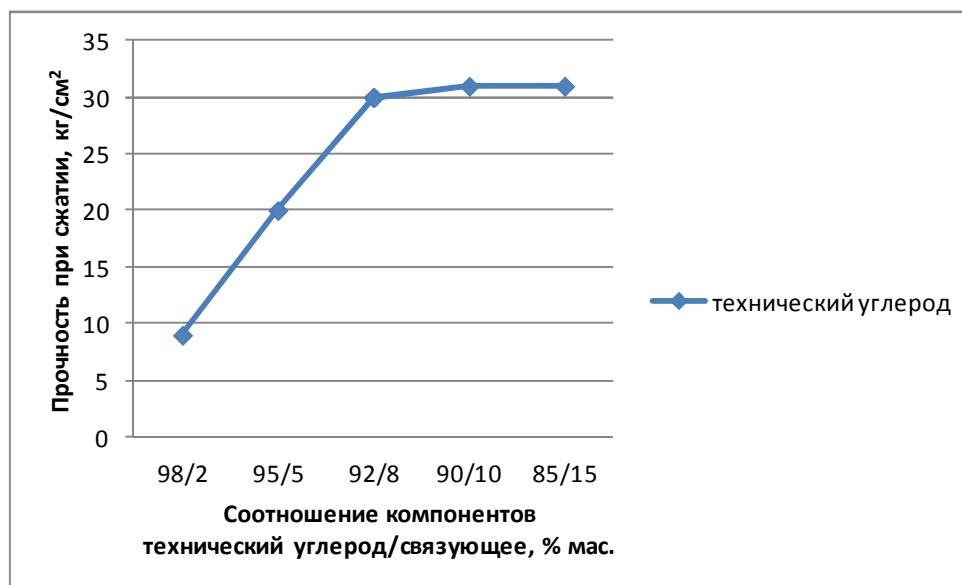


Рис. 1. Зависимость прочности гранул от содержания связующего

Прочность гранул была оптимальна при добавлении связующего от 8,0 до 10,0 % мас.

Зависимость истираемости гранул от содержания связующего представлена на рис. 2.

Прочность гранул на истирание была оптимальна при добавлении связующего также от 8,0 до 10,0 % мас.

Предложенный способ переработки твердого остатка пиролиза автошин позволяет получить из отходов качественную продукцию – формованное топливо. Утилизация твердого остатка пиролиза автошин позволит улучшить экологическую обстановку, расширить сырьевую базу для энергетики за счет использования альтернативных видов топлив.

Полученные данные показывают эффективность процесса обогащения низкокачественного технического углерода методом масляной агломерации и, соответственно, возможность получения низкосольного, с низким содержанием серы концентрата, который в дальнейшем может служить сырьём для производства композитных видов топлив.

Полученное формованное топливо может быть использовано в качестве топлива для сжигания в бытовых и промышленных топках.

Исследования поддержаны Ползуновским грантом-2014

## ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПИРОЛИЗА АВТОШИН В ФОРМОВАННОЕ ТОПЛИВО

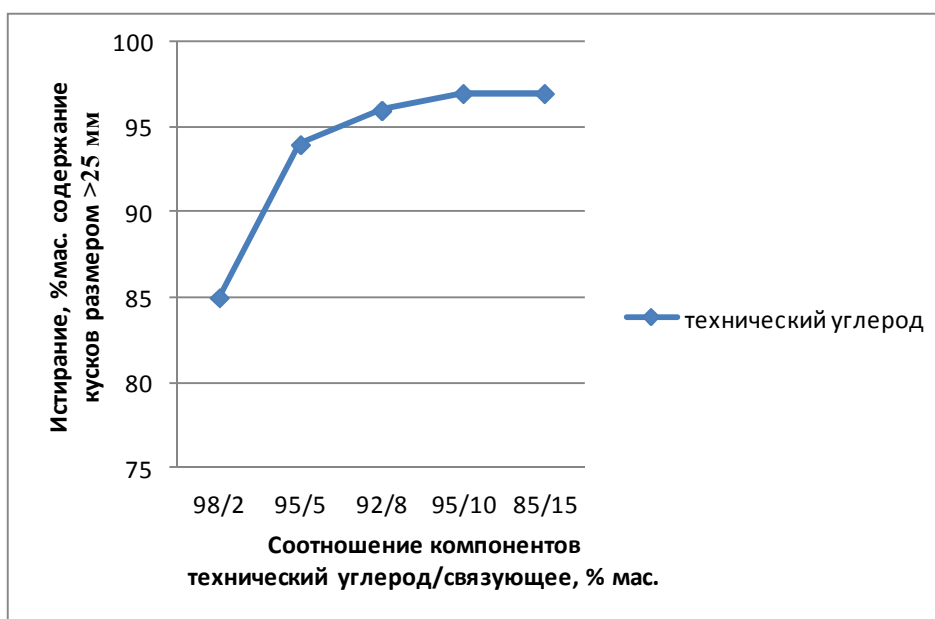


Рис. 2. Зависимость истираемости гранул от содержания связующего

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасова Т.Ф., Чапалда, Д.И. Экологическое значение и решение проблемы переработки изношенных автошин // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2006. – № 2-2. – С. 130-135.
2. Вольфсон С.И., Фафурина Е.А., Фафурин А.В. Методы утилизации шин и резинотехнических изделий // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 1. – С. 74-79.
3. 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.
4. Валуева А.В. Перспективы переработки автомобильных покрышек в Кузбассе // Сборник научных трудов SWORLD. – 2012. – Т. 7. – № 1. – С. 19-20.
5. Хизов А.В., Панкин К.Е. Сбор, переработка и утилизация автомобильных шин // 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.
6. Демьянова В.С., Гусев А.Д. Перспективы рециклинга автомобильных шин // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. – 2011. – № 4. – С. 74-79.
7. 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.
8. Никитин Н.И., Никитин И.Н. Пиролизная утилизация автопокрышек // Кокс и химия. – 2008. – № 8. – С. 3-7.
9. 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.
10. Яцун А.В., Коновалов Н.П., Ефименко И.С. Жидкие продукты пиролиза отработанных автомобильных шин под воздействием СВЧ // Химия твердого топлива. – 2013. – № 4. – С. 60.
11. 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.
12. 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.
13. ГОСТ 6382-2001 Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ. – М.: Изд-во стандартов, 2001
14. ГОСТ 11022-95 Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. – М.: Изд-во стандартов, 1995.
15. ГОСТ 147-95 Определение высшей теплоты сгорания и вычисление нижней теплоты сгорания. – М.: Изд-во стандартов, 1995.
16. ГОСТ 2059-95 Топливо твердое минеральное. Метод определения общей серы сжиганием при высокой температуре. – М.: Изд-во стандартов, 1995.
17. ГОСТ 11014-1981 Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренный метод

определения влаги. – М . : Изд-во стандартов, 1981.

18. ГОСТ 21289-75 Брикеты угольные. Методы определения механической прочности. – М . : Изд-во стандартов, 1975.

**Папин Андрей Владимирович** – к.т.н., доцент кафедры химической технологии твердого топлива Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева.

650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

Тел. (код 3842) 39-63-08

E-mail: [papinandrey@rambler.ru](mailto:papinandrey@rambler.ru)

**Игнатова Алла Юрьевна** – к.б.н., доцент кафедры химической технологии твердого топлива Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева.

650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

Тел. (код 3842) 39-63-08

E-mail: [allaignatova@rambler.ru](mailto:allaignatova@rambler.ru)

**Неведров Александр Викторович** – к.т.н., доцент кафедры химической технологии твердого топлива Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева.

650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

Тел. (код 3842) 39-63-08

**Шиканова Ксения Алексеевна** – студент направления подготовки «Химическая технология» профиль «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева.