

УДК 631.4

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ РЕЗИНОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

А.А. Исаков

Национальный политехнический университет Армении

Рассмотрены вопросы переработки органических резиносодержащих промышленных и бытовых отходов для получения котельного топлива. Данная технология необходима, прежде всего, исходя из соображений охраны окружающей среды, поскольку проблема переработки таких отходов получает все большую экологическую значимость. Предлагается способ каталитической переработки изношенных автопокрышек и других резинотехнических отходов при атмосферном давлении в интервале температур 300...400°C в смеси с пастообразователем. В качестве катализаторов процесса был использован цеолит Ноемберянского месторождения Республики Армения. В результате переработки изношенных автопокрышек получены жидкие нефтепродукты, которые были разделены на фракции. Предлагается использовать твердый порошковый остаток переработки в качестве добавки - наполнителя, например, в асфальтобетонную смесь в дорожном строительстве.

Ключевые слова: переработка резиносодержащих отходов, изношенные автопокрышки, котельное топливо, каталитическое ожигание, цеолит.

Введение. Многие виды отходов тесно связаны с экологическими вопросами. Задача их переработки и утилизации требует принятия безотлагательных решений. Проблема химической переработки утилизированных шин (автомобильных, авиационных, грузового транспорта и т.д.), различных промышленных и бытовых органических отходов является весьма актуальной, что обусловлено постоянным ростом количества этих отходов. Процесс скопления и хранения таких отходов включает формирование полигонов, применение технологии капсулирования и др. Эти методы организации обработки отходов простые в техническом исполнении, а потому в настоящее время они более распространены. К сожалению, они не решают вопросов, во-первых, утилизации и сокращения объемов отходов, а во-вторых, защиты окружающей среды от антропогенного загрязнения. Для решения проблемы накопления и рекуперации отходов с получением широкого спектра ценных продуктов и сырья для основного органического синтеза и нефтехимической промышленности применяют такие методы, как пламенное

сжигание, пиролиз, термолиз, метановое брожение, газификация, гидрогенизация, которые основаны на применении технологий, приводящих к структурно-химическим превращениям отходов. При этом некоторые из перечисленных методов переработки являются источниками образования новых, более опасных выбросов.

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, углеродистый остаток и металлокорд. В качестве растворителя и одновременно донора водорода используются углеводородные продукты высокотемпературного коксования каменных углей. Указанные соединения являются эффективными донорами водорода, имеются в больших количествах, их применение в данной технологии позволяет решить как техническую, экологическую, так и экономическую составляющие задачи.

Пиролиз перспективен в силу возможности переработки целых шин [1,2].

В последние годы ощущается острый дефицит сырьевой базы углеводородного сырья, что связано с сокращением мировых запасов природной нефти, темпов ее разведки, добычи и последующей глубокой переработки. Вместе с тем комплексный подход к вопросам возможности применения нефтяных шламов, безвредной утилизации резиносодержащих промышленных и бытовых отходов и их повторному использованию в качестве вторичного сырья не только обеспечит рациональное использование части природных ресурсов, но при этом и резко снизит уровень загрязнения окружающей среды и поможет в решении экологических проблем [3,4].

Целью работы является продолжение исследований в области термokatалитического ожижения отходов при невысоких температурах и давлении в углеводородном растворителе с последующим отделением жидких продуктов и их ректификацией для получения целевых продуктов. Для этого необходимо разработать эффективные способы утилизации изношенных шин, что позволит комплексно решить задачу вторичного их использования и проблему охраны окружающей среды.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные по каталитическому ожижению резиносодержащих отходов. Основными продуктами процесса являются жидкие продукты (печное топливо, добавки к топливу), твердый углеродистый остаток и газы, которые дожигаются, обеспечивая энергопотребление системы.

Методика эксперимента. Эксперимент проводили на установке периодического действия при атмосферном давлении в интервале температур 300...400°C. Продолжительность опытов составляла 60 мин. Соотношение изношенные автопокрышки : пастообразователь варьировали от 1:1 до 1:2. В

качестве катализатора процесса был использован клиноптилолит, который среди природных цеолитов, исследуемых нами в ранних работах [5,6], проявил наибольшую каталитическую активность. Схема проведения эксперимента представлена на рисунке.

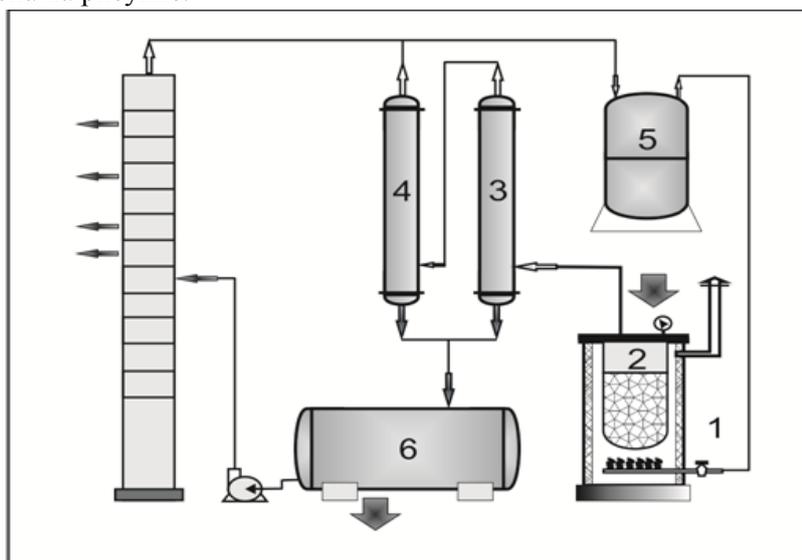


Рис. Технологическая схема каталитического ожежжения резиносодержащих отходов

Предварительно подготовленная смесь из резиновых отходов, цеолита и пастообразователя загружается в реторту 2, которая помещается в пиролизную печь 1. При достижении заданной температуры образуются пирогазы, которые последовательно конденсируются в конденсаторах 3 и 4. Сконденсировавшаяся пиролизная жидкость собирается в сборнике 6, откуда она направляется на фракционную перегонку. Несконденсировавшиеся пирогазы, а также парогазовая смесь, образующаяся при фракционировании, собираются в промежуточном сборнике газов 5, откуда подаются на дожигание в пиропечи, тем самым исключая их выброс в атмосферу.

Результаты эксперимента и их обсуждение. В результате каталитической переработки изношенных автопокрышек получены углеводородные газы и жидкие продукты, которые могут быть использованы как дизельное печное топливо или как исходное сырье для органического и нефтехимического синтеза, в том числе и для получения автомобильного топлива. С этой целью жидкие продукты были подвергнуты перегонке при атмосферном давлении, в результате были получены фракции, выкипающие при температурах $180...320^{\circ}\text{C}$, и кубовый остаток, который представляет собой темную, непрозрачную, маловязкую жидкость. Кубовый остаток далее

возвращался в цикл и использовался в качестве пастообразователя. Твердый остаток пиролиза в виде порошка можно использовать как добавку в асфальтобетонную смесь в дорожном строительстве.

Для определения оптимальных условий процесса каталитического ожигения было изучено влияние температуры реакции и мольного соотношения исходных реагентов на выход целевого жидкого продукта (табл. 1).

Таблица 1

Состав образцов и выход жидких продуктов

№ образца	Температура, °С	Содержание компонентов, мас.%			Выход жидких продуктов от органической массы смеси, %
		отход	пастообразователь	цеолит	
1	300	50	50	-	38,2
2	300	45	45	10	52,2
3	300	40	40	20	52,5
4	350	45	45	10	48,8
5	350	40	40	20	50,5
6	350	30	60	10	55,1
7	400	30	60	10	49,8

Полученные жидкости являются сложной смесью углеводородных соединений различных классов. Для идентификации содержания углеводородов был проведен газожидкостный хроматографический анализ. Согласно данным анализа, содержание аренов во фракции составляет 21,77...54,07 мас.%, содержание алканов и изоалканов - 35,34...26,35 мас.%, содержание олефинов - 3,00...1,09 мас.%, прочие продукты - 30,17...3,88 мас.% (табл. 2).

Как видно из полученных данных, содержание ароматических углеводородов достаточно высокое при использовании большего количества пастообразователя и высоких температур, что предполагает возможность применения подобных условий для целевого получения индивидуальных ароматических углеводородов.

Таблица 2

Структурно-групповой состав продуктов ожигения

N образца	Содержание компонентов, мас. %					
	н-алк.	изоалк.	циклоалк.	арены	олеф.	кубовый остаток
1	10,72	13,45	12,49	8,78	6,40	10,32
2	9,72	13,15	22,19	21,77	3,00	30,17
3	10,92	12,90	24,25	31,63	3,33	16,97
4	11,64	17,09	16,52	49,68	1,19	3,88
5	9,92	16,43	13,32	54,07	1,09	5,17
6	10,15	17,21	18,25	48,42	1,86	4,41
7	10,01	16,31	19,81	45,86	2,16	5,41

Максимальный выход жидких продуктов приходится на 350°C, дальнейшее увеличение температуры незначительно, но уменьшает выход целевого продукта. Это связано с углублением процесса разложения, о чем свидетельствует увеличение выходов газообразных продуктов и легкокипящей фракции. Таким образом, наибольшее влияние на выход жидких продуктов оказывает присутствие катализатора.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что некоторое действие на процесс оказывает содержание пастообразователя, а содержание катализатора в интервале 10...20 мас.% мало влияет на выход жидких продуктов, но увеличивает выход аренов.

Заключение. Показано, что результаты каталитической переработки резиносодержащих отходов представляют существенный интерес и могут быть полезными в плане разработки безотходной технологии их утилизации. Данная технология может быть также использована при альтернативном получении сырья для основного органического и нефтехимического синтеза. Экологическая характеристика процесса также удовлетворительна, так как стоки и газовые выбросы практически отсутствуют, а образующиеся твердые остатки тоже могут быть использованы повторно.

Литература

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. Патент РФ №2110535, 1998.

3. **Пихль О.А., Сооне Ю.Х., Кекишева В.В., Каэв М.А.** Переработка автомобильных шин методами пиролиза и гидрогенизации // Химия твердого топлива. – 2013. – № 3. – С. 51.
4. **Еникеев А.Х., Карасев М.М., Козлов Г.В., Гарабаджиу А.В.** Перспективная сырьевая база для получения биодизельного топлива и технологии его производства // Российский химический журнал. Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. - 2011. -Т. LV, вып. 1. – С .63 – 69.
5. **Торосян Г.О., Исаков А.А., Давтян В.А., Аристакесян А.А.** Каталитический крекинг продуктов переработки автомобильных шин // Вестник НПУА: Сборник научных статей. -2015. - Т. 2. – С. 674-677.
6. Пиролиз изношенных автомобильных шин – путь разрешения важной проблемы охраны окружающей среды / **Г.О. Торосян, Ж.С. Акопян, Г.О. Александян, А.А. Исаков и др.** // Экологический Вестник Северного Кавказа. - 2015.- Т. 11, № 2. – С. 25-30.

*Поступила в редакцию 25.02.2016.
Принята к опубликованию 20.09.2016.*

ՌԵՏԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԹԱՓՈՆՆԵՐԻ ՎԵՐԱՄՇԱԿՄԱՆ ԷԿՈԼՈԳԻԱՊԵՍ ՄԱՔՈՒՐ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱ

Ա.Ա. Իսակով

Քննարկվում են հնոցային վառելիք ստանալու նպատակով օրգանական, ռետին պարունակող արդյունաբերական և կենցաղային թափոնների վերամշակման հարցերը՝ պայմանավորված, առաջին հերթին, շրջակա միջավայրի պաշտպանության նկատառումներով, քանի որ այդպիսի թափոնների վերամշակման խնդիրը էկոլոգիական ավելի մեծ նշանակություն է ստանում: Առաջարկվում է մաշված ավտոդողերի և ռետին պարունակող այլ թափոնների և մածուկագոյացնող բաղադրիչի հետ խառնուրդի կատալիզային վերամշակման եղանակ: Որպես կատալիզատոր օգտագործվել է ՀՀ Նոյեմբերյանի հանքատեսակից ստացված ցեոլիտը: Մաշված ավտոդողերի վերամշակման արդյունքում ստացվել են հեղուկ նավթանյութեր, որոնք ենթարկվել են բաժանման բաղադրիչների: Դժվարատեղ մնացորդն օգտագործվում է որպես մածուկագոյացնող բաղադրիչ, իսկ վերամշակման փոշենման մնացորդն առաջարկվում է օգտագործել որպես հավելանյութ, օրինակ, ասֆալտաբետոնային խառնուրդներում ճանապարհաշինության մեջ:

Առանցքային բառեր. ռետին պարունակող թափոնների վերամշակում, մաշված ավտոդողեր, հնոցային վառելիք, կատալիզային հեղուկացում, ցեոլիտ:

AN ENVIRONMENTALLY CLEAN TECHNOLOGY FOR RECYCLING RUBBER – CONTAINING ORGANIC WASTES

A.A. Isakov

Issues on processing the organic rubber- containing industrial and domestic wastes for obtaining boiler fuel are considered. This technology is primarily necessary based on considerations of environmental protection, because the problem of recycling such wastes is becoming increasingly a problem of ecological importance. A method of catalytic processing of worn tires and other rubber wastes at atmospheric pressure in the temperature range of 300 ... 400 ° C in a mixture with a paste-forming material is proposed. The RA Noemberyan deposit zeolite was used as a process catalyst. As a result of processing of the worn tires, liquid petroleum products were obtained which were divided into fractions. The solid powder residue from the processing is proposed to use as a filler, such as an asphalt concrete mixture for road construction.

Keywords: recycling rubber waste, used tires, boiler fuel, catalytic fluidization, zeolite.