

Очистка и переработка отходов

УДК 628.544:678.06:662.62/67

Жидкое топливо термолиза отработанных автошин как добавка к нефтепродуктам

Кашковский В.И.

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев

Проведен термолиз резиновой крошки без доступа кислорода. Показано, что полученная жидкая фракция не соответствует по ряду показателей требованиям, предъявляемым к дизельным топливам, однако может быть использована как добавка к нефти или нефтепродуктам.

Ключевые слова: автошины, резиновая крошка, термолиз, жидкие продукты.

Проведено термолиз гумової крихти без доступу кисню. Показано, що одержана рідка фракція не відповідає за низкою показників вимогам до дизельного палива, проте може бути використана як добавка до нафти або нафтопродуктів.

Ключові слова: автошини, гумова крихта, термолиз, рідкі продукти.

Среди основных проблем сегодняшнего дня следует отметить глобальное ухудшение состояния окружающей среды и резкое обострение энергетического вопроса. Общие запасы энергии, которыми владеет человечество, определяются первичными энергетическими ресурсами, поделенными на две категории: восстанавливаемые и невозстанавливаемые. Среди возобновляемого сырья чрезвычайно перспективны различного рода углеводородсодержащие отходы, мировые запасы которых ежегодно пополняются почти на 10 млрд т, тогда как добыча нефти за этот же период составляет 3–3,2 млрд т [1]. Очевидно, что квалифицированная переработка хотя бы части таких отходов позволит решить ряд вопросов, актуальность и значимость которых не вызывает сомнений. С одной стороны, тенденция к постоянному изменению топливного баланса, обуславливает поиск выхода в привлечении низкосортных топлив или нетрадиционных источников, с другой — переработка органосодержащих отходов привлекательна с экологической точки зрения, поскольку означает существенное уменьшение техногенной нагрузки на окружающую среду. Значительную часть

органосодержащих отходов составляют отходы человеческой деятельности: отработанные автошины, резинотехнические и пластмассовые изделия, отработанные смазочные материалы, осадки после биологической очистки бытовых сточных вод и т.п.

В общем случае для углеводородсодержащих отходов характерна возможность использования для их переработки термических методов в самостоятельных процессах и в комбинации с другими способами. В недалеком прошлом сжигание было едва ли не единственным методом их утилизации. Вместе с тем значительный объем таких отходов может быть использован и как сырьевой источник, и как источник энергии. Результаты каждого из этих подходов находят своего потребителя, хотя в последнее время отмечена тенденция к сворачиванию процессов сжигания только ради уменьшения отходов, что целиком оправданно. Получение новых продуктов из вторсырья во многих случаях лимитировано ограниченностью рынка, ценовыми факторами, энергоемкостью и сложностью соответствующих технологий. Энергетический вариант является наиболее привлекательным, по-

скольку в переработку вовлекается огромный резерв своеобразно возобновляемого источника энергии.

В последние годы работы в рамках этого варианта развиваются в нескольких направлениях: сжигание с утилизацией тепла; получение биогаза; терморазложение с получением жидких углеводородов. В основе известных решений по переработке органосодержащих отходов по одному из наиболее оптимальных вариантов — получение энергоемких продуктов — лежат процессы газификации таких отходов с последующей конверсией газовой фазы или процессы термической переработки, приводящие к образованию широкого спектра углеводородных фракций, которые могут классифицироваться как топливо. Неординарность вопроса утилизации углеводородсодержащих отходов, его важность и актуальность подтверждены многочисленными публикациями, патентами, технологическими решениями, нашедшими промышленное применение или близких к нему.

Украина в целом отображает сложившуюся мировую ситуацию с отходами. Накопленные объемы промышленных и бытовых отходов позволяют отнести ее к одной из наиболее технологично нагруженных стран. В последние годы наметились позитивные тенденции в сфере государственного регулирования отношения к отходам. Вместе с тем ситуацию нельзя считать удовлетворительной. Экономика Украины с органосодержащими отходами ежегодно теряет 3,3 млн т макулатуры, 660 тыс. т полимеров, 550 тыс. т текстиля. Кроме того, практически не находят использования огромные объемы отработанных автошин, осадков после биологической очистки промышленно-бытовых сточных вод, скопы отработанных моторных масел и т.п.

Значительное количество публикаций относительно переработки органосодержащего сырья посвящено переработке резинотехнических изделий и отработанных шин [3–22]. Такое внимание оправдано, в первую очередь, экологическими причинами, поскольку эти отходы являются источником дифениламина, дибутилфталата, фенантрена и других токсичных органических соединений, которые могут вымываться из резины в течение десятков лет, загрязняя окружающую среду. Для таких отходов характерна высокая пожароопасность, а продукты их неконтролируемого сжигания — бифенил, антрацен, флуорентан, пирен, бенз(а)пирен — экологически крайне опасны.

Существующие подходы к переработке резиновых отходов можно условно разделить на технологии, при которых: а) резина сохраняет свою структуру (целые шины; шины, разрезан-

ные на большие куски; резиновая крошка разной степени дисперсности); б) имеет место частичное разрушение пространственной сетки резины с получением шинного регенерата; в) происходит полное термическое разложение исходного материала.

В некоторых странах сегодня на выходе или уже реализованы опытно-промышленные и промышленные проекты по термопереработке отработанных автошин [8]. Так, в США планируется строительство установки по переработке более 1 млн шин/год. Это позволит ежегодно получать 566 м³ метана, 1800 т металла, около 4 млн т пиролизного масла, 4 тыс. т техуглерода. В Англии создано производство по пиролизу шин мощностью 50 тыс. т/год и планируется создать еще восемь установок для получения металла и кокса. Один из вариантов процесса пиролиза разработан фирмой «Фудзи Ойл». В результате реакции на цеолитном катализаторе 60 % резины превращается в пиролизное масло, 1,5–5 % остается в виде шлама. Опытные установки такого рода функционируют в Японии, США, Канаде. В Швеции в середине 1990-х гг. начал функционировать первый завод по терморазложению резины при 600–700 °С в атмосфере азота. В результате этого процесса получают 15 % металла, 40 % масла, 45 % технического углерода.

Не менее важной проблемой для Украины являются осадки, полученные при очистке хозяйственно-бытовых сточных вод, которые на сегодняшний день не утилизируются, занимают огромные территории и негативно влияют на экосистему. Общеизвестные способы утилизации таких отходов — высушивание с последующим размещением на специальных полигонах, сжигание в термопечах с производством тепловой и электрической энергии, использование после обеззараживания как удобрения — энергоемкие, убыточные и экологически опасные. Перспективна переработка таких отходов в моторное топливо.

В [23] разработаны основы технологии и предложена схема установки по переработке

Таблица 1. Состав продуктов пиролиза резиновой крошки отработанных автошин при 600 °С

Номер опыта	Количество крошки в реакторе, г	Фракция, % (мас.)			
		газовая	жидкая	твердая*	потери
1	5	18,2	42,3	35,0	4,5
2	5	16,9	42,0	34,7	6,4
3	5	17,6	43,8	34,2	4,4
4	10	18,7	41,5	36,5	3,3

* Смолонеполненный углерод.

Таблица 2. Влияние температуры на эффективность процесса термоллиза резиновой крошки (5 г) отработанных автошин

Номер опыта	Т, °С	Фракция, %			
		газовая	жидкая	твердая	потери
1	300	2,6	1,1	93,1	3,2
2	375	7,6	4,8	83,9	3,7
3	450	10,2	16,5	69,8	3,5
4	600	17,3	41,9	36,7	4,1
5	700	25,2	37,7	32,4	4,7

осадков с получением высокооктановых бензинов. Предложенная разработка решает следующие проблемы: экологическую (утилизация проблемных осадков); энергетическую (производство моторного топлива и высокоэнергетического газа); научно-техническую (демонстрация возможности обезвреживания опасных органических отходов и получения топлива); экономическую (переработка осадков становится прибыльной).

С современных позиций наиболее перспективными являются методы термической переработки, позволяющие не только получать энергоемкие и ликвидные продукты, решать экологиче-

ские и социальные вопросы, но и обогащать научные знания, развивать каталитические процессы.

Для исследований использовали резиновую крошку, полученную дроблением отработанных шин, из которых предварительно извлечен металлокорд. После загрузки крошки в реактор всю систему продували аргоном в течение 30 мин при комнатной температуре. Не прекращая подачу аргона, поднимали температуру в реакторе до заданной, выдерживали крошку при этих условиях до окончания процесса газовой выделения и еще 1 ч. Газовую фракцию собирали в конденсаторе, помещенном в жидкий азот, и после стабилизации анализировали хроматографически. Жидкую фракцию, а также смесь «нефтяное дизтопливо — жидкие продукты термоллиза» анализировали известными гостированными методами контроля качества нефтепродуктов.

Стабильность режима выбранной реакционной системы подтверждена результатами, полученными при температуре термоллиза 600 °С (табл.1). Видно, что основные продукты термоллиза, представленные газовой, жидкой и твердой фракциями, остаются в достаточно узком интервале значений от опыта к опыту. Это свидетельствует об удовлетворительной воспроизводимости

Таблица 3. Физико-химические показатели синтетического и дизельного топлив

Показатель	Метод испытания	Топливо синтетическое	Топливо дизельное летнее/зимнее
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с	ГОСТ 33-82, ASTM D 85	3,7	3,0-6,0/1,8-6,0
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	ГОСТ 3900, ISO 3675	890	860/840
Содержание механических примесей, % (мас.)	ГОСТ 6370	0,02	—
Содержание воды, % (мас.)	ГОСТ 2477, ASTM D 1744	—	—
Кислотность, мг КОН на 1 г	ГОСТ 5985	6,2	5
Массовая доля водорастворимых кислот и щелочей	ГОСТ 6307-75	—	—
Коксумость 10 % остатка, % (мас.), не более	ГОСТ 19932, ASTM D 189	0,87	0,3
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже:	ГОСТ 6356, ASTM D 93, ISO 2719	30	
А		—	62/40
В		—	40/35
Зольность, % (мас.), не более	ГОСТ 1461, ASTM D 482	0,03	0,01
Температура застывания, °С, не выше	ГОСТ 20287	от -30 до -40	-10/-25
Испытание на медной пластинке	ГОСТ 6321, ISO 2160	выдерживает	выдерживает
Содержание серы общей, % (мас.), не более:	ГОСТ 19121		
I	ASTM D 1266	0,65	0,05
II	ASTM D 4294		0,10
III			0,20
IV			0,50
Иодное число, г иода на 100 г топлива, не более	ГОСТ 2070	57	6
Фракционный состав, °С, не выше:			
С	ГОСТ 2177	260	260
D	ASTM D 85	350	350

Примечание. А — для тепловозных и корабельных дизелей; В — для дизелей общего назначения; С — 50 % перегоняется при температуре; D — 96 % перегоняется при температуре.

экспериментальных результатов и дает основание рассматривать созданную установку как базовую для проведения дальнейших исследований.

При выбранных условиях оформления процесса температура 300 °С не является достаточной для заметного инициирования процесса термоллиза (табл.2). Твердая фракция представлена исходным сырьем без существенных изменений. С повышением температуры эффективность процесса возрастает, и уже при 700 °С наблюдается интенсивное газовыделение. Поскольку при этом уменьшается и количество жидкой фазы, можно утверждать, что последняя при выбранных условиях тоже частично газифицируется. С учетом изложенного температура в области 600–700 °С определена для данного оформления процесса как оптимальная. Как раз при таких условиях наработано необходимое количество целевых продуктов для дальнейших исследований.

Для оценки физико-химических показателей жидкой фазы (синтетическое топливо) использовали стандартные методики, принятые для оценки качества нефтепродуктов (табл.3).

Как следует из анализа приведенных величин физико-химических показателей, полученное синтетическое топливо по некоторым показателям не соответствует разным типам дизтоплива нефтяного. Вывод целиком прогнозируем, поскольку нет оснований ожидать при каких-либо условиях получения полного аналога бензина или дизтоплива. Очевидно, что без дополнительной обработки использование полученного продукта в качестве транспортного топлива бесперспективно. Однако, жидкую фракцию можно рассматривать как альтернативный энергетический источник, своего рода «синтетическую нефть». В этом аспекте важным обстоятельством является то, что продукты термоллиза по содержанию серы имеют существенное преимущество по сравнению со многими известными сырыми нефтями, для которых этот показатель значительно выше.

Нами проанализирована возможность использования продукта термоллиза как добавки к нефти или нефтепродуктам. За исходную взят образец одной из нефтей Западной Украины следующего фракционного состава (выкипание – температура выкипания): 10 % – 80 °С; 20 % – 115 °С; 30 % – 145 °С; 40 % – 160 °С; 50 % – 197 °С; 60 % – 252 °С; 70 % – 295 °С; 80 % – 320 °С. Остаток и потери – 10 %.

Для сравнения оценен материальный баланс по четырем объединенным фракциям для исходной нефти и смеси с соотношением сырая нефть (СН) : синтетическое топливо (СТ) =

Таблица 4. Влияние добавки СТ на фракционный состав СН

Температура выкипания, °С	СН – 200 мл	СН + СТ = 200 мл + 20 мл
65–90	20	16
90–145	40	35
145–200	30	36
200–300	50	60
	Остаток – 58	Остаток – 70
	Потери – 2	Потери – 3
	Всего – 200	Всего – 220

Таблица 5. Влияние добавки СТ на перераспределение серы по фракциям

Фракция, °С	Содержание общей серы, % (мас.)	
	сырая нефть	СН : СТ = 10 : 1
65–90	0,05	0,05
90–145	0,04	0,04
145–200	0,04	0,16
200–295	0,03	0,45

= 10 : 1, % (об.) (табл.4). Как видно, добавка синтетического топлива приводит к перераспределению углеводородного состава. Наблюдается уменьшение содержания более легких фракций (16 и 35 мл против 20 и 40 мл, интервал температур 65–145 °С) и увеличение содержания более тяжелых фракций (36 и 60 мл против 30 и 50 мл, интервал температур 145–300 °С). Кроме того, в смесевом варианте возрастает доля остатка, то есть углеводородов, выкипающих при температурах выше 300 °С.

Важное значение для практического использования смесевых вариантов имеет перераспределение серы в этих же фракциях (табл.5). Видно, что добавка синтетического топлива не изменяет содержания общей серы в легких фракциях. В интервале температур 65–90 и 90–145 °С найденная величина составляет 0,05 и 0,04 % соответственно. В то же время имеет место аккумулялирование серы во фракциях, выкипающих в интервале температур 145–200 °С (0,16 против 0,04 %) и 200–295 °С (0,45 против 0,03 %).

Таблица 6. Влияние добавок СТ на величину зольности его смеси с нефтяным дизтопливом

Образец	Фракция, °С	Зольность, % (мас.)
Дизтопливо	–	0,01 (норма)
ДФ	210–300	0,002
90 % ДФ + 10 % СТ	200–300	0,006
80 % ДФ + 20 % СТ	200–300	0,008

Примечание. ДФ – дизельная фракция из сырой нефти.

Таблица 7. Влияние добавок синтетического топлива на величину содержания фактических смол

Номер образца	Состав образца	Фактические смолы, мг/100 см ³ топлива
1	Бензиновая фракция (БФ)* до 210 °С	0,5
2	ДФ** 210–300 °С	1,4
3	БФ до 210 °С – 90 %; СТ – 10 %	0,7
4	БФ до 210 °С – 80 %; СТ – 20 %	0,8
5	ДФ 210–300 °С – 90 %; СТ – 10 %	1,6
6	ДФ 210–300 °С – 80 %; СТ – 20 %	2,0

*Не более 5–10; ** не более 30 (зимнее), 40 (летнее), согласно ГОСТ 8489.

Важно, что величина зольности при добавке к нефтяному дизельному топливу синтетического топлива даже в количестве 20 % не превышает значений, ограниченных требованиями нормативной документации (табл.6).

Не выходит за гостированные величины и значение концентрации фактических смол в смесях бензин + синтетическое топливо и дизтопливо + синтетическое топливо (табл.7).

Концентрация фактических смол до 2 мг на 100 см³ топлива оценивается как их отсутствие.

Таким образом, полученные результаты являются экспериментальным подтверждением возможности использования жидкой фракции термоллиза отработанных автошин в смесевом варианте с нефтью или нефтепродуктами. Окончательным критерием использования такого варианта могут быть только моторные испытания, проведенные в реальных условиях эксплуатации двигателя, что требует комплекса более расширенных исследований.

Список литературы

1. Мещеряков С.В. Концептуальные подходы к решению экологических проблем нефтегазового комплекса // Технологии ТЭК. – 2005. – Т. 25, № 6. – С. 86–90.
2. Грищенко А.В., Внукова Н.В., Коринько И.В. и др. Технологические основы промышленной переработки отходов мегаполиса : Учеб. пособие. – Харьков : ХНАДУ, 2005. – 340 с.
3. Пат. 2128196 РФ, МКИ⁶ С 08 J 11/06, В 29 В 17/00. Способ переработки изношенных шин / В.Н.Гладышев, Кравчук В.П. – Оpubл. 03.27.99.
4. Пат. 2139187 РФ, МКИ⁶ С 08 J 11/16, В 29 В 17/00. Способ переработки изношенных шин / В.Ф.Антонечко, С.А.Анищенко, А.С.Бевз и др. – Оpubл. 10.10.99.
5. Пат. 2039769 РФ, МКИ⁵ С 08 J 11/04, В 29 В 17/00. Реактор для переработки изношенных шин / А.И.Ветров, Э.М.Ривин, Е.С.Нефедов и др. – Оpubл. 20.07.95.
6. Пат. 2078111 РФ, МКИ⁶ С 10 В 1/04, С 10 G 1/10. Печь для пиролиза углеводородного сырья / А.Ф.Садыков, Ш.Ф.Тахаутдинов, Ф.Л.Щелков и др. – Оpubл. 27.04.97.
7. Pat. USA 5283318. Process for depolymerization of butyl rubbers using hot liquid water / Salech et al. – Publ. 20.12.91.
8. Дроздовский В.Ф., Разгон Д.Р. Термическая деструкция изношенных шин в газовых и жидких средах // Каучук и резина. – 2004. – № 4. – С. 26–32.
9. Пат. 2060882 РФ, МКИ⁶ В 29 В 17/02. Способ переработки армированных металлом резинотехнических изделий и устройство для его осуществления / Е.В.Данашиков, И.Н.Лучник, А.В.Рязанов, С.В.Чуйко. – Оpubл. 27.05.96.
10. Пат. 201768 РФ, МКИ⁵ В 29 В 17/02. Устройство для переработки изношенных шин / В.А.Белавин. – Оpubл. 30.10.93.
11. Пат. 2009151 РФ, МКИ⁵ С 08 J 11/20. Способ переработки резинотекстильных отходов / В.С.Юран, В.Ф.Бочаров. – Оpubл. 15.03.94.
12. Пат. 2021127 РФ, МКИ⁵ С 08 J 11/10, 5 В 29 В 17/00. Способ переработки резинотекстильных отходов и установка для его осуществления / В.М.Айзин, В.С.Айзин, В.Ф.Бочаров и др. – Оpubл. 15.10.94.
13. Пат. 2057012 РФ, МКИ⁶ В 29 В 17/00, С 08 J 11/04. Способ переработки резиносодержащих отходов и установка для его осуществления / В.М.Айзин, В.С.Айзин, С.М.Айзин, Л.Г.Ефремов. – Оpubл. 27.03.96.
14. Макаров В.М., Дроздовский В.Ф. Использование амортизованных шин и отходов производства резиновых изделий. – Л. : Химия, 1986. – 213 с.
15. А.с. 1696462 СССР, МКИ⁴ С 08 G 65/16. Способ утилизации жидких продуктов термического разложения резиносодержащих отходов / М.Н.Ахметшина, С.Г.Везирова, Г.Г.Теляшев и др. – Оpubл. 12.07.89.
16. Pat. 5095040 USA, IC⁵ С 08 J 011/04. Process for conveying old rubber tires into oil and a useful residue / D.Ledford, Charbs. – Publ. 11.02.91.
17. Pat. 5286374 USA, IC⁵ С 10 В 53/07. Process for cracking waste rubber tires / Chen, Huang-Chuan. – Publ. 26.02.93.
18. Pat. 5230777 USA, IC⁵ С 07 1/00. Apparatus for producing fuel and carbon black from rubber tires / Jarrell, James. – Publ. 13.12.91.
19. Pat. 5167772 USA, IC⁴ С 10 В 031/00. Apparatus for pyrolysis of tires and waste / Sr. Parker, H. Thomas. – Publ. 21.05.90.
20. Pat 5057189 USA, IC⁴ С 10 В 19/00. Recovery apparatus / Apffel, Fred. – Publ. 12.06.89.
21. Плитман В.Л. Установка утилизации шин методом низкотемпературного пиролиза // Материалы III Междунар. конф. «Сотрудничество для решения проблемы отходов» (Харьков, 7–8 февр. 2006 г.). – Харьков, 2006. – С. 272.
22. Новиков Ю.А. Установка непрерывного действия для утилизации изношенных шин // Там же. – 129 с.

23. Ионе К.Г., Мысов В.М. Переработка осадков хозяйственно-бытовых сточных вод в моторное топливо // Материалы IV Междунар. конф. «Сотрудничество для решения проблемы отходов»,

(Харьков, 31 янв. – 1 февр. 2007 г.). – Харьков, 2007. – С. 293–294.

Поступила в редакцию 17.07.09

Waste Tires Thermolysis Oil-Fuel as Addition Agent to Oil Products

Kashkovsky V.I.

*Institute of Bioorganic Chemistry
and Petrochemistry of NASU, Kiev*

Thermolysis of rubber crumb without oxygen access is conducted. It is displayed that obtained liquid fraction is inconsistent by the number of parameters with the requirements for diesel fuels, however it can be applied as additive agent to oil or oil products.

Key words: tires, rubber crumb, thermolysis, liquid products.

Received July 17, 2009

УДК 581.63:662.818

Топливные брикеты из отходов растительного сырья

*Барбаш В.А.¹, Шабанов М.В.¹,
Грабовский О.В.², Рахметов Д.Б.³*

¹ *Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев*

² *НИИ «Ресурс», Киев*

³ *Национальный ботанический сад НАН Украины, Киев*

Предложена ресурсосберегающая технология изготовления топливных брикетов из отходов переработки древесины и сельскохозяйственных растений (пшеницы, льна, мальвы, сиды, щавната) с использованием в качестве связующего мелясса. Топливные брикеты имеют удельную теплоту сгорания до 20,3 МДж/кг, прочность на изгиб до 6,1 МПа, водопоглощение 32–48 %. Производство топливных брикетов расширяет ассортимент возобновляемых источников энергии.

Ключевые слова: топливный брикет, отходы растительного сырья, мелясса.

Запропоновано ресурсозберігаючу технологію виготовлення паливних брикетів із відходів перероблення деревини та сільськогосподарських рослин (пшениці, льону, мальви, сиди, щавнату) з використанням як зв'язуючого меляси. Паливні брикети мають питому теплоту згорання до 20,3 МДж/кг, міцність на згин до 6,1 МПа, водопоглинання 32–48 %. Виробництво паливних брикетів розширює асортимент відновлюваних джерел енергії.

Ключові слова: паливний брикет, відходи рослинної сировини, мелясса.