

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии
и техногенной безопасности

**Пиролиз отходов резинотехнических изделий и получение товарных
продуктов**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 Химическая технология

Института химии

Терентьева Антона Сергеевича

Научный руководитель

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И.Кузьмина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2018

Переработка шин – одна из актуальнейших проблем, поставленных мировым автомобилестроением перед человечеством.

Эта проблема имеет важное экологическое значение. Во-первых, изношенные шины, накапливаются в местах их эксплуатации (на аэродромах, промышленных и сельскохозяйственных предприятиях, горно-обогатительных предприятиях и т.д.), вывозимые на свалки или рассеянные на окружающих территориях, загрязняют окружающую среду так как не разлагаются, вследствие своей высокой стойкости к действию внешних факторов (солнечного света, влаги, кислорода, озона, микробиологических воздействий). Во-вторых, места скопления изношенных шин служат также благоприятной средой для обитания и размножения грызунов и насекомых, являющихся разносчиками различных заболеваний. В-третьих, шины обладают высокой пожароопасностью, а продукты их неконтролируемого сжигания оказывают крайне вредное влияние на окружающую среду (почвы, воды, воздушный бассейн), так и на ее обитателей.

Основным источником образования отходов резинотехнических изделий является автомобильный транспорт. Накопление изношенных шин происходит повсеместно, где используется автомобильный транспорт.

Вышедшие из эксплуатации резинотехнические изделия являются источником длительного загрязнения окружающей среды.

К известным на сегодняшний день методам переработки отходов резинотехнических изделий относятся физические, физико-химические и химические методы переработки отходов резинотехнических изделий, представленные на рисунке 1.



Рисунок 1 - Классификация способов утилизации отходов резин

Преимуществом химических методов переработки по сравнению с другими методами является широкий ассортимент получаемых продуктов. Это позволяет выбрать целевой продукт или ряд целевых продуктов переработки.

Пиролиз – это процесс, в котором сырье разогревается в замкнутом объеме без доступа воздуха. В этом случае органический материал не горит, а превращается в синтез-газ, большая часть которого, конденсируясь, становится жидким топливом, а из легких углеводородных газов в результате очистки получают метан и этан. Остающийся уголь и металлокорд отделяют, очищают и в результате дополнительной переработки получают различные изделия.

В процессе пиролиза резинотехнических изделий получают разнообразные продукты:

- 1) газообразные (около 12%);
- 2) твердые (около 36%);
- 3) жидкие (35-52%).

Преимуществами пиролиза как способа являются:

- 1) его универсальность, что дает возможность перерабатывать широкий ассортимент продукции;
- 2) отсутствие необходимости в тонком измельчении, и минимальность затрат энергии на подготовку сырья к пиролизу.

Процессы пиролиза по методам подвода тепловой или иной энергии в реакционную зону можно условно подразделить на три группы:

- 1) процессы с внешним теплоподводом;
- 2) процессы с внутренним теплоподводом;
- 3) процессы, протекающие под воздействием электрического разряда или ионизирующих излучений.

На общие экономические показатели процессов пиролиза влияют следующие факторы:

- 1) качество исходного сырья, его доступность и цена;
- 2) применяемый технический метод пиролиза;

- 3) производительность единичных аппаратов пиролиза и выход основных продуктов;
- 4) полнота квалификационного использования побочных продуктов;
- 5) потребность в получаемом продукте и цены на него.

Целью бакалаврской квалификационной работы является изучение термического процесса переработки резино-технических отходов и каталитического превращения газа пиролиза.

Структура бакалаврской работы:

Введение;

Глава 1 - Обзор методов переработки отходов резинотехнических изделий;

Глава 2 - Параметры процесса пиролиза;

Глава 3 - Схемы пиролизных установок;

Глава 4 – Экспериментальная часть;

Выводы;

Список использованных источников.

В данной работе в качестве сырья использовалась резиновая крошка, не содержащая корда и тканевого материала. Проведены исследования процесса пиролиза резиновой крошки с последующим превращением газа пиролиза в разных температурных режимах.

Испытания проводились на лабораторной установке проточного типа, включающей металлический реактор с отводом газообразных продуктов в верхней части, снабженной системой охлаждения льдом, и жидких продуктов в нижней части, также оснащенной холодильником (водяное охлаждение).

Сырье взвешивается с точностью до 0,01 г и пересыпают реактор. Реактор закрывают и помещают в печь. Перед началом работы установку, проверяют на герметичность. Включают печь и ведут нагревание в соответствии с заданным режимом до 800°C. Температуру поддерживают на заданном уровне до прекращения выделения газа. Анализ пиролизного газа проводят хроматографическим методом.

Схема установки пиролиза резины представлена на рисунке 2

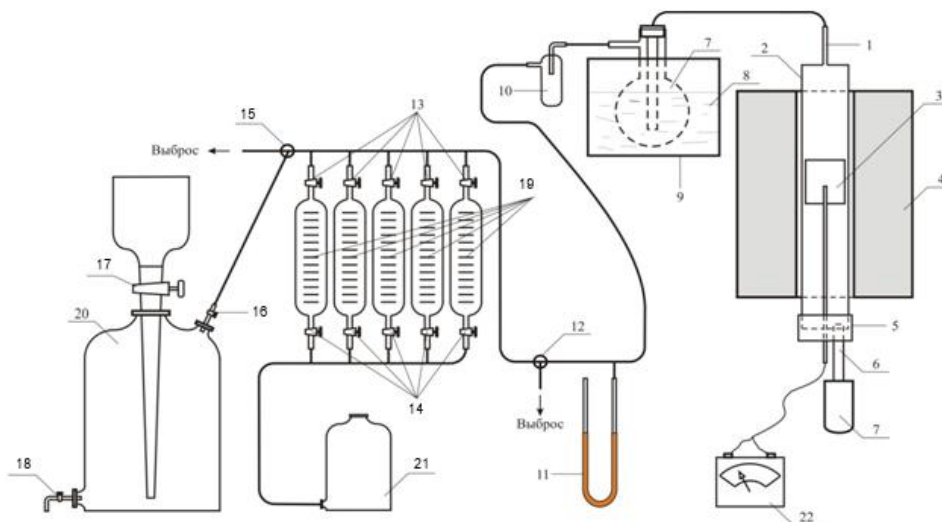


Рисунок 2 - Схема установки пиролиза резины

Хроматографический анализ газовой смеси был проведён на 2 колонках. Одна колонка заполнена СаА, другая – полимерным адсорбентом Porapak-Q – сополимер дивинила и стирола.

Анализы проводились при программируемой температуре термостата колонок. Для колонки, заполненной СаА температура не выше 80°C, чтобы не улетал J₂, для колонки, заполненной Porapak - Q температура 175°C. На колонке с СаА определялись углекислый газ, угарный газ, водород, сероводород, а на второй колонке происходило разделение остальных углеводородных компонентов (от C₁ до C₅), содержащихся в газе. Тип детектора – катарометр (детектор по теплопроводности). Температура детектора 120°C. Ток детектора 150 мА. Температура испарителя 150°C. Скорость газа-носителя (гелий) – 2 л/ч. Время анализа составляет 20 мин. Идентификация компонентов проводится по времени удерживания. Дозирование газовой пробы осуществлялось с помощью микрошприца типа МШ-10М. Отбор пробы производился микрошприцом после проверки его чистоты (отсутствие хроматографических пиков от анализируемого вещества при вводе чистого растворителя). При вводе пробы необходимо придерживаться единой воспроизводимой методики, т.е. сохранять объем пробы, температуру ввода, время нахождения иглы шприца в

испарители (не более 2 сек.) и др. Обе колонки выполнены из нержавеющей стали.

Для количественного анализа хроматограммы использован метод внутренней нормализации, который основан на определении отношений площадей пиков веществ к количеству этих веществ в смеси .

Суммируя массу всех компонентов газовой смеси, находили массу пиролизного газа.

После процесса пиролиза резины провели каталитическое превращение газа пиролиза резины на лабораторной установке с реактором проточного типа со стационарным слоем катализатора. В качестве катализатора использовался цеолит ZSM-5 с модульным числом 100, с содержанием циркония в количестве 1,5%. Цеолиты широко используются в качестве катализаторов, адсорбентов, молекулярных сит, ионообменных соединений благодаря особенностям трехмерной кристаллической структуры алюмосиликата, а также большим размерам пор и великолепным ионообменным свойствам по сравнению с другими алюмосиликатными кристаллами. Целесообразно использовать именно этот катализатор, потому что ZSM-5 применяется для превращения углеводородных соединений, которые присутствуют в газе пиролиза резины.

В результате проведения опытов, определены компонентные составы газа пиролиза резины и газа пиролиза резины после каталитического превращения, а также составлены материальные балансы процессов. Полученные данные представлены в таблицах 1-6.

Таблица 1 – Материальный баланс процесса пиролиза резины, при скорости нагрева сырья 10 °С/мин

Вещество	Масса, г
Сырье (резиновая крошка)	100,0
Пиролизный газ	8,1
Пиролизная жидкость	51,3
Твердый остаток (кокс)	35,4
Потери	5,2

Таблица 2 – Материальный баланс процесса каталитического превращения газа пиролиза резины при 350 °С

Вещество	Масса, г
Сырье (пиролизный газ)	3,75
Газ	2,40
Жидкость	0,30
Потери	1,05

Таблица 3 - Компонентный состав газа пиролиза резины и газа пиролиза резины после каталитического превращения

Вещество	Компонентный состав газа пиролиза, масс. %	Компонентный состав газа пиролиза резины после каталитического превращения, масс. %
H ₂	0,4	0,3
воздух	2,5	4,2
CO	1,2	4,2
CO ₂	9,7	16,5
CH ₄	16,1	20,6
C ₃ H ₆	15,7	25,0
n-C ₄ H ₁₀	1,2	4,2
i-C ₄ H ₁₀	4,9	8,3
i-C ₅ H ₁₂	2,5	4,2
C ₂ H ₄	7,2	12,5
C ₂ H ₆	8,6	-
C ₄ H ₈	21,6	-
C ₅ H ₁₀	1,2	-
n-C ₅ H ₁₂	7,2	-

Таблица 4 – Материальный баланс процесса пиролиза резины, при скорости нагрева сырья 20 °С/мин

Вещество	Масса, г
Сырье (резиновая крошка)	100,0
Пиролизный газ	10,5
Пиролизная жидкость	50,0
Твердый остаток (кокс)	36,3
Потери	3,2

Таблица 5 - Материальный баланс процесса пиролиза резины после каталитического превращения при 500 °С

Вещество	Масса, г
Сырье (пиролизный газ)	2,10
Газ	1,30
Жидкость	0,25
Потери	0,55

Таблица 6 – Компонентный состав газа пиролиза резины и газа пиролиза резины после каталитического превращения

Вещество	Компонентный состав газа пиролиза, масс. %	Компонентный состав газа пиролиза резины после каталитического превращения, масс. %
$C_5H_{10} - 2$	5,7	0,2
$n - C_5H_{12}$	1,9	0,2
$C_5H_{10} - 1$	1,0	0,3
$i - C_5H_{12}$	1,0	0,2
$C_4H_8 - 2$	1,9	0,5
$n - C_4H_{10}$	22,5	2,3

Продолжение таблицы 6

Вещество	Компонентный состав газа пиролиза, масс. %	Компонентный состав газа пиролиза резины после каталитического превращения, масс. %
i – C ₄ H ₁₀	2,9	4,6
C ₃ H ₈	1,0	-
C ₃ H ₆	15,2	22,4
C ₂ H ₆	9,5	6,6
C ₂ H ₄	9,5	-
CO ₂	9,5	7,2
CH ₄	11,4	14,6
воздух	4,8	35,5
CO	1,9	4,9
H ₂	0,3	0,5

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование процесса пиролиза отходов резинотехнических изделий в интервале температур от 21 до 620 °С. Исследовано влияние скорости нагрева сырья и реакционной смеси на состав полученных продуктов (10 °С/мин, 20 °С/мин).

2. Установлено, что с увеличением скорости нагрева сырья пиролиза увеличивается выход газа пиролиза с 8,1 до 10,5%, уменьшается выход пиролизной жидкости с 51,3 до 50,0%, а также увеличивается выход твердого остатка (кокса) с 35,4 до 36,3%.

3. Исследовано каталитическое превращение газа пиролиза на катализаторе ZSM-5 при разных температурах (350 °С, 500 °С) и объемной скорости подачи сырья 0,7 и 0,14 мл/сек.

4. Показано, что при увеличении температуры каталитического превращения газа пиролиза происходит уменьшение выхода газа с 64 до 62%, а также увеличивается выход жидкости с 8 до 12%.

5. Установлено, что жидкий продукт каталитического превращения газа пиролиза при 350 °С: обладает высоким октановым числом (по исследовательскому методу 115 пунктов, по моторному методу 87 пунктов), а содержание в нем ароматических углеводородов составляет 69,6%; а при 500 °С: (по исследовательскому методу 116 пунктов, по моторному методу 85 пунктов), а содержание в нем ароматических углеводородов составляет 62,6%.