УДК 678.05.00.00: 628.5

ТЕПЛОТЕХНІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОДУКТІВ ТЕРМОХІМІЧНОЇ КОНВЕРСІЇ ЗНОШЕНИХ ШИН

Скляренко Є.В.¹, канд. техн. наук, Воробйов Л. Й.¹, докт. техн. наук, Кіржнер Д.А.¹, Плашихін С.В.^{1,2}

¹ Інститут технічної теплофізики НАН України, вул. Марії Канніст, 2а (Желябова), 03057, Київ

² Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ, пр-т Перемоги 37, 03056

<https://doi.org/10.31472/ttpe.4.2019.8>

Проведено аналіз проблем пов'язаних з утилізацією зношених шин і шляхи їх вирішення. Представлено результати досліджень теплотехнічних характеристик гумового кришива зношених автомобільних шин та продуктів їх піролізу, показана можливість використання їх енергетичного потенціалу в теплоенергетичних установках.

Проведен анализ проблем, связанных с утилизацией использованных автомобильных шин и пути их решений. Представлены результаты исследований теплотехнических характеристик резиновой крошки использованных шин и продуктов их пиролиза, а также показана возможность использования их энергетического потенциала в теплоэнергетических установках.

The analysis of the problems associated with the disposal of used tires and ways of their solutions are considered. The results of studies of the thermal characteristics of crumb rubber of used tires and their pyrolysis products are presented, and the possibility of using their energy potential in equipment of heat power engineering is shown.

Бібл. 14, табл. 5, рис. 4.

Ключові слова: зношені автомобільні шини, утилізація, піроліз, калориметрія.

Вступ

Однією з нагальних світових проблем, що має значний вплив на забруднення навколишнього середовища, є проблема утилізації зношених автомобільних шин. Їх загальні світові запаси оцінюються в мільйони тон, з яких більшість відправляється на звалища, що потребує значних площ для їх складування і захоронення. Це при тому, що зношені шини в силу своїх специфічних характеристик, в принципі не можуть бути піддані захороненню, оскільки повний їх розклад може тривати понад 100 років, а їх контакт з атмосферними опадами та ґрунтовими водами призводить до вимивання ряду токсичних органічних сполук, наприклад, дифеніламіну, дибутилфталату, сірки та інш. Тобто, зношені шини є джерелом довготривалого забруднення довкілля токсичними компонентами, антисанітарії та пожежної небезпеки в місцях їх складування та захоронення. Тому утилізація зношених шин у світі набуває великого економічного і екологічного значення для всіх країн.

Сьогодні, одним із методів утилізації зношених шин, є їх пряме спалювання для отримання теплової енергії. Недоліком цього методу є те, що при спалюванні утворюються такі отруйні речовини як диоксин і фуран, є підвищені викиди CO_2 , сірки, сажі, а також є втрата цінної сировини у вигляді твердого вуглецю. А у зв'язку з необхідністю захисту довкілля, установки для спалювання шин повинні оснащуватися складною і дорогою

системою очистки викидів, що часто нівелює економічні переваги використання шин як дешевого палива.

Досить поширеним способом утилізації зношених шин є їх подрібнення з отриманням кришива різного ступеня дисперсності, що дозволяє максимально зберегти фізико-механічні і хімічні властивості матеріалу. Проте, саме кінцева стадія використання отриманого кришива і є основною перешкодою для економічно ефективного вирішення проблеми утилізації гумових відходів.

Продуктивним вирішенням проблеми утилізації зношених шин є технологія повного рециклінгу Complete Recycling System-BERAHN [1], яка передбачає повний кругообіг вуглецю будь-якої органічної сировини (рис. 1), без відходів і забруднення навколишнього середовища. Що важливо, технологія працює без значного подрібнення вихідної сировини, без каталізаторів чи інших добавок, в результаті чого отримують наступні продукти: рідке паливо, піролізний газ і твердий вуглець. Крім того, технологія дозволяє суттєво зменшити викиди парникового газу у довкілля, адже кожна тона вуглецю в повному рециклінгу еквівалентна, приблизно, викидам трьох тон CO_2 .

Важливе і те, що технологія може реалізовуватися в малогабаритних мобільних установках модульного типу, а це дозволяє проводити утилізацію зношених шин в місцях їх накопичення при суттєвому зменшенні транспортних витрат.

Рис. 1. Технологія повного рециклінгу вуглецю при утилізації вуглецевмісної сировини.

Дана технологія, як і ряд інших відомих технологій, базується на проведенні піролізного процесу.

Піроліз (від грец. *pyr*- вогонь і *lysis*- розклад), його ще називають сухою перегонкою (*dry distillation*) – це процес часткової, або глибокої термічної деструкції органічної маси твердого палива на леткі продукти (конденсовані і неконденсовані) та твердий коксовий залишок.

Схематично процес піролізу органічної маси (ОМ) будь якого твердого палива можна представити рівнянням:

При цьому, розклад органічної маси супроводжується взаємодією летких компонентів між собою, вуглецем, вільним (оксі піроліз) та зв'язаним киснем (CO_2 і H_2O), при проходженні окисно-відновних реакцій [2]:

Частина наведених реакцій (2,5,7) є екзотермічними, тобто в результаті їх проходження виділяється теплота, а частина (3, 4, 6) є ендотермічними, для проходження яких необхідно підведення теплоти, що особливо актуально на початковій стадії процесу для сушіння і нагрівання вихідної сировини до температури початку екзотермічних реакцій та для компенсації втрат теплоти у навколишнє середовище.

Таким додатковим джерелом теплової енергії, частіше всього, слугує частина продуктів піролізу, які спалюють в окремій технологічній топці. Теплофізичні параметри отриманого теплоносія, і спосіб передачі його теплової енергії в реакційну камеру (зовнішній, чи внутрішній обігрів) суттєво впливають на хід піролізного процесу, його інтенсивність та ступінь завершення. Основними чинниками які регулюють співвідношення виходу продуктів піролізу є температурні умови деструкції, швидкість нагрівання сировини до температури розкладу, а також час перебування матеріалу в реакційній зоні. Шляхом зміни цих параметрів є можливість в широких межах впливати на вихід і хімічний склад кінцевих продуктів.

Контроль якості отриманих продуктів, тобто визначення їх теплотехнічних характеристик, проводять шляхом хроматографічного, калориметричного та технічного аналізу. Хроматографічний аналіз визначає кількісний і якісний склад летких продуктів. Калориметричний аналіз передбачає визначення теплоти згорання досліджуваного матеріалу, а технічний – його вологість, зольність та кількість летких сполук. Отримані результати дозволяють визначити технологічні параметри процесу і шляхи його оптимізації.

Для визначення теплоти згоряння органічних матеріалів, широкого застосування отримали бомбові калориметри теплового потоку або кондуктивні калориметри [3].

Так, в ІТТФ НАН України впродовж 20 років розробляються кондуктивні калориметри марки КТС, які побудовані на базі термоелектричних перетворювачів теплового потоку [4, 5]. На рис. 2 представлено вимірювальний комплекс, до складу якого входять: бомбовий анероїдний ізоперіболічний калориметр теплового потоку (1), електронно-обчислювальний блок (2), дві універсальні калориметричні бомби БКУ-2 (3), підставка для бомб (4) та прес для виготовлення проб (5).

Основні технічні характеристики КТС-4:

- діапазон вимірювання кількості теплоти 10...40 кДж;
- границі допустимої основної відносної похибки $\pm 0,1\%$;
- час підготовки до вимірювань, не більше 1,5 год.
- час проведення вимірювань 0,5 год.

Калориметр дозволяє вимірювати теплоту згоряння рідких, газоподібних та твердих палив.

Метою роботи є визначення теплотехнічних характеристик представлених зразків продуктів піролізу зношених шин і оцінка можливості їх використання в енергетичних цілях.

Об'єкт дослідження. Досліджено теплоту згоряння вихідної сировини у вигляді гумового криштива із суміші трьох видів зношених шин і рідкого та твердого продукту їх піролізу.

Прилади та апаратура. Теплоту згоряння зразків досліджено за допомогою бомбового калориметра теплового потоку КТС-4 з калориметричною бомбою БКУ-2, представленого на рис.2.

Для визначення летких, вологості та зольності зразків використовувалися ваги А500 фірми AXIS, шафа сушильна лабораторна СНОЛ-3,5 та піч муфельна.

Масу зразків досліджуваного палива, пакувального паперу та запального дроту визначено за допомогою ваг ВЛР-20.

Методики випробувань та розрахунків в цілому відповідають нормативним документам:

- визначення вологості: ДСТУ EN 14774-2:2012 [6];
- визначення зольності: ГОСТ 11022-95 (ИСО 1171-97) [7];
- визначення виходу летких речовин: ГОСТ 6382-2001 (ISO 562:1998) [8];
- визначення теплоти згоряння: ГОСТ 147-95 (ИСО 1928-76); ДСТУ EN 14918:2016 [9,10].

Оскільки виробники шин не надають точної інформації про їх хімічний склад, а за літературними оцінками гума може мати у своєму складі водню від 4% до 9% та сірки від 1% до 10% за масою, то для розрахунків використовувалися середні значення вмісту на суху масу: водню $H_c=6,5\%$; сірки $S_c=5,5\%$. Відповідно для твердого продукту піролізу у сухому стані приймалися значення водню $H_c=1,8\%$, а сірки $S_c=2,5\%$ [11].

Зразок рідкого продукту піролізу піддавався випробуванням у стані поставки. Значення вмісту водню, сірки, азоту та вологості для визначення поправок при обробці експериментальних даних, використовувалися виходячи з даних технічної літератури, а саме у сухому продукті сірки $S_c=0,7\%$, водню $H_c=9,5\%$, вологість у стані поставки (робочому) $W_r=3\%$ [11]. Методика визначення теплоти згоряння рідкого продукту піролізу, загалом відповідає стандартним методикам для рідких нафтопродуктів ГОСТ 21261-91 [12].

Порядок обчислення експериментальних калориметричних вимірювань детально висвітлено авторами в роботах [5,13].

Рис. 2 Вимірювальний комплекс теплоти згоряння органічних палив, на базі калориметра КТС-4.

Результати: Вологість зразків у аналітичному повітряно-сухому стані практично збігається із вологістю у стані поставки і складає 0,7%. Узагальнені результати вимірювань та розрахунків теплотехнічних характеристик вихідної суміші гумового криштива зношених шин у аналітичному повітряно-сухому стані (у стані поставки) та у сухому стані наведені в таблиці 1.

Як видно, досліджені зразки гумового криштива мають високі показники теплоти згоряння і виходу летких, до складу яких входять конденсовані (рідкі) і неконденсовані (газоподібні) продукти термічного розкладу. Проведені дослідження показали, що вихід летких, практично, завершується при досягненні температури деструкції 500 °С. При цьому, вихід продуктів піролізу, в залежності від швидкості підйому температури і часу перебування шин в реакційній зоні, може змінюватися в широких межах, що потребує окремих досліджень.

Результати вимірювання масової відносної вологості зразків продуктів піролізу у стані поставки W_p та для аналітичних проб у повітряно-сухому стані W_a наведені в таблиці 2.

В таблиці 4 наведені результати розрахунків вмісту водню і сірки в аналітичній пробі, вищої та нижчої теплоти згоряння аналітичної проби, абсолютно сухого палива та зразка у стані поставки.

Отримані результати добре корелюються з експериментальними даними приведеними в літературних джерелах. Так, в роботі [14] приведені результати виходу і теплоти згоряння продуктів піролізу шин при температурах процесу 500, 700 і 800 °С. В таблиці 5 представлено результати цих досліджень, а також результати наших досліджень піролізу шин при температурі 900 °С, які узагальнено графіками виходу продуктів піролізу в залежності від температури процесу (рис. 3).

Всі експериментальні дані виходу продуктів піролізу чітко узгоджуються з характером приведених графічних залежностей, крім даних процесу при 800°С, де не зберігається, ні матеріальний, ні енергетичний баланс продуктів піролізу. В той же час, дані (приведені в таблиці 5 в дужках) взяті по графічним залежностям (рис. 3), цілком задовольняють умовам їх зведення. При цьому, розбіжність даних по теплоті згоряння криштива зношених шин не перевищує 2,5%.

Таблиця 1. Визначені теплотехнічні характеристики гумового криштива із зношених шин

Характеристика	Гумове кришиво із зношених шин	
Вологість аналітичної проби (стан поставки), %	0,7	
Зольність аналітичної проби (стан поставки), %	4,11	
Зольність у сухому стані, %	4,13	
Вихід летких речовин з аналітичної проби (стан поставки), %, при 900°С	62,6	
Вихід летких речовин з аналітичної проби (стан поставки), %, при 500°С	62,06	
Теплота згоряння	МДж/кг	ккал/кг
Вища теплота згоряння аналітичної проби (стан поставки)	38,25	9137
Вища теплота згоряння у сухому стані	38,52	9201
Нижча теплота згоряння аналітичної проби	36,88	8810
Нижча теплота згоряння у сухому стані	37,10	8862

Таблиця 2. Відносна вологість зразків у стані поставки та в аналітичному стані

Зразок	Вологість W_p , %	Вологість W_a , %
твердий продукт піролізу	14,9	1,4
рідкий продукт піролізу	-	3,0

Таблиця 3. Відносна зольність зразків у стані поставки та в аналітичному стані

Зразок продукту піролізу	Зольність в аналітичному стані A_a , %	Зольність у сухому стані A_s , %	Зольність у стані поставки A_p , %
твердий продукт	15,22	15,44	13,13

Таблиця 4. Результати розрахунків теплоти згоряння досліджуваних зразків

Зразок	Вологість аналіг. проби W_a , %	Вміст сірки в аналіг. пробі a , %	Вміст водню в аналіг. пробі H_a , %	Теплота згоряння в бомбі q_b , кДж/кг	Теплота згоряння					
					Аналітична проба		У сухому стані		У стані поставки	
					Вища q^a_B , кДж/кг	Нижча q^a_H , кДж/кг	Вища q^c_B , кДж/кг	Нижча q^c_H , кДж/кг	Вища q^n_B , кДж/кг	Нижча q^n_H , кДж/кг
Гумове кришиво зі зношених шин	0,7	5,43	6,42	38789	38250	36880	38520	37100	38250	36880
Твердий продукт піролізу	1,4	2,46	1,5	29285	29025	28663	29441	29048	25040	24374
Рідкий продукт піролізу	3,0	0,68	9,22	42972	42880	40795	44206	42132	42880	40795

Таблиця 5. Вихід і теплота згоряння продуктів піролізу шин

Продукти, теплота згоряння	Температура піролізу, °C			
	500	700	800	900
Тверді, % мас.	60,5	52,0	44,0 (45)	37,4
Рідкі, % мас.	30,3	27,9	17,7 (26,2)	22,0
Газоподібні, % мас.	6,8	18,2	26,2 (26,7)	38,5
Втрати, % мас.	2,4	1,9	2,1	2,1
Витрати енергії, МДж/кг	4,2	5,7	4,5	4,5
Теплота згоряння, МДж/кг				
- твердого продукту	35,350	33,390	31,080	24,374
- рідкого	44,125	42,060	25,620(40,620)	40,795
- газоподібного	34,018	44,095	37,768 (46,423)	46,88
- кришива зношених шин	37,982	37,842	28,708 (37,817)	36,877

Рис. 3. Залежність виходу продуктів піролізу від температури процесу 1 – твердий продукт; 2 – рідкий продукт; 3 – піролізний газ.

Звичайно, при проведенні піролізу в інших технологічних умовах, кількісний і якісний склад продуктів піролізу та теплові витрати будуть інші. Традиційно, компенсацію цих теплових витрат здійснюють за рахунок стороннього джерела теплової енергії або за рахунок енергетичного потенціалу одного з продуктів піролізу. Розрахункова кількості теплоти необхідної тільки для нагрівання зношених шин до визначеної температури піролізу приведена на графіку (рис. 4). А з врахуванням всіх втрат, середні енергетичні витрати можуть складати до 10% і більше енергетичного потенціалу зношених шин.

Наприклад, якщо тільки на нагрівання шин до температури 500 °С необхідно підведення на початковій стадії процесу додаткової теплоти в кількості, приблизно, 0,7 МДж/кг зношених шин, то при температурі процесу 900 °С необхідно підведення додаткової енергії вже в кількості 1,3 МДж/кг.

Виходячи з енергетичного балансу продуктів піролізу зношених шин при температурі 900 °С можна зробити висновок, що компенсація таких теплових втрат можлива за рахунок енергетичного потенціалу будь якого з продуктів піролізу, що дозволяє реалізовувати процес піролізу в піролізних комплексах, в тому числі і в мобільних установках.

Висновки. Проведені дослідження показали високу енергетичну спроможність, як вихідного гумового криштива зношених шин, так і продуктів їх піролізу. Проведені дослідження дозволяють, в залежності від необхідності отримання того, чи іншого цільового піролізного продукту, визначити температурні умови

процесу і шляхи його оптимізації. А також, визначити джерело теплової енергії, з побічних продуктів піролізу для компенсації теплових втрат.

ЛІТЕРАТУРА

1. [https // www.rr-industries.de](https://www.rr-industries.de) – Complete Recycling System - DERAHN
2. *Перелетов И.И., Юровкин Л.А., Розенгарт Ю.И.* и др. Высокотемпературные теплотехнологические процессы и установки. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 336с.
3. *Гаджиев С. Н.* Бомбовая калориметрия. – М.: Химия, 1988. – 192 с.
4. *Воробьев Л.И., Грищенко Т.Г., Декуша Л.В.* Бомбовые калориметры для определения теплоты сгорания топлива // Инженерно-физический журнал. – 1997. – Т. 70, №5. – С.828-839.
5. *Воробьев Л.И., Грабов Л.Н., Декуша Л.В., Назаренко О.А., Шматок А.И.* Определение теплотворной способности биотопливных смесей // Промышленная теплотехника. – 2011. – Т.33, №4. – С. 87-93.
6. *ДСТУ EN 14774 – 2:2012* «Тверде біопаливо. Визначення вмісту вологи. Метод висушування в сушильній шафі. Частина 2. Загальна волога. Спрощений метод (EN 14774 – 2:2009, IDT)».
7. *ГОСТ 11022 – 95 (ИСО 1171 – 97)* Межгосударственный стандарт. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности.
8. *ГОСТ 6382 – 2001 (ISO 562: 1998)* Топливо минеральное. Методы определения выхода летучих веществ (Паливо твердее минеральне. Методы визначення виходу летких речовин)

Рис. 4. Розрахункова кількість теплоти яка необхідна для нагрівання зношених шин до визначеної температури піролізу.

9. *ГОСТ 147 – 95* (ИСО 1928 – 76) Межгосударственный стандарт. Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания

10. *ДСТУ EN 14918:2016* Тверде біопаливо. Метод визначення теплотворної здатності (EN 14918:2009, IDT)

11. <https://additive.spb.ru/piroliz.html>. Пиролиз изношенных шин и отходов полимеров.

12. *ГОСТ 21261 – 91* «НЕФТЕПРОДУКТЫ. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания»

13. *Скляренко Є.В., Воробйов Л.Й.* Калориметричний аналіз композитних палив з біомаси на основі соломки пшениці. // Журнал "The scientific heritage" vol.1, №32 (2019). – Р.Р. 38 – 43.

14. *Бобович Б.Б.* Утилизация автомобилей и автокомпонентов. Учебное пособие. – М.: МГИУ, 2010. – 176 с.

TECHNICAL ANALYSIS OF PRODUCTS OF USED TIRES THERMOCHEMICAL CONVERSION

Sklyarenko E.V.¹, Vorobiov L.Y.¹, Kirzhner D.A.¹,
Plashykhin S.V.^{1,2}

¹*Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine, 2a, Mariyi Kapnist (Zhelyabova) str., Kyiv, 03057, Ukraine*
²*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 37, Prosp. Peremohy, Kyiv, 03056, Ukraine.*

<https://doi.org/10.31472/ttpe.4.2019.8>

Introduction. Utilization of worn tires in the world is of great economic and ecological importance for all developed countries. This is due to the fact that worn tires are a source of long-term pollution of the environment by toxic components and a causative agent of the sanitary-epidemiological situation in their places of storage.

Today, the most common method for disposing of tires is to burn them to produce energy that requires special technologies and combustion plants and exhaust gas cleaning systems. In addition, the disadvantage of this method is the increased CO₂ emissions.

One of the promising ways to dispose of tires is the technology of full carbon recycling by means of a preliminary thermochemical conversion, the result of which is the physico-chemical transformation of the organic part of the raw material into new gaseous, liquid and solid carbon-based energy products that can be used in the industry. In order to reduce the cost of transporting worn tires to large processing enterprises, promising is developing mobile thermochemical conversion units, which can carry out the processing of tires in places where they accumulate.

The main way to control the quality of the products obtained is to determine their calorific value, by calorimetric and technical analysis.

The purpose of the work is to determine the thermal characteristics of samples of pyrolysis of worn tires in a mobile conversion plant and to evaluate their potential use for energy purposes.

Research results. The humidity, ash content and heat of combustion of raw materials in the form of crushed rubber of worn tires and products of its pyrolysis - liquid fuel and solid carbon have been investigated. High and net heat of combustion of analytical sample, fuel in dry state and in working condition of delivery is determined using the data of experimental measurements, taking into account corrections for the formation of sulfuric and nitric acid. The value of the net heat of combustion in the state of delivery for the crushed rubber of tires, liquid and solid pyrolysis products, respectively, amounted to 30.36; 40.79; 24.37 MJ / kg.

Conclusion. The conducted studies showed high energy characteristics of the studied samples, which can be used as alternative fuels. The use of pyrolysis products does not require special installations. Their combustion can be carried out in existing installations without significant reconstruction.

References 14, figures 4, tables 5.

Keywords: used tires, recycling, pyrolysis, calorimetry.

1. <https://www.rr-industries.de> – Complete Recycling System - DERAHN
2. Pereletov I.I., Yurovkin L.A., Rozengart Yu.I. et al. [High-temperature thermotechnological processes and installations]. M.: Energoatomizdat, 1989. 336p. (Rus.)
3. Gadzhiev S.N. [Bomb calorimetry]. M.: [Chemistry], 1988. 192 p. (Rus.)
4. Vorobiov L.I., Grishchenko T.G., Dekusha L.V. [Bomb calorimeters for determining the calorific value of fuel], *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal* [Engineering Physics Journal], 1997. V. 70. № 5. P. 828-839. (Rus.)
5. Vorobiov L.I., Grabov L.N., Dekusha L.V., Nazarenko O.A., Shmatok A.I. [Determination of the calorific value of biofuel mixtures], *Promyshlennaya teplotekhnika* [Industrial Heat Engineering], 2011. V.33. № 4. P. 87-93. (Rus.)
6. DSTU EN 14774 - 2: 2012 [Solid biofuels. Determination of moisture content. Method of drying in a drying cabinet. Part 2. Total moisture. Simplified method] (EN 14774 - 2: 2009, IDT). (Ukr.)
7. GOST 11022 - 95 (ISO 1171 - 97) [International standard. Solid mineral fuel. Methods for determining ash content]. (Rus.)
8. GOST 6382 - 2001 (ISO 562: 1998) [Mineral fuels. Methods for determining the yield of volatile substances (Fuel solid mineral. Methods for determining the yield of volatile substances)]. (Rus.)
9. GOST 147 - 95 (ISO 1928 - 76) [International standard. Solid mineral fuel. Determination of higher combustion heat and calculation of lower combustion heat]. (Rus.)
10. DSTU EN 14918: 2016 [Solid biofuels. Method for determining calorific value] (EN 14918: 2009, IDT). (Ukr.)
11. <https://additive.spb.ru/piroliz.html>. [Pyrolysis of worn tires and waste polymers.] (Rus.)
12. GOST 21261 - 91 OIL PRODUCTS. [The method of determining the higher calorific value and the calculation of the lower calorific value]. (Rus.)
13. Sklyarenko E.V., Vorobiov L.Y. [Calorimetric analysis of composite shoots with biomass based on wheat straw], *[Journal "The scientific heritage"]*, 2019. vol. 1. № 32. p. 38 - 43. (Ukr.)
14. Bobovich B.B. [Disposal of cars and auto components]. [Tutorial]. M.: MGIU, 2010. 176 p. (Rus.)

Отримано 19.09.2019

Received 19.09.2019