УДК 577.4 + 546.224.335

И.В.ФЕДОСЕЕВ, М.М.ЕМЕЛЬЯНОВ, А.Ю.ЛОГИНОВА, Н.В.СОЛОВЬЕВ, Н.С.ГЕРАСИМОВА

Калужский филиал Московского государственного технического университета им.Н.Э.Баумана

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ С РЕГЕНЕРАЦИЕЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Приведены термодинамические расчеты реакций деструкции углеводородов и их производных под действием концентрированной серной кислоты. Проведенные эксперименты показали возможность деструкции резины с образованием углеродного материала и сернистого газа, который используется для получения серной кислоты. Предложена технологическая схема утилизации резины.

The article presents thermodynamic calculations of the decomposition reactions of carbogydrates and their derivatives under the action of concentrated sulphuric acid. The experiments conducted showed the possibility of rubber decomposition with the formation of coaly substance and sulfur dioxide which is used for producing sulfuric acid. The process flowsheet of rubber utilization is offered.

К настоящему времени во всем мире накоплено громадное количество отходов техногенного и биогенного происхождения, что негативно сказывается на состоянии окружающей среды. Утилизация большинства техногенных отходов производится в незначительных объемах, либо вообще не осуществляется. Это относится, в частности, к старым автомобильным шинам и другим резинотехническим изделиям (транспортерные ленты, приводные ремни и др.). Так, в США к 1999 г. имелось почти 200 млн использованных шин, складированных на полигонах в виде гор. Поэтому проблема переработки изношенных автомобильных шин является не только экологической, но и экономической. В настоящее время можно выделить два направления утилизации шин:

- создание композиционных материалов (кровельных, дорожных и др.) с повышенной износостойкостью из измельченной в порошок резины, что не снимает экологической опасности, так как резиновая крошка под действием кислорода воздуха и солнечного света подвергается деструкции, которая сопровождается образованием высокотоксичных веществ, загрязняющих атмосферу;
- использование в качестве топлива, обычно в виде стружки, которая загружается в печи для получения цемента. Однако в этом случае возникают проблемы, связанные с изменением состава отходящих газов и необходимостью их дополнительной очистки.

Очевидно, что экологически приемлемого способа утилизации резинотехнических изделий пока не найдено.

Нами была поставлена задача разработки основ принципиально новой технологии утилизации резины путем ее деструкции концентрированной серной кислотой.

Окислительное действие концентрированной серной кислоты, в том числе и на органические вещества (в частности, деструкция целлюлозы и клетчатки, т.е. высокомолекулярных соединений), хорошо известно.

Были проведены термодинамические расчеты для реакций взаимодействия предельных и ароматических углеводородов с концентрированной серной кислотой с образованием углерода, сернистого газа и воды.

Так, для предельных углеводородов реакции деструкции описываются общим уравнением

$$C_nH_{2n+2} + (n+1)H_2SO_4 =$$

$$= nC + (n+1)SO_2 + (2n+2)H_2O.$$

Результаты расчета энергии Гиббса ΔG для этой реакции с различным числом атомов углерода в цепи показали, что ΔG монотонно уменьшается с увеличением числа атомов углерода в цепи:

Число атомов углерода в цепи	2	3	4
ΔG_{373}, кДж	–277,49	–378,24	–488,19
Число атомов углерода в цепи	5	6	
ΔG_{373}, кДж	–598,19	–932,38	

Таким образом, можно говорить о термодинамической неустойчивости полимерных алкилуглеводородов при действии на них концентрированной серной кислоты.

Аналогичные расчеты для ароматических углеводородов дали следующие результаты:

Углеводород	C_6H_6	$C_{10}H_8$	$C_{14}H_{18}$
ΔG_{373}, кДж	–429,57	–609,04	–802,46

Они означают, что с увеличением цикличности уменьшается термодинамическая устойчивость полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) к деструктирующему действию концентрированной серной кислоты.

Это особенно важно, поскольку известно, что при сжигании полимерных материалов образуются чрезвычайно ядовитые ПАУ: бензпирены, 3,12-диметилбензантрацен и другие полициклические ароматические соединения, а также различные диоксины (полихлорированные дибензо-п-диоксины и полихлордибензофураны).

Предварительным экспериментом было установлено, что процесс деструкции резины под действием концентрированной серной кислоты с выделением SO_2 начинается при температуре 100 °С и значительно интенсифицируется с увеличением температуры. Поэтому определение кинетики процесса деструкции было проведено при 125 °С. Для этого измерялось количество SO_2, выделяющееся во времени. Для резиновой крошки фракции 1,0-1,5 мм получены следующие результаты:

Время деструкции, мин.	15	30	90	120
Объем SO_2, мл	524,0	596,0	707,6	707,0

За первые 15 мин скорость выделения составила 9,7 л/мин в расчете на 1 кг резины. Подбирая соответствующую скорость подачи воздуха (газа-носителя), можно на выходе из аппарата деструкции получать такую концентрацию сернистого газа, которая обеспечит нормальную работу контактного аппарата окисления его в серный ангидрид. Следует подчеркнуть, что сернистый газ от деструкции резины не содержит твердых частиц и не требует очистки на электрофильтрах.

При сжигании образцов продуктов деструкции резины масса золы составляла примерно 0,1 % от массы образца. В предлагаемом процессе масса продуктов деструкции для различных марок резин колебалась в пределах 61-68 % от исходной массы резины. Продукты деструкции представляют собой практически чистый углерод с высокоразвитой поверхностью, т.е. по сути активированный уголь. Они легко истираются в порошок с крупностью вплоть до 44 мкм по данным ситового анализа.

Вариант технологической схемы включает в себя операцию измельчения резины (этот процесс уже промышленно освоен), операцию деструкции и процесс переработки SO_2 в H_2SO_4 (этот процесс осуществляется в крупнотоннажных объемах).

Таким образом, проведенные исследования создают основу для безотходной технологии утилизации резинотехнических изделий.

Материалы исследований могут быть использованы в лекционных курсах по физической химии и химии окружающей среды, а также в лабораторных работах по деструкции полимерных материалов.