УДК 629.11.012.55:678.4.019.3

В.В.МИРОШИНА
Горный факультет, аспирантка кафедры
экологии, аэрологии и охраны труда

НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ГОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Изложены основные проблемы, связанные с накоплением, образованием, хранением и переработкой твердых горючих углеродсодержащих отходов горной промышленности, в частности, отработанных автомобильных покрышек. Сделан анализ области переработки автомобильных покрышек в России и за рубежом. Исследованы системы подготовки и получения товарных продуктов из углеродсодержащих горючих отходов. Представлена рациональная технологическая схема получения активированного угля и пластификатора резиновых смесей на основе пиролиза углеродсодержащих отходов. Описаны исследования макрокинетических данных таких как скорость процесса, выход продуктов в зависимости от технологических параметров, температуры, состава среды, степени измельчения сырья, которые позволяют понять сущность процесса пиролиза и необходимы для расчета технологических аппаратов. Рассчитана величина кажущейся энергии активации, порядок суммарной реакции пиролиза. Создана математическая модель для описания процесса образования и переноса газов пиролиза. Проведенные исследования позволили внести ряд технологических предложений, некоторые из которых запатентованы. Разработана организационная структура, обоснован выбор технологии и оценена эффективность комплексов по переработке изношенных автомобильных покрышек. Создан бизнес-план производства по переработке амортизированных автомобильных шин мощностью 15 тыс.т в год по сырью. Доказано, что конечные продукты, полученные пиролизом резиносодержащих отходов, являются более дешевыми и по некоторым своим качественным характеристикам превышают качество аналогов, изготовляемых из первичного природного сырья.

Special emphasis is laid on the problems connected with accumulation, formation, storage and recycling of hard combustible carbon containing wastes of Mining industry, i.e. worked out autotires. Detailed analysis in the sphere of recycling of tires both in Russia and abroad is made. Systems of preparation and manufacture of marketable goods out of carbon containing combustible wastes are investigated. Efficient technological scheme of extraction of activated coal as well as plasticizer of rubber mix on the basis of pyrolisis of carbon containing wastes is displayed. The investigation of macro kinetic particulars, such as rate, production output in accordance with technological parameters, temperature process fluid and degree of gradation of raw materials provide for deep comprehension of pyrolisis and are necessary for calculation of technological facilities have been reflected in the article to the full. The values of the seemed activation energy as well as the sequence of pyrolisis are calculated and the mathematical model for description of formation and transfer of gas during pyrolisis is given. The investigation carried brought about a few technological findings, some of which are patented. The organizational structure is worked out, a good grounding for the choice of technology is given and efficiency of tire recycling complexes estimated. Business plan for recycling of exhaust autotires for the plant with capacity of 15000 tons of raw materials is presented. It has been proved that end products obtained by means of pyrolisis of rubber containing wastes are cheaper than those produced from natural raw materials and some of their properties are even better.

Очевидно, что применяющиеся процессы добычи полезных ископаемых, включающие не только извлечение минералов, но и весь комплекс вскрытия, подготовки, дробления, выдачи на поверхность, измельчения, обогатительный и металлургический передел, процессы транспортировки, оказывают сложное воздействие на окружающую среду, особенностями которого является образование значительных объемов твердых отходов. Ежегодно в России образуется около 1,5 млрд т отходов горно-добывающей промышленности, которые содержат ценные вторичные сырьевые материалы, и вместе с

этим нередко являются ведущими факторами загрязнения грунтовых и поверхностных вод, атмосферного воздуха.

Анализ литературных источников, посвященных оценке отрицательного влияния горного производства на природу и степени воздействия, показал неоднозначность расстановки акцентов при решений этой проблемы. По нашему мнению, значительные объемы твердых горючих углеродсодержащих отходов горного производства, к которым мы относим некондиционные угли, отсев, штыб, шлам, пыль, древесину и древесные отходы, изношенную резину автомобильного транспорта, конвейерных лент, резинотехнических изделий, не рассматриваются как потенциальные сырьевые источники.

Брикетирование практически всех видов твердых горючих углеродсодержащих материалов, в том числе отходов обогащения углей и переработки древесины,является одним из перспективных и наиболее рациональных направлений переработки отходов такого типа. Брикеты из углеродсодержащих веществ используют, как правило, для сжигания и получения тепловой энергии в бытовых или промышленных целях. Готовый продукт можно выпускать в виде: гранул (максимальный размер до нескольких миллиметров), пелет (до нескольких десятков миллиметров), брикетов (до сотен миллиметров), блоков (максимальный размер – сотни миллиметров).

В области переработки старых покрышек и резинотехнических отходов исследования в настоящее время ведутся в следующих направлениях: использование целых шин; дробление утильной резины и использование резиновой крошки; получение регенерата; пиролиз; сжигание; получение топлива (кокса); деструкция в среде жидких углеводородов.

В России основная работа проводится в области дробления резины, получения шинной крошки, производства регенерата. Из существующих способов переработки покрышек ни один не в состоянии кардинально решить проблему 100 %-го использования шинного утиля.

Наиболее перспективным способом переработки изношенных резиновых изделий, на наш взгляд, является их термическое разложение – пиролиз. Преимущества этого способа перед другими состоят в следующем:

- универсальность способа, что дает возможность перерабатывать широкий ассортимент изношенных резиновых изделий в смеси или отдельно, в том числе металлокордные покрышки;
- способ не требует тонкого измельчения изношенных резиновых изделий, имеет минимальные затраты энергии на подготовку сырья к пиролизу, что особенно важно при переработке армированных изделий.

В Санкт-Петербургском горном институте совместно с Тульским государственным университетом и Ярославским НИИ «Техуглерод» была разработана технологическая схема переработки изношенных автомобильных покрышек на базе пиролиза в среде инертного газа-носителя. Конечными продуктами являются активный уголь и пластификатор резиновых смесей.

Технологическая схема включает в себя несколько отделений:

- сырьевое (доставка, очистка материала, резание на куски размером 100-200 мм);
- реакторное (пиролитическая переработка утильной резины);
- обработки жидких продуктов (термоокислительная обработка обезвоженной смолы пиролиза воздухом);
- подготовки углеродного остатка (композиционное смешивание, гранулирование, карбонизация);
- получения активного угля.

Процесс переработки изношенных автомобильных шин является практически безотходным – все побочные продукты, образующиеся в ходе процесса, используются на собственные нужды, а именно:

- пиролизные газы в полном объеме потребляются в качестве топлива в топке реактора пиролиза, служат источником тепла для обогрева устройств;
- пиролизная вода, содержащая некоторое количество растворенных углеводоро-

дов, дожигается полностью в топке реактора пиролиза;

• извлеченный из углеродного остатка металлический корд в смеси с проволокой бортовых колец является реализуемым отходом;

• возможные крупные куски углеродного остатка, задержанные виброситом, снова возвращаются на переработку в реактор пиролиза в смеси с исходным сырьем;

• углеродная мелочь, отсеянная от товарного активного угля, возвращается снова на получение активного угля.

Автор принимала участие в исследовании макрокинетических данных, таких как скорость процесса, выход продуктов в зависимости от технологических параметров, температуры, состава среды, степени измельчения сырья, которые позволяют понять сущность процесса пиролиза и необходимы для расчета технологических аппаратов.

Скорость процесса пиролиза покрышечной резины определяли весовым методом на термомассометрической установке. Методика эксперимента заключалась в следующем: куски резины заданного размера помещали в решетчатую корзину, подвешенную к весам. После успокоения колебания весов предварительно нагретую до заданной температуры электропечь перемещали вверх по оси до уровня спая термопары. Момент окончания перемещения печи принимали за время начало процесса пиролиза. Во время опыта через печь прокачивали газ-теплоноситель. Степень разложения контролировали по уменьшению массы, что отмечалось по шкале весов. Температуру в печи поддерживали постоянной с точностью ±10 °С. Погрешность измерения составляла 2 %.

Процесс пиролиза резины графически изображается *S*-образными кинетическими кривыми, вид которых характерен для цепных реакций термического разложения многих полимеров. На кинетических кривых можно выделить три участка: в начальной стадии при степени разложения 10-15 % отмечается постепенное нарастание скорости, затем устанавливается некоторая постоянная максимальная скорость на участке, соответствующем 15-45 % распада (стадия интенсивного термического разложения), после чего процесс замедляется, вероятно, по причине вторичных продуктов распада между собой и исходным материалом и становится равным нулю при степени разложения около 65-70 %. Процесс заканчивается образованием твердого углеродного остатка.

Для определения математической зависимости скорости термического разложения резины от температуры использовали значения максимальных скоростей, полученных графическим дифференцированием *S*-образных кинетических кривых, представленных ранее. При построении графической зависимости получилась прямая линия для температурного интервала 480-560 °С. Следовательно, изменение скорости пиролиза резины подчиняется уравнению Аррениуса.

Рассчитали величину кажущейся энергии активации, по которой можно судить о том, что реакции пиролиза являются быстропротекающими химическими реакциями. Порядок суммарной реакции пиролиза изменяется в зависимости от температуры и лежит в пределах 0,7-2,5.

Полученные макрокинетические характеристики процесса показывают, что скорость пиролиза резины, как и скорость пиролиза ненаполненных каучуков, лимитируется диффузионными факторами и в основном зависит от скорости подвода тепла, что в свою очередь определяется температурой теплоносителя, скоростью его движения и составом.

Проведенные исследования позволили внести ряд технологических предложений, в частности введение в зону пиролиза аммиака, чем достигается ускорение пиролиза и подавление нежелательных реакций образования кислых соединений. Это и ряд других предложений были запатентованы в 1999 г.

Была создана математическая модель для описания процесса образования и переноса газов пиролиза. Система уравнений, описывающая процесс образования и переноса газов пиролиза, представляет собой дифференциальные уравнения в частных производных первого порядка параболиче-

ского типа, характерные для описания процессов переноса массы. Получена формула, позволяющая вычислить толщину насыпного слоя резины в зависимости от скорости газового потока, проходящего через слой резины, константы скорости, концентрации *i*-й газовой компоненты на выходе, равновесной концентрации *i*-й компоненты газовой смеси.

Создан бизнес-план производства по переработке изношенных автомобильных шин мощностью 15 тыс.т в год по сырью. Срок окупаемости проекта 2 года.

Конечные продукты, полученные пиролизом резиносодержащих отходов, являются более дешевыми в получении и по своим качественным характеристикам не уступают, а по отдельным показателям превышают качество аналогов, изготовляемых из первичного природного сырья.

По результатам исследований опубликовано 25 статей, получен патент РФ.

Научный руководитель профессор, д.т.н. *Ю.В.Шувалов*