

УДК 543.544–414

*Петраков В. Д.,
Тыра А. В.,
Ушаков К. Ю.*

(КузГТУ им. Т. Ф. Горбачёва, г. Кемерово, РФ, ushakovkju@kuzstu.ru)

ТВЁРДЫЙ ОСТАТОК ПРОЦЕССА ТЕРМООБРАБОТКИ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ШИН КАК СОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ

Работа посвящена разработке объединённой схемы утилизации резинотехнических отходов, основанной на последовательности ведения процессов газификации и пиролиза резиновой крошки отработанных крупногабаритных шин карьерных самосвалов с получением углеродсодержащих сорбентов. В работе определены параметры процессов газификации и пиролиза с получением наиболее высоких значений сорбции.

Ключевые слова: углеродный сорбент, газификация, пиролиз, текстурная характеристика, метиленовый голубой, йод.

Финансирование: работа выполнена при финансовой поддержке в соответствии с дополнительным соглашением № 075-03-2021-138/3 о предоставлении субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания на оказание государственных услуг (внутренний номер 075-ГЗ/Х4141/687/3).

Проблема и её связь с научными и практическими задачами. В России функционирует большое количество предприятий по открытой добыче руд цветных и чёрных металлов, алмазов, серебра, платины, золота, урана, угля, горнохимического сырья и т. д. [1]. Основным видом технологического оборудования при добыче полезных ископаемых открытым способом является автомобильный транспорт. Он используется для перевозки примерно 80 % всей горной массы во всем мире [2]. В связи с чем на объектах добычи неминуемы отходы резинотехнических изделий — шины карьерной техники (далее КГШ), конвейерные ленты и т. д. Общий ежегодный объём резинотехнических отходов (РТО), требующих утилизации, оценивается порядка 800 тыс. тонн. Большое количество РТО попросту складировается, к тому же резина огнеопасна, при сгорании выделяются опасные токсины, и не подвергается биологическому разложению [3, 4]. Увеличение объёмов складирования и захоронения отходов резинотехнических изделий от процесса надземной разработки месторождений полезных ис-

копаемых требует развития и внедрения экономически обоснованных технологий их переработки. Критически низкий уровень внедрения технологий термической переработки резинотехнических отходов основан на их экономической неэффективности и неконкурентоспособности в традиционном видении.

Анализ исследований и публикаций. В научной литературе уделяют большое внимание работам по утилизации и/или переработке резинотехнических изделий [1, 5–9]. Переработка резинотехнических изделий сопровождается получением пиролизного газа, технического углерода и/или сорбентов [10–12]. Пиролиз многими авторами [13–15] рассматривается как привлекательный термохимический процесс, так как позволяет отделить технический углерод от шин, а высвобождаемые летучие вещества (конденсируемые и неконденсируемые соединения) могут быть направлены на производство газообразных и жидких топлив, а также ценных химических соединений. С другой стороны, при газификации образующегося твердого остатка пиролиза можно получать высокока-

лорийный газ (например, синтез-газ) или (при частичной газификации) углеродные сорбенты с развитой пористой структурой [16, 17]. На сегодняшний день к областям применения сорбентов относят: очистку воздуха и газов в промышленности; очистку растворов в промышленности; очистку воздуха в помещениях, противогазовую защиту людей от вредных веществ; производство защитных тканей; очистку питьевой воды; глубокую очистку сточных вод в химической, нефтехимической промышленности и т. д.

Постановка задачи. Одним из вариантов повышения экономической целесообразности применения термохимических методов является расширение номенклатуры производимой продукции при переработке отходов РТИ. Это может быть достигнуто объединением процессов пиролиза и газификации резиновой крошки, дополнительно в результате совместного проведения процессов появляется возможность рецикла части образующихся продуктов в процессе утилизации, что снизит энергетические затраты на реализацию процесса. Исследовательским коллективом кафедры теплоэнергетики КузГТУ проводятся комплексные исследования [18] по разработке объединенной схемы утилизации резинотехнических отходов (Патент РФ № 2780839). Одним из целевых продуктов процесса термической переработки РТО является углеродный сорбент для очистки технических вод на угольных и нефтегазовых предприятиях. На эксплуатационные характеристики сорбента оказывают влияние режимные условия (температура, продолжительность, расход газифицирующего агента) проведения стадий термической обработки РТО (пиролиза и газификации).

Целью настоящего исследования является определение адсорбционной активности и характеристик удельной поверхности твёрдого углеродного остатка последовательного процесса пиролиза и газификации резиновой крошки шин карьерных автосамосвалов при различных условиях.

Материалы и методы исследования. Ведение процессов пиролиза и газификации РТО при различных параметрах оказывает влияние на удельную поверхность, диаметр и объём пор, что изменяет текстурную характеристику предполагаемого сорбента. Следствием этого является изменение сорбционной активности твёрдого остатка. Определение сорбционной активности образцов сводится к традиционным методикам по ГОСТ.

В настоящее время в качестве сорбента для очистки загрязнённых жидкостей широко используется активированный уголь (БАУ-А и ОУ-А). ОУ-А представляет собой порошкообразную массу, которая отличается большей пористостью и удельной поглощающей поверхностью, чем БАУ-А на 300 м^2 в одном грамме угля. Данные угли используются при осветлении и очистке жидких сред, в частности, удалении органических примесей с разной молекулярной массой. В настоящей работе уголь ОУ-А был использован как эталонный сорбент для отработки методики измерения адсорбционной активности по метиленовому голубому, представленной в [19].

Определение адсорбционной активности по метиленовому голубому производилось с использованием фотоэлектродориметра КФК-3 «ЗОМЗ». Прибор предназначен для снятия величины оптической плотности, т.е. меры ослабления света при прохождении прозрачной жидкости. Работа аппарата выполняется в фиолетовом спектре диапазона длин волн $\lambda = 400 \text{ нм}$. На первом этапе был построен градуировочный график оптической плотности от концентрации раствора метиленового голубого. Построенный график основывается на разных концентрациях раствора сравнения и контрольно-калибровочной дистиллированной воды. Полученные данные при помощи градуировочного графика использованы в определении концентрации контрольных растворов. График оптической плотности от концентрации растворов сравнения изображен на рисунке 1.

Концентрации растворов до взаимодействия с твёрдым остатком и после использованы в формуле определения адсорбционной активности:

$$X = \frac{(C_1 - C_2 \cdot K) \cdot 0,025}{m}, \quad (1)$$

где C_1 — концентрация исходного раствора красителя, мг/дм³; C_2 — концентрация раствора после контактирования с ОУ-А, мг/дм³; K — коэффициент разбавления раствора, взятого для анализа, после контактирования с углеродным материалом; m — масса навески угля, г; 0,025 — объём раствора метиленового голубого, взятого для осветления, дм³.

Полученные результаты адсорбционной активности по метиленовому голубому соответствуют паспортным значениям активированных углей марки ОУ-А. Погрешность измерения адсорбционной активности по метиленовому голубому, рассчитанная по экспериментальным результатам определения адсорбционной активности с использованием методики [20], составила ±0,054 %. Поэтому метод и оборудование могут быть использованы для определения адсорбционной активности ТУО процесса термической переработки РТО.

На показатели адсорбционной активности влияют текстурные характеристики образцов. Основными текстурными характеристиками сорбентов являются удельная поверхность, общий объём пор и распределение пор по размерам. Для определения характеристик наиболее широкое распространение получил метод газовой физической адсорбции — низкотемпературная адсорбция азота. Теория полимолекулярной адсорбции газа на поверхности твёрдого тела разработана и впервые опубликована С. Бруннауэром, П. Х. Эмметом и Э. Теллером в 1938 году [21]. Метод низкотемпературной адсорбции азота по сравнению с другими методами газовой адсорбции хорошо обоснован как в теоретическом, так и в экспериментальном отношении и позволяет измерить поверхность в диапазоне от 0,1 до 2000 м²/г с относительной погрешностью 2–6 % [22].

В качестве объекта исследования в настоящей работе использованы твёрдые остатки процесса термической обработки фракции резиновой крошки с размером частиц 2–3,5 мм шин карьерного автосамосвала. Исследования определения пористости материала проводились с использованием автоматического анализатора удельной поверхности и пористости материала 3P sync.

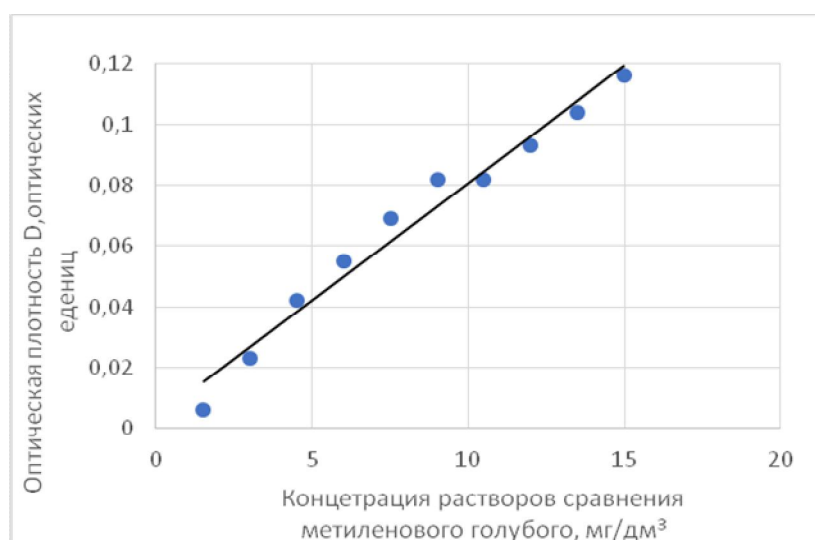


Рисунок 1 Зависимость оптической плотности от концентрации растворов сравнения метиленового голубого

Основные результаты. Полученные значения текстурных характеристик и адсорбционной активности характерных образцов после пиролиза и углекислотной газификации при различных температурах сведены в таблицу 1.

Определение диаметра пор D проводили методом низкотемпературной адсорбции азота после вакуумирования образцов при $130\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 часов по методу ВЛН. Величина удельной поверхности F_y , была получена по методу ВЕТ в результате анализа изотерм адсорбции-десорбции N_2 при $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (77 K). Значения адсорбционной активности X проводились методом определения концентраций раствора мети-

ленового голубого после взаимодействия с твёрдым остатком.

С использованием аналитического прибора 3P sync получены изотермы адсорбции-десорбции, наиболее типичная изображена на рисунке 3.

График изотермы подходит по классификации, проанализированной С. Брунауэром, к изотермам типа III — с образованием при адсорбции многих слоёв, то есть, с полимолекулярной адсорбцией, взаимодействие обосновывается как адсорбат — адсорбент. При приближении к давлению насыщения — бесконечная адсорбция, характерная для непористых материалов. p/p_0 — отношение давления в системе к давлению конденсации.

Таблица 1

Характеристики твёрдых остатков

Образец	$t_{\text{газификации}},\text{ }^\circ\text{C}$	$t_{\text{пиролиза}},\text{ }^\circ\text{C}$	$F_y, \text{ мг/м}^2$	$D, \text{ нм}$	X
Г26	940	550	96,804	64,269	99,44
Г27	960	550	59,092	65,071	89,115
Г49	980	550	29,546	64,493	96,925
Г50	940	600	29,944	68,923	103,3
Г51	940	600	55,408	70,125	102,52
Г52	940	600	43,71	67,822	105,73

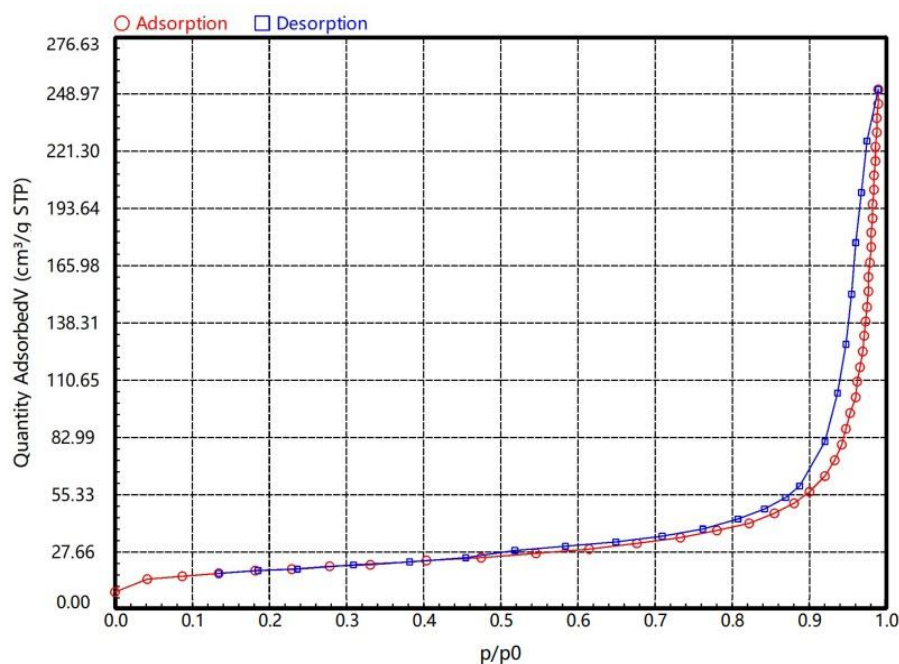


Рисунок 3 Изотерма адсорбции твёрдого остатка резиновой крошки

Как было отмечено ранее, на текстурную характеристику ТУО влияют параметры проведения процесса пиролиза и газификации. В работе определено, что при повышении температуры углекислотной активации с 940 °С до 980 °С удельная поверхность углеродного остатка, подвергнутого термообработке резинотехнического изделия, возрастает (гистограмма на рисунке 4).

Выявлено, что при температуре газификации 960 °С для всех образцов после пиролиза при различных температурах ТУО имеют наименьшие значения адсорбционной активности (рис. 3), вероятно это связано с тем, что при температуре углекислотной активации 940 °С в твёрдом остатке имеется повышенное содержание водород- и кислородсодержащих структур, что отображается на ИК спектрах образцов, которые полностью исчезают с дальнейшим повышением температуры углекислотной активации. В свою очередь, при достижении температуры 980 °С наблюдается развитие удельной поверхности ТУО (рис. 4), которое приводит к увеличению их адсорбционной активности по сравнению с образцом, полученным при температуре газификации 960 °С.

Необходимо отметить, что параметры процессов пиролиза и газификации оказывают влияние и на развитие пористости углеродной структуры твёрдого остатка. Так, уменьшение адсорбционной активности при температуре 960 °С, наблюдаемое в таблице 1, прослеживается с увеличением среднего диаметра мезопор при той же температуре, это объясняет, что положительный диапазон мезопор, характеризующийся высокой адсорбционной активностью, не должен превышать 50 нм.

Зависимость адсорбционной активности от удельной поверхности показана на рисунке 5. Выявлено, что нет прямой зависимости в адсорбционной активности образцов и величины удельной поверхности.

Поэтому при анализе характеристик твёрдого углеродного остатка необходимо учитывать все факторы в комплексе.

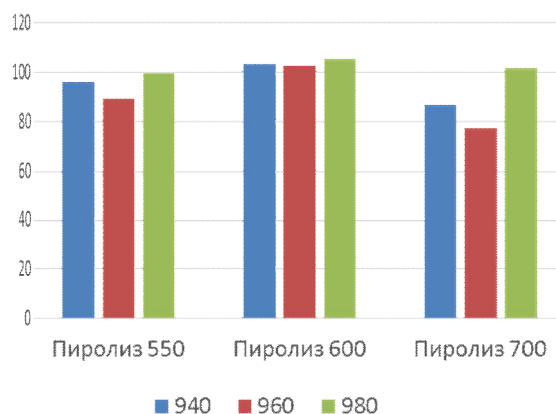


Рисунок 3 Зависимость адсорбционной активности от температуры газификации при различных температурах пиролиза

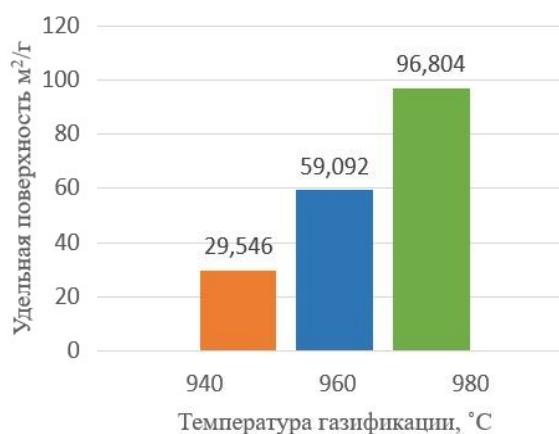


Рисунок 4 Зависимость удельной поверхности ТУО от температуры газификации образцов

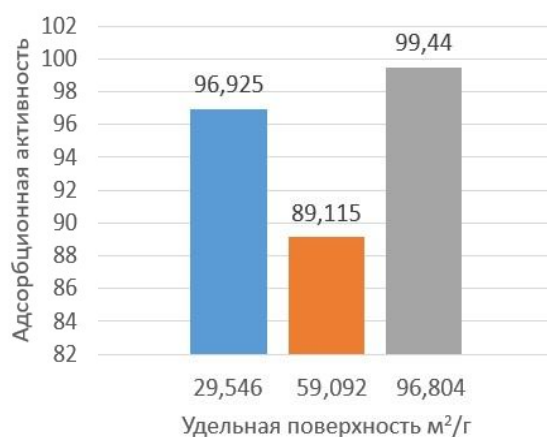


Рисунок 5 Зависимость адсорбционной активности от удельной поверхности

Выводы и направление дальнейших исследований. Показано, что методика определения сорбционных свойств твёрдого остатка термической обработки резиновой крошки КГШ имеет небольшую погрешность. ТУО после пиролиза и газификации может быть использован в качестве сорбента для очистки сточных вод промышленных предприятий. Определено, что с увеличением температуры углекислотной активации увеличивается величина удельной поверхности образцов. При этом нет прямой зависимости между величиной удельной поверхности и значениями абсорбционной активности образцов,

поэтому при определении пригодности ТУО необходимо также учитывать диаметр пор, наличие функциональных групп, определяемых на ИК-спектрах.

Практическая значимость данного исследования заключается в том, что полученный сорбент будет востребован для очистки сточных вод на обогатительных фабриках и угледобывающих предприятиях. На следующем этапе работы исследований авторами планируется провести активацию образцов водяным паром с целью увеличения удельной поверхности твёрдых остатков, а также развития микро- и мезопористой поверхности.

Библиографический список

1. Иванов, К. С. Утилизация изношенных автомобильных шин [Электронный ресурс] / К. С. Иванов, Т. Б. Сурикова. — Режим доступа: <https://www.waste.ru/modules/section/item.php?itemid=302> (дата обращения 18.11.2021).
2. Кадырова, Л. Ш. Вопросы утилизации автомобильных покрышек карьерных самосвалов, применяемых в горнодобывающей промышленности [Текст] / Л. Ш. Кадырова, М. Р. Габдуллин, А. Ф. Мкртчян // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2011. — № 55. — С. 228–233.
3. Labaki, M. Thermochemical conversion of waste tyres — a review [Text] / M. Labaki, M. Jeguirim // Environ. Sci. Pollut. Res. — 2017. — Vol. 24. — P. 9962–9992.
4. Assessment of the environmental impact of a car tire throughout its lifecycle using the LCA method [Text] / K. Piotrowska, W. Kruszelnicka, P. Baldowska-Witos et al. // Materials. — 2019. — Vol. 12, № 24. — P. 4177.
5. Новичков, Ю. А. Исследование процесса бескислородного пиролиза изношенных автомобильных шин [Текст] / Ю. А. Новичков, Т. В. Петренко, В. И. Братчун // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного ун-та. — 2005. — № 29. — С. 68–70.
6. Bridgwater, A. V. Fast pyrolysis processes for biomass. Renew [Text] / A. V. Bridgwater, G. V. C. Peacocke // Sustain. Energy Rev. — 2000. — Vol. 4, № 1. — P. 1–73.
7. Williams, P. T. Catalytic pyrolysis of tyres: Influence of catalyst temperature [Text] / P. T. Williams, A. J. Brindle // Fuel. — 2002. — Vol. 81, № 18. — P. 2425–2434.
8. Kar, Y. Catalytic pyrolysis of car tire waste using expanded perlite [Text] / Y. Kar // Waste Manage. — 2011. — Vol. 31, № 8. — P. 1772–1782.
9. Lewandowski, W. M. Efficiency and proportions of waste tyre pyrolysis products depending on the reactor type — A review [Text] / W. M. Lewandowski, K. Januszewicz, W. Kosakowski // J. Anal. Appl. Pyrolysis. — 2019. — Vol. 140. — P. 25–53.
10. Вольфсон, С. И. Методы утилизации шин и резинотехнических изделий [Текст] / С. И. Вольфсон, Е. А. Фафурина, А. В. Фафурин // Вестник Казанского технологического университета. — 2011. — № 1. — С. 74–79.
11. Папин, А. В. Пути утилизации отработанных автошин и анализ возможности использования технического углерода пиролиза отработанных автошин [Текст] / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, Е. А. Макаревич // Вестник Кузбасского государственного технического университета. — 2015. — № 2. — С. 96–100.
12. Моисеев, Р. Е. Анализ отечественных методов переработки [Текст] / Р. Е. Моисеев // Современные тенденции в экономике и управлении: новый взгляд. — 2010. — № 5-2. — С. 196–200.

13. Захарян, Е. М. Пиролиз шин. Особенности процесса и состав продуктов реакции (обзор) [Текст] / Е. М. Захарян, А. Л. Максимов // Журн. прикл. химии. — 2021. — Т. 94, № 10. — С. 1226–1264. — doi:10.31857/S0044461821100017.
14. Influence of process conditions on product yield of waste tyre pyrolysis — a review [Text] / P. Parthasarathy, H. S. Choi, H. C. Park et al. // Korean J. Chem. Eng. — 2016. — Vol. 33, № 8. — P. 2268–2286. — doi: 10.1007/s11814-016-0126-2.
15. Waste tyre pyrolysis — a review [Text] / J. D. Martínez, N. Puy, R. Murillo et al. // Renewable & Sustainable Energy Revs. — 2013. — Vol. 23. — P. 179–213. — doi: 10.1016/j.rser.2013.02.038.
16. Saleh, T. A. Processing methods, characteristics and adsorption behavior of tire derived carbons: a review [Text] / T. A. Saleh, V. K. Gupta // Adv. Colloid Interface Sci. — 2014. — Vol. 211. — P. 93–101. — doi: 10.1016/j.cis.2014.06.006.
17. Labaki, M. Thermochemical conversion of waste tyres — a review [Text] / M. Labaki, M. Jeguirim // Environ Sci. Pollut. Res. — 2017. — Vol. 24. — P. 9962–9992. — doi: 10.1007/s11356-016-7780-0.
18. Продукты переработки отходов резинотехнических изделий [Текст] / А. С. Зябрев, И. Я. Петров, К. Ю. Ушаков, А. Р. Богомолов // XII Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых «Россия молодая». — 2020. — № 17. — С. 1–8.
19. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый [Текст]. — Введ. 1976-01-01. — М. : ИПК Изд-во стандартов, 2003. — 7 с.
20. Чарыков, А. К. Математическая обработка результатов химического анализа [Текст] : учеб. пособ. для вузов / А. К. Чарыков. — Л. : Химия, 1984. — 168 с.
21. Brunauer, S. Ad-sorption of gases in multimolecular layers [Text] / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // J. Am. Chem. Soc. — 1938. — Vol. 60. — P. 309–319.
22. Карнаухов, А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов [Текст] / А. П. Карнаухов. — Новосибирск : Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. — 470 с.

© Петраков В. Д.© Тыра А. В.© Ушаков К. Ю.

**Рекомендована к печати директором Института энергетики КузГТУ,
к.т.н. Дворовенко И. В.,
зав. научно-аналитическим сектором НЦМОС ДонГТИ,
к.т.н. Павловым В. И.**

Статья поступила в редакцию 07.11.2022.

Petrakov V. D., Tyra A. V., Ushakov K. Y. (T. F. Gorbachev KuzSTU, Kemerovo, the Russian Federation, ushakovkju@kuzstu.ru)

SOLID RESIDUE OF THE LARGE TIRES' HEAT TREATMENT PROCESS AS A SORBENT FOR THE INDUSTRIAL WASTE WATER CLEANING

The article is devoted to the development of a combined scheme for the industrial rubber waste utilization. The combined scheme is based on the sequence of gasification and pyrolysis processes of rubber granules of used-up large-size dump truck tires to produce carbon-containing sorbents. The parameters of gasification and pyrolysis for obtaining the highest sorption values have been defined during the research.

Key words: carbon sorbent, gasification, pyrolysis, textural characteristics, methylene blue, iodine.

Funding: the work was carried out with financial support in accordance with additional agreement No. 075-03-2021-138/3 on the provision of subsidies from the federal budget for financial support of the state task for the provision of public services (internal number 075-ГЗ/Х4141/687/3).