

А.И. Юсевич, канд. хим. наук, зав. кафедрой НГПиНХ;
Д.В. Кузёмкин, канд. техн. наук, доц.;
Е.М. Осипёнок, ассист.; В.И. Жолнеркевич, асп.;
А.С. Барановская, инж. (БГТУ, г. Минск)

СОСТАВ И СВОЙСТВА ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ШИННОЙ РЕЗИНЫ

Отработавшие автомобильные шины являются значительным сырьевым ресурсом, ежегодное образование которого в мире достигает 12 млн. т [1]. Наиболее полно потенциал изношенных автопокрышек как вторичного сырья может быть раскрыт в результате их глубокой химической переработки, которая начинается, как правило, с процесса пиролиза. Поэтому изучение состава и свойств продуктов пиролиза шинной резины является актуальной задачей.

Резиновую крошку, полученную измельчением шин на основе изопренового каучука, подвергали пиролизу в шнековом реакторе при температурах 550–600°C в токе азота. Изучали влияние температуры пиролиза на состав и свойства жидких продуктов (пиролизатов) и сопоставляли их со свойствами нефти Urals. Пиролизаты делили на узкие фракции по температурам кипения: бензиновую (н.к.–180°C), дизельную (180–315°C), мазут (>315°C). Для фракций определяли плотность, кинематическую вязкость, показатель преломления, среднюю молекулярную массу, содержание углерода, водорода, серы, содержание ароматических углеводородов, йодное и кислотное числа, теплоту сгорания, температуру вспышки. Сопоставляли характеристики жидких продуктов пиролиза резины со свойствами товарных нефтепродуктов: автомобильного бензина, дизельного топлива, судовых топлив и топочного мазута.

Цель работы заключалась в определении свойств пиролизатов, требующих улучшения, и методов улучшения этих свойств для обеспечения возможности использования жидких продуктов пиролиза резины при производстве товарных нефтепродуктов.

По сравнению с нефтью в жидких продуктах пиролиза шинной резины содержится больше бензиновой и дизельной фракций и, соответственно, меньше тяжелой остаточной фракции (рисунок 1). При повышении температуры пиролиза увеличивается выход бензиновой фракции и снижается выход дизельной и остаточной фракций. По-видимому, с ростом температуры получают развитие реакции вторичного крекинга первичных летучих продуктов, образующихся в результате термодеструкции макромолекул каучука. Следует также отме-

тить, что при увеличении температуры пиролиза в пиролизате растет содержание воды, что может быть обусловлено разложением кислородсодержащих компонентов резины.

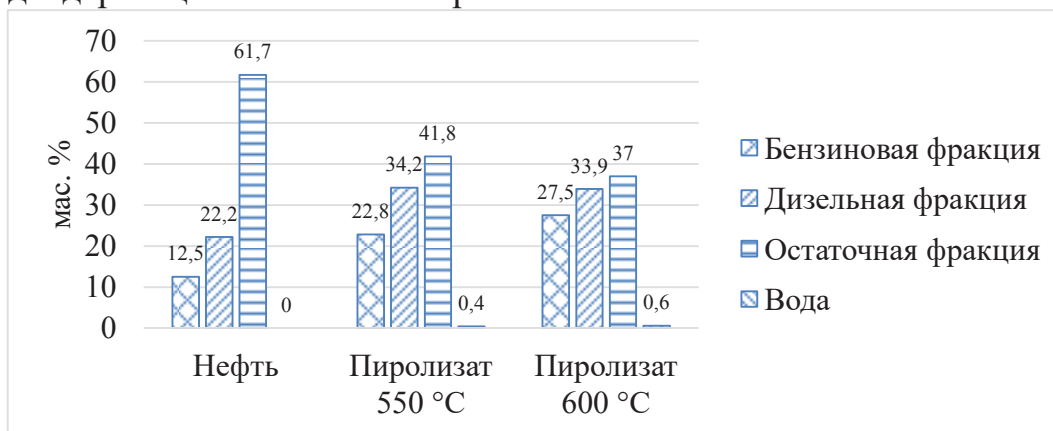


Рисунок 1 – Фракционный состав нефти и пиролизатов резины

Пиролизаты резины по сравнению с нефтью имеют на 4–10% большую плотность, в 9–14 раз большее йодное число, в 3–4 раза большее кислотное число, на 4–6% меньшую теплоту сгорания и на 55–61% меньшее содержание серы.

При увеличении температуры пиролиза резины на основе изопренового каучука в дистиллятных фракциях пиролизата возрастает содержание ароматических и алициклических углеводородов, снижается содержание алифатических структур и олефинов. При этом средняя молекулярная масса бензиновой фракции увеличивается, а дизельной – снижается.

Соединения серы, присутствующие в пиролизате, более летучи, чем сернистые соединения нефти, и при перегонке в большей степени концентрируются в дистиллятных фракциях (рисунок 2).

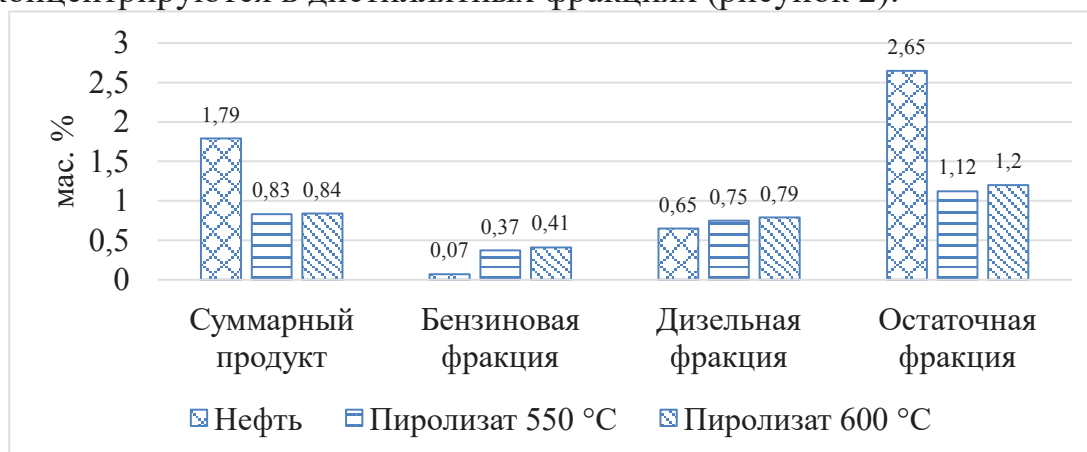


Рисунок 2 – Содержание серы в пиролизатах и их фракциях

Плотность бензиновых фракций пиролизатов, содержание серы в них и объемная доля ароматических углеводородов существенно

превышают нормативные значения для товарного автобензина. Кроме того, бензиновые фракции пиролизатов, полученных при 550 и 600°C, не удовлетворяют нормативным требованиям по объемной доле бензола. По-видимому, бензиновые фракции жидких продуктов пиролиза резины можно будет использовать как компоненты смешения товарных автобензинов после удаления из них серосодержащих соединений и ароматических углеводородов при помощи гидрогенизационных или экстракционных процессов. Уменьшение содержания ароматических углеводородов в пиролизных фракциях приведет также к снижению их плотности.

Пиролизные дизельные фракции также имеют завышенные значения плотности и содержания серы. В то же время температура вспышки образца, полученного при 600°C, оказалась значительно ниже нормативного значения. Кроме того, вязкости всех полученных образцов не попадают в требуемый диапазон значений. Все это ограничивает использование пиролизных дизельных фракций в качестве компонентов товарных дизельных топлив и требует, как минимум, их глубокой гидроочистки.

Тяжелая фракция летучих продуктов, образующихся в результате пиролиза резины при 550°C, может быть использована для производства низкосернистого топочного мазута марки М100 (таблица). Аналогичная фракция, выделенная из жидких продуктов пиролиза резины при 600°C, для этих целей не подходит из-за слишком большой вязкости.

Таблица 1 – Сопоставление остаточных фракций пиролизатов стопочным мазутом марки 100 по ГОСТ 10585-2013

Показатель	Значение для пиролизатов		Нормативное значение
	550 °С	600 °С	
Вязкость при 80°C, мм ² /с	53,1	129,5	≤50,00
Массовая доля серы, %	1,1	1,2	≤0,50–3,50
Температура вспышки в открытом тигле, °С	202	209	≥110

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Энергетические и ядерные процессы и технологии».

ЛИТЕРАТУРА

1. BIR Annual Report 2014 // Bureau of International Recycling. URL: <https://www.bir.org/component/flexicontent/download/28/105/36?-method=view> (дата обращения: 25.01.2023).