

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЛАЖНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА ПОЛИМЕРНОГО КОРДА ИЗНОШЕННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА КОБАЛЬТА

Луговой Ю.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М.

*Тверской государственный университет*

*Тверь, Россия*

### Введение

В связи с увеличением объемов утилизации вторичных шин методом механического измельчения с целью получения резиновых регенератов, образуется значительное количество полимерного корда входящего в состав изношенных шин [1]. Получаемый при переработке полимерный корд состоит из полиэфирных и полиамидных волокон, а также содержит до 50% трудноотделимой резиновой фракции. Из выше сказанного следует, что полимерный корд представляет собой сложную смесь полимерных отходов, разнородную по химической природе и составу специальных добавок. Исходя из этого, химические методы переработки, а также восстановление полимерных материалов (даже со значительной потерей качества) являются малоэффективными.

Наиболее эффективным методом переработки сложных смесей полимерных отходов с высокой скоростью и селективностью, а также качеством получаемых продуктов, являются каталитический пиролиз. Из утилизируемых полимерных отходов получают жидкие и газообразные топлива, а также твердые углеродсодержащие сорбенты [2-6].

Известно, что при высоких температурах наличие влаги приводит к существенному ускорению термической деструкции полиэфирных и полиамидных волокон, которые являются основой полиамидного и полиэфирного корда автомобильных шин [7-10]. Поэтому целесообразно исследовать влияние исходной влажности субстрата на процесс низкотемпературного каталитического пиролиза полимерного корда изношенных автомобильных шин с целью разработки эффективного метода переработки с получением жидких и газообразных энергоносителей. Поскольку исходная влажность полимерных отходов может изменяться в достаточно широком интервале, изучение влияния влажности исходного сырья будет способствовать оптимизации проведения процесса.

### Экспериментальная часть

В работе исследовано влияние влажности полимерного корда на выход продуктов каталитического пиролиза, а также исследован процесс влажного каталитического пиролиза с использованием в качестве катализатора хлорида кобальта с концентрацией 2% от массы навески полимерного корда. Выбор кобальт содержащей каталитической системы и ее концентрация были определены в работе [13]. Температура проведения процесса варьировалась в интервале от 350 до 600 °С.

Процесс проводился в реакторе с неподвижным слоем в атмосфере азота. Масса навески сухого корда составляла 2 г. Влажность полимерного корда изменялась в пределах от 10 до 100% из расчета на массу сухой навески.

### Результаты и обсуждение

Исходя из литературных источников [11,12] значительный распад полимерных составляющих корда происходит при температурах выше 350 °С. Поэтому на первом этапе работы было исследовано влияние влажности на процесс пиролиза полимерного корда при температуре 350 °С. Как видно из данных, представленных в таблице 1, при температуре пиролиза 350 °С наличие влаги в субстрате в интервале от 10 до 80% приводит к образованию жидкой органической фракции, а также способствует снижению массы твердого остатка на 5%. В данных условиях проведения эксперимента масса газообразных продуктов пиролиза не зависела от влажности полимерного корда.

Наличие влаги в субстрате, как уже отмечалось, существенно не влияло на массу газообразных продуктов, однако влияло на состав получаемой газообразной смеси. При увеличении влажности полимерного корда происходит рост объемов углеводородов  $C_1 - C_3$  (н.у.) на 30 - 70% по сравнению с сухим субстратом. Наибольший объем газообразных углеводородов соответствует влажности 50%. Это также сказывается на увеличении теплотворной способности газа.

Пиролиз при температуре 350 °С в присутствии хлорида кобальта с концентрацией 2% и влажностью 50 % приводит к снижению массы твердого остатка и увеличению массы жидкой фракции на 10% по сравнению с использованием сухого субстрата без катализатора. Также наблюдалось увеличение теплоты сгорания газообразной смеси. Данный эффект может быть объяснен увеличением концентрации углеводородов  $C_2 - C_3$  на 15-25%. Оптимальная влажность субстрата, обеспечивающая наибольшую степень конверсии и наибольшую теплотенность, составляет около 50 %, поэтому исследование влияния температуры на ход протекания процесса влажного пиролиза полимерного корда проводилось при 50 % исходной влажности субстрата.

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно сделать вывод о том, что влажность полимерного корда оказывает влияние на распределение продуктов в интервале температур проведения процесса 350 - 450 °С. При дальнейшем увеличении температуры влияние влажности на массовое распределение продуктов незначительно. Это, возможно, объясняется процессами испарения и обугливания влажного субстрата, а также изменением механизма температурного разрушения

полимерного сырья. К тому же, увеличение температуры проведения процесса пиролиза негативно сказывается на теплотворной способности получаемых газообразных продуктов за счет увеличения выхода низкомолекулярных газов с низкой теплотой сгорания. Поэтому, исследование процесса влажного каталитического пиролиза полимерного корда с использованием  $\text{CoCl}_2$  2% и влажности субстрата 50% проводилось при температуре 450 °С.

В таблице 1, приведены значения общих характеристик продуктов получаемых в результате каталитического и некаталитического процесса с влажностью 50%, а также для опыта с использованием сухой навески при температуре проведения процесса 450°С.

**Таблица 1.** Сравнительные характеристики продуктов пиролиза полимерного корда в зависимости от влажности сырья и использование катализатора при температуре 450 °С.

	Сухой образец	Влажность 50%	$\text{CoCl}_2$ 2%, влажность 50%
V $\text{H}_2$ , мл	26,30	36,48	81,79
V $\text{CH}_4$ , мл	27,77	30,90	36,47
V $\text{C}_2\text{-C}_3$ , мл	57,79	63,51	67,52

Как видно из представленных в таблице 1 данных, наилучший результат дает совместное использование влажности субстрата и действия катализатора, что сказывается на увеличении объемов углеводородов  $\text{C}_1\text{-C}_3$  и водорода, а также на общей теплоте сгорания газообразных продуктов пиролиза.

#### Выводы:

1. Исследовано влияние влажности в процессе пиролиза полимерного корда на выход основных продуктов и состав газовой фазы;
2. Оптимальная влажность субстрата, способствующая ускорению процесса деструкции и увеличению конверсии исходного сырья, а также увеличению выхода газообразных углеводородов составляет 50% от массы корда;
3. Температура проведения процесса 450 °С, позволяет достичь высокой степени превращения исходного субстрата, а также способствует получению газообразных продуктов с высокой теплотой сгорания, в отличии от более высоких температур проведения процесса;
4. По сравнению с некаталитическим процессом в отсутствие влаги каталитический пиролиз полимерного корда с использованием  $\text{CoCl}_2$  2% и влажностью субстрата 50% при температуре 450 °С способствовал:
  - увеличению массы жидкой фракции и снижению массы твердого остатка на 10%;
  - увеличению объема газообразных углеводородов на 20%;
  - увеличению объема образованного водорода в 2 раза;
  - увеличению общей теплоты сгорания газообразных продуктов на 35%.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Колосов А. Переработка автопокрышек, электр. ресурс: <http://www.idreforma.ru/articles/60626.html>, 20-6-2006.
2. Vasile, P. Onu, V. Barboiu, M. Sabliovschi, G. Moroi, Catalytic decomposition of polyolefins. II. Considerations about the composition and the structure of reaction products and the reaction mechanism on silica-alumina cracking catalyst. *Acta Polym.* **36**, 543 (1985).
3. S. Ali, A. A. Garforth, D. H. Harris, D. J. Rawlence, and Y. Uemichi, Polymer waste recycling over "used" catalysts, *Catal. Today* **75**, 247 (2002).
4. Z. Zhibo, S. Nishio, Y. Morioka, A. Ueno, H. Ohkita, Y. Tochihara, T. Mizushima, and N. Kakuta, Thermal and chemical recycle of waste polymers, **29**, 303 (1996).
5. A. R. Songip, T. Masuda, H. Kuwahara, and K. Hashimoto, Kinetic studies for catalytic cracking of heavy oil from waste plastics over REY zeolite, *Energy Fuels* **8**, 136 (1994).
6. G. M. Zeng, X. Z. Yuan, T. J. Hu, G. Yan, Y. Y. Yin, and J. B. Li, Manufacture of liquid fuel by catalytic cracking waste plastics in a fluidized bed, *Energy Sources* **25**, 577 (2003).
7. Петухов Б.В. Полиэфирные волокна. М., / Петухов Б.В. / «Химия», 1976, с. 86.
8. Нельсон У.Е. Технология пластмасс на основе полиамидов.-Пер.с англ./под ред. А.Я. Малкина.-М.: Химия, 1979.-256с.
9. Аверченко-Антонович Ю.О. Технология резиновых изделий: Учеб. пособие для вузов / Аверченко-Антонович Ю.О., Омельченко Р.Я., Охотина Н.А., Эбич Ю.Р. / Под ред. Кирпичникова П.А.-Л.:Химия,1991.-352с.:ил.
10. Федюкин Д.Л. Технические и технологические свойства резин./ Федюкин Д.Л., Махлис Ф.А. / -М.: Химия, 1985.-240с., ил.
11. Y. Sakata, M. A. Uddin, K. Koizumia and K. Muratab Thermal degradation of polyethylene mixed with poly(vinyl chloride) and poly(ethyleneterephthalate), *Polym. Degrad. Stab.*, **53**, 111–117 (1996).
12. Kamerbeek G., Kroes H., Grolle W., Thermal Degradation of Polymers, *Soc. Chem. Ind., Monogr.* № 13, 357(1961).

13. Kosivtsov Y., Lugovoy Y., Sulmam E. Low-temperature catalytic pyrolysis of polymeric cord of used automobile tyres for combustible gases production. / XL Annual Polish Conference on Catalysis /, Krakow, 2008.