

УДК 678.065.004.63

Д-р техн. наук В.Н. Беляков,
инж. Г.А. Рыжов
(ИГТМ НАН Украины),
асп. А.Ю. Полоз (ДГХТУ)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ
ДЕСТРУКЦИИ ИЗНОШЕННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН
В СРЕДЕ ОТРАБОТАННЫХ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
КАК СПОСОБА ИХ ПЕРЕРАБОТКИ**

Приведено результати лабораторних експериментальних досліджень по визначенню основних параметрів процесу термохімічного впливу в середовищі відпрацьованих рідких вуглеводнів на гумові складові зношених автомобільних шин

**RESEARCH OF PROCESS THERMOCHEMICAL
DESTRUCTION THE WORN OUT AUTOMOBILE TRUNKS IN
THE ENVIRONMENT OF THE FULFILLED LIQUID HYDROCARBONS
AS WAY OF THEIR PROCESSING**

There are results of laboratory experimental researches by definition of key parameters process of thermochemical influence in the environment of the fulfilled liquid hydrocarbons on rubber components of the worn out automobile trunks are resulted.

Одним из важных направлений экономии природных ресурсов является переработка отходов потребления резиновых изделий, и в первую очередь - вышедших из эксплуатации шин.

Последнее обусловлено не только тем, что шины - наиболее крупнотоннажная продукция резиновой промышленности, но и тем, что из-за большой массы отдельных шин они по легкости сбора и сортировки занимают особое место среди других видов изношенных резиновых изделий.

Шины выходят из эксплуатации главным образом вследствие износа, расслоения и разрыва деталей. Резина шин в процессе эксплуатации подвергается структурным изменениям, однако свойства ее, как правило, остаются относительно близкими к первоначальным. В 1 т шин содержится около 700 кг резины, которая может быть повторно использована для производства резинотехнических изделий и материалов строительного назначения. Кроме резины изношенные шины содержат текстильные и металлические армирующие материалы

В связи с этим процессу их переработки в настоящее время уделяется большое внимание в странах ближнего и дальнего зарубежья, где работают полупромышленные и промышленные установки различной мощности.

Как показывает анализ, в настоящее время существующие технологии переработки изношенных шин не могут решить проблему их утилизации в про-

мышленном масштабе ввиду их сомнительной привлекательности, как с экологической, так и с экономической точки зрения. Обусловлено это, главным образом, низкой производительностью технологического оборудования и цикличностью его работы.

Единственным выходом из этой ситуации является разработка принципиально новой технологии переработки изношенных шин [1]. В основе этой технологии лежат процессы размягчения резиновых составляющих в расплаве отработанных углеводородов с получением девулканизата и отделением его от металлокорда в шнековом прессе. Качественным отличием этой технологии является то, что она предусматривает осуществление непрерывного процесса переработки изношенных шин, без предварительного разделения их на фрагменты, что позволит достичь высокой производительности, соизмеримой с необходимыми объемами переработки данного вида отходов.

С целью предварительной оценки возможности термохимической деструкции изношенных шин в расплаве отработанных углеводородов и определения основных параметров такого процесса проведены экспериментальные исследования.

В качестве основных задач были определены следующие:

- выбор наиболее целесообразных температурных интервалов, в пределах которых процесс термохимической деструкции происходит с минимальными затратами энергии при достаточной продолжительности процесса;
- исследование характера и интенсивности изменения массы и объема экспериментальных образцов в зависимости от продолжительности термохимического воздействия;
- определение минимальных значений механических нагрузок на экспериментальные образцы, обеспечивающие их разрушение или деформацию (продавливание и т.д.) в зависимости от продолжительности термохимического воздействия;
- определение границ перехода процесса термохимической деструкции из режима размягчения экспериментальных образцов в режим их механического разрушения с последующим переходом в режим растворения в расплаве отработанных углеводородов.

Для проведения экспериментальных исследований отбирались автомобильные шины как отечественных, так и зарубежных производителей. Образцы резины размером 5×4 см вырезались как из боковой части шин, так и из протекторной части и помещались в реактор с отработанным машинным маслом. Образцы выдерживались в реакторе при следующих циклах температур 50⁰С, 100⁰С, 150⁰С, 200⁰С, 250⁰С, 300⁰С. Через каждые 30 минут в каждом цикле температур образцы тестировали на прочность (продавливание) с помощью специально изготовленного нагружающего устройства с переменной ступенчатой нагрузкой от 0,5 кг до 10 кг, что соответствовало давлению от 1кг/см² до 20 кг/см². Величина нагрузки на продавливание позволяла судить о степени их деструкции при различных температурных интервалах и длительности термохимического воздействия.

Установлено, что при выдержке в реакторе образцов резины в течении 7 часов в циклах температур 50⁰С, 100⁰С, 150⁰С продавливания не происходит. Это свидетельствует о том, что при таком температурном режиме регистрация процесса деструкции образцов резины возможна только при достаточно длительной выдержке их в реакторе. В цикле с температурой 200⁰С продавливание происходило, но только после достаточно длительной (более 7 часов) выдержки образцов в реакторе и при максимальной нагрузке (10 кг). При температуре 250⁰С уже после двухчасовой выдержки образцов в реакторе происходило продавливание образцов при средней нагрузке (6 кг). При температуре 300⁰С образцы практически сразу же разрушались (полная деструкция), что не давало возможности регистрации нагрузки. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что температурный режим 250-300⁰С является оптимальным для проведения экспериментальных исследований. Именно:

- процесс деструкции начинается при незначительной выдержке фрагментов шин в реакторе;
- сохраняется достаточная прочность образцов, необходимая для их дальнейшей переработки;
- не требуется значительных энергетических затрат для проведения процесса.

Исходя из этого, все дальнейшие экспериментальные исследования проводились при температуре 250⁰ С.

Для исследование характера и интенсивности изменения объемной массы образцов отработанных шин при их термохимической деструкции был использован весовой метод как наиболее подходящий для условий эксперимента.

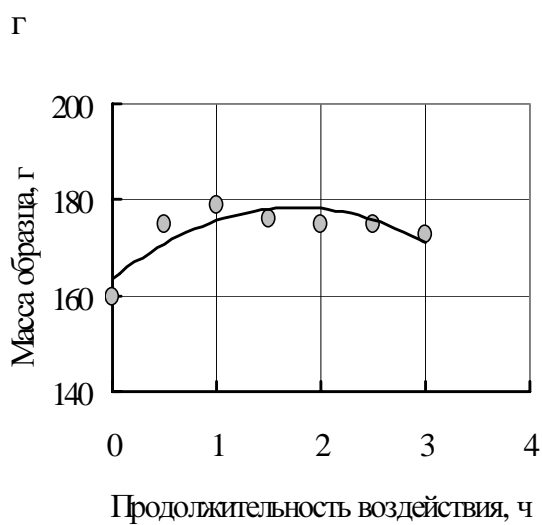
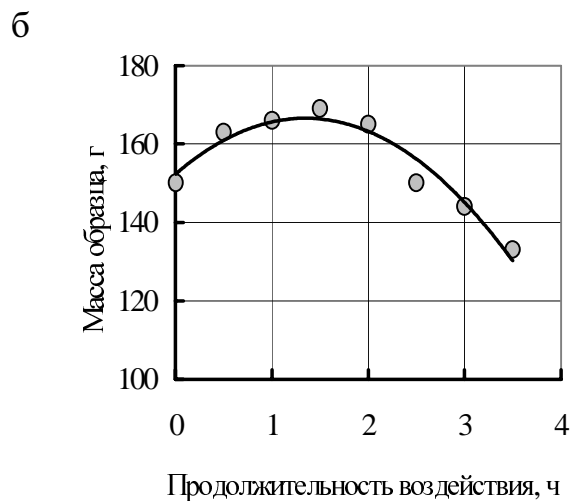
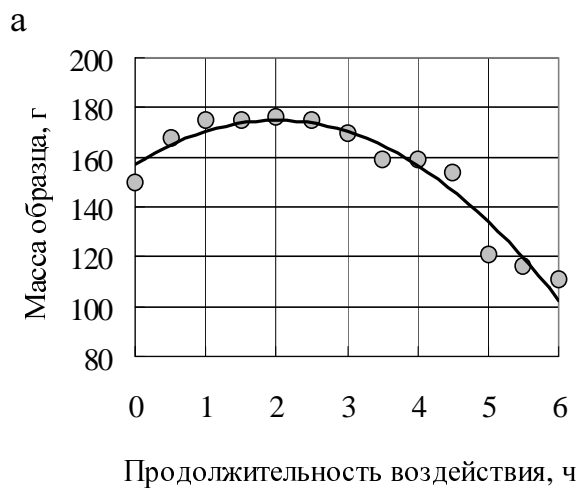
Установлено, что для образцов с матерчатым и металлическим кордом их масса и объем в зависимости от продолжительности термохимического воздействия изменялись по аналогичным закономерностям, описываемым параболической зависимостью вида

$$M_T = a_M \cdot T^2 + b_M \cdot T + c_M \quad (V_T = a_V \cdot T^2 + b_V \cdot T + c_V).$$

Здесь M_T и V_T соответственно, масса и объем образца в момент времени T нахождения в расплаве, a_M , b_M , c_M – коэффициенты уравнения регрессии, T – продолжительность воздействия.

На рис. 1 приведены графики изменения массы образца с матерчатым кордом в зависимости от времени термохимической деструкции. Анализ этих графических зависимостей указывает на практически одинаковый вид аппроксимирующего уравнения $M_T = f(T)$ для всех исследуемых образцов с матерчатым кордом. В изменении массы образцов от времени их нахождения в расплаве отработанных углеводородов можно выделить два этапа.

Первый этап продолжительностью 1,5-2,0 часа характеризуется увеличением массы образцов. Это происходит за счет их насыщения расплавом при набухании. Увеличение массы образцов по отношению к первоначальному значению достигает 12-18%. В этот период деформирование образцов (расслоение, унос частиц с поверхности и т.д.) не наблюдается.



а,б,в,г,д – начальная масса образца соответственно 150, 150, 160,160 и 164 г

Рис. 1 – Графические зависимости изменения массы образцов с матерчатым кордом от продолжительности их нахождения в расплаве отработанных углеводов

Второй этап начинается после 1,5-2,5 часов нахождения образцов в расплаве отработанных углеводородов. В этот период начинается ускоренное уменьшение массы образцов за счет их деформирования: происходит их расслоение, с поверхности образцов начинается интенсивный унос частиц расплавом и т.д. Через 2,5-4,5 часа масса образцов достигает первоначального значения, однако структурно образцы претерпели существенные изменения за счет насыщения расплавом отработанных углеводородов и начавшимся процессом их деформации.

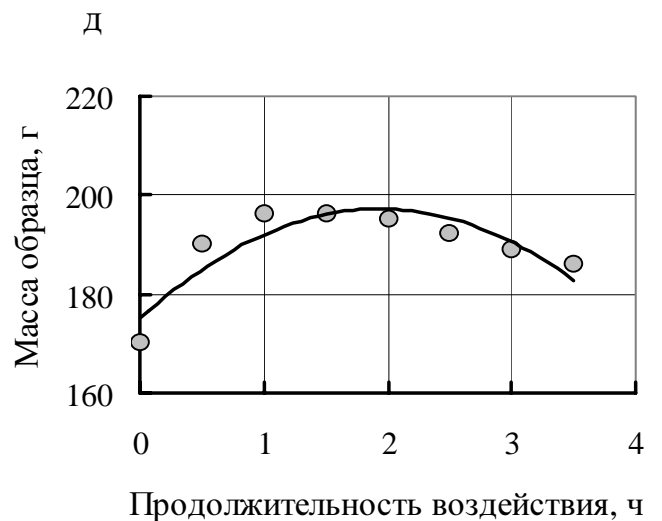
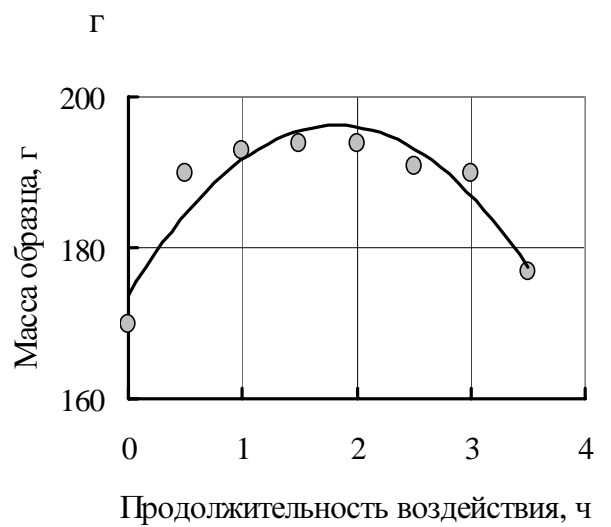
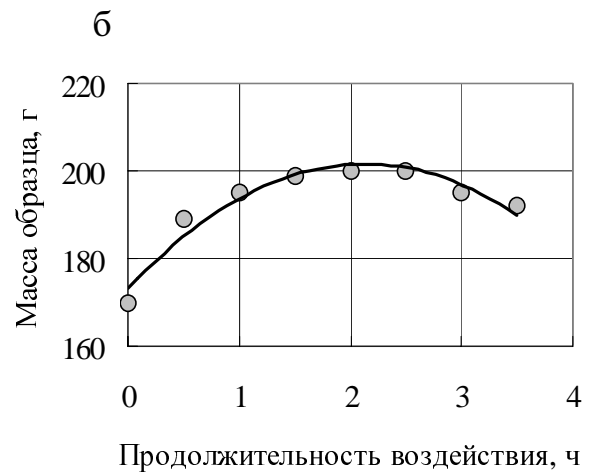
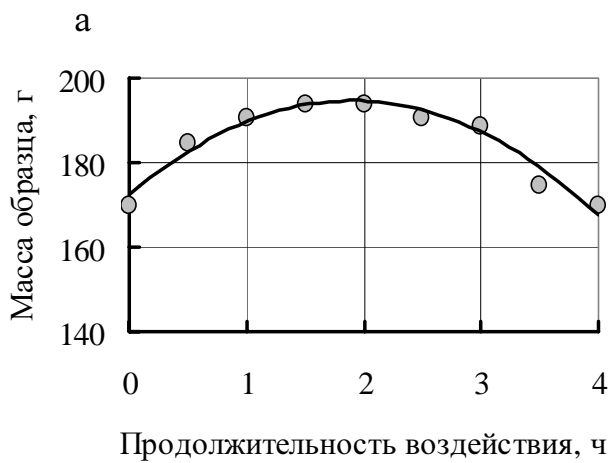
На рис. 2 приведены графики изменения массы образца с металлическим кордом в зависимости от времени термохимической деструкции. Анализ графических зависимостей показывает идентичность аппроксимирующих уравнений как для образцов с матерчатый, так и с металлическим кордом. Также выделяются два этапа в изменении массы образцов от времени их нахождения в расплаве отработанных углеводородов. При этом продолжительность первого этапа несколько больше – 2,0-3,0 часа за счет особенностей процесса насыщения образцов с металлическим кордом расплавом отработанных углеводородов. Увеличение массы образцов по отношению к первоначальному значению достигает 15-18%. В этот период деформирование образцов также не наблюдается.

Второй этап начинается после 2,0-3,0 часов нахождения образцов в расплаве отработанных углеводородов. В этот период начинается интенсивный процесс расслоения образцов по поверхности металлокорда за счет лучшей его теплопроводности и унос частиц образцов расплавом с их поверхности. Через 3,5-4,5 часа масса образцов достигает первоначального значения.

При всей идентичности процесса деструкции экспериментальных образцов следует отметить некоторую индивидуальность в параметрах (см. рис. 1 и рис. 2). Эти особенности связаны с условиями проведения экспериментальных исследований, индивидуальными особенностями изготовления, строения и эксплуатации шин.

Определение минимальных значений механических нагрузок на экспериментальные образцы, при которых происходило их разрушение или деформация (продавливание и т.д.), в зависимости от длительности термохимического воздействия, проводилось с помощью ранее упоминавшегося нагружающего устройства. Результаты исследований приведены на рис. 3.

Как показывают графики для образцов из протекторной части шины аппроксимирующая функция имеет явно выраженный участок кривой, на котором нагрузка существенно не изменяется некоторое время. Продолжительность такого состояния составляет 1,5-2 часа. В дальнейшем происходит интенсивное снижение значений требуемой нагрузки продавливания. Через 4,5-5,5 часов требуемая нагрузка практически снижается до нуля, что свидетельствует о полном разрушении образца под воздействием расплава через этот промежуток времени. Для образцов разной толщины аппроксимирующие функции симметрично размещаются с некоторым смещением по координатным осям;



а,б,в,г,д – начальная масса образца соответственно 170, 170, 169,170 и 170 г

Рис. 2 – Графические зависимости изменения массы образцов с металлическим кордом от продолжительности их нахождения в расплаве отработанных углеводородов



1, 2 – образцы из боковой части шины с матерчатым кордом толщиной, соответственно, 5 и 15 мм;

3, 4 – образцы из протекторной части шины с матерчатым кордом толщиной, соответственно, 15 и 30 мм

Рис. 3 – Требуемая величина нагрузки для продавливания экспериментальных образцов

Для образцов из боковой части шины требуемая нагрузка для продавливания образца интенсивно снижается, практически по линейной зависимости. Отсутствие на графике аппроксимирующей функции некоторого участка со стабильной требуемой нагрузкой определяет достижение значения $P_T = 0$ через 3,5-4,0 часа после помещения образцов в расплав отработанных углеводородов.

Величина требуемой нагрузки для разрушения шин шнековым прессом может быть реально обеспечена через 3-5 часов их нахождения под термохимическим воздействием.

Комплексный анализ результатов проведенных экспериментальных исследований позволил выделить три режима процесса термохимической деструкции изношенных шин в расплаве отработанных углеводородов (рис. 4):

- режим размягчения;
- режим механического разрушения и частичного растворения;
- режим полного растворения.

Границы перехода от одного режима к другому, определяемые продолжительностью термохимической деструкции, в зависимости от толщины фрагментов шин приведены на рисунке 4

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования позволили определить основные параметры термохимического воздействия и на их основе

установить общие закономерности влияния этого процесса на фрагменты изношенных автомобильных шин с целью получения из них ликвидных продуктов переработки

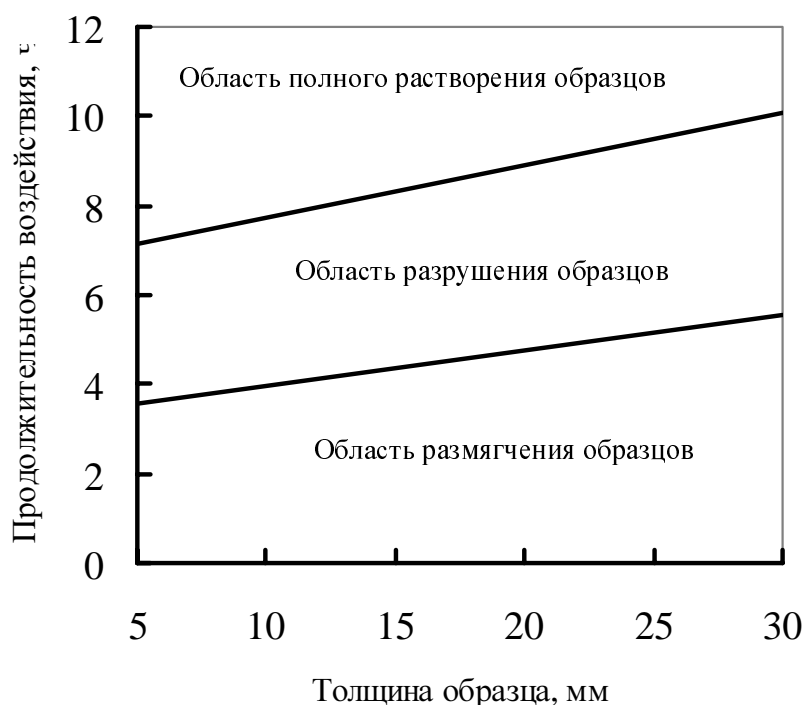


Рис. 4 - Границы перехода процесса термохимической деструкции из режима размягчения экспериментальных образцов в режим их механического разрушения и растворения в расплаве отработанных углеводов

Результаты полученные при проведении исследований, позволят более обоснованно планировать дальнейшие экспериментальные работы с целью выбора рациональных параметров технологии утилизации изношенных автомобильных шин и оборудования для ее осуществления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беяков В.Н., Молчанов О.А., Емец Н.А. Проблема образования и накопления изношенных автомобильных шин // Геотехническая механика: Межведомственный сборник научных трудов / Ин-т геотехнической механики НАН Украины. – Днепропетровск, 2005. – Вып. 55. – С. 92-97