

УДК 66.014

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЛИЗА РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ В СМЕСИ С ГОРЮЧИМ СЛАНЦЕМ

© 2017 г. Е. Г. Горлов^{a,*}, Дун Жуйкунь^{b,**}, Е. Е. Горлова^{c,***},
В. Г. Андриенко^{d,****}, А. С. Богдан^{e,*****}

^aООО “НТЦ-ИГИ”

^bЧунчинский университет, КНР

^cОАО “ВНИПИнефть”

^dЗАО “Компомаш-ТЭК”

^eЗАО “ТЭО ЭКО”

*E-mail: gorloveg@mail.ru

**E-mail: 465610278@gg.com

***E-mail: EvgeniyaGorlova@vniplineft.ru

****E-mail: 38andrienko@mail.ru

*****E-mail: bogdan57@rambler.ru

Поступила в редакцию 29.09.2016 г.

Изучен процесс получения вяжущих для дорожного строительства из отработанных шин и горючих сланцев в проточных условиях. Показано, что процесс технологически гибкий, и из различных марок тяжелых нефтяных остатков можно получать качественные битумные материалы.

DOI: 10.7868/S0023117717040107

В связи с быстрым ростом количества производимых автомобилей (ежегодный прирост автопарка в России составляет 10–12%) и, следовательно, с ростом транспортных и техногенных нагрузок на дороги, в настоящее время важное значение приобрели две проблемы: утилизация изношенных шин, огромное количество которых образуется в процессе эксплуатации и амортизации автотехники и увеличение срока службы асфальтобетонных покрытий автомобильных дорог.

Общемировые запасы изношенных автошин оцениваются в 25 млн т при ежегодном приросте не менее 7 млн т. В России и СНГ ежегодный объем выбрасываемых автошин оценивается цифрой более 1 млн т, при этом в Москве и Московской области накапливается до 100 тыс. т, в Петербурге и Ленинградской области – около 50 тыс. т.

Решение проблемы утилизации изношенных автомобильных шин во многом определяется как техническими возможностями (наличием эффективных технологий и мощностью шинперерабатывающих заводов), так и экологическим законодательством, запрещающим сжигание и захоронение этого промышленного отхода.

В то же время использованные автопокрышки – это ценное вторичное сырье, содержащее 65–70% резины (каучук), 15–25% технического углерода, 10–15% высококачественного металла, поэтому

разработка экономически эффективной технологии переработки автошин позволит не только решить экологические проблемы, но и обеспечить высокую рентабельность перерабатывающих производств.

Ранее в ИГИ был разработан процесс термолиза смеси тяжелых нефтяных остатков и резиновой крошки в присутствии органоминеральных активаторов (рядовые горючие сланцы, природные цеолиты), который был отработан в автоклавных условиях [1–3].

В данном сообщении представлены результаты, полученные при осуществлении этого процесса в проточных условиях в лабораторной установке с объемом реактора 4 л и на опытной установке с объемом реактора 1 м³, расположенной в п. Кудепста (Сочи).

В качестве объектов исследований были выбраны ТНО: – мазут (табл. 1) и органоминеральная активированная добавка – рядовой горючий сланец Ленинградского месторождения (г. Сланцы) с характеристиками (мас. %): W^a 0.8; A^d 46.5; $(CO_2)_{\min}$ 14.0; S^{daf} 80.12; H^{daf} 9.43; S^{daf} 1.51; N^{daf} 0.26; $O_{\text{(по разности)}}$ 8.68.

В качестве резинового сырья использовали резиновую крошку Чеховского завода, чипсы (куски шин размером порядка 25 на 25 мм) и активированную резиновую крошку, полученную по технологии ЗАО “Компомаш-ТЭК”. Отличительной особенностью

Таблица 1. Физико-химические свойства тяжелых нефтяных остатков

Сырье	Плотность, кг/м ³	Н.к., °С	Фракционный состав, об. %		ВУ при 80 °С	Содержание, мас. %			
			н.к. – 360 °С	выкипает до 450 °С		вода	асфальтены	сера	механические примеси
Прямогонный мазут Московского НПЗ (мазут 1)	937	252	12.4	45.8	10.5	0	1.9	2.2	0
Мазут висбрекинга Ярославского НПЗ (мазут 2)	921	305	6.7	44.1	7.6	0.1	2.4	3.2	0.1

этой технологии является механохимическое измельчение чипсов размером менее 8 мм за счет мощного сжатия с одновременным сдвигом и сбросом давления. В результате получается крошка с высокоразвитой поверхностью размером менее 0.8 мм с конфигурацией рваных поверхностей.

Процесс переработки резиновой крошки в резинобитумные композиции состоит из четырех стадий: подготовка горючего сланца и его смешение с нефтяным остатком; смешение полученной суспензии с резиновой крошкой; термохимическая переработка полученной суспензии; разделение продуктов переработки с выделением газов, дистиллята и целевого остатка.

Поскольку процесс получения резинобитумного вяжущего включает стадию подачи суспензии в реактор, изучали возможность предварительного получения транспортабельной суспензии из нефтяного остатка, горючего сланца и резиновой крошки. Установлено, что растворение резиновой крошки и чипсов зависит от температуры реакции. Для чипсов это температура 200 °С и выше, а для резиновой крошки – 150–200 °С при времени изотермической выдержки 30–60 мин. С повышением температуры изотермической выдержки вязкость полученной суспензии уменьшается, например, если при термолизе из мазута 1 с 40 мас. % резиновой крошки Чеховского завода в присутствии 3% горючего сланца после 60 мин изотермической выдержки при 150 °С получена суспензия с вязкостью при 80 °С 0.412 Па · с, то при 200 °С – уже однородная суспензия с вязкостью 0.133 Па · с. Аналогично при термолизе в мазуте 2 резиновой крошки при 150 °С вязкость суспензии была 0.350 Па · с и при 200 °С – 0.097 Па · с. Установлено, что процесс низкотемпературного термолиза резиновой крошки ускоряется в присутствии горючего сланца. Образуется более

низковязкая и однородная суспензия, например, использование мазута 1 без введения горючего сланца при 150 °С приводит к получению суспензии с мелкими комками и вязкостью 0.468 Па · с, что играет важную роль для ее перекачки.

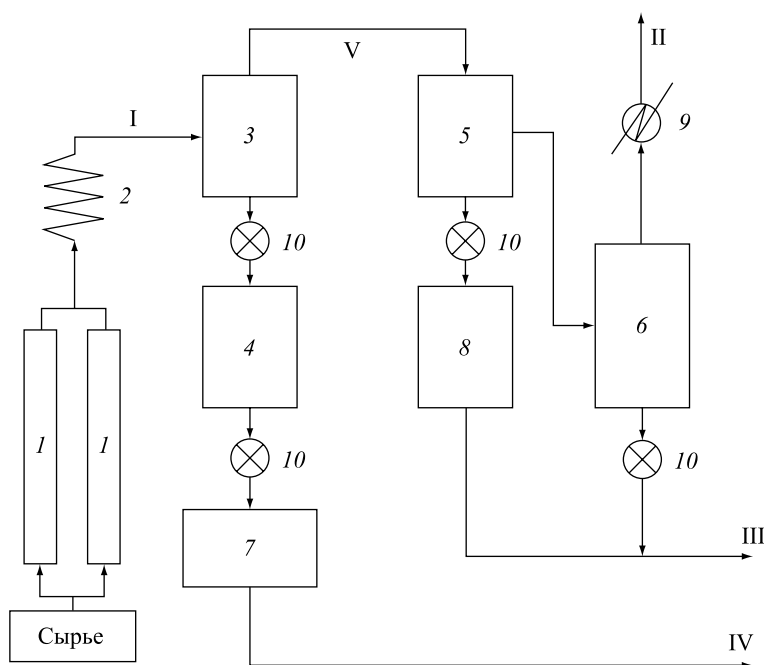
Изучение процесса термолиза суспензии осуществляли в проточных условиях на установке, принципиальная схема которой приведена на рисунке. Во всех пробегах предварительно мазут, нагретый до 180–200 °С, смешивали со сланцем и затем при этой температуре при постоянном перемешивании проводили низкотемпературный термолиз смеси с измельченной резиновой крошкой.

Ниже приведены данные, полученные при термолизе в мазуте 1 резиновой крошки Чеховского завода, взятой в количестве 25 мас. %, при следующих технологических параметрах: температура 400 °С, объемная скорость 2 ч⁻¹ и концентрации горючего сланца 5 мас. % (табл. 2), а также с резиновой крошкой, полученной по технологии ЗАО “Компомаш-ТЭК” при тех же технологических параметрах (табл. 3).

Жидкие продукты, полученные на проточной установке совместного термолиза мазута с резиновой крошкой в присутствии активирующей добавки, подвергали атмосферной и вакуумной перегонке с выделением фракций: фракция н.к. – 180 °С; фракция 180–360 °С; фракция 360–420 °С; остаток выше 420 °С. Газообразные продукты после охлаждения до 20 °С пропускали через газовые часы и анализировали хроматографически.

Как следует из данных, представленных в табл. 4, 5, получаемые в процессе термолиза светлые фракции можно применять в качестве добавок к моторным топливам после доведения их до товарного состояния.

В данной работе качество резинобитумного связующего, полученного при совместном термолизе мазута с резиновой крошкой в присутствии



Принципиальная схема пилотной установки термохимической переработки тяжелых нефтяных остатков: 1 – дозатор, 2 – печь, 3 – реактор, 4 и 5 – холодный сепаратор высокого давления, 6 – холодный сепаратор низкого давления, 7 и 8 – приемники, 9 – газовые часы, 10 – вентили. Технологические потоки: I – суспензия, II – газ, III – дистиллят, IV – жидкие продукты, V – парогазовый поток.

Таблица 2. Материальный баланс термолитза мазута 1 Московского НПЗ в присутствии горючего сланца с резиновой крошкой Чеховского завода

Приход			Получено		
наименование	кг	мас. %	наименование	кг	мас. %
Мазут 1	8.4	70	Газ	0.43	3.6
Резиновая крошка	3.0	25	Фракция:		
Горючий сланец	0.6	5	н.к. –180 °С	1.79	14.9
			180–360 °С	3.67	30.6
			360–420 °С	0.86	7.2
			Остаток выше 420 °С	4.93	41.1
			Потери	0.32	2.6
Итого	12	100	Итого	12	100

Таблица 3. Материальный баланс термолитза мазута 1 Московского НПЗ в присутствии горючего сланца с резиновой крошкой, полученной по технологии ЗАО “Компомаш-ТЭК”

Приход			Получено		
наименование	кг	мас. %	наименование	кг	мас. %
Мазут	12.75	85	Газ	0.63	4.2
Резиновая крошка	1.50	10	Фракция:		
Сланец	0.75	5	н.к. –180 °С	2.52	16.8
			180–360 °С	4.47	29.8
			360–420 °С	1.07	7.1
			Остаток выше 420 °С	5.99	39.9
			Потери	0.32	2.2
Итого	15	100	Итого	15	100

Таблица 4. Физико-химические свойства бензиновой фракции н.к. – 180 °С

Показатель	Первый пробег	Второй пробег
Плотность (кг/м ³) при 20 °С	738	740
Показатель преломления, n_D^{20}	1.4365	1.4372
Содержание серы, мас. %	0.71	0.55
Йодное число, г J_2 /100 мл	32.1	20.6
Фракционный состав, об. %:		
н.к.	35	32
Выкипает, %:		
10	70	69
50	121	115
90	178	180
98	186	185
к.к.	188	187

Таблица 5. Физико-химические свойства дизельной фракции 180–360 °С

Показатель	Первый пробег	Второй пробег
Плотность (кг/м ³) при 20 °С	831	835
Показатель преломления, n_D^{20}	1.4639	1.4643
Содержание серы, мас. %	1.1	0.9
Йодное число, г J_2 /100 мл	18.5	13.5
Фракционный состав, об. %:		
н.к.	171	168
Выкипает, %:		
10	185	184
50	241	241
90	350	352
98	363	362
к.к.	363	362

активирующей добавки, было оценено в ГП “РосДорНИИ” (табл. 6–8). Испытания проводились в соответствии с методиками, регламентированными ГОСТ 22245-90 “Битумы нефтяные дорожные вяжущие”. С использованием полученных материалов были приготовлены образцы мелкозернистого щебеночного асфальтобетона типа “Б” и “Бх” по ГОСТ 9128-90 “Смеси асфальтобетонные, аэродромные и асфальтобетон”, а их испытания проводились по ГОСТ 12807-98 “Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства”. При подборе состава асфальтобетона содержание органоминеральной добавки в вяжущих учитывали как часть активированного минерального порошка.

Применение таких вяжущих благоприятно влияет на однородность асфальтобетонов, поскольку обеспечивает гомогенное распределение наполнителя в битуме и полное обволакивание битумом частиц наполнителя.

Результаты испытаний мелкозернистых асфальтобетонов типов “Б” и “Бх” показали, что при использовании вяжущих, содержащих сланцы,

в качестве минерального порошка могут быть получены следующие показатели. Из представленных в табл. 7, 8 данных следует, что применение битумных композитов, модифицированных добавками горючего сланца, позволяет за счет более высокой прочности, морозостойкости, а также большей стабильности свойств при температурных воздействиях увеличить срок службы дорожных покрытий. Применение асфальтобетонных смесей на основе битумного композита можно осуществлять в соответствии с общими указаниями “Пособия по строительству асфальтобетонных покрытий и оснований автомобильных дорог и аэродромов” без ограничения области их применения. Активирующие добавки выполняют роль как инициатора радикалов, так и аккумулятора коксовых отложений. Насыщенная коксом твердая фаза частиц минеральной части горючего сланца вместе с непрореагировавшим остатком может быть использована для получения качественного дорожного битума.

Эти данные также позволяют сделать вывод о том, что представленные резинобитумные вяжущие за счет введения в процесс их получения резиновой

Таблица 6. Основные характеристики битумного вяжущего

Показатель	Образец	
	вяжущее 1-го пробега	вяжущее 2-го пробега
Пенетрация, 0.1 мм при (°C):		
0	35	40
25	85	110
Растяжимость при 0°C	25	42
Температура размягчения, °C	56	58
Температура хрупкости, °C	-25	-35
Адгезия к граниту	Хорошая	Отличная

Таблица 7. Показатели свойств мелкозернистого асфальтобетона типа “Б”

Показатель	Требования ГОСТ 9128 для марки 2 (2-я зона)	Вяжущее 1-го пробега	Вяжущее 2-го пробега
Прочность при сжатии (МПа) при температуре (°C):			
50	Не менее 1.0	1.17	1.16
20	Не менее 2.2	2.85	2.85
0	Не более 12.0	10.25	10.20
Водостойкость	Не менее 0.85	0.97	0.98
Водостойкость при длительном водонасыщении	Не менее 0.75	0.78	0.86
Водонасыщение, %	1.5–4.0	3.5	3.2

Таблица 8. Показатели свойств мелкозернистого асфальтобетона типа “Бх”

Показатель	Требования ГОСТ 9128 для марки 2 (2-я зона)	Вяжущее 1-го пробега	Вяжущее 2-го пробега
Прочность при сжатии (МПа) при 20°C до прогрева:			
сухих	Не менее 1.0	1.25	1.45
водонасыщенных	Не менее 0.7	0.91	1.02
после длительного водонасыщения	Не менее 0.5	0.72	0.78
Прочность при сжатии (МПа) при 20°C после прогрева:			
сухих	Не менее 1.3	1.52	1.7
водонасыщенных	Не менее 1.0	1.22	1.35
после длительного водонасыщения	Не менее 0.8	1.0	1.1
Водонасыщение, %	5–9	7.8	7.5

крошки отличаются хорошими показателями пластичности, температуры хрупкости, адгезионным свойствам и растяжимости.

По предложенной технологии были проведены испытания на Опытно-промышленной установке в п. Кудепста (Сочи). Процесс проводили в присутствии горючего сланца, как активирующей добавки. В качестве сырья использовали парафинистый мазут, полученный из грозненской нефти на

Туапсинском НПЗ, из которого по традиционной технологии невозможно производить битумы.

В одном пробеге использовали резиновую крошку Тушинского завода, а в другом – чипсы размером 25 × 25 мм. В результате были получены два образца резинобитумных композиций с $T_{разм} = 55.5$ и 118.5 °C (по КиШ).

Тестирование этих образцов по стандартам КНР (работу выполняли в рамках договора между

Таблица 9. Физико-механические свойства резинобитумных композиций, полученные в испытательном центре КНР

Показатель	Резинобитумная композиция	
	1	2
Пенетрация при 25°C, 100 г, 5 с – 0.1 мм	106.3	29.13
$T_{\text{разм}}, ^\circ\text{C}$	61.1	Выше 100
Дуктильность, 5 см/мин, при температуре (°C):		
5	3.53	0.70
15	4.60	0.73
25	6.57	1.20
Вязкость, Па · с, при 20°C	240.1	4920.7
Эластичное восстановление (при 25°C, 10 см, 60 мин)	Отличное	

ООО “НТЦ-ИГИ” и Чунчинским университетом), проведенное в лаборатории дорог и мостов (КНР) показало (табл. 9), что композиция 1 обладает хорошими физико-механическими свойствами по сравнению с обычным битумом и при высоких температурах сохраняет свои теплотехнические свойства.

Композиция 2 имеет хорошие высокотемпературные свойства и после определенных доработок пригодна в качестве компонента асфальта, идущего на получение дорожных покрытий с интенсивным движением в жарких странах.

Однако эти образцы не отвечают полностью стандартам КНР, в частности по показателю “дуктильность” (Т0605-2011), из-за наличия в них мелкодисперсного наполнителя (технического углерода, минеральной части горючего сланца и других присадок), поэтому требуется доработка как рецептур, так и параметров термолиза композиций для получения вязущих с необходимым набором комплекса свойств.

Таким образом, разработанный процесс смешения резиновой крошки с нефтяными остатками с получением резинобитумной композиции отличается от известных зарубежных процессов когда используют традиционный грубый золь, образующийся преимущественно при физико-механическом смешении горячего нефтяного битума с резиновой крошкой, что существенно влияет на физико-механические свойства асфальта.

Предложенный процесс регулируется как температурой растворения резиновой крошки

с получением из нее макро- и микрорадикалов, взаимодействующих с макромолекулами нефтяных остатков, так и (в случае необходимости) дополнительным окислением воздухом. При этом протекают реакции химического взаимодействия, позволяющие расширить интервал пластичности резинобитумной смеси, а также структурирования ее мелкодисперсным углеродом, позволяющим повысить ингибирующий эффект от воздействия солнечного облучения на старение асфальта.

В качестве сырья можно использовать любые нефтяные остатки вплоть до получаемых из парафинистых нефтей, поскольку в процессе можно регулировать качество получаемой продукции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горлова Е.Е., Нефедов Б.К., Горлов Е.Г. // ХТТ. 2009. № 4. С. 33.
2. Нефедов Б.К., Горлова Е.Е., Горлов Е.Г. // ХТТ. 2009. № 1. С. 58.
3. Горлова Е.Е., Нефедов Б.К., Горлов Е.Г., Ольгин А.А. // ХТТ. 2008. № 2. С. 36.
4. Нефедов Б.К., Горлова Е.Е., Горлов Е.Г. // Катализ в пром-сти. 2009. № 2. С. 25.
5. Нефедов Б.К., Горлова Е.Е., Горлов Е.Г. // Экология и пром-сть России. 2008. № 5. С. 8.