

**ОПТИМИЗАЦИЯ НА ПРОЦЕСА НА ТЕРМИЧЕН КРЕКИНГ НА ИЗЛЕЗЛИ  
ОТ УПОТРЕБА ПРОТЕКТОРНИ ВУЛКАНИЗАТИ.**

**Милен Димов**

*Университет "Проф. Д-р Асен Златаров" – 8010 Бургас, България,  
Фак. Природни науки, кат. "Органична химия",  
E-mail: midimow@abv.bg*

**OPTIMIZATION OF THE PROCESS OF THERMAL CRECKING OF DISUSED  
TREAD VULKANIZATES.**

**Milen Dimov**

*University "Prof. Dr. Asen Zlatarov" – 8010 Bourgas, Bulgaria  
Faculty of Natural Sciences, Department of Organic Chemistry,  
E-mail: midimow.@abv.bg*

**ABSTRACT**

The thermal cracking of waste protect vulcanizates was investigated with a view to comparing the process with other processes, which are used to obtain an additional quantity of motor fuels from one hand and from another to utilize the wastes from different protect vulcanizates. The results indicate that the used process is available to produce additional quantity of fractions, which may be used as additives in some oil fuels.

*Key words: thermal cracking, vulcanizates, fuel.*

**ВЪВЕДЕНИЕ, ЦЕЛ**

Ежегодното отпадане от употреба на голямо количество протекторни вулканизати води до замърсяване на околната среда, поради високата им устойчивост спрямо действието на слънчева светлина, влага, кислород, озон и др. Към негативните страни на износените гуми, може да се отнесе и тяхната пожароопасност, а продуктите от неконтролираното им изгаряне оказват вредно влияние както на осолната среда, така и на нейните обитатели.

Развитието на каучуковата промишленост доведе до натрупването на огромни количества отпадни материали. В настоящия момент в редица страни се работи по проблемите на оползотворяването им, в това число и на износени гуми [1].

Проблемът, отнасящ се до използването на износените гуми има значително икономическо значение. Използването на природните ресурси непрекъснато нараства, а те от своя страна непрекъснато намаляват и добиването им става все по-скъпо. Протекторните вулканизати, съдържащи каучукова съставка имат свойства сравнително близки до тези на първоначално вложения материал, както и определени количества амиращи (текстилни и метални) материали, представляват много добър източник на суровини [2,3].

Съществуващите методи за преработка и използване на износени протекторни вулканизати (ИПВ) могат да се обобщят в следните групи в зависимост от характера на структурните изменения, които претърпява каучуковата съставка в тях [4,5].

Методи, при които използването на протекторни вулканизати се извършва без структурни изменения на каучуковия материал и без изменение на размера им.

Методи, при които не се извършва значителни структурни изменения в

каучуковата част, като производство на мленки с различна степен на дисперсност [6-8].

Технологични процеси, съпроводени с дълбоки структурни изменения на каучука. Към тях се причисляват процесите на пиролиз[10], взаимодействие с агресивни реагенти[11].

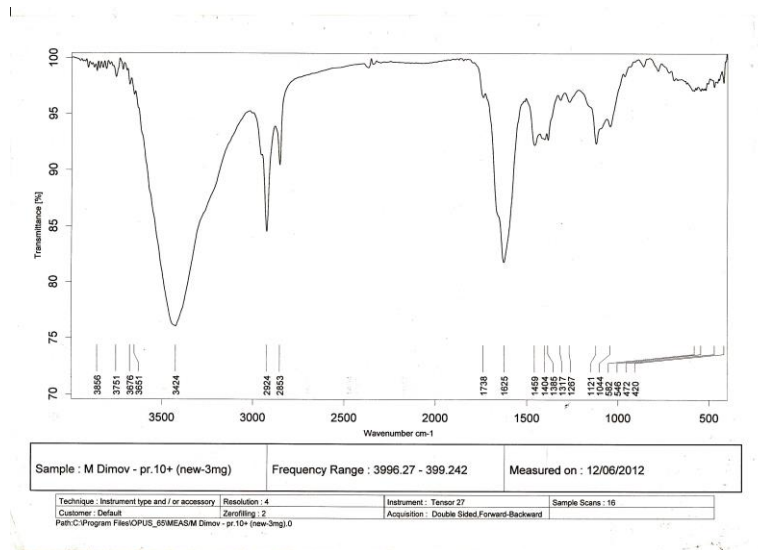
Методи за оползотворяване на износени гумми чрез пълно разрушаване структурата на каучука.

Натрупването на отпадъци от каучукопреработващите предприятия и износените гумени изделия се превръщат в особено актуален икономически и екологичен проблем. Тяхната висока устойчивост спрямо атмосферни и бактериарни процеси налага разработването на много методи за усвояване на ИПВ [9].

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Като вариант за оползотворяване на протекторни вулканизати, съчетавайки идеята за опазване на околната среда и за получаване на допълнително количество синтетично гориво бяха извършени експерименти на термичен крекинг със суровина от ИПВ при лабораторни условия. Използваните от нас мленки са със размер 0.5 – 0.4. Използваната от нас суровина както и получените продукти са изследвани чрез метода на ИЧ спектроскопия. На фиг.1 е представен ИЧ спектър на използваната от нас изходна суровина.

фиг. 1. Инфрарчервен спектър на изходната суровина.



Процесът на термичен крекинг се проведе в лабораторни условия при температура – 400-450 °С и налягане близко до атмосферното, и различно време на контакт, с цел установяване на оптимален добив на течни продукти. Температурата на процеса беше съобразена със състава и подбрана на база литературни данни и промишлено приложение на процеса [9].

В таблица 1 е представена физико-химичната характеристика на полученото

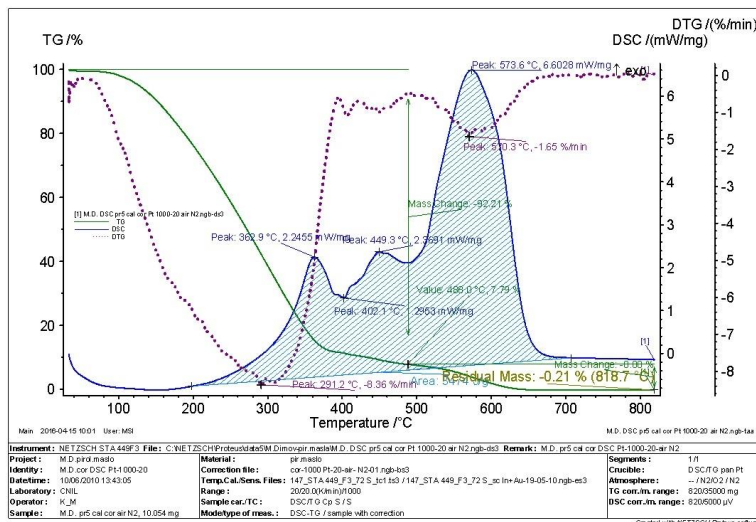
пиролизно масло – продукт на деструкцията на ИПВ чрез термичен крекинг при условия описани по-горе.

Таблица 1. физикохимична характеристика на полученото пиролизно масло.

Показател	Използван метод	Резултат
Кинематичен вискозитет при 80 °C, mm <sup>2</sup> /s	БДС EN ISO 3104 +AC	4.32
Пламна температура в отворен тигел, °C	БДС EN ISO 2592	210
Температура на замръзване, °C	БДС 1751	+2
Сяра, %	БДС 8428	0.29
Вода и утайки, %	ASTM D 95	0.10
Плътност (20 °C), g/cm <sup>3</sup>	БДС EN ISO 3675	0.8858
Коксов остатък, %	БДС ISO 6615	0.52
Мех. примеси, %	Ст. на СИВ 2876	отсъствие
Специфична топлина на изгаряне, kJ/kg	Ст. на 3965	39.74
Пепел, % (m/m)	БДС EN ISO 6425	0.23

За определяне на състава на полученият продукт, последният беше охарактеризиран чрез метода на инфрачервената спектроскопия и ДТА, с цел установяване на неговата калоричност. Съответната ИЧ и ДТА диаграми са представени на фиг. 2 и 3.

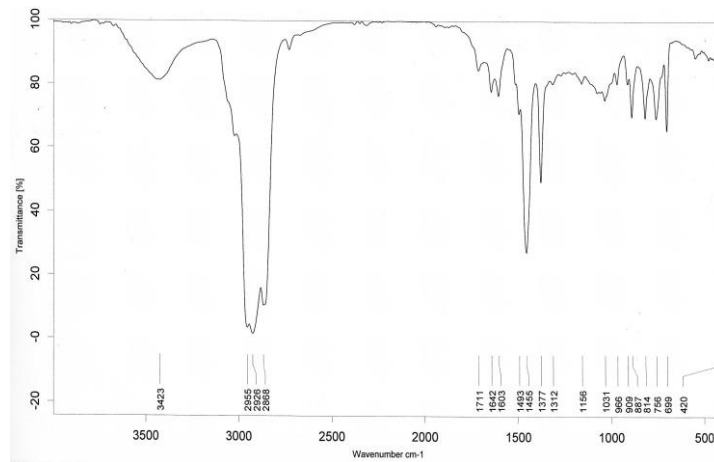
Фиг.2. Термогравиметрична диаграма на получения пиролизен продукт



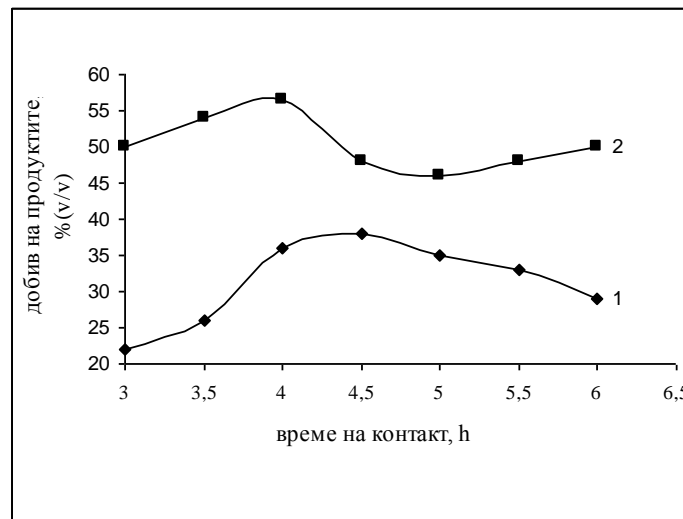
От фиг. 2 се вижда, че полученият продукт има висока калоричност, а представените в таблица 1 резултати, показват, че получения течен продукт отговаря, в по-голяма част от изследваните показатели на фракция, получена при термичен крекинг на нефт. Изследваните показатели доказват, че при термичната деструкция на използваната от нас суровина е възможно да се получи, не само допълнително количество пиролизно масло, което би могло да служи като добавка или компонент към различни видове нефтени горива, а от друга страна чрез оползотворяването на протекторните вулканизати би се намалило замърсяването на околната среда от устойчиви на влага, слънчева светлина и други фактори продукти.

Полученото пиролизно масло е изследвано по метода на ИЧ спектроскопия.

На фиг.3 е представен получения спектър от направения анализ.



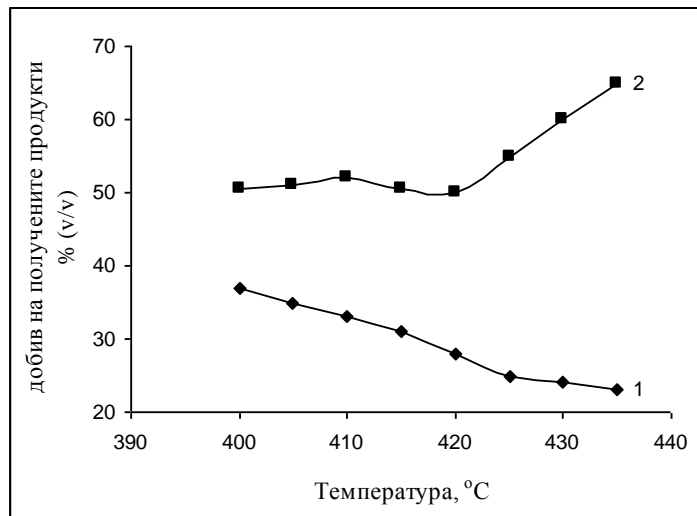
На фиг. 4 са представени данни за получените обемни проценти на продуктите след термична обработка на суровината в зависимост от времето на контакт.



фиг. 4. Зависимост на обемните проценти на получените продукти от времето на контакт. 1 – пиролизно масло; 2 – пиролизен газ;

От резултатите показани на фиг. 4 може да се заключи, че при провеждане на процеса на деструкция на използваната от нас суровина, добива на пиролизно масло в зависимост от времето на контакт преминава през максимум, като оптималното време на контакт както се вижда от фигурата (крива 1) е между четвъртия и петия час (max 4.5 h). От същата фигура (фиг.4, крива 2) се вижда, че добива на пиролизен газ, получен от термичната деструкция на протекторните вулканизати в зависимост от времето на контакт първоначално нараства, като преминава през установен максимум около четвъртия час на провеждане на процеса, след което рязко намалява и минава през минимум, като времетраене – петия час, след което отново започва да нараства. Като обобщение от получените експериментални резултати отразени на фигура 4 може да се заключи, че при провеждане на процеса на термична деструкция на използваната от нас суровина с цел оползотворяването и, се получава между 36 – 38 % (v/v) пиролизно масло при време на контакт – 4 – 4.5 часа, което би могло да се използва като добавка или компонент на някои нефтени фракции или за каупандиране на последните. Също така полученият при процеса на деструкция пиролизен газ (45 – 55% v/v), може да бъде използван, като гориво за нагриване на суровината.

На фиг. 5 са представени зависимостите на добива на пиролизно масло и пиролизен газ от температурата.



фиг.5 зависимост на добива на пиролизно масло и пиролизен газ от температурата. 1- пиролизно масло; 2 – пиролизен газ;

От представените по-горе резултати се вижда, че при провеждане на деструктивен процес се получава, пиролизен газ, пиролизно масло и незначително количество кокс. Въз основа на литературни данни, експериментални резултати и не на последно място промишлено приложение на процеса на термична деструкция, се установи, че необходимата температура за провеждане на процеса

при използване на суровина от протекторни вулканизати с едрина на частиците 0.5 – 0.4 mm, трябва да бъде с около 35 – 40 °С по-ниска, отколкото при провеждане на процеса на термичен крекинг с използване на тежки нефтени остатъци, а именно около 400 – 425 °С.

### ИЗВОДИ

1. Въз основа на получените експериментални резултати се установи, че предлаганият метод за преработване на протекторни вулканизати позволява получаването на допълнителни количества фракция, която може да намери приложение, като нов енергиен източник.
2. Позволява ефективното използване на вторичните суровини и решава сериозен екологичен проблем.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Onu P., C. Vasile at all., Thermal and catalytic decomposition of polyethylene and polypropylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 49, 1999.
2. Karaduman A., E. Simsek at all., Use of cyclohexane as solvent in thermal degradation of low density polyethylene wastes, *POLYM.–PLAST. TECHNOL. ENG.*, 41, 4, 2002.
3. Луговой Ю.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М. Исследование процесса влажного каталитического пиролиза полимерного корда изношенных автомобильных шин в присутствии хлорида кобальта.
4. А. Колосов. Переработка, автопокрышек, электр. ресурс: <http://www.idreforma.ru/articles/60626.html>, 20-6-2006.
5. C. 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).
6. 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).
7. Z. Zhibo, S. Nishio, Y. Morioka, A. Ueno, H. Ohkita, Y. Tochiara, T. Mizushima, and N. Kakuta, Thermal and chemical recycle of waste polymers, 29, 303 (1996).
8. 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).
9. 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).
10. Y. Tasheva, P. Petkov, M. Dimov. Possibilities for applying of products obtained from thermal crackong of protected vulcanizates. *Annual Assen Zlatarov University, Burgas, Bulgaria*, v. XXXIX (1), pp 74 – 77, (2010).
11. M. Dimov, S. Stoeva, S. Tsaikova. Interaction of nitric acid with rubber chunks derived from waste tires. *Oxidation Communications*, 31, № 4, pp 931 -941, (2008).