

НЯКОИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ТЕРМИЧЕСКИЯ ПРОЦЕС НА ДЕСТРУКЦИЯ НА
ПРОТЕКТОРНИ ВУЛКАНИЗАТИ

Милен Димов*, Румяна Янкова**, Светлана Гениева**

*Тракийски Университет – Стара Загора, България,

Фак. “Техника и технологии” – 8600 Ямбол, кат. “Хранителни технологии”,

**Университет “Проф. Д-р Асен Златаров” – 8010 Бургас, България,

Фак. “Природни науки”, кат. “Химия”,

e-mail: milendimov@abv.bg

A SOME FEATURES OF THERMAL DESTRUCTION PROCESS OF PROTECTED
VULCANIZATES

Milen Dimov*, Romyana Yankova**, Svetlana Genieva**

* Trakia University, Yambol, Bulgaria

** University “Prof. Dr. Assen Zlatarov,” Burgas, Bulgaria

Abstract

Thermal decomposition of protected vulcanizates has been carried out. Both isothermal and dynamic experiments at different heating rates have been performed in a thermo balance with the objective of determining the kinetic parameters. Also, a first set of experiments, performed in a cylindrical stainless-steel atmospheric pressure reactor, was designed to evaluate the products of the thermal destruction process. The effects of initial mass fed to the reactor (15–75 mg), temperature (415–490 °C), and heating rate (5–30 K min⁻¹) were studied.

Key words: kinetic model, rubber tyre, pyrolysis, wastes recycling

Въведение

Целта на настоящия работа е да се определят кинетичните параметри на процеса на термична деструкция на протекторни вулканизати. Установихме, че полученият течен продукт може да се използва за компонент в сурово гориво [1, 2].

През последните години в цяла Европа се генерират приблизително 15 милиона тона пластмасови отпадъци след потребление, докато в Съединените щати се генерират 20 милиона тона отпадъци [3]. Като цяло пластмасовите отпадъци са изхвърлят основно в депа или се изгарят, но тези процеси не са напълно приемливи при сегашната международна политика, която се фокусира върху ефективното оползотворяване на суровините и енергията. Процесите на пиролиза и газификация са обещаващи методи за оптимално оползотворяване на отпадъците. Освен това, пиролизата на пластмасова смес, основаваща се на разлагане на полимери при различни температури, позволява третирането на полимери с едновременно разлагане и разделяне [2, 3]. Тези процеси позволяват получаването на горими, газове и / или енергия, като намалява допълнително замърсяване на земята [4, 18, 19]. Първата стъпка за проектиране на всеки пиролизен реактор е познаването на кинетиката.

Термогравиметричният анализ (TGA) се счита широко за полезна техника за изследване на твърдите процеси на разлагане, включително кинетичния им процес. Информацията, която може да бъде получена от тази техника, може да бъде полезна за проектирането на реактора, където се извършва термичното разлагане на твърдото вещество [5, 6].

Механизмът на термичното разграждане на отпадъчната пластмаса е много сложен и включва, наред с други, следните реакции: верижно разлагане, радикална рекомбинация, разкъсване на въглерод-водородна връзка, β-разкъсване в странична верига, радиално присъединяване и др. [7, 8].

В някои случаи източниците на отпадъци могат да генерират един вид пластмасови отпадъци, но в повечето случаи пластмасата ще бъде смес от няколко вида. Очевидно този факт предполага допълнително усложнение и за това има много изследвания върху пиролизата на отделни единични видове пластмаса, прости пластмасови смеси, смесени пластмасови отпадъци, а също и копиролиза на дървесна биомаса и синтетични полимерни смеси [1, 4].

Управлението на отпадъците е важен въпрос както в развитите, така и в развиващите се страни в днешно време [1–5]. Органичните отпадъци като използвания каучук [6, 7] и пластмасата [8] са сред отпадъчните материали, които представляват проблемни отпадъци от една страна и ценен потенциал като вторични суровини, от друга страна. Проблемите, възникнали при по-ранните технологии за рециклиране, базирани на пиролиза и газификация, са например ниската производителност на газ и широкия спектър от продукти.

Тези проблеми са трудни за преодоляване поради ограничения контрол на състава на продукта при пиролиза и процеси на газификация. Технологията за термична плазма е в активна разработка от дълго време [9]. Технологията вече е добре утвърдена в металургичната обработка, синтеза на материали и др. [10–12]. Досега най-важното приложение на термичната обработка на полимерните отпадъци е фокусирано върху унищожаването на опасни отпадъци [13, 14], а не върху рециклирането им поради икономически проблеми. Независимо от това, през последните години интересът към оползотворяване на енергия и ресурси от отпадъците нарасна значително и бяха проведени значителни изследвания за използването на плазми при обработката на органични отпадъци. Преглед на напредъка е представен в този документ. Тъй като напредъкът на технологията на плазмената пиролиза е силно зависим от наличието на подходящи устройства за генериране на плазма, на тази тема е включена и кратка дискусия.

Опитите за подобряване на съвместимостта между полимери и асфалти чрез добавяне на масла [1] или химическа модификация на асфалтовото свързващо вещество са докладвани в литература [2].

Смесите, съдържащи различни видове полиолефини, стават по-меки в присъствието на 5–30 тегловни% масла в асфалт [1]. От друга страна, има два вида остатъчни пиролитични масла, Н09 и Н18, налични от процеса на вакуумна пиролиза на използвани гуми. Н09 е най-тежкия фракция от процеса на вакуумна пиролиза, който съдържа високо ниво на сажди (10%), докато маслото Н18 съдържа 1,8%.

Процесът генерира пиролизни сажди, които могат да бъдат напълно отделени от пиролизното масло. Тези пиролизни сажди вече се използва за модифициране на асфалта [3]. Ciochina [15] и Chaala et al. [16] използва както Н09, така и Н18 заедно с някои други пиролизни масла за модифициране на асфалта. Те откриха, че в зависимост от вида на асфалта, добавянето на до 10% от Н18 към асфалта води до намаляване на точката на пречупване на битумни смеси (точка на Fraass), а при концентрации по-високи от 10%, получената смес притежава по-висока точка на пречупване на битумни смеси. Очаква се асфалтовите смеси, съдържащи 5-10% от Н18, да доведат до материали с подобрени общи свойства [6].

Експериментална част

Всички реагенти, използвани за експериментите, са търговски достъпни и не се пречистват допълнително.

Суровината се обработва в лабораторна апаратура за термичен крекинг, описана от Dimov M. et al. [17]. Проведени са пет експеримента като условията за провеждането им са представени в таблица 1, където е представен добива на получения течен продукт, наречен пиролизно масло (ПМ).

	Експеримент (проба)				
	1	2	3	4	5
Температура в реактора, °C	598	601	600	599	650
Суровина, (g)	5120	5040	5000	6000	3100
Време на контакт, (min)	215	180	175	190	140
Продукти:					
Газ, (g)	940	782	966	1050	684
Течен продукт, (g)	2350	2360	2300	2750	1440
Кокс, (g)	1410	1480	1430	1820	855

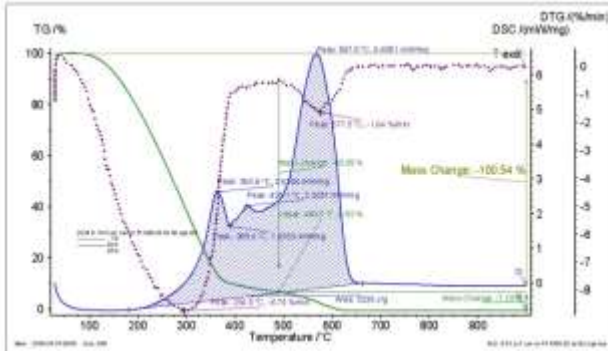
Таблица 1. Лабораторни условията на провеждане на процеса на термична деструкция

Физикохимичната характеристика на пиролизното масло са представени в таблица 2. От стойностите в таблиците се вижда че, пиролизното масло има близки стойности до лека нефтена фракция.

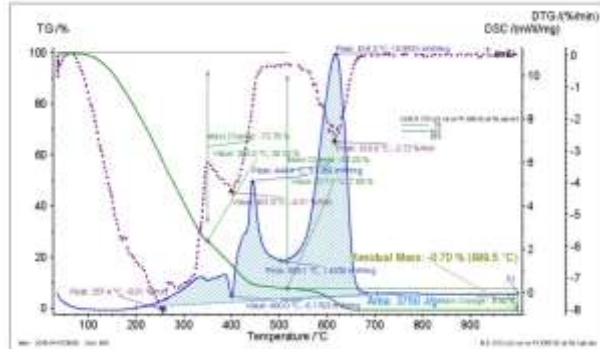
Показатели	Използван метод	Резултати от изпитването
Кинематичен вискозитет при 80 °C, mm ² /s	БДС EN ISO 3104 + AC	4.32
Пламна температура в отворен тигел, °C	БДС EN ISO 2592	210
Температура на замръзване, °C	БДС1751	+2
Сяра, %	БДС 8428	0.29
Вода и утайки, %	ASTM D 95	0.10
Коксов остатък, %	БДС ISO 6615	0.32
Съдържание на пепел, %	БДС EN ISO 6245	0.21
Специфична топлина на изгаряне, kJ/kg	Ст. на СИВ 3965	39.18
Плътност, g/cm ³	БДС EN ISO 3675	0.8858

Таблица 2. Физикохимични показатели на пиролизно масло (ПМ)

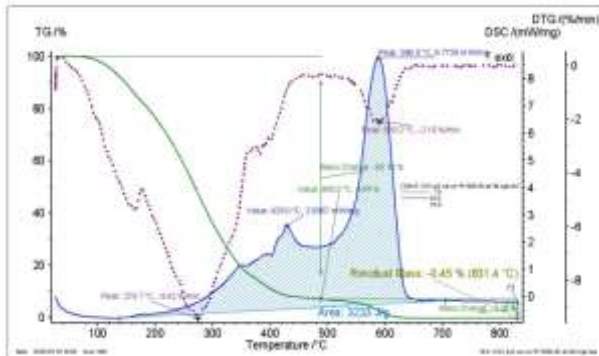
И петте проби пиролизно масло са изследвани с апарат за термогравиметричния анализ (NETZCHSTA 449 F3, Германия) за установяване на неговата калоричност. Данните са представени на диаграмите, показани на фигурите от 1 до 5.



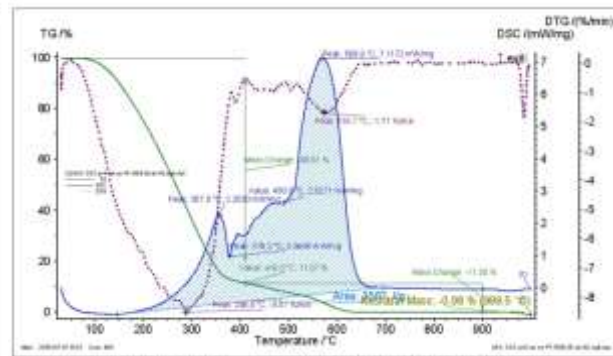
Фиг. 1 Дереватаграма на ПМ на проба 1



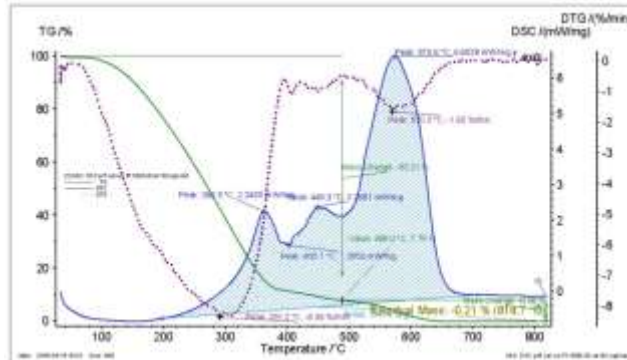
Фиг. 2 Дереватаграма на ПМ на проба 2



Фиг. 3 Дереватаграма на ПМ на проба 3



Фиг. 4 Дереватаграма на ПМ на проба 4



Фиг. 5 Дереватаграма на ПМ на проба 5

Резултати и обсъждане

Както се вижда от горепосочените данни, резултатите представени в фигурите (запълнените в синьо плат на фигурите) и стойностите в таблиците показват, че продукта получен от деструкцията на използваната суровината отговаря, 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 се предполага, че би се намалило замърсяването на околната среда от тези устойчиви на влага, слънчева светлина и други фактори продукти.

Заклучение

Предлаганият метод за преработка на протекторните вулканизати позволява не само получаването на допълнителни количества горива, но и използването му като добавка в асфалтови смеси.

Направен е опит за охарактеризиране на термодинамичните характеристики на процеса на пиролиз на протекторни вулканизати.

Предложен е перспективен метод за решаване на екологичните проблеми свързани с преработката на износени протекторни вулканизати.

Литература

1. A.R. Anschutz and Q. Wirtz, "Ueber die Zersetzung aromatischer Fumarsaureather durch Heitze", *Der Bunsen Ges Phys Chem.*, 18, pp. 1947 – 1959, 2006.
2. H. Sato, T. Kikuchi, N. Koide and K. Furuya. "Thermal degradation and combustion process of liquid crystalline polyesters studied by directly coupled thermal analysis–mass spectrometry", *J Anal. Appl. Pyrolysis* 37, pp. 173 – 183, 1996.
3. A.R. Anschutz and Q. Wirtz. "Ueber die Zersetzung aromatischer Fumarsaureather durch Heitze", *Der Bunsen Ges Phys Chem.*, 18, pp. 1947 – 1959, 2006.
4. A.Yu. Bilibin, V.V. Zuev and S.S. Skorokhodov. "Thermotropic polyesters 4. Synthesis of liquid crystalline poly (oxyfumaroyloxy-1,4-phenylenecarbonyloxyalkyleneoxy-carbonyl-1,4-phenylene)s", *Makromol Chem Rapid Commun.*, 6, pp. 601 – 606, 1985.
5. F. Bertini, G. Audisio and V.V. Zuev. "Investigation on the thermal degradation of poly-n- alkyl acrylates and poly-n-alkyl methacrylates (C1–C12)", *Polym Degrad Stab*, 89, pp. 233 –239, 2005.
6. M. Prato. "Fullerene chemistry for material science applications", *J Mater Chemistry*, 7, pp. 1097 – 1109, 1999.
7. M. Ballauf, D. Wu, P.J. Flory and E.M. Barall. "Phase equilibria in liquid-crystalline systems. 1 Synthesis and liquid-crystalline properties of oligomers of the p-oxybenzoate series", *Der Bunsen Ges Phys Chem*, 80, pp. 524 – 530, 2004.
8. V.V. Zuev, A.Yu. Elkin, A.V. Gribov and S.S. Skorokhodov. "Investigation of liquid crystalline polyesters by solid-state ¹³C NMR spectroscopy", *Vysokomol Soed Ser A*, 30, pp. 2420 – 2424, 1988.
9. X.-H. Du, Y.-Z. Wang, X.-T. Chen and X.-D. Tang. "Properties of phosphorus-containing thermotropic liquid crystal copolyester/poly(ethylene terephthalate) blends", *Polym Degrad Stab*, 88, pp. 52 – 56, 2005.
10. D. Barton and D.V. Ollis, Editors, *Comprehensive organic chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 2002.
11. D. Georgiev, B. Bogdanov, Y. Hristov et al., "NaA zeolite synthesized in fluidized bed reactor", *International Metallurgy & Materials Congress*, Istanbul, Turkey, 2010.
12. D. Georgiev, B. Bogdanov, Y. Hristov et al. "Synthesis of NaA zeolite from natural kaolinite", 8 *International Conference of the occurrence, properties and utilization of natural zeolites*, Sofia, Bulgaria, p. 95 – 96, 2010.
13. Dimov M., Y. Tasheva, P. Petkov. Possibility for using of rubber vulcanizates and application of obtained products, *International conference HTMU – Sofia*, 05. 2010.
14. Y. Tasheva, P. Petkov, M. Dimov. Utilization of waste protect vulcanizates by thermal cracking, *Annual Assen Zlatarov University, Bulgaria*, v. XXXIX (1), 78 – 81, 2010.
15. A. Chala, O.G. Ciochina, C. Roy. Vacuum pyrolysis of automobile shredder residues: use of the

pyrolytic oil as a modifier for road bitumen. *Resources, Conservation and Recycling*: 26, 155 – 172, 1999.

16. Chaala A. Caractérisation de l’Huile Pyrolytique Générée par Pyrolyse sous Vide des Rebut de Broyage d’Automobiles. Rapport Interne. Institut Pyrovac Inc., Québec, Canada, 1996.

17. M. Dimov, Y. Tasheva, P. Petkov. Utilisation of protect vulcanisates by thermal destruction. *Oxidation Communications* 35, No 1, 221 – 227, 2012.

18. Zlatev Z., E. Kirilova, Ts. Georgieva, P. Daskalov, Investigation of possibilities for prediction of automobile bio-oils parameters by color image analysis. *International Journal of Chemistry and Chemical Engineering Systems*: 4, 16 – 20, 2019.

19. Казаков П., З. Златев, Анализ на автомобилни масла посредством сензори за газ. *International Conference on Technics, Technologies and Education ICTTE 2017*, October 19-20, 59 – 65, 2017.