УДК 621.1

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА МАЗУТА СОВМЕСТНО С РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИМИ ОТХОДАМИ В СМЕСИ СО СЛАНЦЕМ

Горлова Е.Е., Нефедов Б.К., Горлов Е.Г.

ФГУП «Институт горючих ископаемых», Москва, Россия

АННОТАЦИЯ

В работе выполнено исследование термохимической переработки отходов резинотехнической промышленности в сырье для дорожно-строительных покрытий. Технология основана на процессе термохимической переработки тяжелых нефтяных остатков нативного и деструктивного происхождения (мазут, гудрон, тяжелые смолы пиролиза, крекинг-остатки, отработанные масла и т.д.) в присутствии активирующих добавок, под давлением и при высоких температурах. Технология была разработана ранее в ФГУП «Институт горючих ископаемых».

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших экологических проблем в настоящее время в мире является проблема утилизации резинотехнических изделий, в том числе автомобильных шин, которые не подвергаются естественному разложению, гниению, поэтому накапливаются на полигонах, занимая значительные площади земельных угодий, рассеиваются в оврагах, лесах, водоемах, загрязняя окружающую среду.

Общемировые запасы изношенных автошин оцениваются в 25 млн. тонн при ежегодном приросте не менее 7 млн. тонн. В России и СНГ ежегодный объем выбрасываемых автошин оценивается цифрой более 1 млн. тонн.

В тоже время, использованные автопокрышки являются ценным вторичным сырьем, содержащим 65-70% резины (каучук), 15-25% технического углерода, 10-15% высококачественного металла. Поэтому экономически эффективная переработка автошин позволит не только решить экологические проблемы, но и обеспечить высокую рентабельность перерабатывающих производств.

Одним из направлений переработки резинотехнических изделий (РТИ), в том числе и отработанных автомобильных шин, является переработка их в резиновую крошку или регенерат и получение на их основе качественного резинобитумного связующего для асфальтобетонных покрытий.

Первые упоминания о введении резины отработанных автопокрышек в битум появились в 30-х годах прошлого века. Были разработаны различные технологические схемы и методы прямого введения резины в асфальтобетонные смеси, использования резиновой крошки как наполнителя в дорожно-строительных материалах. Такие покрытия экспериментальных участков дорог, мостов и аэродромов, вначале показывали очень хорошие характеристики, но затем быстро разуплотнялись и разрушались, а резиновая крошка выкрашивалась из покрытий. Не эффективны были также способы введения в битумы мелкодисперсных резиновых порошков с сильно развитой, а также модифицированной поверхностью.

Получение вяжущих дорожнобитумных покрытий высокотемпературной девулканизацией резины в битумах также не решало проблему, так как происходила не модификация, а пластификация битума, что снижало и без того низкие сдвиговые показатели и адгезию [1].

© Горлова Е.Е., Нефедов Б.К., Горлов Е.Г.

ОПИСАНИЕ ИДЕИ И АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе был сформулирован новый подход к получению резинобитумного связующего дорожных покрытий путем термического растворения крошки использованных автомобильных шин в тяжелых нефтяных остатках (ТНО) с одновременным термолизом последних в присутствии органоминеральной добавки (горючих сланцев).

Технология основана на процессе термохимической переработки тяжелых нефтяных остатков нативного и деструктивного происхождения (мазут, гудрон, тяжелые смолы пиролиза, крекинг-остатки, отработанные масла и т.д.) в присутствии активирующих добавок, при давлении 0.5-2 МПа, температуре 400-430°С, которая была разработана ранее в ФГУП «Институт горючих ископаемых» [2-4].

В качестве исходного сырья, был взят прямогонный мазут с Московского НПЗ (плотность 937 кг/м^3, содержание воды отс., содержание асфальтенов – 1.9%, н.кип. 262°С, до 450°С выкипает 45.8%).

В качестве органоминерального активатора использовался горючий сланец АО «Ленинградсланец» г. Сланцы Ленинградской области (W^a =0.8%, A^d = 46.5%, CO_2 – 14%, C^{daf} = 80.12%, H^{daf}= 9.43%, S_t^d =1.51%, N^{daf} = 0.26%) и сернистый сланец АО “Сланец” г. Сызрань (W^a =5.7%, A^d = 44.5%, CO_2 – 4.1%, C^{daf} = 70.17%, H^{daf}= 8.53%, S_t^d =5.81%, N^{daf} = 1.22%).

Исходный рядовой сланец сушили, измельчали в лабораторной щековой дробилке, а затем в вибромельнице ВМ-0.005 и на приборе «Retsch» выделяли целевые фракции с размером частиц 0-200 мкм.

Эксперименты проводили в среде азота на проточной установке. Поскольку исходную суспензию нефтяного остатка с резиновой крошкой невозможно подать дозатором в проточную установку, то первоначально нагретый до 60-80°С нефтяной остаток смешивали с органоминеральной активирующей добавкой в диспергаторе Хотунцова-Пушкина до получения однородной суспензии. Затем в подготовленную суспензию при 60 - 70°С добавляли резиновую крошку, предварительно растворенную в отработанном индустриальном масле или керосине при 180-200°С и полученную смесь гомогенизовали в диспергаторе.

Количество горючих сланцев в экспериментах составляло 3–10 мас. % на смесь; резиновой крошки 25–50 мас. %.

Изучено термическое растворение резиновой крошки в мазуте в интервале температур 100 – 430°С в течение 30 и 60 минут. Установлено, что для резиновой крошки ожижение начинает наблюдаться лишь при 150°С и выше (табл.1).

Для интенсификации процесса термолиза было изучено введение в процесс активиру-

Таблица 1

Влияние температуры на термолиз в мазуте резинотехнических изделий (соотношение мазут: резинотехнических изделий 60:40, время 60 мин.)

Температура, °С	Шинный регенерат			Резиновая крошка		
	Вязкость при 80°С, Па-с	Выход бензиновой фракции н.к.- 80°С	Выход фракции 180-360°С	Вязкость при 80°С, Па-с	Выход бензиновой фракции н.к.-180°С	Выход фракции 180 - 360°С
150	-	-	-	0.41	0.5	2.5
200	-	-	-	0.13	1.6	5.2
300	8.3	-	-	-	5.1	17.6
350	5.6	2.1	4.6	-	7.1	18.1
380	0.6	5.9	15.1	-	8.4	19.8
400	-	6.5	19.4	-	12.6	26.3
415	-	9.3	22.6	-	13.3	37.1
430	-	14.7	31.9	-	19.6	41.4

ющей добавки - горючих сланцев. Изучение такого процесса ожижения осуществляли при 400 – 420°С в течение 30 и 60 минут. Результаты этих исследований представлены в табл.2.

В интервале температур 350 – 415°С происходит полное растворение резиновой крошки без образования окатышей. С ростом температуры увеличивается интенсивность термолиза мазута: выход светлых дистиллятов (н.к. – 360°С) достигает 52,1% при температуре 400 °С и 55,7% и при 415°С при использовании в качестве растворителя прямогонного мазута. Это снижает выход целевой фракции битумного вяжущего с температурой кипения >360°С. Поэтому для получения битумного вяжущего оптимальная температурой терморастворения резиновой крошки в мазуте составляет 350 – 375°С.

Если целью процесса является получение как светлых дистиллятных фракций, так и вяжущего материала, то оптимальной температурой процесса можно считать 400 – 415 °С.

Таблица 2.

Влияние количества горючего сланца Ленинградского месторождения на термолиз резиновой крошки в смеси с мазутом (420°С, 60 мин.)

Количество сланца. %	Выход, масс. %		
	газ	фракция н.к.-180°С	фракция 180-360°С
-	3.5	9.2	36.0
3	3.7	13.1	38.9
5	5.2	14.1	41.1
7	6.1	15.6	38.2
10	6.4	17.2	36.5

Влияние количества резиновой крошки на термолиз ТНО изучалось при добавлении 5% сланца при температуре 415°С и времени изотермической выдержки 60 мин. (табл.3), и установлено, что резиновую крошку можно добавлять в реактор в количестве до 40% масс. С увеличением количества резиновой крошки увеличивается выход светлых дистиллятов (н.к. – 360°С) и составляет 56,1% при добавлении 30% масс. резиновой крошки и уменьшается выход вяжущего материала (фр.>360 °С).

Таблица 3.

Влияние количества резиновой крошки на термолиз ТНО с добавкой 5% сланца при температуре 415°С и времени изотермической выдержки 60 мин.

Характеристика	Количество резиновой крошки, % масс.				
	10	15	25	30	40
Выход продуктов, % масс.					
Газ	5,2	5,3	5,6	5,7	6,0
н.кип.-180°С	19,6	21,4	23,1	23,3	23,5
180-360°С	26,5	28,9	32,6	32,8	33,1
> 360°С	48,7	44,4	38,7	38,2	37,4
в т.ч. твердая фаза+кокс+сажа	18,1	24,1	26,2	29,8	34,5

Оценку качества битумного связующего, получаемого по описанной выше технологии совместного термолиза резиновой крошки и ТНО проводили в ГП «РОСДОРНИИ». Приготовленные образцы асфальтобетона отвечают требованиям ГОСТ 9128-97 марки 2 для условий дорожно-климатической зоны Российской Федерации (табл.4).

Таблица 4.

Показатели свойств битумных вяжущих

Показатели	Марка битума БНД 90/130	
	ГОСТ 9128-97	Образец битумного вяжущего
Пенетрация 0,1 мм, не менее при 25°С	91 – 130	125
0°С	28	35
Температура размягчения, °С	43	50
Температура хрупкости, °С, не выше	- 17	- 28
Растяжимость, см при 0°С не менее	4,0	5,0
Индекс пенетрации	- 1,0 +1,0	- 1,4

В настоящее время в п. Кудепста в Сочи сооружена демонстрационная установка по получению вяжущих материалов из отработанных шин и проводятся пуско-наладочные работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что термолизом резиновой крошки в ТНО (мазут) в присутствии горючего сланца, играющего роль активатора термолиза и выносителя образующегося кокса, можно получать высококачественные вяжущие для дорожного битума, являющегося основным компонентом современных асфальтобетонных дорожных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов Н.В. // Дороги России XXI века. 2002. №6. С. 70.
2. Горлов Е.Г., Воль-Эпштейн А.Б. // Российский химический журнал. 1994. №5. С.70.
3. Горлов Е.Г., Бочавер К.З., Штейн В.И. Способ получения жидких продуктов из нефтяных остатков. Патент РФ №2114895. Приоритет от 23.06.97.
4. Андриенко В.Г., Горлов Е.Г., Донченко В.А. Способ получения жидких продуктов из тяжелых нефтяных остатков. Патент РФ №2132355. Приоритет от 25.05.98.