DOI: 10.17117/na.2016.04.03.420

<http://ucom.ru/doc/na.2016.04.03.420.pdf>

Поступила (Received): 27.04.2016

Кунавина Е.А., Виноградов А.Н., Ханин В.П. **Изучение возможности осуществления деструктивной** **утилизации резинотехнических изделий с получением** **нефтяного кокса**

Kunavina E.A., Vinogradov A.N., Khanin V.P.
Study the possibility of implementing destructive recycling of
rubber products to produce petroleum coke

Предложен способ осуществления деструктивной утилизации РТИ с получением ценных продуктов на основе типовой установки замедленного коксования. Подобран исходный материал для моделирования сырьевых потоков процесса коксования. Определены физико-химические показатели предложенного сырья

Ключевые слова: коксование, резинотехнические изделия, деструктивная утилизация, гудрон, газойль

The method of implementation of the destructive utilization of mechanical rubber goods with obtaining of valuable products based on the model of a delayed coking unit. Selected source material for simulation of feed streams of the coking process. Defined physico-chemical characteristics of the proposed materials

Key words: coking, rubber products, destructive utilization, tar, gasoil

Кунавина Елена Александровна

Кандидат химических наук, доцент
Оренбургский государственный университет
г. Оренбург, просп. Победы, 13

Kunavina Elena Aleksandrovna

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor
Orenburg state university
Orenburg, Pobedy ave., 13

Виноградов Алексей Николаевич

Учитель
Средняя общеобразовательная школа им. М.И. Калинина
г. Бугуруслан, ул. Чапаевская, 42

Vinogradov Alexey Nikolaevich

Teacher
Secondary school named M.I. Kalinin
Buguruslan, Chapaevsky st., 42

Ханин Виктор Петрович

Кандидат технических наук, доцент
Оренбургский государственный университет
г. Оренбург, просп. Победы, 13

Khanin Victor Petrovich

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor
Orenburg state university
Orenburg, Pobedy ave., 13

Вопрос утилизации полимерных материалов, в том числе резиноподобных, по окончании срока службы диктуется не только из соображений экологической безопасности, но и исходя из того, что полимеры и продукты их разложения являются ценным химическим сырьем. Учитывая современное состояние

мирового производства полимерных материалов, а также отсутствие эффективных способов их утилизации научные исследования в данной области являются актуальными [1-4].

В России утилизация резинотехнических изделий (РТИ) с получением ценных продуктов практически не реализуется. Перспективной представляется организация процесса деструктивной утилизации РТИ на базе существующего производства перерабатывающего тяжелое нефтяное сырье.

Вулканизированная резина, непосредственно как сырье для термического деструктивного процесса, почти, не используется, что связано с неудовлетворительными вязкостно-текучими характеристиками данного полимерного материала. Поэтому в большинстве предлагаемых технологических схем с целью улучшения эксплуатационных характеристик сырья используются различные растворители. Однако в данном случае технологическая схема обязательно имеет, наряду с основным сырьевым потоком полимерного материала, внешний поток растворителя, как правило, с незначительным рециклом легкой газойлевой фракции, что делает процесс переработки зависимым от обеспеченности растворителем. К тому же, проектирование новой установки работающей на РТИ как основном сырье не представляется рентабельным – получаемые продукты имеют неудовлетворительные технико-экономические показатели и требуют дополнительной стадии облагораживания, что сказывается на себестоимости продуктов и соответственно увеличивает срок окупаемости. Поэтому предлагается реализовать технологическую схему термической деструктивной утилизации РТИ в виде дополнительного отделения действующей установки переработки тяжелого нефтяного сырья.

Целью данного исследования является разработка способа деструктивной утилизации РТИ с получением ценных продуктов на основе типовой установки замедленного коксования.

Одним из основных продуктов процесса замедленного коксования является нефтяной кокс, показатели качества которого в значительной степени зависят от состава и свойств исходного сырья. В качестве сырья на установках замедленного коксования используют тяжелые нефтяные остатки различных производств: гудроны, мазуты, смолы пиролиза, крекинг-остатки. За рубежом используют также каменноугольные пеки и сланцевые смолы, тяжелые нефти из битуминозных пород.

В качестве исходного материала для моделирования сырьевых потоков процесса замедленного коксования нами использовались: резиновая крошка усредненного состава (измельченная автомобильная шина с текстильным кордом, за исключением металлической отбортовки), кубовый продукт вакуумной колонны (гудрон Орского НПЗ), прямогонный вакуумный газойль с пределами выкипания 350÷480 °С и широкая фракция термогазойля коксования (250÷480 °С).

Качество материала оценивали по показателям плотности, коксуемости по Конрадсону, содержанию серы, зольности (таблица 1). Физико-химические показатели применяемого сырья определялись в соответствии с международными и государственными отраслевыми стандартами: коксуемость методом Конрадсона ГОСТ

19932-99 (ИСО 6615-93) [5], содержание общей серы методом Эшка ГОСТ 8606-93 (ИСО 334-92) [6], содержание золы ГОСТ 22692-77 [7], плотность ГОСТ 3900-85 [8].

Таблица 1. Физико-химические показатели исходных материалов

Показатель	Резина	Гудрон	Прямогонный газойль (350-480 °С)	Термогазойль коксования (250-480 °С)
Коксуемость, % мас.	38,4	14,9	0,64	3,23
Содержание серы, % мас.	2,5	2,3	1,8	1,8
Зольность, % мас.	2,97	0,03	0,00	0,00
Плотность, г/см ³	1,300	0,995	0,900	0,925

Характеристическим показателем качества сырья, определяющим безопасность и непрерывность процесса коксования, является агрегативная устойчивость – кинематическая стабильность сырья к расслаиванию при высокотемпературном воздействии (в змеевиках печи). Агрегативную устойчивость гомогенизата резины определяли относительно устойчивости гудрона к расслоению, что характеризует качество гомогенизата относительно качества основного сырья – гудрона (таблица 2).

Таблица 2. Относительная агрегативная устойчивость гомогенизата резины

Доля резиновой крошки, % мас.	Прямогонный газойль (350÷480 °С)	Термогазойль коксования (250÷480 °С)
0	0,04	0,04
10	0,23	0,22
20	0,42	0,41
30	0,61	0,59
40	0,80	0,78
50	0,99	0,96
60	1,18	1,14
70	1,37	1,33
80	1,57	1,51
90	1,76	1,70

Анализ экспериментальных данных (таблица 1 и таблица 2) позволил сделать следующие выводы:

1) высокая коксуемость резины (38,4 % мас.) является ценным свойством, т.к. в смеси с основным сырьевым потоком будет способствовать большему выходу кокса;

2) высокая зольность резины (2,97 % мас.) ограничивает ее содержание в сырьевом потоке, т.к. зольность кокса линейно зависит от зольности сырья;

3) увеличение доли резины в гомогенизате приводит к уменьшению агрегативной устойчивости – критическое значение в случае термогазойля коксования 0,55, прямогонного газойля – 0,5.

За основной характеристический показатель качества получаемого кокса при теоретическом расчете нами выбрана зольность, так как многие другие показатели (содержание серы, летучих веществ, влажность, структура и др.) могут быть скорректированы технологией производства или подготовки кокса. Зольность кокса же зависит только от качества исходного сырья (глубина обессоливания нефти) и выхода кокса в пересчете на сырье.

Теоретический расчет продуктов коксования и их качества произведен из условия получения малозольного (до 0,5 %) и средnezольного (0,5÷0,8 %) коксов с применением эмпирической зависимости, предложенной авторами [9] как наиболее удовлетворительно описывающей экспериментальные данные.

Наиболее оптимальный состав сырьевых потоков для установки замедленного коксования (УЗК), удовлетворяющий условию получения дополнительного количества кокса с содержанием золы до 0,8 % мас. и обладающий агрегативной устойчивостью не ниже устойчивости исходного гудрона представлен в таблице 3.

Таблица 3. Состав сырьевых потоков для УЗК

Показатель	Гудрон: термогазойль: резина (смесь 1)	Гудрон: прямогонный газойль: резина (смесь 2)
Соотношение	0,9 : 0,045 : 0,055	0,9 : 0,050 : 0,050
Зольность кокса, % мас.	0,80	0,76
Агрегативная устойчивость	1,05	0,99
Дополнительное количество кокса, % мас.	5,15	3,10

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

- наибольший выход кокса обеспечивает применение термогазойля в качестве растворителя для приготовления гомогенизата;
- наиболее оптимальный состав сырьевого потока, удовлетворяющий условию получения дополнительного количества кокса с содержанием золы до 0,8 % мас. и обладающий агрегативной устойчивостью не ниже устойчивости исходного гудрона, может быть представлен следующим образом: гудрон-резина-термогазойль – 90-5,5-4,5.

Список используемых источников:

1. Сипко В.В., Кутищев Д.С. Анализ мирового опыта использования инновационных методов утилизации автотранспортных шин // Актуальные проблемы науки и образования на современном этапе. Воронеж, 2015. С. 257-273
2. Горячева А.А., Серёдкин А.Н., Дярькин Р.А. Вторичное использование продуктов переработки резинотехнических отходов // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. 2014. № 1 (17). С. 97-99.
3. Тарасова Т.Ф., Чапалда Д.И. Экологическое значение и решение проблемы переработки изношенных автошин // Вестник Оренбургского государственного университета. 2006. № 2-2 (52). С. 130-135.
4. Козлита А.Н., Люлькин М.С., Устинов В.А. Аппарат термической переработки резины и пластмасс // Ученые заметки ТОГУ. 2012. Т. 3. № 1. С. 98-102.

5. ГОСТ 19932-99 (ИСО 6615-93). Нефтепродукты. Определение коксуемости методом Конрадсона. М.: Издательство стандартов, 1999.
6. ГОСТ 8606-93 (ИСО 334-92). Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка. М.: Издательство стандартов, 1993.
7. ГОСТ 22692-77. Материалы углеродные. Метод определения зольности. М.: Издательство стандартов, 1977.
8. ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. М.: Издательство стандартов, 1985.
9. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Деструктивные процессы. Ч. 2. М.: КолосС, 2008.

© 2016, Кунавина Е.А., Виноградов А.Н., Ханин В.П.
Изучение возможности осуществления
деструктивной утилизации резинотехнических
изделий с получением нефтяного кокса

© 2016, Kunavina E.A., Vinogradov A.N., Khanin V.P.
Study the possibility of implementing destructive
recycling of rubber products to produce petroleum
coke