

Lengvųjų automobilių nudėvėtų padangų perdirbimas pirolizės būdu

A. Jonušas, L. Miknius

*Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas Arunasjonusas7@gmail.com*

crossref <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.57.1-2.550>

Gauta 2011 m. gegužės 5 d.; priimta spaudai 2011 m. birželio 15 d.

Atlikta automobilių nudėvėtų vasarinių ir žieminių padangų gumos pirolizė pusiau nuolatinio veikimo reaktoriuje. Jos metu nustatyta, kad esant smulkesniems padangų gabalėliams, gaunama didesnė skystųjų (pagrindinis produktas) ir mažesnė dujinių produktų išeiga, nepaisant žaliavos tipo. Palyginus po pirolizės proceso gautų skystųjų, kietųjų ir dujinių produktų išeigas iš žieminių ir vasarinių padangų, kurios buvo susmulkintos į 5×5 cm gabalėlius, nustatyta, kad žieminių padangų pirolizės proceso metu 40,5 % (vasarinių padangų atveju 39,3 %) padangų įkrovos masės konvertavosi į skystuosius produktus, 14,6 % (vasarinių – 12,3 %) – dujinius produktus ir 45 % (vasarinių – 48,5 %) – anglį su neorganinėmis priemaišomis bei koksą. Ištyrus pirolizės metu gauto pagrindinio produkto fizikines savybes gauta, kad skystojo produkto iš žieminių padangų tankis, esant 20 °C temperatūrai, yra 905,7 kg/m³ (vasarinių – 910,3 kg/m³), o klampa, esant 40 °C temperatūrai, – 2,370 mm²/s (vasarinių – 2,603 mm²/s). n-p-M metodu apskaičiuota šių produktų struktūrinė grupinė sudėtis. Gauti rezultatai rodo, kad skystajame mišinyje iš žieminių padangų 52,6 % anglies yra alkilinėse grandinėse, 27,8 % – aromatinėse grandinėse ir 19,6 % – naftinėse, o mišinyje iš vasarinių padangų 46,8 % – alkilinėse, 30,2 % – aromatinėse ir 22,9 % – naftinėse.

Įvadas

Kasmet pasaulyje susikaupia daugiau nei 20,2 mln. t nudėvėtų padangų (2008 m. statistikos duomenimis visame pasaulyje jų susidarė vidutiniškai 1 mlrd. vnt.; JAV per metus – vidutiniškai 281 mln. vnt. (~5,68 mln. t), Europoje – apie 250 mln. vnt.), kurios papildė vis didėjančią biologiškai neskalių atliekų kiekį. Kadangi padangos pasižymi didele energetine verte, kurią lemia jų elementinė ir cheminė sudėtis, jos gali būti perdirbamos į įvairios agregatinės būsenos kurą [1, 2]. Paprastai lengvųjų automobilių padangų sudėtyje būna ~41 % vulkanizuoto natūralaus ir sintetinio kaučiuko, apie 28 % – techninės anglies, apie 14–15 % – aukštos kokybės plieno, iki 5,5 % – poliesterinio ir/arba poliamidinio pluošto, po 1 % – cinko oksido ir sieros bei apie 7,5 % – įvairių priedų. Padangų sudėtyje būna ir sunkiųjų metalų (Cd, Cr, Ni, Pb ir kt.), tačiau bendras jų kiekis yra ne didesnis kaip 0,1 %. Atsižvelgus į gamintoją, padangų cheminė sudėtis gali šiek tiek kisti [3]. Dėl padangų sudėtyje esančių daug organinės kilmės medžiagų, jos pasižymi palyginti didele šilumine verte (32–34 MJ/kg). Ji yra šiek tiek didesnė už akmens anglų šiluminę vertę (27–33 MJ/kg), tačiau gerokai mažesnė nei naftinės kilmės kuro (43–45 MJ/kg) [4–7].

Šiuo metu nudėvėtos padangos perdirbamos į kurą jas pirolizuojant, esant įvairiai temperatūrai ir slėgiui, arba paprasčiausiai sudeginamos įvairios paskirties krosnyse [7, 8]. Nudėvėtų padangų pirolizės proceso vertingiausias yra skystasis produktas, kuris dėl frakcinės ir cheminės sudėties gali būti naudojamas kaip įvairios paskirties degalai [2, 9, 10].

Šio darbo tikslas – ištirti atmosferos slėgyje vykdomos padangų pirolizės sąlygų įtaką skystųjų produktų išeigai ir savybėms.

Tyrimų metodika

Tyrimams buvo pasirinktos automobilių nudėvėtų vasarinių ir žieminių padangų dalys su plieninės vielos armatūra ir be jos, kurios buvo susmulkintos į $8 \times 5 \times 1$; $6 \times 5 \times 1$ ir $5 \times 5 \times 1$ cm gabalėlius. Susmulkintos žaliavos atmosferinė pirolizė buvo vykdoma 5 l talpos pusiau nuolatinio veikimo reaktoriuje (1), sujungtame su reakcijos produktų kondensavimo ir perskyrimo įranga (1 pav.). Reaktoriaus (1) dangtyje įtaisytas lizdas termometru bei atvamzdis, pro kurį proceso metu išteka reakcijos produktai. Šiluma reakcijos mišiniui suteikiama, reaktorių kaitinant gamtinėmis dujomis. Siekiant užtikrinti tolygų temperatūros pasiskirstymą visame reaktoriuje, reaktorių patalpinamas į Vudo lydinio vonią.

Padangos buvo perdirbamos atmosferos slėgyje, keliant temperatūrą nuo 20 iki 490–500 °C. Apie pirolizės proceso eigą spęsta iš dujinių ir skystųjų reakcijos produktų susidarymo greičio.

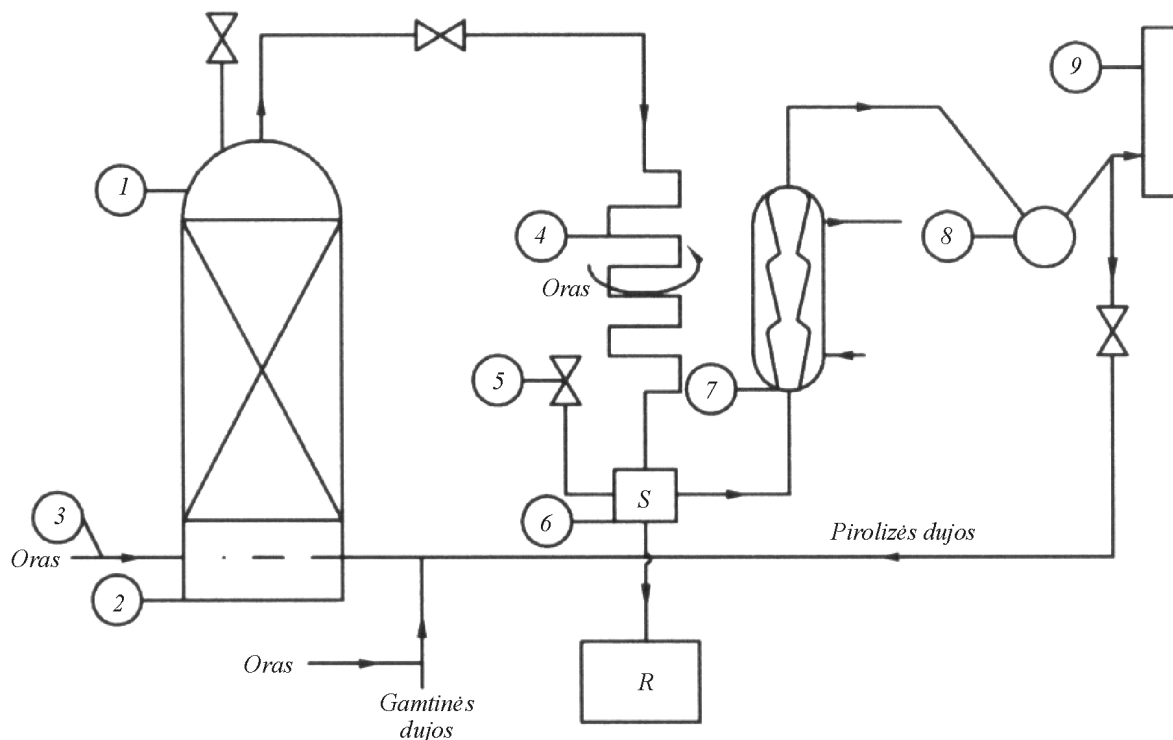
Padangų pirolizės metu buvo gaunami trijų agregatinių būvių produktai. Skystasis produktas proceso metu kondensuojamas oro (4) ir vandens (7) kondensatoriuose, o nuo nesusikondensavusio dujinio produkto atskiriamas separatoriujie (6). Iš kondensatoriaus (4) išeinančios nesusikondensavusios pirolizės dujos patenka į dujų skaitiklį (8), o iš jo į degiklį (9).

Kietoji fazė iš reaktoriaus iškraunama pasibaigus procesui ir atvėsinus jį iki kambario temperatūros.

PIROLIZĖS PROCESAS. Į storasienį 5 l talpos reaktorių sudedama 1 000 g vienodai susmulkintų ($8 \times 5 \times 1$; $6 \times 5 \times 1$ arba $5 \times 5 \times 1$ cm) padangos gumos gabalėlių. Viso proceso metu reaktorių kaitinamas vienodu inten-

syvumu (gamtinių dujų debitas – 5 l/min), fiksuojama temperatūra ir išsiskiriančių dujų bei skystojo produkto

susidarymo greitis. Pirolizės proceso trukmė 2–2,5 h.



1 pav. Padangų gumos pirolizės įrenginys: 1 – reaktorius, 2 – degiklis, 3 – oro tiekimo atšaka, 4 – orinis kondensatorius, 5 – apsauginis vožtuvas, 6 – separatorius, 7 – grįžtamasis vandens kondensatorius, 8 – dujų skaitiklis, 9 – degiklis

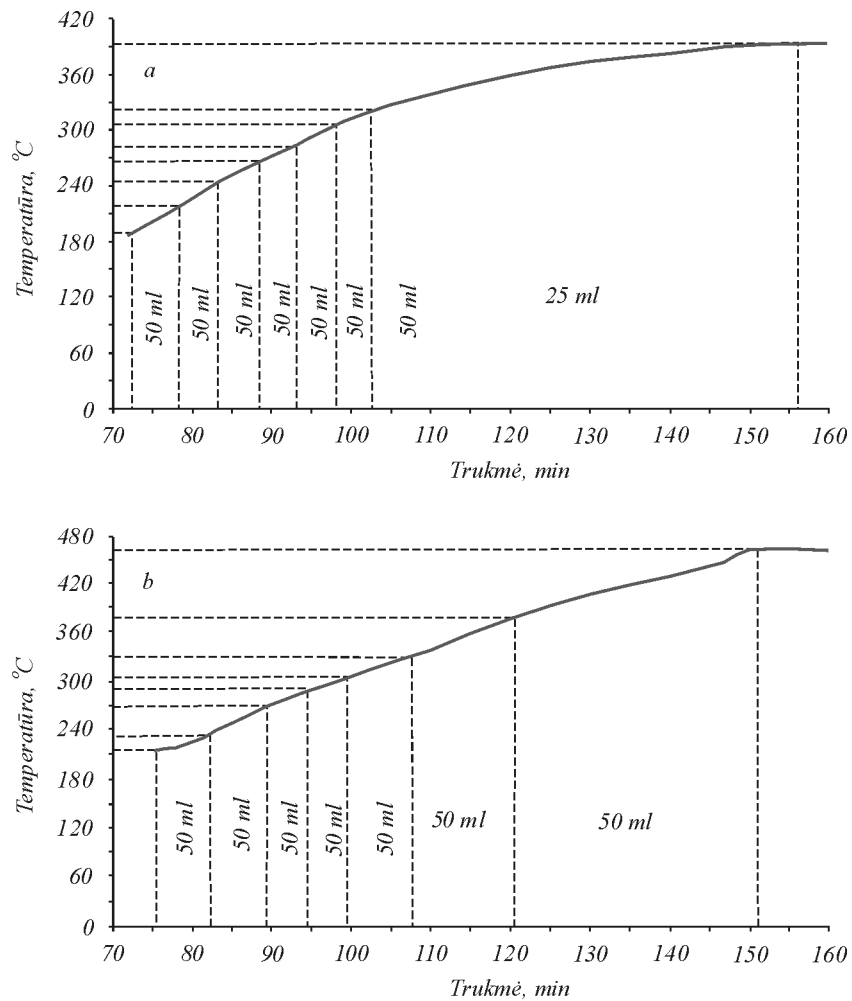
Rezultatai ir jų aptarimas

Atliekant automobilių žieminių (2 pav., a) ir vasarinių (2 pav., b) padangų gumos pirolizę buvo matuojama proceso metu gaunamų skystųjų pirolizės produktų (parindinio produkto) išeiga.

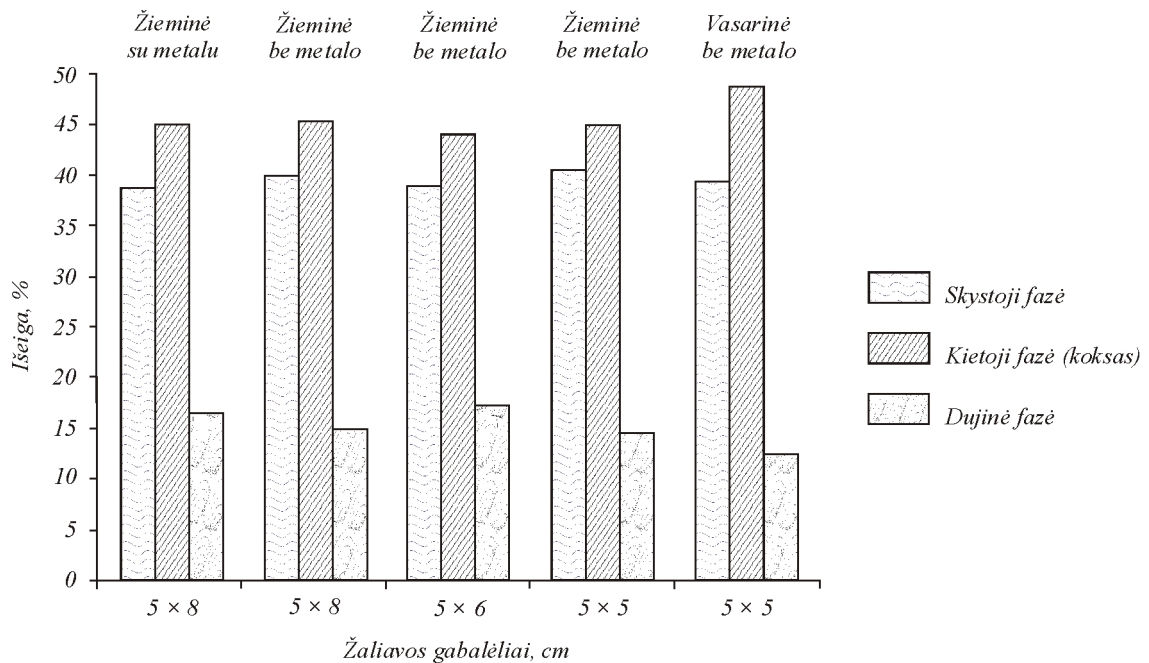
Gauti rezultatai rodo, kad, naudojant vasarinių padangų įkrovą, didžiausias pirolizės proceso greitis, pagal skystųjų pirolizės produktų susidarymą, yra pasiekiamas, kai proceso temperatūra yra apie 220 °C. O naudojant žieminių padangų įkrovą, didžiausias skystųjų pirolizės produktų susidarymo greitis yra pasiekiamas, esant aukštesnei temperatūrai, t. y. reakcijos mišiniui įkaitus iki 268 °C temperatūros. Be to, žieminių padangų pirolizės procesas intensyviausias būna palyginti siaurame temperatūros intervale, t. y. nuo 268 °C iki 304 °C. Tuo tarpu vasarinių padangų intensyviausios proceso dalies temperatūros intervalas yra kur kas platesnis ir tęsiasi nuo 220 iki 320 °C. Lyginant temperatūros intervalus, kuriuose buvo pasiektas maksimalus padangų gumos konversijos į skystus produktus greitis, gaunama, kad vasarinių padangų perdirbimo metu didžiausias konversijos greitis yra išlaikomas maždaug 2,8 karto platesniame temperatūrų intervale nei tokiais pat sąlygomis pirolizuojant žieminės padangas. Tai aiškinama tuo, kad žieminių ir vasa-

rinių padangų cheminė sudėtis yra nevienoda. Nors pradinės žaliavos cheminė sudėtis yra skirtinga, tačiau, esant toms pačioms eksperimento sąlygoms, intensyviausioje žaliavos konversijos dalyje yra pasiekiami vienodi skystųjų produktų susidarymo greičiai, t. y. abiem atvejais po 20 tūrio %/min.

Analizuojant padangų pirolizės proceso medžiagų balansus (3 pav.), pagal žaliavos gabalėlių smulkumą, matyti, kad esant mažesniems žaliavos gabalėliams gaunama daugiau skystųjų produktų ir mažiau dujinių. To priežastis – tolygesnis žaliavos įkaitimas. Ši skystųjų produktų išeigos didėjimo ir dujinių – mažėjimo tendencija pastebima naudojant tiek vasarinių, tiek žieminių padangų įkrovą. Didžiausia pagrindinio produkto išeiga gauta susmulkinus padangas į 5 × 5 cm gabalėlius. Esant tokiam žieminių padangų gumos susmulkinimui, skystųjų pirolizės produktų išeiga yra lygi 40,5 %, o vasarinių padangų – 39,3 % įkrovos masės. Iš įkrovos ir gautų skystųjų bei kietųjų produktų masių skirtumo apskaičiuota pirolizės dujų išeiga, kuri žieminių padangų atveju yra lygi 14,6 %, o vasarinių padangų atveju – 12,3 % įkrovos masės. Kietosios fazės kiekis beveik nepriklauso nuo žaliavos smulkumo ir daugeliu atvejų buvo maždaug vienodas, t. y. žieminių padangų atveju apie 45 %. Iš vasarinių padangų kietosios fazės gaunama šiek tiek daugiau – apie 48,5 % įkrovos masės.



2 pav. Pirolizės proceso temperatūros kitimo reaktoriuje ir skystojo produkto susidarymo greičio priklausomumas nuo trukmės: *a* – vasarinių padangų pirolizė; *b* – žieminių padangų pirolizė



3 pav. Padangų pirolizės produktų išeiga

Bandymai rodo, kad padangų struktūroje esantis plienas sumažina skystųjų produktų išeigą apie 1 %, tuo tarpu dujinių pirolizės produktų išeiga padidėja. Taip pat pastebėta, jog skystųjų produktų išeigai įtakos turi ne tik padangų struktūroje esantis plienas, bet ir pačios padangos tipas (3 pav.), t. y. žieminių padangų perdirbimo metu gaunama per 1 % daugiau skystųjų produktų ir iki 2,3 % daugiau dujinių pirolizės produktų.

Automobilių padangų gumos pirolizės metu gautojo skystojo produkto struktūrinė grupinė sudėtis buvo apskaičiuota ASTM D 3238 standarte pateiktu n-ρ-M metodu, nustačius šio skystojo pirolizės produkto tankį, molekulinę masę (viskozimetriniu metodu) bei lūžio rodiklį (1 lent.).

1 lentelė. Padangų gumos pirolizės skystojo produkto fizikinės savybės 20 °C temperatūroje

Padangos rūšis	Tankis, g/cm ³	Kinematinė klampa, mm ² /s, esant 40 °C	Molinė masė, g	Lūžio rodiklis
Žieminė	0,9057	2,370	246,7	1,5103
Vasarinė	0,9103	2,603	276,8	1,5129

Struktūrinės grupinės sudėties nustatymo metu buvo įvertintas anglies kiekis alkilinėse, aromatinėse bei nafteninėse grandinėse. Padangų gumos pirolizės skystojo produkto struktūrinės grupinės sudėties skaičiavimų rezultatai pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. Padangų gumos pirolizės skystojo produkto struktūrinė grupinė sudėtis

Angliavandenilinė struktūra	Anglies kiekis angliavandenilinėje struktūroje, %	
	Žieminės padangos	Vasarinės padangos
Alkilinė	52,6	46,8
Aromatinė	27,8	30,2
Nafteninė	19,6	22,9

Palyginti didelės skystojo pirolizės produkto tankio bei lūžio rodiklio vertės, esant mažai klampai (1 lent.) ir produkto virimo temperatūrai, byloja apie aromatinių angliavandenilių gausą. Tai patvirtina struktūrinės grupinės analizės rezultatai (2 lent.).

Palyginus vasarinių ir žieminių padangų gumos pirolizės skystojo produkto struktūrinę grupinę sudėtį pastebėta, kad skystajame produkte iš vasarinių padangų aromatinių angliavandenilių kiekis yra didesnis nei skystajame produkte iš žieminių padangų. Taigi naudojant vasarinių padangų skystąjį produktą – kurą krosnims kūrenti, galima susidurti su sparčiu kokso kaupimusi ant degiklių, nes jų susidarymas priklauso nuo aromatinių angliavandenilių kiekio.

Išvados

1. Vienodomis atmosferos pirolizės proceso sąlygomis lengvųjų automobilių nudėvėtų vasarinių padangų gumos pirolizės procesas intensyviausias būna esant 244–344 °C temperatūrai, kurios intervalas yra apie

- 2,8 karto platesnis nei žieminių padangų intensyviausios proceso dalies temperatūra (292–328 °C).
2. Esant smulkesnei žaliavai, skystųjų pirolizės produktų išeiga padidėja (iki 1,3 %), o dujinių sumažėja.
3. Nustatyta, kad skystųjų produktų išeigai įtakos turi ne tik padangų struktūroje esantis plienas, kuris sumažina skystųjų produktų išeigą, bet ir pačios padangos tipas, t. y. žieminių padangų perdirbimo metu gaunama per 1 % daugiau skystųjų produktų ir iki 2,3 % daugiau dujinių pirolizės produktų.
4. Nustatyta, kad pirolizuojant vasarines padangas, skystojo produkto sudėtyje yra 2,4 % daugiau aromatinių angliavandenilių, nei tokios pat konversijos produkte iš žieminių padangų.

Literatūra

1. **Sceirs J.** Polymer recycling. Chichester, United Kingdom, 1998.
2. Tyre recycle statistic in EU countries [interaktyvus]. 2008. Žiūrėta 2011 m. balandžio 8 d. Prieiga per internetą: <<http://recyclerubber.wordpress.com>>
3. **Evans A., Evans R.** // The Composition of a Tyre: Typical Components. The Waste & Resources Action Programme. UK, 2006.
4. **Park S., Gloya E. F.** // Fuel. 1997. Vol. 76(11). P. 999–1003.
5. **Chen D. T., Perman C. A., Riechert M. E., Hoven J.** // J. Hazard. Mater. 1995. Vol. 44. P. 53–60.
6. **Murena F., Gafuri E., Smith R. B., Gioia F.** // J. Hazard. Mater. 1996. Vol. 50(1). P. 79–98.
7. **Silvestravičiūtė I., Šleinotaitė-Budrienė L.** // Environmental Research, Engineering and Management. 2002. Vol. 3(21). P. 38–48.
8. **Cansell F., Rey S., Brslyn P.** // Revue de L'Institut Francais du Petrole. 1998. Vol. 53(1). P. 71–98.
9. **Ani F. N., Jamil N. K.** // Polymer Recycling. 1997. Vol. 3(4). P. 255–261.
10. **Williams P. T., Brindle A. J.** // Environmental Technology. 2003. Vol. 24(7). P. 921–929.

A. Jonušas, L. Miknius

PYROLYSIS OF CAR WASTE TYRES

Summary

Pyrolysis of used summer and winter tyre rubber was investigated in a semi-continuous reactor. It was determined that the higher degree of crushing tyres yields more liquid products (main product) and less gaseous products regardless of the type of the tyres (summer or winter). Comparing winter and summer tyres shredded into 5×5 cm pieces, the pyrolysis process showed that in winter tyres 40.5% (summer tyres 39.3%) of tyre load mass turned into liquid products, 14.6%

(summer tyres 12.3%) into gaseous products, and 45% (summer tyres 48.5%) formed inorganic compounds – coal and coke. Examination of the main pyrolysis product produced from winter and summer tyres showed that the density of the winter tyre product at 20 °C was 905.7 kg/m³ (summer 910.3 kg/m³) and viscosity at 40 °C 2.370 mm²/s (summer 2.603 mm²/s). Based on the measured density of liquids, molecular mass and refractive index, the structural-group composition of these products was calculated. The liquid product of winter tyres was found to contain 52.6% of total carbon in aliphatic chains, 27.8% in aromatic and 19.6% in naphthenic rings. The liquid product obtained from summer tyres contained 46.8% of carbon in aliphatic, 30.2% in aromatic and 22.9% in naphthenic structures.