



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-2-25-30>  
УДК 543.39: 665.081

Поступила 02.05.2023  
Received 02.05.2023

## ПОЛУЧЕНИЕ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ИЗ ОТХОДОВ РЕЗИНОСОДЕРЖАЩИХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

*А. С. ПАНАСЮГИН, В. С. НИСС, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: nilogaz@tut.by*  
*Н. П. МАШЕРОВА, Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, Беларусь, ул. Свердлова, 13а*

*В работе рассматриваются вопросы переработки резиносодержащих изделий путем пиролиза с целью получения пиролитического углерода, который представляет практический интерес для нужд литейного производства. Установлено, что процесс выделения газовой фазы при пиролизе резины протекает в температурном интервале 50–550 °С, пики максимального выделения для всех обнаруженных веществ находятся в интервале 375–500 °С, суммарное выделение составляет свыше 140 мг на 1 кг исходного сырья. Выявлено, что показатели концентрации и температура отходящих газов позволяют проводить их нейтрализацию в автокаталитическом режиме, используя принцип фильтрационного горения. Показано, что оптимальная температура для получения твердого углеродистого остатка (целевого продукта) составляет 320–380 °С, повышение температуры свыше 500 °С приводит к уменьшению массовой доли пиролитического углерода с 64,8 до 31,9%, соответственно доля отходящих газов при этом увеличивается с 5 до 8%, а выход печного топлива – с 30,2 до 60,1%.*

**Ключевые слова.** Резина, пиролиз, пироуглерод, металлургия, печное топливо, отходящие газы.

**Для цитирования.** Панасюгин, А. С. Получение пиролитического углерода из отходов резиносодержащих изделий для использования в литейном производстве / А. С. Панасюгин, В. С. Нисс, Н. П. Машерова // *Литье и металлургия*. 2023. № 2. С. 25–30. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-2-25-30>.

## PRODUCTION OF PYROLYTIC CARBON FROM WASTE OF RUBBER-CONTAINING PRODUCTS FOR USE IN FOUNDRY

*A. S. PANASYUGIN, V. S. NISS, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave. E-mail: nilogaz@tut.by*  
*N. P. MASHEROVA, Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, 13a, Sverdlova str.*

*The paper deals with the processing of rubber-containing products by pyrolysis in order to obtain pyrolytic carbon, which is of practical interest for the needs of the foundry. It has been established that the process of gas phase evolution during rubber pyrolysis proceeds in the temperature range of 50–550 °C, the maximum release peaks for all detected substances are in the range of 375–500 °C, the total release is over 140 mg per kg of feedstock. It was found that the concentration and temperature of the exhaust gases make it possible to neutralize them in an autocatalytic mode using the principle of filtration combustion. It is shown that the optimal temperature for obtaining a solid carbonaceous residue (target product) is 320–380 °C, an increase in temperature above 500 °C leads to a decrease in the mass fraction of pyrolytic carbon from 64.8 to 31.9%, respectively, the proportion of exhaust gases increases from 5 to 8%, and heating oil yield from 30.2 to 60.1%.*

**Keywords.** Rubber, pyrolysis, pyrocarbon, metallurgy, furnace fuel, waste gases.

**For citation.** Panasyugin A.S., Niss V.S., Masherova N.P. Production of pyrolytic carbon from waste of rubber-containing products for use in foundry. *Foundry production and metallurgy*, 2023, no. 2, pp. 25–30. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-2-25-30>.

### Введение

Актуальность вопросов исследования особенностей процесса пиролиза отходов резиносодержащих изделий с целью получения пиролитического углерода объясняется необходимостью решения острой проблемы утилизации вторичных материальных ресурсов, запрещенных к захоронению, в том числе изношенных автомобильных шин, резиноканевых и резинокросовых лент производственных конвейеров и др. Помимо изъятия огромных площадей земель для их складирования, отходы резиносодержащих

изделий не только оказывают значительное негативное воздействие на окружающую природную среду, но и являются пожароопасными источниками возгорания.

В настоящее время можно выделить два основных направления переработки отходов резинотехнических изделий [1, 2]:

- механическое измельчение с использованием режущего инструмента (с охлаждением или в эластичном состоянии) с дальнейшей переработкой резиновой крошки;
- переработка с изменением химической структуры изделия методом термодеструкции или пиролизом резины с получением различных продуктов разложения, в частности углеводородов, которые пригодны для получения горюче-смазочных материалов, антикоррозионных мастик и др.

Пиролиз наряду с переработкой резины методом измельчения начал применяться более 20 лет назад. Это перспективный и принципиально отличный метод переработки. Если измельчение не затрагивает химической природы резины, то нагревание резины без доступа воздуха до температуры 600 °С приводит к ее деструкции – разложению на твердые (сажистый углерод), жидкие компоненты (топливо) и газообразные вещества, которые также могут использоваться в качестве топлива. Наибольшее распространение получили в мировой практике установки конвекционного нагрева, которые подразделяют на установки периодического действия (капсульные).

В связи с изложенным выше в установках пиролиза доминирует конвективный нагрев. В процессе эксплуатации установок этого типа (капсульных) осуществляется предварительный нагрев рабочей емкости до требуемой температуры внешним источником тепла, затем подается разделанная на куски резина и начинается процесс пиролиза. В процессе пиролиза образуются горючие газы, которые после начала процесса можно использовать для поддержания требуемой температуры. Если в качестве исходного сырья используются шины и отработанные конвейерные ленты, то в результате пиролиза образуются четыре следующих продукта:

- металлокорд, который может быть использован после компактирования в качестве составляющей шихты для выплавки стали;
- пиролизная жидкость, состав которой зависит от технологических параметров процесса (углеводороды, которые можно использовать в качестве жидкого топлива);
- технический (сажистый) углерод с содержанием углерода до 98 % и дисперсностью частиц, которая определяется температурно-временными характеристиками процесса;
- пиролизный газ, представляющий собой смесь горючих газов и паров летучих органических соединений, подлежащих нейтрализации.

Переработка резины путем ее пиролиза является оптимальным процессом с самых различных точек зрения: процесс пиролиза экологически чист; технически сравнительно легко осуществим; энергетически малозатратен; позволяет получать ценные продукты, находящие применение в народном хозяйстве. Это характеризует пиролизный процесс переработки резины как практически безотходную технологию [3].

Важным продуктом переработки пиролиза отходов резины служит пиролизный углерод, который может использоваться в самых различных отраслях народного хозяйства (дорожное строительство, производство резинотехнических изделий, лакокрасочное производство и др.). Значительный практический интерес представляет использование пиролизного углерода для нужд литейного производства.

Возможно несколько вариантов применения пиролизного углерода в литейном производстве. Он может быть использован в качестве добавки в формовочную смесь как восстановитель и карбюризатор, может входить в состав противопожарных красок для литейных форм и стержней с целью повышения термостойкости краски и уменьшения ее адгезии к расплаву. Но в каждом из этих случаев он должен обладать определенным составом и стабильными свойствами. В настоящее время для указанных целей используется, в частности, древесный уголь и каменноугольная пыль [4]. Представляет практический интерес замена традиционного углеродсодержащего сырья на пиролизный углерод, что позволит одновременно получить источник высокодисперсного, активного углерода для литейного производства и решать экологические вопросы.

**Цель работы** – изучение процесса пиролиза резинотехнических изделий для получения пиролизного углерода при использовании в литейном производстве.

#### Методика эксперимента

На рис. 1 показана общая схема процесса пиролиза резинотехнических изделий.

Принцип работы установки пиролиза основан на следующем подходе: после сортировки отходов резины, которые поступают в реактор пиролиза 1, в процессе пиролиза происходит образование нескольких фаз (пиролитический углерод, печное топливо, газовые выбросы). В реакторе 2 осаждаются пары

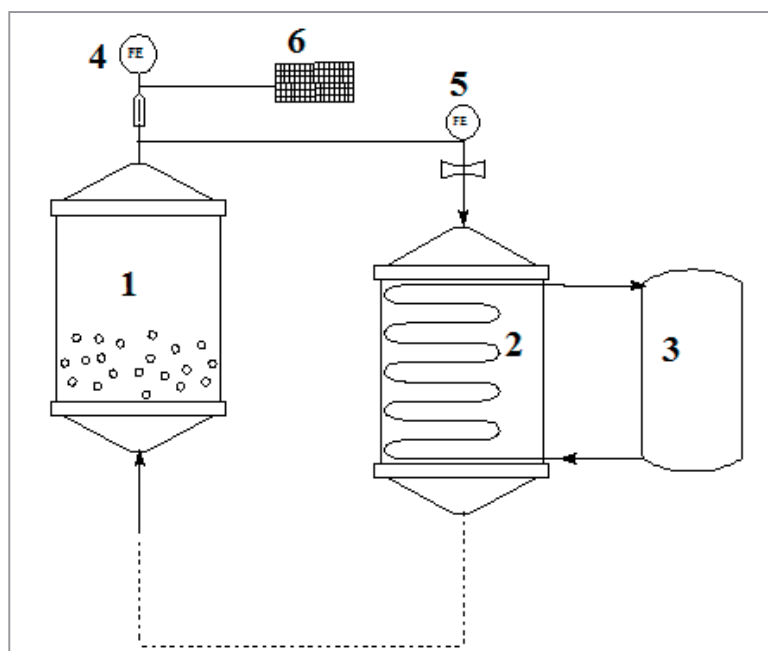


Рис. 1. Общая схема процесса пиролиза отходов резинотехнических изделий:

- 1 – реактор пиролиза; 2 – реактор конденсации печного топлива; 3 – водяной теплообменник;  
4 – клапан регулирования избыточного давления реактора пиролиза; 5 – клапан отсеки выделения печного топлива;  
6 – катализатор дожигания отходящих газов от реактора пиролиза

печного топлива путем применения водяного охлаждения с водяным теплообменником 3. Через клапан регулирования избыточного давления реактора пиролиза 4 выделяются отходящие газы, состав которых приведен в табл. 1. Клапан 5 осуществляет отсеку выделения печного топлива. Дожигание отходящих газов от реактора пиролиза происходит на катализаторе 6.

Следует отметить, что на рисунке показана схема получения технического (сажистого) углерода промышленным способом с использованием печного топлива. В ходе лабораторных исследований процесса пиролиза в работе использовали электрический нагрев.

Таблица 1. Результаты предварительных исследований по выбросам в атмосферу при реализации процессов пиролиза отходов резинотехнических изделий

Наименование	Количество резино-вой смеси, мг/кг	Код вещества	ПДК, мкг/м <sup>3</sup>	Класс опасности
Бута-1,3-диен (дивинил)	15	0503	3 000,0	4
2-Метилбута-1,3-диен (изопрен)	13,56	0516	500,0	3
Проп-2-еннитрил (акрилонитрил)	22,32	2001	300,0	2
Бензол	9,66	0602	100,0	2
Толуол (метилбензол)	12,39	0621	600,0	3
Винилбензол (стирол)	8,52	0620	40,0	2
1-(Метилэтилен) бензол (метилстирол)	8,52		5 000,0	3
2-Метилпроп-1-ен (изобутилен)	13,08	0514	10 000,0	4
Дибутилбензол-1,2-дикарбонат (дибутилфталат)	13,29	1215	100,0	-
Сера диоксид (ангидрид сернистый)	2,7	0330	500,0	3
Углерод оксид (окись углерода, угарный газ)	8,1	0337	5 000,0	4
Углеводороды предельные алканы C <sub>12</sub> – C <sub>19</sub>	16,2	2754	1 000,0	4
Всего	143,34			

Для решения поставленной задачи в качестве катализатора глубокого окисления использовали пористые материалы с высокоразвитой модифицированной поверхностью на основе пенокерамики состава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> с нанесенной активной каталитической фазой, имеющие на поверхности пенокерамики сформированный буферный слой, содержащий 11,1 мас.% γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и обладающие удельной поверхностью 15,6 м<sup>2</sup>/г [5]. Схема модельной установки нейтрализации паров адсорбционно-каталитическим методом, принцип ее работы приведены в работе [6].

Для измерения скорости движения газового потока использовали дифференциальный манометр Testo 512 и датчик скорости движения воздуха Testo 425 производства Германии. Определение концентрации органических веществ осуществляли с помощью газового хроматографа «Цвет-106», оснащенного пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Интерпретацию полученных хроматограмм проводили с помощью программы «Мультихром 1.39». Анализ газовых проб выполняли с интервалом в 1 мин. Полноту каталитического окисления органических соединений оценивали по показателям газоанализатора Dräger MSI 150 EURO, который оснащен датчиками, позволяющими оценить количественное и качественное содержание в составе газовых выбросов  $\text{SO}_2$ , CO и  $\text{CO}_2$ .

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2–4 приведены результаты предварительных исследований по выбросам в атмосферу при реализации процессов пиролиза отходов резинотехнических изделий в зависимости от температуры в реакторе пиролиза.

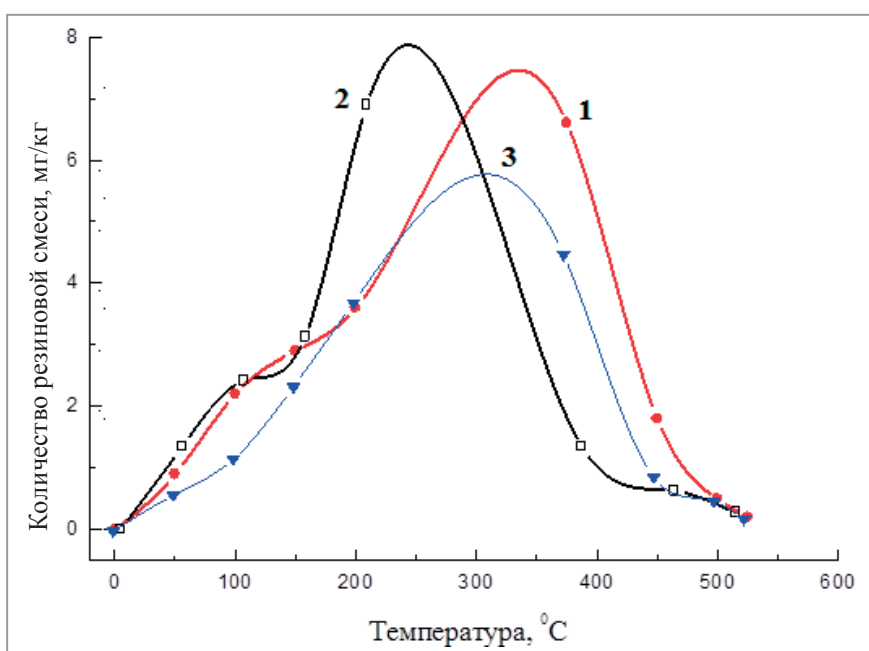


Рис. 2. Содержание выбросов продуктов пиролиза отходов резинотехнических изделий в зависимости от температуры: 1 – изопрен; 2 – бута-1,3-диен (дивинил); 3 – бензол

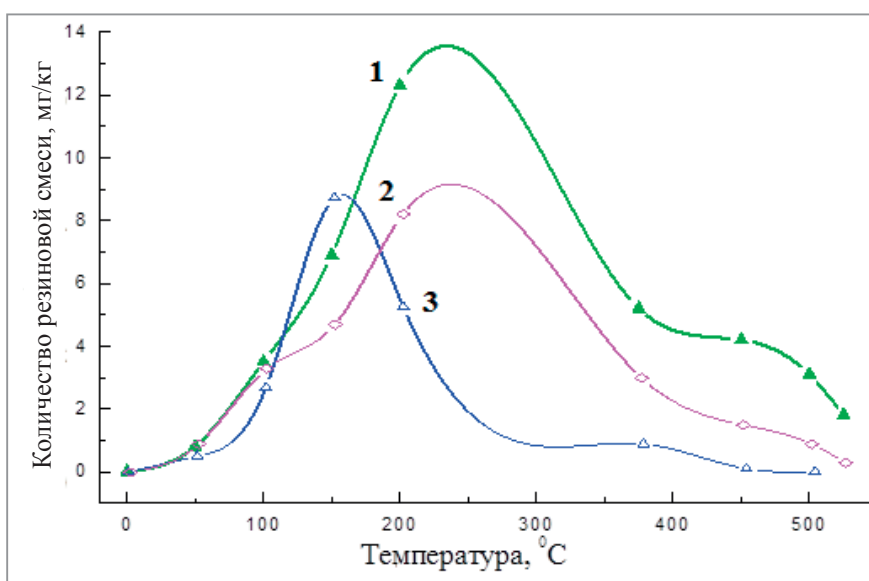


Рис. 3. Содержание выбросов продуктов пиролиза отходов резинотехнических изделий в зависимости от температуры: 1 – акрилонитрил; 2 – алканы  $\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{19}$ ; 3 – оксид углерода

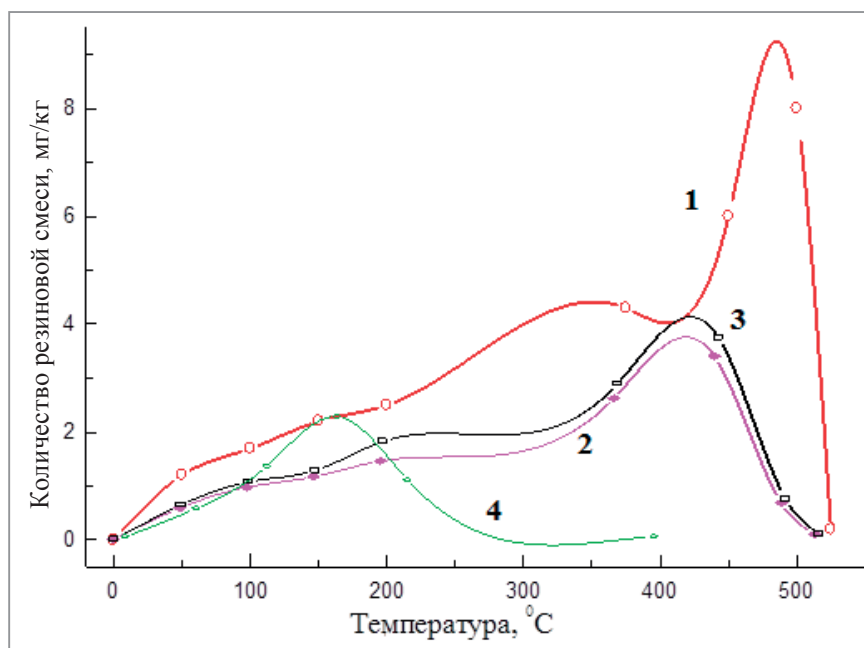


Рис. 4. Содержание выбросов продуктов пиролиза отходов резинотехнических изделий в зависимости от температуры:  
1 – метилстирол; 2 – толуол; 3 – стирол; 4 – диоксид серы

Как видно из рисунков, процесс выделения газовой фазы протекает в температурном интервале 50–550 °С, пики максимальной интенсивности выделения для всех обнаруженных веществ находятся в интервале 375–500 °С, суммарное выделение составляет свыше 140 мг/кг исходного сырья. Следует отметить, что концентрации и температура отходящих газов позволяют проводить их нейтрализацию в автокаталитическом режиме, используя принцип фильтрационного горения.

В ходе проведения экспериментов установлены изменения соотношения фаз (пиролитический углерод, печное топливо, газовые выбросы) от температуры в реакторе пиролиза (табл. 2).

Таблица 2. Изменения соотношения фаз (пиролитический углерод, печное топливо, газовые выбросы) от температуры в реакторе пиролиза

Продукты пиролиза, мас. доля %	Температура, °С		
	375	450	525
Газ	5,0	6,0	8,0
Печное топливо	30,2	50,1	60,1
Твердый углеродистый остаток	64,8	43,9	31,9

Из таблицы видно, что оптимальным температурным интервалом для получения целевого продукта (твердый углеродистый остаток) является 320–380 °С, дальнейшее повышение температуры приводит к смещению массовой доли (%) с 64,8 до 31,9, соответственно доля отходящих газов увеличивается с 5 до 8%, а выход печного топлива – с 30,2 до 60,1%.

### Выводы

Установлено, что процесс выделения газовой фазы протекает в температурном интервале 50–550 °С, пики максимальной интенсивности выделения для всех обнаруженных веществ находятся в интервале 375–500 °С, суммарное выделение составляет свыше 140 мг на 1 кг исходного сырья.

Показано, что показатели концентрации и температура отходящих газов позволяют проводить их нейтрализацию в автокаталитическом режиме, используя принцип фильтрационного горения.

Установлено, что оптимальная температура для получения твердого углеродистого остатка (целевого продукта) составляет 320–380 °С, повышение температуры свыше 500 °С приводит к уменьшению массовой доли пиролитического углерода с 64,8 до 31,9%, соответственно доля отходящих газов при этом увеличивается с 5 до 8%, а выход печного топлива – с 30,2 до 60,1%.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Клищенко В. П., Пославский А. П., Сорокин В. В.** Методы комплексной утилизации отработанных изделий транспортных средств из резины и резиносодержащих отходов // Прогрессивные технологии в транспортных системах. 2011. № 1. С. 135–141.
2. **Вольфсон, С. И.** Методы утилизации шин и резинотехнических изделий / С. И. Вольфсон, Е. А. Фафурина, А. В. Фафурин // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2011. С. 74–79.
3. **Макаров, А. В.** Некоторые аспекты рециклинга изношенных автомобильных покрышек методом пиролиза // Вестн. ТОГУ. 2008. С. 247–258.
4. **Кукуй, Д. М.** Теория и технология литейного производства. Формовочные материалы и смеси / Д. М. Кукуй, Н. В. Андрианов. Минск: БНТУ, 2005. 390 с.
5. Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on cellular supports for VOC vapor neutralization. V.A. Lomonosov [et al.] // *Catalysis in Industry*. 2010. Vol. 2. No. 4. P. 387–392.
6. **Панасюгин А. С., Ломоносов В. А., Смoryго О. Л.** Использование адсорбционно-каталитического метода для очистки ветвыбросов формовочных участков литейных цехов от паров фенола и формальдегида // Литье и металлургия. 2014. № 2. С. 19–25.

## REFERENCES

1. **Klishhenko V.P., Poslavskij A.P., Sorokin V.V.** Metody kompleksnoj utilizacii otrabotannyh izdelij transportnyh sredstv iz reziny i rezinosoderzhashhih othodov [Methods of complex utilization of waste products of vehicles from rubber and rubber-containing waste]. *Progressivnye tehnologii v transportnyh sistemah = Progressive technologies in transport systems*, 2011, no. 1, pp. 135–141.
2. **Vol'fson C. I., Fafurina E.A., Fafurin A.V.** Metody utilizacii shin i rezinotekhnicheskikh izdelij [Methods for recycling tires and rubber products]. *Vestnik Kazanskogo Tehnologicheskogo Universiteta = Bulletin of the Kazan Technological University*, 2011, pp. 74–79.
3. **Makarov A.V.** Nekotorye aspekty reciklinga iznoshennyh avtomobil'nyh pokryshek metodom piroliza [Some aspects of the recycling of used tires by pyrolysis]. *Vestnik TOGU = Bulletin of TOGU*, 2008, pp. 247–258.
4. **Kukuj D.M., Andrianov N.V.** *Teorija i tehnologija litejnogo proizvodstva. Formovochnye materialy i smesi* [Theory and technology of foundry production. Molding materials and mixtures]. Minsk, BNTU Publ., 2005, 390 p.
5. Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on cellular supports for VOC vapor neutralization. V.A. Lomonosov [et al.]. *Catalysis in Industry*, 2010, vol. 2, no. 4, pp. 387–392.
6. **Panasjugin A.S., Lomonosov V.A., Smorygo O.L.** Ispol'zovanie adsorbcionno-kataliticheskogo metoda dlja ochistki ventvybrosov formovochnyh uchastkov litejnyh cehov ot parov fenola i formal'degida [The use of the adsorption-catalytic method for cleaning the ventilation emissions of foundry shops from phenol and formaldehyde vapors]. *Lit'e i metallurgija = Foundry production and metallurgy*, 2014, no. 2, pp. 19–25.