

**МІНІСТЕРСТВО ЕКОЛОГІЇ ТА ПРИРОДНИХ РЕСУРСІВ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНА ЕКОЛОГІЧНА АКАДЕМІЯ ПІСЛЯДИПЛОМНОЇ ОСВІТИ ТА
УПРАВЛІННЯ**



КРИВА МАРГАРИТА СЕРГІЇВНА

УДК 628.477:662.613.12:502.174

**НАУКОВІ ЗАСАДИ ЕКОЛОГІЧНО ПРИЙНЯТНОГО ТЕХНОЛОГІЧНОГО
ПРОЦЕСУ УТИЛІЗАЦІЇ ЗНОШЕНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН І ГУМО-
ТЕХНІЧНИХ ВІДХОДІВ**

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ 2019

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі техногенної та цивільної безпеки Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова (м. Миколаїв)

Науковий керівник:

кандидат технічних наук, доцент
Маркіна Людмила Миколаївна, завідувач
кафедрою техногенної та цивільної безпеки
Національного університету кораблебудування імені
адмірала Макарова

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Шмандій Володимир Михайлович, завідувач
кафедрою екологічної безпеки та організації
природокористування Кременчуцького
національного університету імені Михайла
Остроградського;

доктор технічних наук, професор
Мальований Мирослав Степанович, завідувач
кафедрою екології та збалансованого
природокористування Інституту екології,
природоохоронної діяльності та туризму ім.
Вячеслава Чорновола Національного університету
“Львівська політехніка”

Захист дисертації відбудеться *"13" червня* 2019 р. об 11 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.880.01 у Державній екологічній академії післядипломної освіти та управління за адресою: 03035, м. Київ, вул. Митрополита Василя Липківського, 35, корп. 2.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Державної екологічної академії післядипломної освіти та управління за адресою: 03035, м. Київ, вул. Митрополита Василя Липківського, 35, корп. 2 та на сайті www.dea.edu.ua.

Автореферат розіслано *"11" травня* 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Т. Г. Іващенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Зростання господарської та транспортної діяльності призводить до утворення значних обсягів накопичення зношених автомобільних шин (ЗАШ), а також гумо-технічних відходів (ГТВ). Відомо, що загальносвітові обсяги накопичення ЗАШ оцінюються в 25 млн. тон, однак лише 23% з них спалюються з метою отримання енергії або механічно подрібнюються для покривів доріг, а решта 77% взагалі не утилізуються внаслідок відсутності рентабельного екологічно прийняттого способу. В Україні рівень утилізації ЗАШ та ГТВ не перевищує 5%. Об'єкти накопичення та зберігання зазначених відходів є постійним джерелом загроз забруднення довкілля внаслідок наявності в їх складі близько 100 хімічних речовин, найбільш шкідливими серед яких є бензапірен, аліфатичні аміни, сірковуглець, формальдегід, феноли.

Існуючі методи та способи утилізування ЗАШ та ГТВ мають свої переваги та недоліки, зокрема під час реалізації піролізного способу утилізування ЗАШ та ГТВ утворюється первинна газова суміш (ПГС) – продукт деструкції каучуку, яка містить такі шкідливі для довкілля речовини як бензол, ксилол, стирол, толуол, сірковуглець, формальдегід, феноли, нітросполуки, похідні піридину, індолу, хіноліну, акридину, тіофену, дібензотіофену. За таких умов ПГС не може використовуватись як товарний продукт, оскільки вона є потенційним забрудником довкілля.

Висунуто ідею, що зменшення шкідливого впливу на довкілля об'єктів накопичення та зберігання ЗАШ та ГТВ, а також процесів їх утилізації можна досягти шляхом застосування технології багатоконтурного циркуляційного їх піролізу (БЦП) з отриманням товарної продукції у вигляді альтернативного рідкого палива, пірокарбону та металокорду.

Встановлення закономірностей впливу технологічних параметрів на екологічність піролізного процесу утилізації ЗАШ та ГТВ є актуальною науковою задачею, розв'язання якої є підґрунтям зниження негативного впливу на довкілля об'єктів їх накопичення та зберігання.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційне дослідження проводилось у відповідності до «Основних засад (Стратегії) державної екологічної політики на період до 2020 року», затвердженої Законом України від 21.12.2010 року № 2818-VI та Закону України «Про відходи» із змінами від 5.03.1998 року № 187/98 ВР у рамках виконання науково-дослідних робіт у Науково-Дослідному Інституті «Проблеми екології та енергозбереження» Національного університету кораблебудування: «Системні дослідження та розробка моделей програмно – цільового розвитку систем теплопостачання України на основі новітніх технологій та процесів енергоперетворення» (державний реєстраційний номер 0112U000349); «Розробка екологічно безпечної технології та створення експериментальної автоматизованої установки безперервного піролізу цілих зношених автошин з одержанням альтернативних палив» (державний реєстраційний номер 0115U000303) та «Розробка екологічно безпечної технології екопірогенезису для утилізації органічних відходів та низькосортного вугілля з отриманням альтернативних видів палив» (державний реєстраційний номер 0111U009084), в яких здобувач була виконавцем.

Ідея роботи полягає у зменшенні шкідливого впливу на довкілля об'єктів накопичення та зберігання зношених автомобільних шин і гумо-технічних відходів, а також процесу їх утилізації шляхом застосування технології багатоконтурного циркуляційного їх піролізу з отриманням товарної продукції у вигляді альтернативного рідкого палива, пірокарбону та металокорду.

Мета дослідження - встановлення закономірностей впливу технологічних параметрів на екологічність піролізного процесу утилізації зношених автомобільних шин та гумо-технічних відходів.

Для досягнення визначеної мети поставлено до розв'язку такі задачі досліджень:

- проаналізувати сучасний стан з питань накопичення, зберігання та поводження із ЗАШ і ГТВ, їх шкідливий вплив на довкілля, а також виявити шляхи удосконалення піролізного технологічного процесу їх утилізації;

- обґрунтувати методологію і методи проведення теоретичних дисертаційних досліджень;

- розробити модель технологічного процесу утилізації ЗАШ і ГТВ за технологією багатоконтурного циркуляційного піролізу та з її застосуванням визначити вплив температурних параметрів на склад компонентів у газовій та рідкій фазах в окремих контурах;

- провести експериментальні дослідження з виявлення впливу параметрів процесу на показники якості продуктів піролізу для підтвердження адекватності моделювання та визначити екологічність технології утилізування ЗАШ та ГТВ із застосуванням БЦП;

- здійснити оцінку енергетичної ефективності технологічного процесу багатоконтурного циркуляційного піролізу із використанням ексергетичного методу термодинамічного аналізу;

- розробити вихідні дані для створення промислового технологічного процесу термічної утилізації ЗАШ та ГТВ за технологією багатоконтурного циркуляційного піролізу.

Об'єкт дослідження – процес піролізної утилізації ЗАШ та ГТВ відходів як джерело забруднення довкілля небезпечними речовинами.

Предмет дослідження – вплив технологічних параметрів на екологічність піролізного процесу утилізації ЗАШ та ГТВ.

Методи досліджень. В роботі використано комплексний системний підхід, який включав аналіз та узагальнення сучасного стану впливу об'єктів накопичення і зберігання ЗАШ та ГТВ на довкілля. Теоретичні дослідження процесу піролізу здійснювались методами фізичного і математичного моделювання. Експериментальні дослідження з виявлення впливу параметрів технологічного процесу піролізу зазначених відходів на характеристики отриманих продуктів проводились на експериментальній установці ЕУ БЦП – 14. Для оцінювання показників якості продуктів піролізу застосовано метод газорідинної хроматографії. Контроль технологічних параметрів здійснювався із застосуванням термометрії з виведенням показників термопар на комп'ютер. Ефективність технологічного процесу піролізної утилізації оцінено із застосуванням методу термодинамічного, а також ексергетичного аналізу з використанням програмного комплексу ASTRA 4. Отримані результати

досліджень було оброблено методами статистичної та математичної обробки даних з використанням програмного забезпечення Microsoft Excel 2010.

Основні наукові результати та їх новизна. Наукове значення дисертаційної роботи полягає у створенні наукових засад екологічно прийняттого процесу багатоконтурного циркуляційного піролізу зношених автомобільних шин та гумо-технічних відходів з отриманням товарної продукції у вигляді альтернативного рідкого палива, пірокарбону та металокорду, які враховують особливості та закономірності впливу технологічних параметрів на екологічність піролізного процесу їх утилізації.

При цьому:

уперше:

- розроблено наукові засади екологічно прийняттого технологічного процесу термічної утилізації зношених автомобільних шин та гумо-технічних відходів, який забезпечує поліпшення стану екологічної безпеки за рахунок зменшення обсягів накопичення відходів та запобігає наднормативному забрудненню довкілля шкідливими продуктами їх піролізу;

- з використанням методів математичного моделювання деструктивних перетворень під час запропонованого процесу піролізу зношених автомобільних шин та гумо-технічних відходів встановлено залежності параметрів фазорозділення первинної газової суміші від температурного режиму і розраховано перерозподіл компонентів за контурами, зокрема: для першого контуру за температури $(360 \pm 2) \text{ C}^\circ$ маси газової та рідкої фази співвідносяться між собою, як 57:43; для другого за температури $(245 \pm 2) \text{ C}^\circ$ - 49:51; для третього за температури $(170 \pm 2) \text{ C}^\circ$ - 72:28, для четвертого за температури $(60 \pm 2) \text{ C}^\circ$ - 44:55 відповідно, при цьому здійснюється послідовна рециркуляція 80% нелетких компонентів первинної газової суміші;

- встановлено розподілення гетероатомних компонентів у газо-рідинних потоках на окремих контурах за їх масовими частками, також встановлено, що у кінцевій рідкій фракції масова частка сполук сульфуру не перевищує значення 0,3%, (мас), а за своїми фізико-хімічними показниками вона близька до дизельного пального;

- встановлено, що енергетична ефективність запропонованого процесу багатоконтурного циркуляційного піролізу зношених автомобільних шин за показником ексергетичного коефіцієнту корисної дії становить 74,9%, що у 1,4-1,6 рази перевищує показники відомих аналогічних технологічних процесів;

удосконалено:

- методику розрахунку фазової рівноваги вуглеводнів у багатоконтурній циркуляційній системі шляхом застосування у якості вихідних даних особливостей зміни ентальпії первинної газової суміші продуктів деструкції зношених автомобільних шин та гумо-технічних відходів, що дозволяє об'єктивно прогнозувати вихід та склад кінцевих продуктів піролізу;

подальшого розвитку набуло:

- застосування методів піролізу в технологічних процесах утилізації зношених автомобільних шин та гумо-технічних відходів, в яких, на відміну від відомих, запропонована чотирьохконтурна рециркуляційна система з визначеними параметрами;

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечено критичним аналізом літературних і патентних джерел, відповідністю методів дослідження поставленим в роботі меті і завданням, коректним застосуванням методів математичного моделювання, відповідними теоретичними розрахунками та проведенням експериментальних досліджень, задовільною збіжністю результатів моделювання та експериментальних результатів, застосуванням сучасних фізико-хімічних методів аналізу, а також поширеною апробацією результатів досліджень.

Практичне значення одержаних результатів дисертаційної роботи полягає у створенні передумов зменшення негативного впливу на довкілля об'єктів накопичення, зберігання та утилізації ЗАШ та ГТВ.

Результати моделювання у вигляді встановлених залежностей технологічних режимів від якості кінцевих продуктів можуть бути використані на стадії проектування та розроблення конструкторської документації обладнання промислової реалізації багатоконтурного циркуляційного піролізу ЗАШ та ГТВ з метою прогнозування шкідливого впливу процесу на довкілля.

Основні результати дисертаційної роботи, які полягають у відпрацюванні раціональних технологічних режимів утилізації ЗАШ та ГТВ, впроваджено при виготовленні установки безперервної дії для компанії «ERVO EnviTech s.r.o.», (Чеська Республіка) (Акт впровадження від 30.01.17 року). Розроблені практичні рекомендації, які впроваджені в роботі ТОВ «ТехноАльянСервіс» (м. Миколаїв) на етапі складання технічного завдання установки продуктивністю 5 т/добу по сировині (Акт впровадження від 08.10.2018 року).

Результати проведених досліджень впроваджено в навчальний процес при викладанні дисциплін «Утилізація та рекуперація відходів», «Безпека життєдіяльності» для студентів спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища» у Національному університеті кораблебудування імені адмірала Макарова (Акти впровадження від 12.12.2018 року).

Особистий внесок здобувача полягає у формулюванні наукової задачі, ідеї роботи, мети, завдань дослідження, наукових положень дисертаційної роботи, узагальнення та формулювання висновків. Автором проведено літературний і патентний пошук; здійснено аналіз способів утилізації ЗАШ та ГТВ, їх небезпечного впливу на стан екологічної безпеки.

Особистий внесок автора в роботу, виконаний у співавторстві, полягає в виконанні аналітичної та експериментальної частини роботи в лабораторних умовах, проведення розрахунків, аналізі та узагальненні отриманих результатів.

Наукові результати, отримані в дисертаційній роботі та винесені на захист, одержані автором особисто, і відображені у друкованих працях. З наукових праць, опублікованих у співавторстві, використано лише ті ідеї і положення, що є результатом особистого дослідження.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційного дослідження доповідалися, обговорювалися та отримали позитивне схвалення на 15 міжнародних, всеукраїнських наукових та науково-практичних конференціях, таких як: II, VII міжнародні науково-практична конференції «Інновації в суднобудуванні та океанотехніці» (Миколаїв, 2011, 2016 pp.); VI – XI міжнародні науково-технічні конференції «Проблеми екології та енергозбереження в

суднобудуванні» (Миколаїв, 2011-2016 р.); Національний форум «Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології» (м. Київ, 2014 р.); II Міжнародна науково-практична інтернет-конференція «Екологія і природокористування в системі оптимізації відносин природи і суспільства» (м. Тернопіль, 2015 р.); IX Миколаївські міські екологічні читання: «Збережемо для нащадків», «Чиста енергія для розвитку громад Миколаївщини» (м. Миколаїв, 2016 р.); XVI Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми екологічної безпеки» (м. Кременчук, 2018 р.); III міжнародна науково-практична конференція «Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства. Європейський досвід і перспективи» (м. Львів, 2018 р.); IV всеукраїнська заочна науково-практична конференція «Проблеми цивільного захисту населення та безпеки життєдіяльності: сучасні реалії України» (м. Київ, 2018 р.); заключна конференція всеукраїнського конкурсу НАУ «Молодь і прогрес у раціональному природокористуванні» (м. Київ, 2018 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 24 наукові праці: з них 4 статей у фахових виданнях України, 2 у журналах і збірках, які входять до науково-метричних баз, а саме Scopus та Web of Science; 1 патент України на винахід та 1 патент України на корисну модель; решта – праці апробаційного характеру, які опубліковано у збірках матеріалів науково-практичних конференцій.

Структура і обсяг роботи. Робота складається з анотації, переліку умовних скорочень, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел з 154 найменувань та 15 додатків. Містить 56 рисунків та 51 таблиць. Загальний обсяг дисертації 229 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі розкрито актуальність теми дослідження, висвітлено ідею, мету і завдання, а також об'єкт і предмет дослідження, відображено наукову новизну отриманих результатів, їх практичну значимість; наведено дані про апробацію результатів дослідження і їх публікації.

У першому розділі на основі обсягів накопичення відходів ЗАШ та ГТВ встановлено, в процесі їх складування виділяється близько 100 хімічних речовин, найбільш шкідливими канцерогенами серед яких є бензапірен, аліфатичні аміни, сірковуглець, формальдегід, феноли, які викликають загрозу забруднення навколишнього середовища, особливу увагу становлять сірка та присадки (їх складові компоненти).

На підставі результатів аналізу літературних джерел і патентного пошуку виявлено, що основними методами утилізації зношених автомобільних шин та гумо-технічних відходів є спалювання та подрібнення в гумову крихту для використання в народному господарстві. Але такі технології не враховують енергетичну складову відходів як вторинної сировини та не є екологічно безпечними за рахунок забруднення атмосферного повітря.

Сьогодні, над проблемою поводження ЗАШ та ГТВ та ефективним використанням їх енергетичного потенціалу як цінних вторинних ресурсів працюють такі вітчизняні вчені як Петрук В.Г., Попович В.В., Мальований М.С., Шмандій В.М., Вамболь В.В. Питаннями утилізації ЗАШ та ГТВ за допомогою застосування піролізних технологій висвітлюються в роботах Запорожця О.І.,

Нікітченко Ю.О., Новичкова Ю.О., Скромного А.Л., Кашковського В.И., Бедюха А.Р., Внукової Н.В., Тимошевського Б.Г., Ткача М.Р., Герцюка М.М., а також в роботах зарубіжних науковців Kalitko, V. A., Alex Lu Chia Yang, Felix A. Aisien, Shahzad Ahmad, Garry L. Rempel.

За результатами аналізу сучасного стану технічних засобів переробки ЗАШ та ГТВ зроблено висновок про необхідність підвищення екологічної безпеки довкілля може бути досягнуто за рахунок удосконалення технологічних процесів термічної утилізації. Існуючі технології піролізу застосовують різні технологічні рішення для доведення кінцевих продуктів до товарного стану, що призводять до удорожчання устаткування та процесу утилізації в цілому. Запропоновано використання технології багатоконтурного циркуляційного піролізу як перспективного напрямку зниження негативного впливу процесів утилізації відходів на довкілля за рахунок визначення екологічно прийнятних параметрів технологічного процесу.

У другому розділі висвітлено методологію проведення дисертаційних досліджень, схематичне зображення якої представлено на рис. 1.

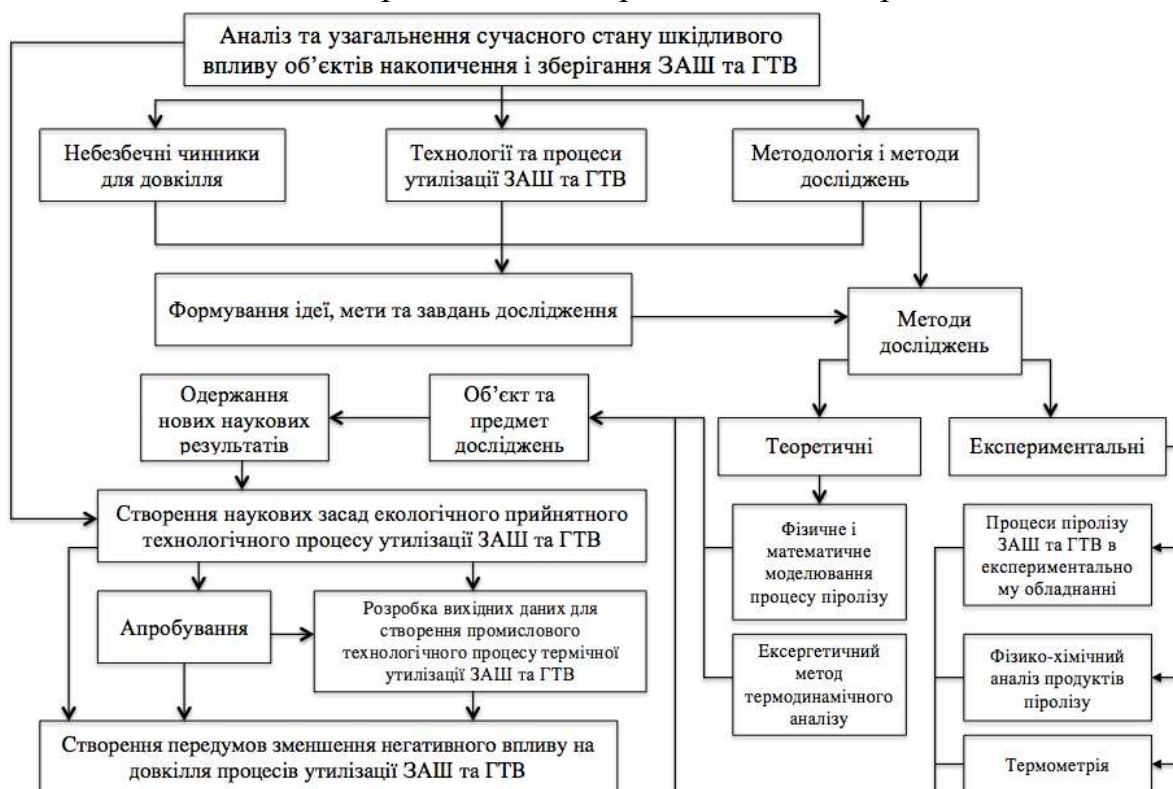


Рис. 1 – Схематичне зображення методології проведення дисертаційних досліджень

Як видно з аналізу представленої схеми, методологія передбачала проведення як теоретичних, так і експериментальних досліджень, зокрема застосування методів фізичного та математичного моделювання технологічного процесу утилізації ЗАШ та ГТВ, проведення експериментальних досліджень з виявлення впливу параметрів технологічного процесу зазначених відходів на фізико-хімічні характеристики отриманих продуктів піролізу на експериментальній установці ЕУ БЦП – 14, фізико-хімічного аналізу отриманих продуктів деструкції із застосуванням газо-рідинної хроматографії; контроль технологічних параметрів із використанням термометрії з виведенням показників на комп'ютер,

ексергетичний метод термодинамічного аналізу енергетичної ефективності технологічного процесу на базі програмного комплексу ASTRA 4, обробку отриманих результатів з використанням програмного забезпечення Microsoft Excel 2010.

Експериментальні дослідження для відпрацювання технологічних режимів, здійснювались на експериментальному стенді ЕУ БЦП – 14 (рис. 2), що працює в циклічному режимі. Здійснено підготовку сировини: автошини з металокордом були порізані на частини розміром 100×100 мм, які завантажували в реактор об'ємом 14 дм³.

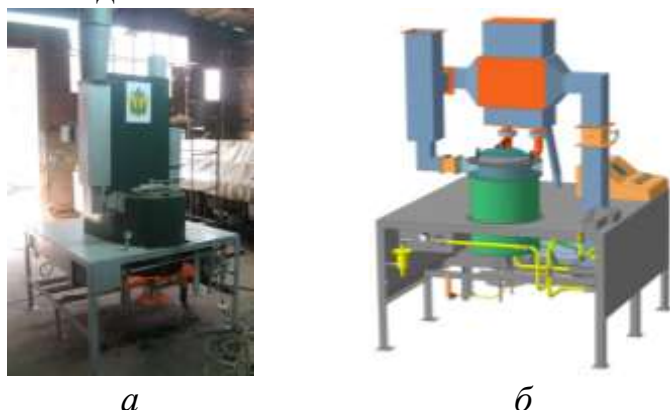


Рис. 2 -
Експериментальна установка БЦП – 14:
а - Фото установки;
б- 3D модель

Встановлювалися наступні параметри: температура в реакторі та на кожному контурі, масові та об'ємні витрати сировини та продуктів, природнього газу для запуску обладнання, загальний час та час етапів термічних перетворень. В результаті вимушеної конденсації на контурах багатоконтурної циркуляційної системи (БЦС) з послідовними режимами температурного охолодження здійснюється рециркуляція фракцій, забезпечуючи їх вторинне глибоке термічне розкладання (рис. 3).

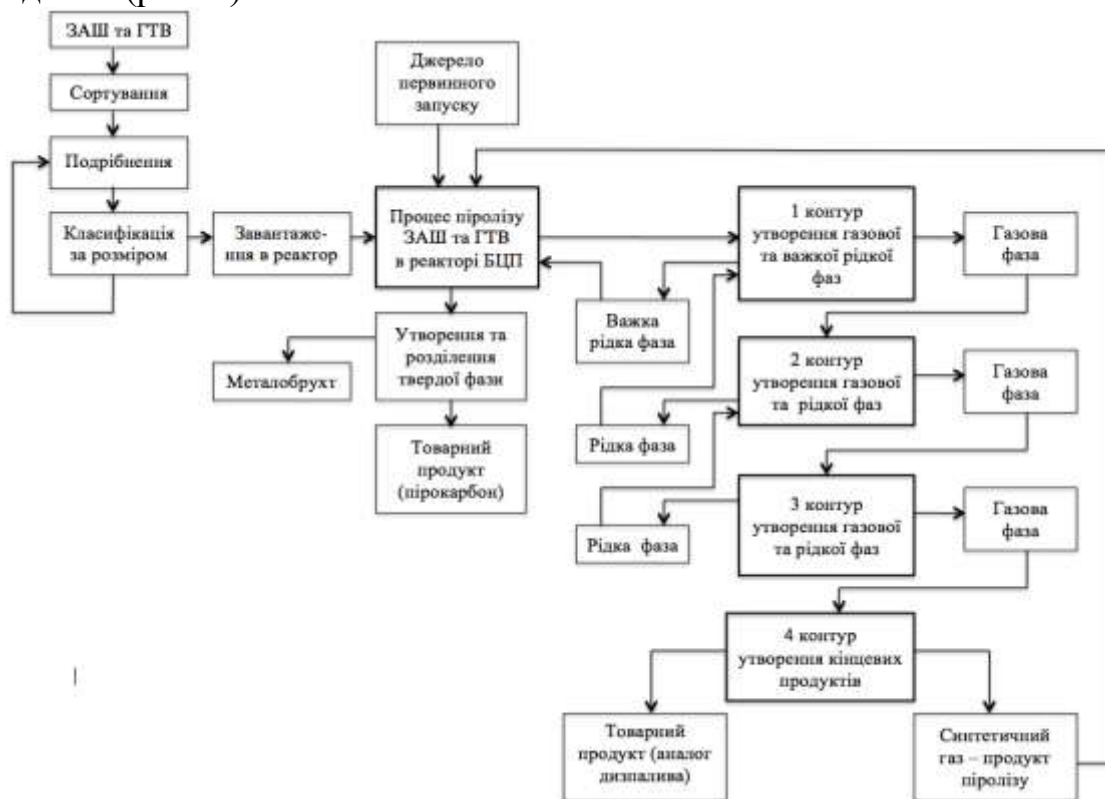


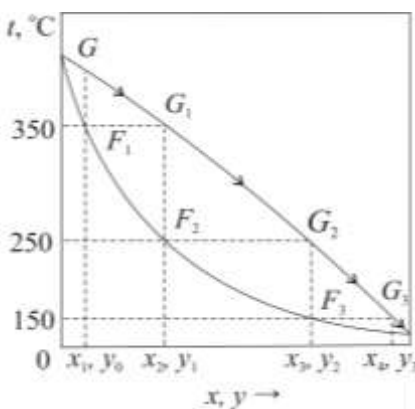
Рис. 3 - Схематичне зображення технологічного процесу утилізації ЗАШ та ГТВ за технологією БЦП

Застосування технології БЦП дозволяє отримати кінцеві товарні продукти, а саме рідку фракцію, піролізного газу, пірокарбону та металокорду.

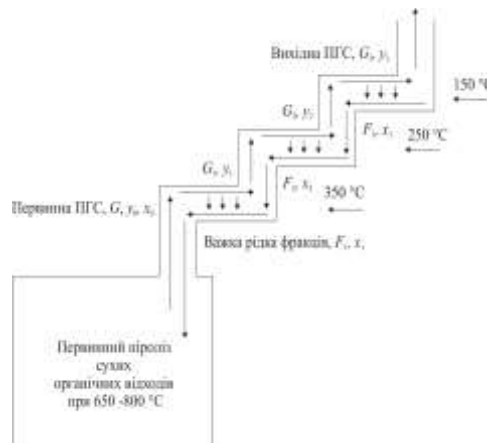
Екологічна безпека при застосуванні технологій БЦП характеризується впливом факторів на довкілля, тобто зосереджена на попередженні потрапляння шкідливих речовин в кінцеві товарні продукти піролізу відходів, а також до приземного шару атмосферного повітря при роботі піролізної установки.

Для досягнення поставленої мети та вирішення наукової задачі застосовуються методи математичного моделювання фізико-хімічних процесів термічної деструкції, який складається з двох етапів.

На першому етапі здійснюється моделювання процесів термічної деструкції ЗАШ та ГТВ в реакторі устаткування БЦП. Модель побудована на основі законів збереження маси та енергії, враховує технологічні особливості обладнання. Другий етап характеризується моделюванням фазової рівноваги при конденсації газо-рідинних потоків на контурах БЦС. За кількісну основу приймається гіпотеза теоретичного контуру (рис. 4), що базується на поступовому розрахунку концентрації узагальнених компонентів від контуру до контуру за матеріальними балансами.



а- діаграма $t - x - y$;



б - принципова схема матеріальних потоків

Рис. 4 - Процес рециркуляції в трьох контурній циркуляційній системі:

x_i - мольна концентрація компонента в рідкій фазі;
 y_i - мольна концентрація компонента в газовій фазі

Регулювання процесом фазової рівноваги на окремому контурі обумовлене величиною константи рівноваги. Спосіб розрахунку здійснений на основі методу Темкіна-Шварцмана з використанням даних теплоти реагуючих речовин:

$$\ln K_p = -\Delta G^0/RT; \quad \frac{DG_T^0}{T} = \frac{DH_{298}^0}{T} - DS_{298}^0 - \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T DC_p dT.$$

Термодинамічні параметри стану ПГС дозволяють оцінити рівноважну ступінь розділення хімічних речовин між газо-рідинними потоками за рівнянням залежності константи рівноваги K_p від зміни ентальпій ΔH^0 та ентропій ΔS^0 .

Розрахункове рівняння визначення складу фаз отримано шляхом спільного рішення рівняння матеріального балансу процесу конденсації та рециркуляції ПГС в БЦС та рівнянням рівноважних фаз за вмістом леткого компонента i :

$$\dot{a}_{i=1}^m \frac{X_i^g}{1 + \alpha(K_{pi} - 1)} = 1 \text{ та } \dot{a}_{i=1}^m y_{i1} = \dot{a}_{i=1}^m \frac{K_{pi} X_i^g}{1 + \alpha(K_{pi} - 1)} = 1.$$

Наведені методики та обладнання для дослідження фізико-хімічних характеристик та вуглеводневого складу відібраних зразків сконденсованих рідких фракцій з кожного контуру на рідинному хроматографі «Neochrom».

У третьому розділі представлені результати моделювання термічної утилізації вказаних відходів за технологією БЦП. На рисунку 5 представлено математичний запис кожного етапу деструкції речовин, яка враховує причинно-наслідкові зв'язки матеріальних балансів фазових потоків ПГС; кінетичних рівнянь швидкості деструктивних перетворень, які встановлюють залежність концентрації утворених проміжних та кінцевих продуктів деструкції від температурного режиму проведення процесу.

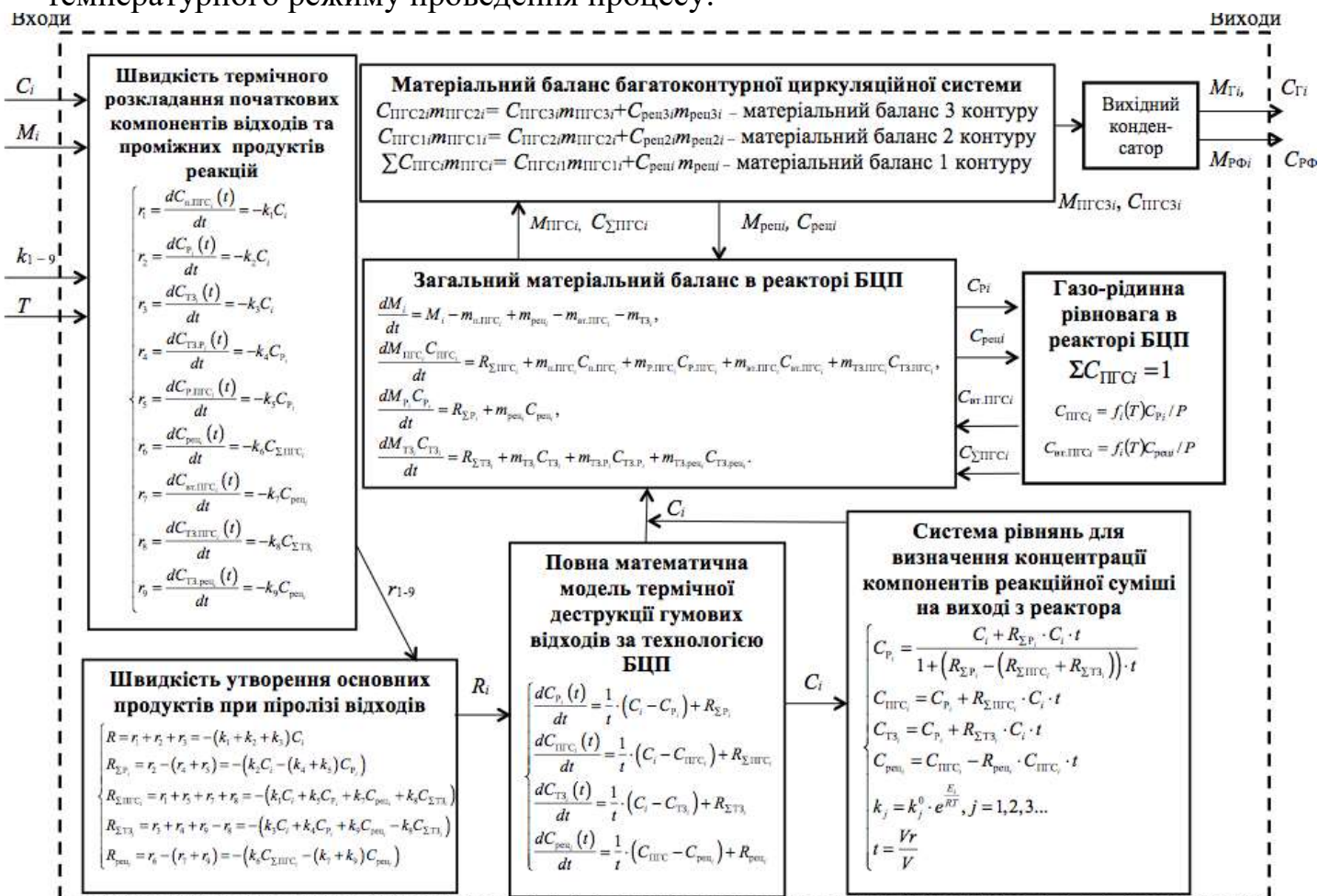


Рис. 5 - Об'єднана схема моделі термічної деструкції ЗАШ та ГТВ в устаткуванні БЦП

Із застосуванням розробленої моделі отримано результати розрахункових концентрацій основних складових компонентів ПГС та визначені її основні термодинамічні показники. Встановлено раціональний температурний режим нагріву реактору БЦП, що складає 565–575 °С, в межах якого здійснюється інтенсифікація деструктивних перетворень гумових відходів.

Встановлені параметри є початковими даними 2-го етапу моделювання для розрахунку процесу фазової рівноваги ПГС, яка надходить в БЦС. Можливість регулюванням глибиною деструкції кожного компоненту здійснюється за рахунок встановлених параметрів фазорозділення, що дозволяє проводити технологічний процес у екологічно безпечному режимі для довкілля.

У четвертому розділі наведено результати моделювання фазової рівноваги при конденсації та рециркуляції ПГС на контурах БЦС. Складено матеріальний баланс поділу ПГС (табл. 1) для кожного контуру при різних температурних режимах для встановлення умов здійснення процесу: для утворених потоків розраховувалась молекулярна маса M , масова витрата G_j , кг/год в газовому потоці, фіксувався склад рівноважної парової фази y_{ij} та масова частка газового продукту, який переходить на наступний контур e_j з обов'язковим контролем масової витрати компонентів в сконденсованому потоці F_j , кг/год та склад рівноважної рідкої фази x_{ij} , а також масова частка рециркуляту r_j .

Табл. 1 - Результати розрахунку матеріального балансу процесу утилізації ЗАШ в контурах експериментальної установки за різних температурних режимів

БЦС	Температура внутрішнього об'єму контуру T , °C	M , кг/к моль	Витрата та масова частка первинної газової суміші, яка поступає в контур		Витрата та масова частка первинної газової суміші, яка надходить з контуру до наступного						K_j
			G_j , кг/год	y_{ij} , % мас	G_j , кг/год	y_{ij} , % мас	e_j	F_j , кг/год	x_{ij} , % мас	r_j	
1 контур			G	X_i	G_1	y_{i1}	e_1	F_1	x_{i1}	r_1	K_{i1}
	375	881	50,0	0,595	41,5	0,494	83	8,5	0,101	17	0,103
	370	867	50,0	0,595	37,0	0,440	74	13,0	0,155	26	0,168
	360	1836	50,0	0,595	28,5	0,339	57	21,5	0,256	43	0,298
	350	811	50,0	0,595	23,0	0,274	46	27,0	0,321	54	0,442
	335	761	50,0	0,595	7,5	0,089	15	42,5	0,506	85	0,621
2 контур			G_1	y_{i1}	G_2	y_{i2}	e_2	F_2	x_{i2}	r_2	K_{i2}
	275	778	28,5	0,325	24,0	0,273	84	4,5	0,05	21	1,361
	265	751	28,5	0,325	20,8	0,237	73	7,70	0,09	27	3,005
	250	704	28,5	0,325	15,4	0,176	54	13,1	0,150	46	5,396
	245	691	28,5	0,325	14,0	0,159	49	14,5	0,166	51	6,161
	235	629	28,5	0,325	9,7	0,111	34	18,8	0,215	66	7,261
3 контур			G_2	y_{i2}	G_3	y_{i3}	e_3	F_3	x_{i3}	r_3	K_{i3}
	175	378	14,0	0,159	11,2	0,127	80	2,8	0,032	20	10,858
	170	363	14,0	0,159	10,1	0,114	72	3,9	0,045	28	11,095
	155	318	14,0	0,159	7,4	0,084	53	6,7	0,074	47	11,806
	145	298	14,0	0,159	5,5	0,062	39	8,5	0,097	61	12,380
	135	272	14,0	0,159	3,2	0,051	23	10,8	0,108	77	12,972
4 контур			G_3	y_{i3}	G_4	y_{i4}	e_4	F_4	x_{i4}	r_4	K_{i4}
	100	251	10,1	0,114	1,818	0,020	18	8,282	0,093	82	14,354
	60	218	10,1	0,114	4,545	0,052	45	5,555	0,627	55	18,587
	45	201	10,1	0,114	6,363	0,071	63	3,737	0,04	37	19,492

Зроблено висновок, що здійснення процесу охолодження контуру до 375 °C спричинює зменшення долі сконденсованої фракції та збільшення долі газової фази. В результаті такого розділення велика кількість нелетких компонентів переходить на наступний контур в газовому стані. При таких умовах не здійснюється їх вторинна глибока деструкція та виникає загроза потрапляння шкідливих компонентів в кінцеві продукти та довкілля.

Здійснення конденсації при 335 °C - збільшує частку сконденсованих фракцій та зменшує частку газової фази. Це супроводжується конденсацією всіх енергетично цінних компонентів ГС, що при переході на наступний контур мають складати основу для отримання кінцевого рідкого палива та піролізного газу.

Так, для 1 контуру встановлено температуру охолодження, яка складає 360°C. Забезпечується вторинна деструкція 43 % сконденсованої рідкої фази F_1 та

спостерігається вихід газової фази G_1 у кількості 57%, насичену леткими компонентами, що переходить на 2 контур для подальшого розділення. Найбільш оптимальний режим охолодження для 2 контуру приймається при температурі 245 °С, за якої досягається отримання масових витрат газо-рідинних потоків у співвідношенні 49% та 51 %. На 3 контурі постає завдання отримання газо-рідиною фази G_3 , що є цільовою кінцевою фазою для отримання товарних продуктів G_4 (піролізний газ) та F_4 (рідка фракція). Фаза G_3 повинна мати високий теплотворний потенціал для можливості її використання як комерційного продукту, оскільки метою є досягнення не тільки екологічної безпеки процесу, а й отримання товарних продуктів для окупності обладнання. Для цього обрано температуру в 170 °С, яка дозволяє забезпечити її масовий вихід у кількості 72%.

Екологічна безпека кінцевих продуктів забезпечується механізмом розподілу гетероатомних компонентів між фазами, що циркулюють на контурах БЦС. Побудований матеріальний баланс мольних та масових витрат газо-рідинних потоків (табл. 2) щодо вмісту зазначених небезпечних з'єднань.

Табл. 2 - Матеріальний баланс БЦС щодо розподілення вмісту гетероатомних з'єднань по фракціях

Температура контуру, Т, °С БЦС	Поступає на контур			Виходить з контуру						Константа рівноваги, K_j
	G_j кмоль/год	G_j кг/год	y_{ij} , % мас	G'_j кмоль/год	G_j кг/год	y_{ij} , % мас	F'_j кмоль/год	F_j кг/год	x_{ij} , % мас	
1 контур, 360	G'	G	y_{ij} , %	G'_1	G_1	y_{i1}	F'_1	F_1	x_{i1}	K_{i1}
Сірковмісні	1004,49	1,28	2,52	572,56	0,73	1,44	431,9	0,55	1,08	0,298
Кисневмісні	502,25	0,59	1,12	286,70	0,33	0,64	215,55	0,24	0,48	
Азотовмісні	286,98	0,38	0,72	163,54	0,22	0,41	123,44	0,16	0,31	
Всього	1793,7	2,25	4,5	1022,8	1,35	2,29	770,89	0,95	2,11	
2 контур, 245	G'_1	G_1	y_{i1}	G'_2	G_2	y_{i2}	F'_2	F_2	x_{i2}	K_{i2}
Сірковмісні	572,56	0,73	1,44	280,5	0,36	0,706	292,0	0,37	0,734	6,161
Кисневмісні	286,70	0,33	0,64	140,48	0,16	0,031	146,22	0,17	0,33	
Азотовмісні	163,54	0,22	0,41	80,14	0,11	0,08	83,4	0,11	0,21	
Всього	1022,8	1,35	2,29	501,12	0,63	1,116	521,62	0,72	1,074	
3 контур, 170	G'_2	G_2	y_{i2}	G'_3	G_3	y_{i3}	F'_3	F_3	x_{i3}	K_{i3}
Сірковмісні	280,5	0,36	0,706	169,0	0,26	0,502	111,5	0,10	0,198	11,095
Кисневмісні	140,48	0,16	0,031	84,14	0,12	0,020	55,62	0,04	0,09	
Азотовмісні	80,14	0,11	0,08	47,71	0,08	0,019	32,75	0,03	0,06	
Всього	501,12	0,63	1,116	301,85	0,46	0,568	198,47	0,17	0,448	
4 контур, 60	G'_3	G_3	y_{i3} %	G'_3	G_4	y_{i4} %	F'_4	F_4	x_{i4} %	K_{i4}
Сірковмісні	169,0	0,26	0,502	90,9	0,11	0,223	78,5	0,14	0,279	18,587
Кисневмісні	84,14	0,12	0,020	45,5	0,05	0,01	39,3	0,07	0,01	
Азотовмісні	47,71	0,08	0,019	25,9	0,04	0,01	22,4	0,04	0,01	
Всього	301,85	0,46	0,568	162,36	0,20	0,243	135,5	0,25	0,291	

При застосуванні БЦС та визначених параметрів на кожному контурі простежується розподіл небезпечних гетероатомних компонентів у газо-рідинних потоках. Так, сумарна масова частка гетероатомних сполук у рідкій фракції, сконденсованій на першому контурі, складає 2,11 % від загальної суми з'єднань, що містяться в ПГС; на другому контурі їх масова частка становить 1,07 %; на третьому контурі - 0,45 %, що дозволяє отримати їх розподілення у піролізному газі та товарній рідкій фракції до 0,24 % та 0,29 % відповідно.

Для якісного аналізу процесу визначено склад сконденсованих фракцій щодо сірковмісних сполук за молярними концентраціями (табл. 3).

Табл. 3 - Склад рідких сконденсованих фракцій щодо сірковмісних компонентів на кожному контурі

Сірковмісні з'єднання	I контур t=360 °C		II контур t=245 °C		III контур t=170 °C		Кінцева рідка фракція	
	z ₁ , моль/кг	x' _{1i} , %	z ₂ , моль/кг	x' _{2i} , %	z ₃ , моль/кг	x' _{3i} , %	z ₄ , моль/кг	x' _{4i} , %
Сульфіди	15,63	0,23	8,19	0,27	2,63	0,28	3,2	0,37
Меркаптани R-SH, дисульфід R ₂ S ₂ та елементарна сірка	1,47	0,03	1,39	0,11	1,25	0,17	2,13	0,25
сірководень	0,54	0,04	0,24	0,03	0,71	0,04	-	-
Тиофенові кільця	6,49	0,15	3,19	0,12	1,01	0,07	-	-
Тиофени, тиофани	5,56	0,13	2,41	0,03	2,09	0,18	1,48	0,17
Тиациклопентани	-	-	1,26	0,06	-	-	-	-
Тиабіциклоалкани	2,45	0,17	3,55	0,13	-	-	-	-
Тиатрициклани	-	-	4,36	0,15	-	-	-	-
Тианідани	-	-	2,23	0,06	-	-	-	-
Тианафтени	-	-	1,62	0,03	-	-	-	-
Тиоалкани (діалкілсульфиди)	4,60	0,11	-	-	1,19	0,13	0,76	0,15
Тиоциклани (циклічні діалкілсульфиди)	3,23	0,08	-	-	1,32	0,07	0,25	0,06
Тиоли R-SH	1,41	0,03	-	-	1,01	0,06	-	-
Тиоэфіри R-S-R	0,76	0,02	-	-	-	-	-	-
Всього	43,14	1,0	29,21	1,0	11,11	1,0	7,85	1,0

Спостерігається певна закономірність - в першій та другій фракції концентруються з'єднання у найбільших концентраціях. Досягаючи 3 контуру частка сірковмісних компонентів знижується. Вміст азоту та кисневмісних з'єднань після 3 контуру становить менше 0,01 % та відповідає нормам та стандартам для дизельних палив України.

Для підтвердження адекватності моделі було проведено експериментальні дослідження зразків сконденсованих рідких фракцій з кожного контуру та визначено їх фізико-хімічні показники (табл. 4)

Табл. 4 - Фізико-хімічні показники та характеристика сконденсованих рідких фракцій з кожного контуру

Показники	Метод визначення	1 контур	2 контур	3 контур	Кінцевий продукт	Дизельне паливо
		фракція F ₁	фракція F ₂	фракція F ₃	фракція F ₄	
Сконденсована фракція						
Температура охолодження контуру, °C	ТХА, ТХК	360	245	170	60	-
Молекулярна маса, г/моль	Розрахунковий метод Воїнова	1836	691	363	218	400
Теплота згорання, МДж/кг	ДСТУ 21261	23,5	31	40,2	42	42,7
Вміст сірки, % (масе)	ДСТУ 10585-99	1,08	0,734	0,198	0,279	0,5
Густина при 20 °C, кг/м ³	ДСТУ 3900 ДСТУ 10585-99	1032	948	881	837	900
Вязкість при 20 °C, мм ² /с	ДСТУ 33	48,39	26,36	15,13	5,95	1,4-11,0
Зольність, %	-	0,16	0,11	0,06	0,01	0,01
Цетановий індекс	ДСТУ 27768-88	84,6	79,4	63,1	38,9	45
Коксівність по Конрадсону, % (масе)	-	4,32	2,67	0,89	0,31	0,30

Варіювання температурним режимом контурів охолодження дає можливість отримати кінцею товарну фракцію F₄, що має показники, які відповідають нормам

дизельного палива. Також досягається можливість знизити вміст парафінових вуглеводнів до 1,9%, підвищити вміст нафтоених - 53,1% та ароматичних вуглеводнів 28,2%, що покращує енергетичну складову товарної фракції як альтернативного палива.

Отримана кінцева фракція є екологічно безпечною, оскільки концентрація гетероатомних та зокрема сірковмісних сполук не перевищує допустимих показників у відповідності до нормативних документів та може бути використана як товарний продукт. Так, за рахунок рециркуляції сконденсованих фаз в кінцевій товарній рідкій фракції наявні сірчані компоненти, які не перевищують допустимих показників у порівнянні з дизельним паливом (табл. 6).

Табл. 6 - Результати розрахункових та експериментальних досліджень щодо масового вмісту гетероатомних сполук у кінцевій товарній рідкій фракції

Компоненти сірковмісних речовин	Масова частка сірковмісних речовин, % (мас)			
	Розрахункові значення	Експериментальні значення	Значення вмісту компонентів за національними стандартами ДСТУ 4840:2007 ДСТУ 7688:2015	Відповідність вимогам нормативних документів
Меркаптани (Тиоли)	0,0031	0,0028	0,002-0,005	відповідає
Тиофени	0,143	0,135	0,10-0,20	відповідає
Сульфіди ароматичні	0,032	0,0038	0,050	відповідає
Сульфіди аліфатичні	0,076	0,071	0,08-0,10	відповідає
Дисульфіди	0,025	0,029	0,02-0,05	відповідає
Кисневмісні	0,01	0,01	0,01	відповідає
Азотовмісні	0,01	0,01	0,01	відповідає
Всього	0,299	0,274	0,05 – 0,5 %	відповідає

Масову частку сірчанних сполук було перераховано за сумарною концентрацією складових, яка становить 37,3 мг/кг, що в порівнянні з Євро 4 вона складає 50 мг/кг, а від так задовільняє вимоги екологічності зазначених палив.

Достовірність моделі підтверджена порівнянням розрахункових даних з результатами експерименту, розходження яких лежить в межах 7-13 %, що дозволяє зробити висновок про ефективність застосування розробленої моделі.

Екологічна безпека процесу та кінцевих товарних продуктів забезпечується за рахунок дотримання норм щодо вмісту сірки у кінцевих продуктах. Так з аналізу складу отриманого піролізного газу (табл. 7) встановлено, що масова частка сірчанних сполук, представлена сірководнем, досягає близько 0,22 %, що при використанні газу як енергоносія для забезпечення процесу не перевищує гранично-допустиму концентрацію в атмосферному повітрі робочої зони, яка складає 3 мг/м³ для сірководню.

Табл. 7 – Порівняння вмісту складових у природному та піролізному газі

Назва компоненту	Вміст компонентів у пірогазі, %	Вміст компонентів у природному газі (Щебелинське родовище), %
CH ₄	67,3 - 74,44	93,3
C ₂ H ₆	7,6-12,6	4,0
C ₃ H ₈	3,7-5,4	0,6
C ₄ H ₁₀	0,5-2,7	0,4
C ₅ H ₁₂	0,3-3,1	0,3
H ₂	0,34	0,31
CO	0,18	0,12
CO ₂	2,5	2,1
H ₂ S	0,22	0,25

Табл. 8 – Порівняння вмісту складових вугілля України та пірокарбону БЦП

Назва компоненту	Пірокарбон ЗАШ та ГТВ	Вугілля жирне	Вугілля коксове	Вугілля газове
C	86,1	84-90	87-92	78-89
H ₂	0,8	4-5,4	4 - 5,2	4,5 - 5,5
N ₂	1,1	1,7	1,5	1,7
S	2,4	2,1	3,0	1,5
O ₂	0,7	5-18	3-8	6,8-13

З хімічного складу отриманого твердого вуглицевого залишку (табл. 8) визначено 2,4 % масових часток сірчаних сполук, однак вони представлені у вигляді зв'язаної не активної елементарної сірки, що не несе в собі загрозу для довкілля в порівнянні з її вмістом у зношених автомобільних шинах, та може в подальшому бути виокремлена з твердого залишку та використана в хімічній промисловості як цінний сировинний матеріал.

Із табл. 7 видно, що на виході з БЦС фракція G₄ являє собою газову суміш з вмістом метану 74,44%, а, отже, має цінність як альтернативне газове паливо для комунально-побутового призначення. З огляду на великий вміст водню (приблизно 34%), даний потік газової суміші використовується на енергозабезпечення процесу утилізації відходів за технологією БЦП. Пірокарбон після додаткової обробки може бути використаний як сорбент для розливу нафти, як технічний вуглець при додаванні в асфальт, чи як наповнювач у склад гумових сумішей при виготовленні нових шин. Металокорд, що залишається в результаті утилізації ЗАШ, використовується як металобрухт.

У п'ятому розділі наведені напрямки впровадження результатів проведеного дослідження, які ґрунтуються на зменшенні технологічних витрат за рахунок доцільного використання енергетичного потенціалу ЗАШ та ГТВ як цінної вторинної сировини.

Здійснено оцінку енергетичної ефективності хіміко-технологічного процесу утилізації зазначених відходів за технологією БЦП з використанням ексергетичного методу термодинамічного аналізу (табл. 9), що оснований на розрахунку коефіцієнту корисної дії (ККД). Робота полягає у складанні ексергетического балансу з урахуванням основного рівняння ексергії термічного перетворення відходів у замкнутому об'ємі V з термодинамічними параметрами внутрішньої енергії U, ентропії S та енергії теплового потоку T.

Ексергію потоку визначається формулою, що пов'язує кількості роботи l_0^{\max} і теплоти при переході від стану в точці 1 до стану 0 (початкові умови):

$$l_0^{\max} = (I - I_0) - T_0(s - s_0) = \mathcal{E}, \text{ кДж}$$

де \mathcal{E} – ексергія, яка є функцією працездатності робочого тіла в системі; I – питома ентальпія процесу деструкції маси відходів, кДж/кг; I_0 - питома ентальпії

процесу в стані T_0, p_0 - (температура і тиск навколишнього середовища), кДж/кг, S та S_0 – відповідні значення ентропії, кДж/(кг·К).

Табл. 9 – Результати ексергетичного аналізу реактору деструкції за технологією БЦП

Показник	Інтервал темпер °С		
	450	550	600
S_0 , кДж/кг	2	2	2
S кДж/кг	8,5	9,25	9,75
I_0 кДж/кг (-)	8024	8024	8024
I кДж/кг (-)	2006	1206	906
Δ_1 , кДж	4260	6811	6810
Δ_2 , кДж	45819	5148	5118
Δ_q кДж	152730	165375	170612
I_{II}^{max} , кДж	111171	167038	172304
Ефективність роботи установки переробки відходів			
I_{II} , кДж	170033		
Ексергетичний ККД системи БЦП			
η^* , %	74,9		

Табл. 10 – Ексергетичні ККД різних технічних систем

Назва технічної системи	ККД
Конденсаційна електростанція (КЕС)	39 - 42
Парогенератор	38 - 50
Парокомпресійна холодильна установка	30 - 35
Парокомпресійний тепловий насос	35 - 40
Піролізна установка для отримання альтернативного палива з біомаси	57 - 60
ЕУ-БЦП 14	74,9

Аналізуючи отримані дані таблиці 9, можна стверджувати, що при збільшенні температури роботи реактору БЦП до 600°C, збільшується ефективність роботи установки переробки ГТВ до 172304 кДж; відбувається збільшення максимально корисної роботи від підведеної теплоти до реактора; збільшується відповідно і глибина деструкції складних вуглеводневих відходів. Ексергетичний ККД системи БЦП для деструкції ЗАШ та ГТВ становить 74,9 %, що складає високий показник в порівнянні з аналогічними показниками різних технічних систем (табл. 10). Визначено затрати енергії на роботу установки ЕУ-БЦП 14 становлять 256,8 МДж, а прихід 487,2 МДж (рідкий продукт).

Здійснена розробка вихідних рекомендацій для промислового застосування технології БЦП термічної утилізації ЗАШ та ГТВ на основі встановлених залежностей технологічних режимів від якості кінцевих продуктів за вмістом шкідливих компонентів, зокрема сірчаних сполук.

Отримані результати були впроваджені на стадії проектування та розроблення конструкторської документації обладнання при виготовленні технології безперервної дії для компанії «ERVO EnviTech s.r.o.», (Чеська Республіка) з метою відпрацювання робочих режимів для промислової реалізації багатоконтурного циркуляційного піролізу ЗАШ та ГТВ та прогнозування шкідливого впливу процесу на довкілля.

Розроблені практичні рекомендації, які впроваджені в роботі ТОВ «ТехноАльянСервіс» (м. Миколаїв), на етапі складання технічного завдання установки термічної утилізації ЗАШ та ГТВ продуктивністю 5 т/добу по сировині. Вирішено проблему інтенсифікації деструктивних перетворень зазначених відходів за рахунок мінімального використання енергетичних ресурсів та часу, що необхідний для відпрацювання технологічних режимів.

ВИСНОВКИ

Дисертація є завершеною науковою роботою, в якій наведено розв'язання актуального наукового завдання створення передумов зменшення шкідливого впливу на довкілля об'єктів накопичення, зберігання та утилізації зношених автомобільних шин і гумо-технічних відходів шляхом застосування наукових засад екологічно прийнятної процесу їх багатоконтурного циркуляційного піролізу з отриманням товарної продукції у вигляді альтернативного рідкого палива, пірокарбону та металокорду. При цьому було одержано результати, які наведено нижче.

1. За результатами проведеного аналізу сучасного стану шкідливого впливу об'єктів накопичення і зберігання зношених автомобільних шин на довкілля виявлено, що вони містять у своєму складі близько 100 хімічних речовин: бензапірен, аліфатичні аміни, сірковуглець, формальдегід, феноли. Світові обсяги накопичення зазначених відходів оцінюються в 25 млн. тон, однак лише 23 % утилізуються шляхом спалювання з метою отримання енергії, механічного подрібнення для покривів доріг, а решта 77 % не утилізуються. В Україні рівень утилізації ЗАШ та ГТВ не перевищує 5 %.

Показано переваги та недоліки існуючих методів їх утилізації. Висунуто ідею, що зменшення шкідливого впливу на довкілля об'єктів накопичення та зберігання зношених автомобільних шин і гумо-технічних відходів, а також процесу їх утилізації можна досягти шляхом застосування технології багатоконтурного циркуляційного їх піролізу з отриманням товарної продукції у вигляді альтернативного рідкого палива, пірокарбону та металокорду.

2. Обґрунтовано методологію проведення дисертаційних досліджень, яка передбачала як теоретичні, так і експериментальні дослідження, зокрема застосування методів фізичного та математичного моделювання технологічного процесу утилізації ЗАШ та ГТВ, проведення досліджень з виявлення впливу параметрів технологічного процесу зазначених відходів на фізико-хімічні характеристики отриманих продуктів піролізу проводились із використанням експериментальної установки ЕУ БЦП – 14, а також із застосуванням фізико-хімічних методів аналізу.

3. Розроблено модель технологічного процесу утилізації ЗАШ та ГТВ за технологією багатоконтурного циркуляційного піролізу та з її застосуванням визначено вплив режимів охолодження контурів циркуляційної системи на склад та масові витрати газової та рідкої фаз в окремих контурах, зокрема: для 1 контуру $T_1 = (360 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, за якої здійснюється розділення на газову G_1 та рідку фазу F_1 за співвідношення 57 та 43 % (мас.) відповідно; для 2 контуру $T_2 = (245 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ з розподіленням на газову G_2 та рідку фазу F_2 за співвідношення 49 та 51 % (мас.); для 3 контуру $T_3 = (170 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, за якої досягається розділення на газову G_3 та рідку фазу F_3 за співвідношення 72 та 28 % (мас.); для 4 контуру $T_4 = (60 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, за якої досягається отримання кінцевих продуктів у вигляді піролізного газу G_4 та рідкої фракції F_4 за співвідношення 45 та 55 % (мас.) відповідно.

За таких параметрів фазорозділення на контурах БЦС досягається послідовна рециркуляція 80 % нелетких компонентів первинної газової суміші та

здійснюється їх вторинна деструкція, що запобігає потраплянню шкідливих компонентів до складу піролізного газу та рідкої товарної фракції.

4. Із застосуванням запропонованої моделі теоретично розраховано розподілення компонентів у газовій та рідкій фазах в окремих контурах за їх масовими частками. Розраховано, що сумарна масова частка гетероатомних компонентів у рідкій фракції, сконденсованій на 1 контурі, складає 2,11 % (мас.) від загальної суми сполук, що містяться в первинній газовій суміші; на 2 контурі їх масова частка становить 1,07 % (мас.); на 3 контурі це значення дорівнює 0,45 % (мас.). Таким чином, на 4 контурі досягається їх розподілення на 0,24 % (мас.) у піролізному газі та 0,29 % (мас.) у рідкій товарній фракції.

5. Виявлено вплив параметрів запропонованого процесу утилізації зношених автомобільних шин на показники якості продуктів піролізу.

З використанням методів фізико-хімічного аналізу визначено фракційний вуглеводневий склад, вміст гетероатомних з'єднань в рідкій фракції, здійснено аналіз піролізного газу, твердого вуглецевого залишку та здійснені пробовідбори повітря робочої зони при роботі обладнання при спалюванні піролізного газу. Встановлено, що розбіжність експериментальних значень з теоретичними розрахунками не перевищує 7 %.

6. Встановлено, що зменшення вмісту гетероатомних сполук та сполук сульфуру у кінцевих продуктах досягає значення 88 % (мас) від вмісту у первинній газовій суміші – продукту піролізу. Масова частка сполук сульфуру не перевищує у рідкій фракції не перевищує 0,3% (мас), а масова частка сполук азоту та кисневмісних сполук не перевищує 0,01%. Вміст сполук сульфуру у піролізному газі досягає значень близько 0,22% у вигляді сірководню, що при використанні газу як енергоносія для забезпечення процесу утилізації не перевищує гранично-допустиму концентрацію в атмосферному повітрі робочої зони.

Вміст сполук сульфуру в пірокарбоні має значення 2,4 % (мас) та представлена у вигляді зв'язаної не активного елементарного сульфуру, що не несе в собі загрозу для довкілля, та може в подальшому бути виокремлена з пірокарбону для використання в хімічній промисловості.

7. Ексергетичним методом оцінено енергетичну ефективність запропонованого технологічного процесу утилізації і визначено, що коефіцієнт його корисної дії досягає значення 74,9 %, що 1,4-1,6 рази перевищує показники аналогічних відомих технологічних процесів.

8. За результатами теоретичних та експериментальних досліджень розроблено вихідні дані для впровадження обладнання термічної утилізації ЗАШ та ГТВ за технологією багатоконтурного циркуляційного піролізу в промисловий процес.

Розроблені практичні рекомендації були впроваджені при розробці конструкторської документації обладнання безперервної дії для компанії «ERVO EnviTech s.r.o.» (Чеська Республіка) та в роботі ТОВ «ТехноАльянСервис» (м. Миколаїв) на етапі складання технічного завдання установки термічної утилізації ЗАШ та ГТВ продуктивністю 5 т/добу по сировині.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Рижков С. С. Аналіз особливостей фізико-хімічних процесів багатоконтурного циркуляційного піролізу органічних відходів / С. С. Рижков, Л. М. Маркіна, **М. С. Крива** // Зб. наук. праць НУК. – Вип. № 5-6. – 2012. – С. 117–123. *Особистий внесок:* проведення аналізу фізико-хімічних процесів, що проходять при піролізі вуглеводневої сировини.
2. Рижков С. С. Дослідження кінетики термічної деструкції органічних відходів / С. С. Рижков, Л. М. Маркіна, **М. С. Крива** // Екологічна безпека. – 2013. – № 2(16). – С. 82–88. *Особистий внесок:* запропоновано механізм фізико-хімічного перетворення відходів.
3. Маркіна Л. М. Забезпечення екологічної безпеки при термічній утилізації гумо-технічних відходів / Л. М. Маркіна, **М. С. Крива** // Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки». – Том 30 (69). – 2019. – № 1. – С. 41-50. *Особистий внесок:* проведено моделювання фазової рівноваги газо-рідинної суміші.
4. Маркіна Л. М. Особливості розподілу хімічних речовин за контурами циркуляційної системи при термічній утилізації гумо-технічних відходів / Л. М. Маркіна, **М. С. Крива** // Науково-практичний журнал "Екологічні науки". – №1. – 2019. *Особистий внесок:* встановлення залежності частки сконденсованих речовин від температурних режимів роботи контурів.

Статті у наукових фахових виданнях України, включених до міжнародних наукометричних баз даних:

5. Рижков С. С. Моделювання процесів деструкції при утилізації гумо-технічних відходів за технологією багатоконтурного циркуляційного піролізу / С. С. Рижков, Л. М. Маркіна, **М. С. Крива** // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – № 3/10 (87). – 2017. – С. 28 – 35 (**Scopus**). *Особистий внесок:* математичний запис матеріальних потоків газо-рідинної фаз.
6. Маркіна Л. М. Дослідження технологічних параметрів піролізу зношених автомобільних шин при їх статичному навантаженні / Л. М. Маркіна, **М. С. Крива** // Науково-практичний журнал «Наука та інновації». – № 6. – 2018. – С. 32 – 48. (**Web of Science Core Collection**). *Особистий внесок:* визначення щільності зношених автошин в піролізному реакторі під дією статичного навантаження.

Патенти:

1. Л. М. Маркіна, С. С. Рижков, М. В. Рудюк, М. С. Крива. Патент України на корисну модель № 98287, кл. F23G5/027, C08J11/04 Універсальна автоматизована установка безперервного піролізу цілих зношених автомобільних шин / Опубл. Бюл №8, 27.04 2015. *Особистий внесок:* запропоновано спосіб процесу ущільнення автошин разом з металокордом та бортовими кільцями.
2. Маркіна Л. М., Рижков С. С., Рудюк М. В., Крива М. С. Патент України на винахід № 110678, кл. F23G5/24, F23G5/027, C08J11/04, C10G1/10, C10B53/07. Універсальна автоматизована установка безперервного піролізу цілих зношених автомобільних шин; заявл. 06.10.2014; опубл. 25.01 2016, Бюл. № 2. *Особистий внесок:* запропоновано спосіб процесу ущільнення автошин з металокордом.

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Маркіна Л. М. Забезпечення безпеки при обслуговуванні експериментальної установки ЕУ БЦП-14 / Л. М. Маркіна, **М. С. Крива** // Проблеми цивільного захисту населення та безпеки життєдіяльності: сучасні реалії України: матер. IV всеукраїнської заочної наук.-практ. конф. (20 квітня 2018 р., м. Київ). – Київ: НПУ імені М.П. Драгоманова. – 2018. – С. 84–85. *Особистий внесок*: встановлення небезпечних факторів при роботі устаткування.
2. Маркіна Л. М. Забезпечення екологічної безпеки шляхом керування парорідинною рівновагою на контурах БЦС / Л. М. Маркіна, **М. С. Крива** // Проблеми екологічної безпеки: Збірник матер. XVI Міжнародної наук.-техн. конф. (4 – 6 жовтня 2018 р., м. Кременчук). С. 61– 62. *Особистий внесок*: розрахунок фазової рівноваги газорідинних потоків.
3. Маркіна Л. М. Дослідження стійкості експериментальної установки ЕУ БЦП-14 при надзвичайних ситуаціях / Л. М. Маркіна, **М. С. Крива** // Стратегія реформування організації цивільного захисту. Том 1. Цивільний захист України: сучасний стан, здобутки, проблеми, перспективи розвитку: матер. наук.-практ. конф. (16 травня 2018 р., м. Київ). – Київ: ІДУЦЗ. – 2018. – С. 170-171. *Особистий внесок*: розрахунок оцінки стійкості експериментального обладнання.
4. Маркіна Л. М. Визначення особливостей розподілення з'єднань у фракціях при утилізації автошин / Л. М. Маркіна, **М. С. Крива** // «Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства. Європейський досвід і перспективи»: матер. III Міжнародної наук.-практ. конф. (14 вересня 2018 р., м. Львів). – Львів : ЛДУБЖД. – С. 58 – 59. *Особистий внесок*: побудова матеріального балансу щодо розподілення гетероатомних компонентів.
5. Крива М. С. Забезпечення екологічної безпеки при термічній утилізації гумо-технічних відходів / **М. С. Крива** // Молодь і прогрес у раціональному природокористуванні: тези доповідей заключної конференції всеукраїнського конкурсу (6 – 7 грудня 2018 р., м. Київ). Нац. авіац. ун-т / редкол. Л. М. Черняк та ін. – К. : НАУ, 2018. – С. 7 – 8. *Особистий внесок*: встановлення механізму рециркуляції сірковмісних компонентів.
6. Крива М. С. Дослідження деструкції гумо-технічних відходів при їх утилізації за технологією багатоконтурного циркуляційного піролізу / **М. С. Крива** // “Чиста енергія для розвитку громад Миколаївщини”: матер. ІХ Миколаївських міських екологічних читань «Збережемо для нащадків» (18 листопада 2016 р., Миколаїв) / уклад. І. Б. Чернова ін. – Миколаїв : СПД Румянцева Г. В. – 2016. С. 24 – 26. *Особистий внесок*: математична модель деструкції гумових відходів в реакційному обладнанні БЦП.
7. Крива М. С. Дослідження термічної утилізації гумо-технічних відходів за технологією БЦП / **М. С. Крива** // "Екологія і природокористування в системі оптимізації відносин природи і суспільства": матер. II Міжнародної наук.-практ. інтернет-конф. (19 – 20 березня 2015 р., м. Теплопіль). С. 204 – 205. Режим доступу:http://econf.at.ua/publ/konferencija_2015_03_19_20/sekcija_2_tekhnologiji_i_priroda/doslidzhennja_termichnoji_utilizaciji_gumo_tekhnichnikh_vidkhodiv_za_tekhnologijeju_bcp/17-1-0-313. *Особистий внесок*: особливості деструкції автошин.

8. Маркіна Л. М. Розроблення екологічно безпечної інноваційної технології безперервного піролізу цілих зношених автомобільних шин з одержанням альтернативних палив / Л. М. Маркіна, М. В. Рудюк, **М. С. Крива** // Поводження з відходами і Україні: законодавство, економіка, технології : збірка матеріалів Національного форуму «Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології» (4-5 листопада 2014 р., м. Київ). – К. : Центр екологічної освіти та інформації. – 2014. – С. 57–58. *Особистий внесок*: встановлення особливостей статичного навантаження.
9. Маркіна Л. М. Обґрунтування розробки математичної моделі багатоконтурної рециркуляційної системи / Л. М. Маркіна, **М. С. Крива**, В. В. Глиняна // Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні: матер. XI Міжнародної наук.-практ. конф. (20 – 22 травня 2016 р., м. Миколаїв). С. 73 – 75. *Особистий внесок*: застосування теорії ідеального контуру контакту.
10. Маркіна Л.М. Визначення показника теплопровідності реактору БЦП / Л. М. Маркіна, **М. С. Крива**, В. В. Глиняна // Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні: матер. XI Міжнародної наук.-практ. конф. (20 – 22 травня 2016 р., м. Миколаїв). С. 122 – 123. *Особистий внесок*: проведення комп'ютерного моделювання за допомогою програми Астра 4.
11. Маркіна Л. М. Визначення ексергетичної ефективності процесу утилізації гумовмісних відходів за технологією БЦП / Л. М. Маркіна, **М. С. Крива**, В. В. Глиняна // Інновації в суднобудуванні та океанотехніці: VII Міжнародної наук.-практ. конф. (12–14 жовтня 2016 р., м. Миколаїв). С. 271 – 272. *Особистий внесок*: розрахунок коефіцієнту корисної дії.
12. Маркіна Л. М. Дослідження можливості термічної утилізації гумо-технічних відходів за технологією БЦП / Л. М. Маркіна, **М. С. Крива** // Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні: матер. IX Міжнародної наук.-практ. конф. (5–7 червня 2014 р., м. Миколаїв). С. 63 – 64. *Особистий внесок*: встановлення процесів та етапів термічного перетворення відходів.
13. Рижков С. С. Встановлення первинної кінетичної моделі термічної деструкції органічних відходів / С.С. Рижков, Л. М. Маркіна, **М. С. Крива** // Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні: матер. VIII Міжнародної наук.-практ. конф. (20 - 22 вересня 2013 р., м. Миколаїв). С. 82 – 83. *Особистий внесок*: побудова кінетичної схеми процесу.
14. Маркіна Л. М. Аналіз послідовності фізичних перетворень при багатоконтурному циркуляційному піролізі / Л. М. Маркіна, **М. С. Крива** // Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні: матер. VII Міжнародної наук.-практ. конф. (8 - 12 травня 2012 р., м. Миколаїв). С. 103 – 104. *Особистий внесок*: встановлення фізичних етапів при деструкції відходів.
15. Рижков С. С. Визначення хімічних реакцій первинного піролізу в реакторі БЦП при утилізації органічних відходів / С. С. Рижков, Л. М. Маркіна, **М. С. Крива** // Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні: матер. VII Міжнародної наук.-практ. конф. (8-12 травня 2012 р., м. Миколаїв). С. 119 – 120. *Особистий внесок*: встановлення хімічних реакцій деструкції.
16. Рижков С. С. Розробка матеріальної моделі процесу рециркуляції БЦП / С. С. Рижков, Л. М. Маркіна, **М. С. Крива** // Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні: матер. VII Міжнародної наук.-практ. конф. (8-12 травня 2012 р.,

м. Миколаїв). С. 123 – 124. *Особистий внесок*: запропонований механізм фазорозділення на контурах.

17. Маркіна Л. М. Напрямки використання пірокарбону, отриманого при утилізації твердих побутових відходів за технологією двостадійного методу / Л. М. Маркіна, **М. С. Крива** // Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні: матер. VI Міжнародної наук.- практ. конф. (27 - 28 травня 2011 р., м. Миколаїв). *Особистий внесок*: визначення шляхів подальшого застосування пірокарбону.

18. Маркіна Л. М. Історична справка розвитку процесу піролізу для отримання корисних продуктів / Л. М. Маркіна, **М. С. Крива** // Інновації в суднобудуванні та океанотехніці: матер. II Міжнародної наук.-практик. конф. (5–7 жовтня 2011 р., м. Миколаїв). С. 454 – 455. *Особистий внесок*: встановлення напрямків використання кінцевого продукту піролізу.

АНОТАЦІЯ

Крива М. С. Наукові засади екологічно прийняттого технологічного процесу утилізації зношених автомобільних шин і гумо-технічних відходів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління, Київ, 2019.

Дисертацію присвячено вирішенню актуального наукового завдання зменшення шкідливого впливу на довкілля об'єктів накопичення та зберігання зношених автомобільних шин (ЗАШ) і гумо-технічних відходів (ГТВ), а також процесу їх утилізації шляхом застосування технології багатоконтурного циркуляційного їх піролізу (БЦП) з отриманням альтернативного рідкого палива, пірокарбону та металокорду.

Розроблено модель процесу термічної утилізації, яка встановлює вплив температурних параметрів на склад та масові витрати компонентів у газовій та рідкій фазах в окремих контурах. Результатами дослідження є розрахункові значення масових часток гетероатомних компонентів у рідких фазах, зокрема: у 1 контурі вона складає 2,11 % (мас.) від загальної суми сполук, що містяться в первинній газовій суміші; на 2 контурі - 1,07 % (мас.); на 3 контурі - 0,45 % (мас.); на 4 контурі досягається їх розподілення на 0,24 % (мас.) у піролізному газі та 0,29% (мас.) у рідкій товарній фракції. Встановлено, що розбіжність експериментальних значень з теоретичними розрахунками не перевищує 7 %, а відтак дає підстави стверджувати про адекватність розробленої моделі.

Розроблено вихідні дані та практичні рекомендації для впровадження обладнання термічної утилізації ЗАШ та ГТВ за технологією БЦП в промисловий процес при розробці обладнання для компанії «ERVO EnviTech s.r.o.» та виготовленні устаткування для ТОВ «ТехноАльянСервис».

Ключові слова: екологічна безпека, зношені автомобільні шини, гумо-технічні відходи, забруднення, багатоконтурний циркуляційний піроліз, багатоконтурна циркуляційна система, рециркуляція, моделювання, фазова рівновага, газо-рідинні потоки.

АННОТАЦИЯ

Кривая М. С. Научные основы экологически приемлемого технологического процесса утилизации изношенных автомобильных шин и резино-технических отходов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Государственная экологическая академия последипломного образования и управления, Киев, 2019.

Диссертация посвящена решению актуальной научной задачи, которая заключается в уменьшении вредного воздействия на окружающую среду объектов накопления и хранения изношенных автомобильных шин (ИАШ) и резино-технических отходов (РТО), а также процесса их утилизации путем применения технологии многоконтурного циркуляционного их пиролиза (МЦП) с получением товарной продукции в виде альтернативного жидкого топлива, пирокарбона и металлокорда. Обоснованно методологию проведения диссертационных исследований, которая предусматривала как теоретические, так и экспериментальные, в частности применения методов физического и математического моделирования пиролиза ИАШ и РТИ.

Разработана модель термической утилизации, с применением которой определено влияние температурных параметров на состав компонентов в газовой и жидкой фаз в отдельных контурах. Теоретически рассчитаны температурные режимы охлаждения контуров циркуляционной системы в зависимости от массового расхода газо-жидкостных потоков. Установленные параметры фазоразделения на контурах позволяют достичь последовательной рециркуляции около 80 % нелетучих компонентов первичной газовой смеси и осуществить их вторичную деструкцию, что обеспечивает предотвращение попадания вредных компонентов в состав пиролизного газа и жидкой товарной фракции. Результатами исследования является установленный механизм распределения гетероатомных соединений в газовой и жидкой фазах с определением их массовых частей, в частности: суммарная массовая доля гетероатомных компонентов в жидкой фракции, сконденсированной на первом контуре, составляет 2,11% (масс.) от общей суммы соединений, содержащиеся в первичной газовой смеси; на втором контуре их массовая доля составляет 1,07% (масс.); на третьем контуре это значение равно 0,45% (масс.). Таким образом, на четвертом контуре достигается их распределение в конечных товарных продуктах в количестве 0,24% (масс.) в пиролизном газе и 0,29% (масс.) в жидкой фракции.

Адекватность предложенной модели подтверждено экспериментальными исследованиями, результаты которых были получены при использовании экспериментального стенда ЭУ МЦП - 14 для утилизации ИАШ и РТИ с получением конечных продуктов в виде жидкой альтернативной фракции, пиролизного газа и пирокарбона с металлокордом. Для оценивания показателей качества продуктов пиролиза применялся метод газо-жидкостной хроматографии. Установлено, что расхождение экспериментальных значений с теоретическими расчетами не превышает 7%, что дает основания утверждать об адекватности разработанной модели.

Экологическая безопасность процесса МЦП и конечных товарных продуктов обеспечивается за счет уменьшения содержания гетероатомных соединений и серных компонентов в конечных продуктах на 88% по сравнению с содержанием в первичной газовой смеси. Массовая доля серных соединений в жидкой фракции не превышает 0,3%; массовая доля азота и кислородсодержащих соединений минимальная и составляет 0,01%. Содержание серы в пиролизной газе достигает около 0,22% в виде сероводорода, что при использовании газа в качестве энергоносителя для обеспечения процесса не превышает предельно допустимую концентрацию в атмосферном воздухе (3 мг/м³ для сероводорода). Сера пирокарбоне насчитывает 2,4% массовых частиц и представлена в виде связанной не активны элементарной серы, которая не является источником вредного воздействия на окружающую среду по сравнению с сернистыми соединениями, которые содержатся в изношенных автомобильных шинах. Таким образом, можно утверждать об экологической чистоте конечных товарных продуктов и процесса в целом, а также об возможном использовании их в качестве альтернативной составляющей для коммунального хозяйства и сфер химической промышленности.

Осуществлена оценка энергетической эффективности технологического процесса МЦП с применением эксергетического метода термодинамического анализа с установлением коэффициента полезного действия, который составляет 74,9%, и превышает 1,4 - 1,6 раз аналогичные показатели существующих технологических процессов.

По результатам теоретических и экспериментальных исследований разработаны исходные данные для внедрения оборудования термической утилизации ИАШ и РТИ по технологии МЦП в промышленный процесс. Полученные результаты основаны на отработке рабочих режимов с выявлением влияния параметров процесса на показатели качества конечных продуктов пиролиза с целью прогнозирования загрязнения окружающей среды. Практические рекомендации были внедрены при разработке оборудования непрерывного действия для компании «ERVO EnviTech s.r.o» (Чешская Республика), а также в работе ООО «ТехноАльянСервис» (г. Николаев) при постройке установки термической утилизации ИАШ и РТИ, производительностью 5 т/сутки по сырью.

Ключевые слова: экологическая безопасность, изношенные автомобильные шины, резино-технические отходы, загрязнение, многоконтурный циркуляционный пиролиз, многоконтурная циркуляционная система, рециркуляция, моделирование, фазовое равновесие, газо-жидкостные потоки.

ABSTRACT

Kryva M. S. Scientific principles of ecologically acceptable technological process of utilization of worn out automobile tires and rubber waste. – The manuscript.

The thesis for the degree of candidate of technical sciences in speciality 21.06.01 – environmental safety. – State Environmental Academy of Postgraduate Education and Management, Kyiv, 2019.

Dissertation is devoted to the actual scientific problem of reducing harmful effects on the environment from the accumulation, storage and process of utilization of worn-out automobile tires and rubber-technical waste. This problem is solved by the application of multi-circulating pyrolysis technology, which can obtain alternative liquid fuel, pyrocarbon and metal cord.

The model of thermal utilization process has been developed for MCP technology. It determines the influence of temperature parameters on the composition and mass consumption of components in the gas and liquid phases in separate circuits. The results of the research consist of calculated numbers of the mass fractions of heteroatomic components in liquid phases. In particular it is 2,11% (mass) of the total amount of compounds contained in the primary gas mixture for the 1st contour, 1,07% (mass) for 2nd, and 0,45% (mass) for 3rd contour. Thereby it's possible to achieve separation of the fractions on 0,24% (mass) in the pyrolysis gas and 0,29% (mass) in the liquid product fraction on the 4th contour. The difference of experimental numbers and theoretical calculations does not exceed 7%. It gives reasons to assert about the adequacy of the developed model.

Data and practical recommendations for the implementation of equipment for the thermal treatment of worn-out automobile tires and rubber-technical waste on MCP technology in the industrial process have been developed for designing of equipment for «ERVO EnviTech s.r.o» and LLC «TechnoAlianService»

Key words: environmental safety, worn-out automobile tires, rubber-technical waste, contamination, multi-circulating circulating pyrolysis, multi-circuit circulation system, recirculation, modeling, phase equilibrium, gas-liquid flows.