

Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова
Міністерство освіти і науки України
Міністерство екології та природних ресурсів України
Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

КРИВА МАРГАРИТА СЕРГІЇВНА

УДК 628.477:662.613.12:502.174

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

21.06.01 – екологічна безпека

Галузь знань – технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело _____

М. С. Крива

Науковий керівник – Маркіна Людмила Миколаївна, кандидат технічних наук,
доцент

Миколаїв – 2019

АНОТАЦІЯ

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова; Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління Міністерства екології та природних ресурсів України, Київ, 2019.

Дисертація присвячена вирішенню актуальної наукової задачі, яка полягає в зменшенні шкідливого впливу на довкілля об'єктів накопичення і 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 товарної продукції у вигляді альтернативного рідкого палива, пірокарбона і металокорду.

За результатами аналізу сучасного стану шкідливого впливу об'єктів накопичення і зберігання ЗАШ на довкілля виявлено, що вони містять у своєму складі близько 100 хімічних речовин, шкідливими серед яких є бензапірен, аліфатичні аміни, сірковуглець, формальдегід, феноли, які викликають загрозу забруднення навколишнього середовища. 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 %.

Висунуто ідею, що встановлення закономірностей впливу технологічних параметрів на екологічність піролізного процесу утилізації ЗАШ та ГТВ є науковим підґрунтям зниження їх негативного впливу на довкілля.

Обґрунтовано методологію проведення дисертаційних досліджень, яка передбачала як теоретичні, так і експериментальні дослідження, зокрема застосування методів фізичного і математичного моделювання піролізу ЗАШ та

ГТВ. Проведено досліджень на експериментальній установці ЕУ БЦП – 14 з виявлення впливу параметрів технологічного процесу зазначених відходів на фізико-хімічні характеристики отриманих продуктів піролізу. Контроль технологічних параметрів здійснювався із застосуванням термометрії з виведенням їх показників на комп'ютер. На базі програмного комплексу ASTRA 4 здійснено розрахунки термодинамічних показників та оцінено ефективність технологічного процесу піролізної утилізації на основі ексергетичного методу.

Розроблено модель процесів термічної утилізації, із застосуванням якої визначено вплив температурних параметрів на склад компонентів в газовій і рідкій фаз в окремих контурах. Теоретично розраховані температурні режими охолодження контурів циркуляційної системи в залежності від масової витрати газорідинних потоків. Встановлені параметри фазорозділення на контурах, які дозволяють здійснити рециркуляцію 80 % нелетких компонентів первинної газової суміші і забезпечити їх вторинну деструкцію, що запобігає потраплянню шкідливих компонентів до складу піролізного газу і рідкої товарної фракції.

Результатами дослідження є встановлений механізм розподілу гетероатомних з'єднань в газовій і рідкій фазах з визначенням їх масових часток, зокрема: сумарна масова частка гетероатомних компонентів в рідкій фракції, сконденсованої на першому контурі, становить 2,11% (мас.) від загальної суми сполук, що містяться в первинній газовій суміші; на другому контурі їх масова частка складає 1,07% (мас.); на третьому контурі - 0,45% (мас.). Таким чином, на четвертому контурі досягається їх розподіл в кінцевих товарних продуктах в кількості 0,24% (мас.) в піролізному газі і 0,29% (мас.) в рідкій фракції.

В результаті експериментальних досліджень визначено фракційний вуглеводневий склад та вміст гетероатомних з'єднань в кінцевих продуктах термічної утилізації за технологією БЦП. Оцінка показників якості продуктів піролізу проводилась методом газо-рідинної хроматографії. Встановлено, що розбіжність експериментальних та теоретичних значень не перевищує 7%, що дає підстави стверджувати про адекватність розробленої моделі.

Екологічна безпека процесу БЦП забезпечується за рахунок зменшення

вмісту гетероатомних сполук і сполук сульфуру в кінцевих продуктах на 88% в порівнянні з вмістом в первинній газовій суміші. Масова частка сполук сульфуру в рідкій фракції не перевищує 0,3%; масова частка азоту і кисневмісних сполук мінімальна і становить 0,01%. Вміст сполук сульфуру в піролізному газі досягає близько 0,22% у вигляді сірководню, що при використанні газу як енергоносія для забезпечення процесу не перевищує гранично допустиму концентрацію в атмосферному повітрі (3 мг/м³ для сірководню). Вміст сполук сульфуру в пірокарбоні налічує 2,4% масових часток і представлена у вигляді зв'язаної не активні елементарної сірки, яка не є джерелом шкідливого впливу на довкілля в порівнянні з сірчистими сполуками, які містяться в зношених автомобільних шинах. Таким чином, забезпечено екологічну чистоту кінцевих товарних продуктів, а також встановлена можливість використання їх в якості альтернативної складової для комунального господарства і сфер хімічної промисловості.

Проведено оцінку ексергетичної ефективності технології та встановлено, що температура реактору БЦП 600°C збільшує ефективність роботи піролізу гумових відходів у вигляді ексергії, значення якої досягає 172304 кДж та характеризується збільшенням працездатності ТД системи деструктивних перетворень з підвищенням глибини деструкції складних вуглеводневих відходів.

Із застосуванням ексергетичного методу термодинамічного аналізу визначено коефіцієнт корисної дії обладнання утилізації, який становить 74,9%, і перевищує 1,4 - 1,6 разів показники існуючих технологічних процесів.

Здійснена розробка вихідних рекомендацій для промислового застосування технології БЦП термічної утилізації ЗАШ та ГТВ, які основані на зменшенні технологічних витрат за рахунок доцільного використання енергетичного потенціалу ЗАШ та ГТВ як цінної вторинної сировини.

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 реалізації багатоконтурного циркуляційного піролізу ЗАШ та ГТВ та попередження шкідливого впливу процесу на довкілля.

Розроблені практичні рекомендації, які впроваджені в роботі ТОВ «ТехноАльянСервис» (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.

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

ABSTRACT

Kryva M. S. Scientific principles of ecologically acceptable technological process of utilization of worn out automobile tires and rubber waste. – Qualifying scientific work on the right of manuscripts.

The thesis for the degree of candidate of technical sciences in speciality 21.06.01 – environmental safety. – Admiral Makarov National university of shipbuilding; State Environmental Academy of Postgraduate Education and Management, the Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine, Kyiv, 2019.

The 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 (WAT) and rubber-technical waste (RTW) as well as the process of their utilization by applying the multi-circulating pyrolysis (MCP), which can obtain alternative liquid fuel, pyrocarbon and metal cord.

According to the results of the analysis of the current state of harmful influence of the objects of accumulation and storage of WAT on the environment, that it has been they contain about 100 chemical substances in their composition, the most harmful among them are benzapyrene, aliphatic amines, carbon disulfide, formaldehyde, phenols, which threaten the pollution of the environment. World volumes of accumulation of specified waste are estimated at 25 million tons, however only 23% is utilized by combustion for the

purpose of obtaining energy, mechanical grinding for road coverings, and the remaining 77% is not utilized. In Ukraine, the level of utilization of the WAT and RTW does not exceed 5%. The advantages and disadvantages of existing methods of their utilization are shown. An idea was put forward, that the establishment of regularities of the influence of technological parameters on the ecological compatibility of the pyrolysis process of utilization of WAT and RTW is the scientific basis for reducing their negative impact on the environment.

The methodology of conducting the dissertation research, which included both theoretical and experimental research, in particular the application of methods of physical and mathematical modeling of pyrolysis of WAT and RTW, was substantiated. Investigations have been carried out on the experimental installation of EU MCP - 14 to detect the influence of the parameters of the technological process of these wastes on the physical and chemical characteristics of the pyrolysis products are obtained. Control of technological parameters was carried out using thermometry with the output of their indicators to the computer. Calculations of thermodynamic parameters and exergent method of the efficiency of the technological process of pyrolysis utilization are based on the software complex ASTRA 4.

The model of thermal utilization processes is developed, which is used to determine the influence of temperature parameters on the composition of components in the gas and liquid phases in separate circuits. The temperature regimes of cooling circuits are theoretically calculated, depending on the mass flow of gas-liquid streams. The parameters of phase separation on the contours, allowing to carry out recirculation of 80% of non-volatile components of the primary gas mixture and to provide their secondary destruction, preventing the harmful components from entering the pyrolysis gas and the liquid product fraction are established.

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.

As a result of experimental research, the fractional hydrocarbon composition and the content of heteroatomic compounds in the final products of thermal utilization of these waste by the technology of MCP are determined. To evaluate the quality of pyrolysis products, the gas-liquid chromatography method was used. It is established that the difference of experimental and theoretical values does not exceed 7%, which gives grounds to assert about the adequacy of the developed model.

The ecological safety of the process of the MCP is provided by reducing the content of heteroatomic compounds and compounds of sulfur in the final products by 88% compared to the content in the primary gas mixture. The mass fraction of sulfur compounds in the liquid fraction does not exceed 0,3%; the mass fraction of nitrogen and oxygen-containing compounds is minimal and is 0,01%. The content of sulfur compounds in the pyrolysis gas reaches about 0,22% in the form of hydrogen sulfide, which when using gas as an energy carrier for the process does not exceed the maximum permissible concentration in the atmosphere (3 mg/m³ for hydrogen sulfide). The content of sulfur compounds in pyrocarbon amounts to 2,4% of the mass fraction and is represented as bound non-active elemental sulfur, which is not a source of harmful effects.

Accordingly, we can state the ecological safety of final commodity products and the process as a whole, as well as the possible use of them as an alternative component for the utilities and the spheres of the chemical industry.

An estimation of the exergic efficiency of the technology was made and it was established the optimal temperature by 600 °C in the reactor of MCP, as the result increases the efficiency of the pyrolysis of rubber waste in the form of an exergy, whose value reaches 172,304 kJ, and is characterized by an increase in the efficiency of the thermodynamic system with increasing depth of destruction of complex hydrocarbon waste.

Using the exergent method of thermodynamic analysis, the utilization efficiency factor was determined. It is 74,9%, and exceeds 1,4 – 1,6 times the similar indicators of the existing technological processes.

The initial recommendations for the industrial application of the technology of the MCP of the thermal decommissioning of WAT and RTW, which are based on the

reduction of technological costs due to the appropriate use of the energy potential of the WAT and RTW as valuable secondary raw materials and the prevention of environmental pollution were developed.

The obtained results were introduced at the stage of projection and development of equipment documentation for the production of continuous technology for «ERVO EnviTech s.r.o.» (Czech Republic) for the purpose of working out the operating modes for the industrial implementation of multi-circular pyrolysis of WAT and RTW and preventing the harmful effects on the environment. .

The practical recommendations were developed in the work of «TechnoAlianService Ltd» (Mykolaiv), at the stage of compiling the technical task of the thermal utilization of the WAT and RTW with a productivity of 5 t/day on raw materials. The problem of intensification of destructive transformations of specified wastes is solved due to the minimal use of energy resources and the time required for working out technological regimes.

Keywords: 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.

Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані наукові результати 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.

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.

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.

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". – № 5(24). Т. 2. – 2019. – С. 136–43.

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).

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).

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.

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 автомоб. шин; заявл. 06.10.2014; опубл. 25.01 2016, Бюл. № 2.

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.

2. Маркіна Л. М. Забезпечення екологічної безпеки шляхом керування газорідинною 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.

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.

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.

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.

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. IX Миколаївських міських екологічних читань (18 листопада 2016 р., Миколаїв) / уклад. І. Б. Чернова ін. – Миколаїв : СПД Румянцева Г. В. – 2016. С. 24 – 26.

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_tekhnologiju_bcp/

17-1-0-313.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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).

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.-практ. конф. (5–7 жовтня 2011 р., м. Миколаїв). С. 454 – 455.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	17
ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1 ДОСЛІДЖЕННЯ ШКІДЛИВОГО ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ УТИЛІЗАЦІЇ ЗНОШЕНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН ТА ГУМО-ТЕХНІЧНИХ ВІДХОДІВ НА ЕКОЛОГІЧНУ БЕЗПЕКУ ДОВКІЛЛЯ....	25
1.1 Вплив об’єктів накопичення і зберігання зношених автомобільних шин та гумо-технічних відходів на довкілля.....	25
1.2 Сучасний стан питання способів і технологічних процесів утилізації автомобільних шин та гумо-технічних відходів. Небезпечні чинники впливу на довкілля.....	31
1.3 Напрямки удосконалення технологічних процесів термічної утилізації ЗАШ та ГТВ для попередження потрапляння компонентів деструкції в довкілля.....	37
1.4 Чинники впливу термічного розкладання ЗАШ та ГТВ на екологічність процесів їх утилізації.....	42
1.5 Постановка науково-технічного завдання дослідження.....	46
Основні результати та висновки до розділу 1.....	48
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ ПРОЦЕСІВ З ВИЯВЛЕННЯ ВПЛИВУ ПАРАМЕТРІВ ДЕСТРУКЦІЇ ЗАШ ТА ГТВ НА ДОВКІЛЛЯ.....	50
2.1 Методи теоретичних досліджень термічної деструкції відходів. Особливості утилізації ЗАШ та ГТВ за технологією БЦП.....	50
2.2 Моделювання процесів термічної деструкції ЗАШ та ГТВ за технологією БЦП.....	52
2.3 Експериментальний стенд та проведення досліджень переробки відходів	71

на основі БЦП.....	
2.4. Методи та методики проведення експериментальних досліджень з виявлення впливу параметрів технологічного БЦП на його екологічність.....	79
2.5 Верифікація математичного моделювання та розрахунку процесів термічної деструкції.....	83
Основні результати та висновки до розділу 2.....	86
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ЗАСТОСУВАННЯ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ПРОЦЕСУ ТЕРМІЧНОЇ ДЕКТРУКЦІЇ ЗАШ ТА ГТВ ЗА ТЕХНОЛОГІЄЮ БЦП.....	87
3.1 Встановлення кінетичних закономірностей термодеструкції ЗАШ та ГТВ за технологією БЦП.....	87
3.2 Визначення термодинамічних параметрів стану системи, як сукупності процесів термічної деструкції ЗАШ та ГТВ.....	92
3.3 Результати моделювання термічної деструкції ЗАШ та ГТВ за технологією Багатоконтурного циркуляційного піролізу.....	96
3.4 Визначення технологічних параметрів конденсації газо-рідинних потоків на контурах БЦС.....	100
Основні результати та висновки до розділу 3.....	104
РОЗДІЛ 4 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ЕФЕКТИВНОСТІ РОЗДІЛЕННЯ ПГС НА КОНТУРАХ БЦС.....	106
4.1 Встановлення залежності параметрів розділення ПГС на контурах БЦС в умовах встановлення газу - рідинної рівноваги.....	106
4.2 Особливості розподілу гетероатомних сполук по фракціях та механізм забезпечення їх деструкції.....	118
4.3 Підтвердження адекватності розроблених математичних моделей з оцінкою достовірності отриманих результатів.....	125
4.4 Результати експериментальних досліджень отриманих кінцевих продуктів	130

при термічній утилізації ЗАШ та ГТВ за технологією БЦП.....	
4.5 Результати дослідження технологічних параметрів піролізу ЗАШ та ГТВ при статичному навантаженні.....	138
Основні результати та висновки до розділу 4.....	142
РОЗДІЛ 5 ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ УТИЛІЗАЦІЇ ЗАШ ТА ГТВ ЗА ТЕХНОЛОГІЄЮ БЦП.....	145
5.1 Універсальна автоматизована установка безперервного піролізу цілих зношених автомобільних шин (Патент України на винахід)	145
5.2 Оцінка ексергетичної ефективності технологічного процесу утилізації відходів та розрахунок коефіцієнту корисної дії.....	153
5.3 Еколого-економічний аналіз технології і устаткування для термічної утилізації ЗАШ та ГТВ.....	156
5.4 Оцінка стійкості експериментальної установки ЕУ БЦП-14 при надзвичайних ситуаціях.....	162
5.5 Вихідні дані для створення промислового технологічного процесу утилізації ЗАШ та ГТВ за технологією БЦП.....	168
Основні результати та висновки до розділу 5.....	172
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	174
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	177
ДОДАТКИ.....	192
ДОДАТОК А.....	193
ДОДАТОК Б.....	198
ДОДАТОК В.....	201
ДОДАТОК Г.....	202
ДОДАТОК Д.....	203
ДОДАТОК Е.....	206

ДОДАТОК Ж.....	207
ДОДАТОК З.....	208
ДОДАТОК К.....	210
ДОДАТОК Л.....	211
ДОДАТОК М.....	216
ДОДАТОК Н.....	218
ДОДАТОК П.....	219
ДОДАТОК Р.....	220
ДОДАТОК С.....	222

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- ЗАШ – зношени автомобільні шини;
- ГТВ – гумо-технічні відходи;
- БЦП - багатоконтурний циркуляційний піроліз;
- ЕУ БЦП-14 - експериментальна установка ЕУ БЦП-14;
- БЦС – багатоконтурна циркуляційна системи;
- ПГС – первинна газова суміш;
- ВРФ – важка рідка фракція;
- ЛКК – легкокиплячий ключовий компонент;
- ВКК – важкокиплячий ключовий компонент;
- ГДК_{м.р.} – максимальна разова гранично допустима концентрація, мг/дм³;
- ГДК_{с.д.} – середньодобова гранично допустима концентрація, мг/дм³;
- $T, \text{ }^{\circ}\text{C}$ – температура;
- i – компонент;
- j – номер контуру;
- M - молекулярна маса ПГС, що потрапляє на контур;
- G_i , кг/год – масова витрата компонентів в газовому потоці;
- F_i , кг/год – масова витрата компонентів в сконденсованому потоці;
- G'_i , кмоль/год – мольна витрата газового потоку;
- F'_i , кмоль/год – мольна витрата сконденсованого потоку;
- y_{ij} - склад рівноважної газової фази (масова доля ЛЛК компонента);
- e_j - масова доля газової фази;
- x_{ij} - склад рівноважної рідкої фази (масова доля ВКК компонента);
- r_j - масова доля рециркуляту;
- z_l , моль/кг - молярна концентрація компоненту;
- x'_{ij} - мольна доля компонента рівноважній рідкій фазі.

ВСТУП

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 їх накопичення оцінюються в 25 млн. тон, однак лише 23% з них спалюються з метою отримання енергії або механічно подрібнюються для покриттів 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 їх накопичення та зберігання 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 проводилося у відповідності до «Основних засад (Стратегії) державної екологічної політики на період до 2020 року», затвердженої Законом України від 21.12.2010 року № 2818-VI, 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 та 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 БЦП.

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 здійснювалося на основі методів 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 застосовувався метод газо-рідинної хроматографії. Контроль технологічних параметрів здійснювався із застосуванням термометрії з виведенням їх показників на комп'ютер. Розрахунки термодинамічних показників та ексергетичного методу ефективності технологічного процесу

піролізної утилізації здійснено на базі програмного комплексу ASTRA 4. Отримані результати було оброблено методами статистичної та математичної обробки даних з використанням програмного забезпечення MS Excel 2010.

Наукова новизна одержаних результатів 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 прийнятної технології термічної утилізації зношених автомобільних шин та гумо-технічних відходів, яка 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 контурна рециркуляційна система з визначеними параметрами.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій дисертаційної роботи забезпечено: поширеною апробацією результатів досліджень 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; порівнянням отриманих даних з даними інших дослідників; перевіркою адекватності моделі термічної деструкції ЗАШ та ГТВ з використанням лабораторного стенду БЦП, 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 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 «ТехноАльянСервис» (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 співаторстві, 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 рр.); 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.); 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 статті у фахових виданнях України, з яких 2 у журналах і збірках, які входять до науково-метричних баз - 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 таблицю. Загальний обсяг дисертації 229 сторінок.

РОЗДІЛ 1

ДОСЛІДЖЕННЯ ШКІДЛИВОГО ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ УТИЛІЗАЦІЇ ЗНОШЕНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН ТА ГУМО-ТЕХНІЧНИХ ВІДХОДІВ НА ЕКОЛОГІЧНУ БЕЗПЕКУ ДОВКІЛЛЯ

1.1 Вплив об'єктів накопичення і зберігання зношених автомобільних шин та гумо-технічних відходів на довкілля

Високий рівень урбанізації міст призводить до зростання транспортної інфраструктури та утворення значних об'ємів зношених автомобільних шин (ЗАШ) та гумо-технічних відходів.

Гумо-технічні відходи (ГТВ) – це відходи гумо-технічного виробництва та суспільного споживання, переважну більшість яких складають зношені шини. Каучукоподібні полімери є стійким сполуками, які завдяки своїй хімічній будові повільно розкладаються при несанкціонованій утилізації, що спричиняє збільшенню об'ємів їх накопичення [1].

За минулі 10 років в довкілля потрапило до 225 тис.тон небезпечних компонентів, які внаслідок взаємодії з зовнішніми факторами – сонячним світлом, озоном, мікробіологічними компонентами та киснем, які здатні утворювати токсичні і канцерогенні речовини [2], що становлять значний негативний вплив на довкілля та здоров'я населення [3].

Залишені безконтрольно на звалищі ЗАШ та ГТВ забруднюють атмосферу, спричиняють деградацію ґрунтів, забруднюють водоносні горизонти [4], з подальшою втратою земельних площ (табл. 1.1).

При виготовленні шин та інших гумо-технічних виробів утворюються 15 % бракованих виробів, які необхідно також враховувати [5]. Вони є цінною сировиною для переробки та утилізації, а також містять небезпечні речовини для довкілля у разі їх складування на звалищах.

Таблиця 1.1 – Негативний вплив накопичення ЗАШ та ГТВ на довкілля

Фактор та джерело забруднення довкілля	Характеристика фактору впливу на довкілля
Місця накопичення та зберігання ЗАШ та ГТВ	Виведення з землекористування значних площ земельних угідь
Виділення продуктів розкладання каучуку (мономери), реакційні та токсичні хімічні з'єднання	аром. вугл. – бензол, толуол, ксилол, стирол; канцерогени – аліфатичні аміни (4 види N-нітрозамінів), сірковуглець, формальдегід, феноли, бензапірени, сполуки сульфуру та азоту
Токсичні продукти повного та неповного згоряння внаслідок спалювання або пожеж	Оксиди вуглецю, біфеніл, бенз(а)пірен, дибензол, антрацен, флуорантен, нафталін, бифеніл, флуорен, діоксин, стирол, фуран, бензантрацен, хризен тощо
Вимивання (вилуговування) із шин органічних та поліциклічні ароматичних вуглеводневих сполук внаслідок дощовими опадами та ґрунтовими водами	Дифениламин, дибутилфталат, фенантрен, -1-(3-метилфеніл)-етанон, азулен, формальдегід, бензотіазол, 2-метилбензотіазол, N-(2,2-діметілпропіл)-N-метилбензамін, бутильований гідрокситолуол, діетилфталат, 2- (метилтіо)-бензотіазол, дифениламина (клас небезпеки 3), дибутилфталат, фенантрени
Спричинюють середовище проживання гризунів і кровосисних комах	Джерело інфекційних захворювань: денге (тропічна лихорадка), жовта лихорадка
Забруднення ґрунтів токсичними сполуками металів	Перевищення ГДК токсичними сполуками металів

Різноманітність ГТВ в асортименті нараховує більше 2000 найменувань (Додаток Б), загальна класифікація яких представлена на рисунку 1.1.



Рисунок 1.1 – Класифікація гумовмісних відходів

Відходи виробництва гумових виробів – це залишки сировини, матеріалів, напівфабрикатів, що утворюються в процесі виробництва, частково або повністю втративши якість і не відповідають стандартам [6]. До них належать:

А) Гумові невулканізовані відходи, що утворюються при виготовленні і переробці гумових сумішей; не придатні для використання за прямим призначенням. Найціннішим є каучук, вміст якого досягає до 90%.

Б) Гумові вулканізовані відходи - відходи виробництва гумових сумішей на стадії вулканізації і обробки готових видів продукції, а також кінцевий брак гумових сумішей. Цінний вид сировини, вміст каучуку досягає 50%.

В) Гумо-тканинні невулканізовані відходи - це залишки прогумованих тканин, що утворюються при виготовленні заготовок ГТВ, та браковані вироби.

Г) Гумо-тканинні вулканізовані відходи - це залишки від штампування і обробки готових виробів.

Відходи споживання - це зношені вироби, відпрацьовані матеріали, відновлення яких економічно недоцільно. До них відносяться зношені автомобільні шини, а також гумове взуття, відпрацьовані конвеєрні стрічки, приводні ремені, формові вироби, товарна гума, прогумована тканина.

З аналізу додатку Б про хімічний склад ГТВ можна стверджувати, що вміст гуми досягає 80 % [7], що свідчить про рентабельність їх переробки з отриманням енергетично цінних вторинних продуктів.

Найбільшу проблему становлять зношених автомобільні шини, оскільки вони не підлягають відновлювальному ремонту. Схематичне зображення сучасної шини

представлено на рис. 1.2 та їх класифікація наведена в додатку В. Склад покришок різних виробників близькі, в таблиці 1.2 представлений узагальнений хімічний склад.

Величезна частина ризику пов'язана з хімічним складом ЗАШ та ГТВ. Різні сировинні матеріали, що використовуються при виробництві [8], несприятливо впливають на здоров'я людини і довкілля.

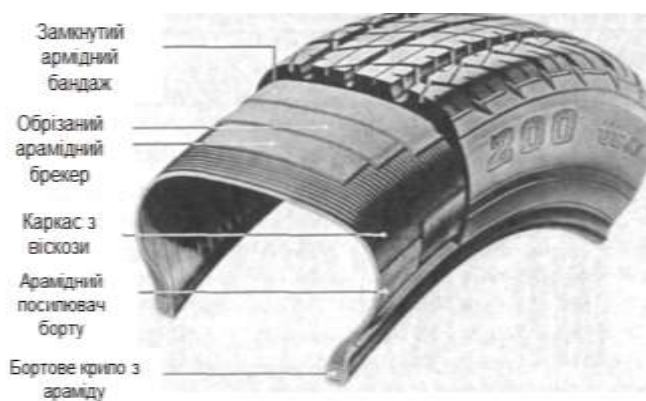


Рисунок 1.2 – Конструкція сучасної шини

Таблиця 1.2 – Хімічний склад шин

Назва елемента	Протектор, %	Каркас, %
C	88,3	70,1
H	7,2	7,7
N	0,4	-
O	3	-
S	1,64	1,3
Fe	-	18,57
Зола	8	-
Інші	2,86	2,33

Гумові матеріали являють собою складну суміш різноманітних компонентів та утворюються в результаті вулканізації натурального і синтетичних каучуків, тобто змішуванням каучуку з вулканізуючою речовиною (сіркою) з подальшим нагріванням [9].

Крім основи - каучуків - до складу гум вводять вулканізуючі речовини, прискорювачі вулканізації, пластифікатори, барвники, протистаріючі речовини, пластифікатори, антипірени та інші (Додаток Г).

При виробництві автомобільних шин в основному застосовується близько 5 - 8 видів каучуків. Основними типами каучуків є: натуральний каучук; ізопреновий каучук; бутадієновий каучук і його сополімери із стиролом; бутилкаучук. Покомпонентний склад гумових шин легкових та грузових автомобілів [10] представлено в таблиці 1.3.

Найбільшу екологічну небезпеку становлять сірковмісні з'єднання, оскільки вміст сірки серед інших гетероатомних з'єднань у первинній масі відходів

найбільший [11], ймовірно утворення різних варіацій сірчаних сполук, що забруднюють довкілля [12].

Таблиця 1.3 – Матеріали, що використовуються при виробництві шин та порівняння їх вмісту у складі покришок легкових та грузових автомобілів

Матеріал	Характеристика складових компонентів	Зміст в покришках, %	
		легкові	вантажні
Каучук / еластомери	Склад утворюють різні каучукові суміші	45	42
Натуральний каучук	Отримують з соку дерева <i>Hevea brasiliensis</i>	30-40	60-80
Синтетичний каучук	Виготовляються з нафтопродуктів. Бутадієновий, ізопреновий, бутадієн-стирольний, хлорпреновий	60 70	20-40
Технічний вуглець та двоокис кремнію	Отримують із залишків нафти. природне або синтетичне походження з кремнію і карбонату натрію	23	24
Сталевий корд та метали	Використовується сталь високої якості. Містяться матеріали для активації присадкок (олово/ цинк)	16	25
Текстиль, армуючі тканини	Поліестер, віскоза або нейлон	6	-
Оксид цинку	Отримують повторно з переробленого цинку	1	2
Сірка	Отримують з газу або нафти	1	1
Присадки та інші компоненти	Синтетичні або природні джерела	8	5

Близько 1,5% маси покришок становлять хімічні елементи та їх суміші [13], особливу увагу становлять присадки та їх складові компоненти (табл. 1.4).

Таблиця 1.4 – Небезпечні компоненти у складі суміші ЗАШ та ГТВ

Синтетичний каучук	Бутадієн, ізопрено, стирол, фталати, формальдегід
Резорцин-формальдегідні смоли	Компоненти адгезивних систем, які використовуються для з'єднання каучуку і металевого корду шини
Масла та смоли	Пом'якшувачі: ароматичне масло, екстрагований сольват, нафтенове масло, парафінова олія
Вулканизаційні активатори	Оксид цинку і стеаринові кислоти, а також прискорювачі
Інші добавки і розчинники	Гетероциклічні сполуки, сполуки фенілендіаміну, фенольні стабілізатори, сульфенамід, похідні сполуки гуанідинів, тіазоли, дітіофосфати, тіурами, дитіокарбамати, тіосечовина, інгібітори старіння, вулканізатори, пом'якшувачі і наповнювачі

Гумова складова характеризується високою теплотою згорання - 7200 ккал/кг 32 МДж/кг. Порівняння енерговмісту покришок, викопного палива та інших видів палива наведено в таблиці 1.5.

Таблиця 1.5 – Порівняння енергетичного потенціалу зношених шин, викопного та інших видів палива

Вид палива	Сорт палива	Теплота згорання, ккал/кг
Паливо, отримане з ЗАШ та ГТВ	Паливо, отримане з відпрацьованих шин	8611
Вугілля	Полубітумінозне вугілля	5833
	Бітумінозне вугілля	7056
Деревина	Сира деревина та подрібнені відходи деревени	2431
Газ	Викопне паливо	556

Однак, поряд з цим, ЗАШ та ГТВ є джерелом цінної вторинної сировини, яка містить 45-55 % гуми (каучуку), 25-35% технічного вуглецю, 10-15% високоякісного металу [14].

Таким чином, теплота згоряння 1 т відпрацьованих покришок еквівалентна теплоті згоряння 1 т якісного вугілля або 0,7 т рідкого палива. Тому велике значення набуває ефективне використання цих відходів як вторинної сировини [15], що є одним з важливих матеріалознавчих, економічних та екологічних проблем сучасної промисловості [16].

Напрямки спрямовані на розв'язання проблеми екологічної безпеки та вирішення завдання збереження здоров'я населення в умовах зростання кількості несанкціонованого складування ЗАШ та ГТВ є актуальними та вимагають ефективних рішень.

1.2 Сучасний стан питання способів і технологічних процесів утилізації автомобільних шин та гумо-технічних відходів. Небезпечні чинники впливу на довкілля

Існує велика кількість різних технологічних рішень [17], що дозволяють в тій чи іншій мірі вирішити проблему утилізації зношених автомобільних покришок, однак, проблема переробки не вирішена в повному обсязі [18]. Відомі способи переробки гумовмісних відходів представлено на рис. 1.3.

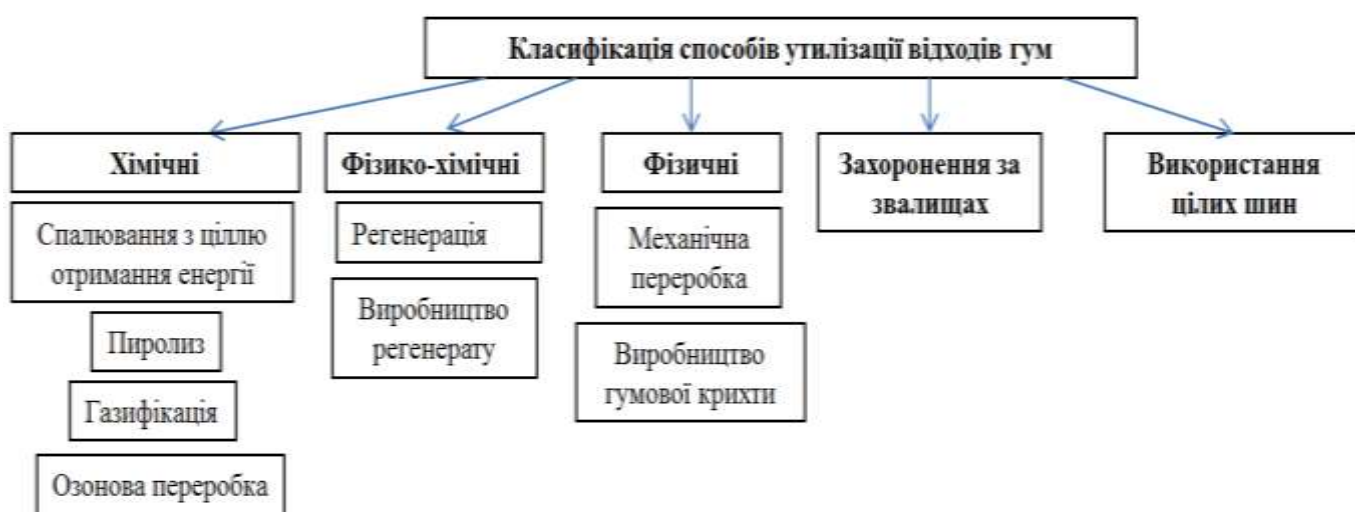


Рисунок 1.3 – Загальна класифікація способів утилізації ЗАШ та ГТВ

Актуальними є спроби створення технології з переробки зношених шин, які дозволили б повторно використовувати отриманий продукт в різних товарах і

матеріалах. Однак, тільки 20-25% покришок у світі знаходять застосування (спалювання з отриманням енергії, механічне подрібнення та ін.).

Найбільші обсяги використаних шин виникають у країнах ЄС (Німеччина, Великобританія, Франція, Італія, Іспанія та Польща) у діапазоні від 250000 до 600000 т на рік. У всіх інших країнах обсяги утворення зношених шин близько 100000 т на рік і в 6 країнах – близько 15000 т або менше [19].

У розвинених країнах в останні роки рівень переробки шин наближається до 100% (Японія, Німеччина, Скандинавські країни). В таблиці 1.6 представлена стратегія поводження з зношеними шинами в країнах Європи.

В Україні переважає механічна переробка шин, в результаті якої отримують гумовий порошок і крихту різних фракцій, яка використовується у виробництві дорожніх покриттів [20].

Таблиця 1.6 – Стратегії поводження з ЗАШ в країнах Європи

Країна	Обсяг утв. шинних відходів, тис. тон/рік	Стратегії утилізації, тис. тон						Рівень утилізації, %
		Повторне використання	Експорт	Відновлення	Механпереробка	Термічна переробка	Захоронення	
Німеччина	568	12	58	74	143	289	0	100
Великобританія	508	39	49	52	250	95	23	95
Франція	369	13	13	46	164	133	0	100
Іспанія	314	24	0	40	153	97	0	100
Польща	203	0	0	8	43	152	0	100
Україна	170	0	0	0	4	1	95	5

Представлені методи боротьби з забрудненнями довкілля від накопичення ГТВ їх переваги та недоліки (Додатку Д), а в таблиці 1.7 проблеми, пов'язані з заходами екологічно обґрунтованого видалення.

Таблиця 1.7 – Негативний вплив на довкілля об'єктів накопичення, зберігання та функціонування технологічних потужностей з утилізації ЗАШ та ГТВ

Спосіб утилізації ЗАШ та ГТВ	Характеристики та джерела забруднення
Застосування подрібнених ЗАШ та ГТВ в якості компонентів дорожнього покриття	Забруднення атмосферного повітря пилом, дисперсними продуктами подрібнення (зокрема бензол, толуол, ксилол, стирол; аліфатичні аміни, сірковуглець, формальдегід, феноли, бензапірени, сполуки сульфуру та азоту, окисли металів).
Відновлення протектора	Емісія в атмосферне повітря летких органічних сполук, що утворюються в процесі вулканізації з розчинників, зв'язуючих речовин і гумових сумішей.
Промислові та споживчі товари	Ризик підвищеного вилуговування сполук цинку.
Дорожнє будівництво	Вплив на здоров'я людей у зв'язку з викидами. Не може бути перероблений асфальт з вмістом гумових відходів на відміну від традиційного асфальту.
Застосування подрібнених ЗАШ та ГТВ в будівництві	Забруднення атмосферного повітря дисперсними продуктами подрібнення (бензол, стирол, аліфатичні аміни, сірковуглець, формальдегід, бензапірени, з'єднання сірки та азоту, окисли металів. Вилуговування.
Спалювання з метою отримання енергії (альтернативне паливо або сировина цементні печі або електростанції)	Ризик перевищення ГДК викидів в атмосферу. Підвищений вміст екологічно небезпечних сполук, зокрема цинку в золі. Оксиди вуглецю, біфеніл, бенз(а)пірен, дибензол, антрацен, флоурантен, нафталін, бифеніл, флоурен, діоксин, стирол, фуран, бензантрацен, хризен тощо.
Піроліз	Викиди в атмосферу. Шлам, що утворюється в ході процесу, містить небезпечні сполуки окисів металів

З точки зору екологічної безпеки найбільш перспективним методом утилізації є піролізні технології, що дозволяють вирішити не тільки екологічні проблеми, а й забезпечити високу рентабельність переробних виробництв з отриманням цінних енергетичних продуктів, таких як альтернативне паливо.

Піроліз - процес температурного розкладання органічних відходів, що протікає без доступу кисню, в атмосфері водню в присутності каталізаторів і без них, в реакторах періодичної і безперервної дії, в псевдокиплячому шарі при різних температурах, який створюється кварцовим піском, кулями з окису алюмінію, кераміки, піролізної сажею [21].

Аналіз піролізних технологій утилізації ЗАШ показує, що існуючі установки включають в себе подрібнення сировини. Це потребує додаткового обладнання та енергетичних витрат, що є недоцільним для енергозбереження [22]. Особливість безперервного завантаження реактора сировиною та розвантаження пірокарбону із реактора полягає в тому, що в процесі цих дій необхідно забезпечувати герметичність реактора, в противному випадку високотоксичні компоненти первинної газової суміші (ПГС), через отвори завантаження та розвантаження будуть надходити в довкілля, що не допустимо.

При утилізації цілих зношених шин сучасні технології використовують ретортні піролізні реактори, які здійснюють роботу в циклічному режимі. Такі методи призводять до енергетичних втрат при кожному процесі «нагрівання-охолодження» та до викидів шкідливих речовин в навколишнє природне середовище при розгерметизації устаткування [23, 24]. В момент розгерметизації реактора, частина токсичних летких вуглеводнів попадає в навколишнє середовище і являється джерелом його забруднення, що не допустимо з екологічної точки зору.

Однак, для процесу піролізу характерні більш високі санітарно-технічні показники в порівнянні зі спалюванням відходів. Піроліз характеризується невеликою кількістю газів, що відходять, які необхідно піддавати очищенню. При цьому також значно зменшується кількість твердого залишку, який може застосовуватись в вигляді сажі, активованого вугілля тощо.

В роботах [25, 216] представлені дослідження методу со-піролізу з

використанням біомаси та відпрацьованих шин. Для отримання повноцінної рідкої фракції необхідні коригування типів і співвідношень сировини, однак таких співвідношень не виявлено.

Дослідження [27, 28, 29] базуються на вирішенні проблеми утилізації відпрацьованих шин методом піролізу в лабораторних умовах. Отримані результати щодо характеристик піролізного річкового палива безумовно відповідають нормам та можуть бути конкурентно спроможними, однак сумніву піддається обладнання для його отримання. Робота [30] використовує контрольовану технологію нагрівання мікрохвильової печі для піролізу гумових шин з отриманням піромасла. Для ініціювання піролізу був доданий мікрохвильовий поглинаючий матеріал – активоване вугілля, за рахунок чого отримують висококалорійне піромасло.

У роботі [31] представлена схема технологічного процесу піролізу відпрацьованої шини з пропускною здатністю 150 кг/год. Сформульована кінетична модель реакцій на основі швидкості, реалізованої за допомогою пакету Aspen Plus. Дана модель використовувалася для аналізу впливу процесу піролізу.

Так, в роботі [32] наведено широкий огляд технологій піролізу зношених шин, як методів отримання альтернативного палива. Термогравіметричним методом визначено оптимальні температури проведення процесу, а також визначені кінетичні параметри. Однак існує необхідність вивчення впливу здійснення процесу на вихід основних продуктів при піролізі натурального каучуку, а саме: склад і кількість виходу газу, підвищення можливості отримання більш цінних хімічних компонентів з рідкої фракції, аналіз кількості вмісту сірки в рідкій фракції, дослідження якості напівкоксу в порівнянні з комерційною сажею.

В роботі [33] представлений метод виробництва піролізного масла з відпрацьованих автомобільних шин, що оснований на ефекті мікрохвильової печі. Досліджено властивості отриманого альтернативного палива, що придатне для дизельного двигуна. Результати дослідження показали, що теплотворна здатність отриманого річкового палива становить 40,4 МДж/кг. В роботі не представлено інших характеристик в порівнянні з традиційним дизельним паливом, що не дає підстав говорити про їх високий потенціал.

В дослідженні [34] наведено новий підхід для системи опалення з використання рідких продуктів піролізу, отриманих з відходів шин. Паливні властивості піролізних рідин, такі як щільність, в'язкість, вміст вуглецю і водню майже співставні з комерційними автомобільними дизельними паливами. Проблемою є високий вміст сірки і нижня точка спалаху.

Авторами [35] розглянуто піроліз зношених шин з нерухомим шаром в реакторі з вакуумом та з використанням каталітичних добавок, таких як Na_2CO_3 , NaOH . В результаті досліджень зроблено висновок про доцільність використання саме NaOH , оскільки можна досягти зменшення температури процесу не змінюючи вихід рідкої фракції (піролізного масла). Використання Na_2CO_3 суттєво не змінило ходу реакцій. Доведено, що вакуумний піроліз має переваги над атмосферним.

Науковцями в роботі [36] було проведено дослідження властивостей рідкої фракції, отриманої в результаті піролізу зношених шин, в порівнянні з дизельним паливом. В результаті зроблено висновки про можливість перспективного використання піролізного масла, оскільки його властивості схожі на дизельне паливо і здатні замінити його в невеликому двигуні. Для дослідження взято певні суміші і як висновок визначено, що суміш DTPO 25 показує кращі результати, ніж DTPO 50 і DTPO 75.

В роботі [37] запропоновано ряд інженерних рішень для інтенсифікації процесу піролізу подрібнених шин за технологією EnresTec Inc. (Taiwan). Особливістю даного методу утилізації є допалювання попутного газу з відходами пару. А в публікації [38] наведено тепломасообмінні баланси та розрахунки для покращення енергетичної та економічної ефективності. Розрахунково-аналітичні обґрунтування без сумніву є вагомим вкладом в дослідження термічних процесів утилізації зношених шин. Однак основними результатами даних робіт є визначення кількісних характеристик кінцевих продуктів. Склад і якість отриманих продуктів піролізу з застосуванням запропонованих аторами технічних рішень не досліджено.

Вченими в роботі [39] описано кінетику і термодинаміку реакцій піролізу поліетилентерефталату. Визначена енергія активації, предекспонента, теплота реакції і константа швидкості реакцій. Для піролізу автори пропонують

використовувати барботуючий реактор або циркуляційний в псевдозрідженому шарі. Не встановлено вплив типу реактору на якість вихідних продуктів, оскільки продовжуються дослідження пілотних реакторів. В зв'язку з цим, зміняться кінетичні параметри процесу, які впливають на швидкість деструкції та вихід продуктів піролізу, а це потребує додаткових досліджень.

В результаті всі ці причини гальмують розвиток технології піролізу автошин з одержанням альтернативних палив. Крім того, одержане рідке паливо має низький показник якості, оскільки його молекулярна маса більше 300, тому дане паливо відноситься до класу мазуту, а при його фракціонуванні можна відділити паливо легких фракцій, але не більше 40%, що також збільшує його собівартість.

Основними недоліками піролізних технологій з утилізації є низька теплопровідність і складність складу автомобільних шин, що вимагають значних витрат на подрібнення сировини. Очищення димових газів від летючих кислот, ангідридів, чадного газу, меркаптанів тощо. Очистка твердої фракції продуктів піролізу від мінеральних включень [40].

Проведений огляд тематичних робіт показав велику різноманітність технологій утилізації ЗАШ та ГТВ у всьому світі. Однак робіт з дослідженнями глибоких процесів деструкції та термічних перетворень в піролізному реакторі та в технологічному обладнанні, що спрямовані на дослідження можливості управління процесом утилізації з забезпеченням екологічної безпеки не виявлено. Досвід розвинутих країн та методи, що вони використовують можуть бути основою для створення екологічно прийнятних технологій їх утилізації.

1.3 Напрямки удосконалення технологічних процесів термічної утилізації ЗАШ та ГТВ для попередження потрапляння компонентів деструкції в довкілля

Проблема вибору та впровадження екологічно безпечного методу утилізації ЗАШ та ГТВ в Україні не є вирішеною. Зношені шини продовжують накопичуватися на звалищах та підвищувати екологічні ризики для довкілля та здоров'я населення за рахунок виділення в навколишнє середовище різних небезпечних хімічних сполук.

Напрямки вдосконалення технологічних процесів при зниженні впливу на навколишнє середовище спрямовані на створення нових технологічних процесів утилізації ГТВ з ефективним використанням енергетичного потенціалу цінних вторинних ресурсів та забезпечення екологічної безпеки переробних виробництв термічної утилізації гумових відходів.

Сьогодні, над проблемою поводження з відходами та ефективним використанням їх енергетичного потенціалу як цінних вторинних ресурсів працюють такі вітчизняні вчені як Петрук В.Г., Прокопенко В.О., Турчик П.М., Попович В.В., Мальований М.С. Попович О.Р., Ятчишин Ю.Й., Яворівська І.М., Вронська Н.Ю. Забезпечення екологічної безпеки переробних виробництв при утилізації гумових відходів та зношених автомобільних шин представлено роботами Шмандія В.М., Вамболь В.В. [41], Клімішіної М.Т., Запорожця О.І., Вовк О.О., Нікітченко Ю.О. [42, 43], Питаннями утилізації гумо-технічних відходів за допомогою застосування піролізних технологій висвітлюються в роботах Ю. О. Новичкова [44], Скромного А.Л., Сталинского Д.В. [45], Кашковського В.И. [46], Чубова Л.Н. [47], Бедюха А. Р. [48], Маркіної Л.М. [49, 50, 51], Рудюка М. В. [52, 53] та інших вчених. Методи досліджень та аналіз отриманого альтернативного палива при піролізі гумових відходів розглянуто в роботах Внукової Н.В. [54], Познякової Є.І., А. В. Гриценко [55], Тимошевського Б.Г., Ткача М.Р. [56], Герцюк М.М. [57]., Мірошніченко М.В. [58], а також в роботах зарубіжних науковців Kalitko, V. A. [59], Alex Lu Chia Yang, Felix A. Aisien [60], Shahzad Ahmad, Garry L. Rempel, W. Kaminsky [61].

Дослідження щодо розділення піролізної рідини з отриманням моторних палив представлені в роботах И.А. Буртної, О.О. Гаччиладзе [23, 24].

За результатами аналізу літературних джерел щодо отриманих піролізних продуктів ГТВ встановлено, що без додаткової хімічної обробки рідинні продукти піролізу неможливо застосовувати у промисловості [62]. Необхідно встановити газоочисні прилади для зменшення викидів сірки та золи [63]. Використання пірорідини як компоненту малосірчистого пічного палива можливе тільки за умови доведення окремих показників до норм відповідного галузевого стандарту [64, 65].

Авторами статті [48] запропонована утилізація автомобільних шин з використанням методу термолітичної деструкції. Встановлено склад рідких продуктів, їх властивості. Вміст сірки в піролізній рідині досягає 0,72 %. В роботі [54] запропоновано спосіб по кращити властивості піролізної рідини за допомогою хімічних реагентів які дозволяють зменшити інтенсивність специфічного запаху, а також концентрацію сполук сірки. В дослідженні [57] здійснено аналіз складу суміш продуктів термічної утилізації ГТВ та встановлено відповідність складу піролізної рідини до дизельного палива. В статті [15] запропоновано видалення сірковмісних сполук методами абсорбції, а в роботі [66, 67] застосовуються гідродесульфуризаційні процеси.

Таким чином, для встановлення шляхів покращення якості отриманого палива та зменшення вмісту сульфуру необхідно здійснити аналіз авторських напрацювань щодо математичного моделювання процесу піролізу відходів та поділу первинної багатокомпонентної газової суміші.

В статті [68] розкрито практичне застосування програмного комплексу *FlowVision* при розробці технологічного обладнання піролізної установки для утилізації відходів. Методом скінчених елементів розраховано розподіл температури в процесі утилізації, а також розподіл векторів швидкостей потоків гарячих газів, що дозволило оцінити ефективність розробленої конструкції піролізного обладнання.

Існують дослідження поверхневого механізму синтезу метанолу на низькотемпературному Zn-Cu-Al-катализаторі [69], в яких проведено оцінку ефективності модернізації технологічної схеми установки з використанням розробленої математичної моделі для синтезу метанолу.

В дослідженні [70] побудована математична модель термолізу зношених шин в середовищі перегрітого пару на основі двовимірної системи рівнянь, що дозволила кількісно описати зміни в часі розкладання ГТВ, уточнити уявлення про процес, виявити фактори, що сповіднюють чи прискорюють процес.

В роботі [71] здійснено моделювання температурного стану реактору, направлених на зниження затрат в процесі утилізації ГТВ методом термохімічної

деструкції, однак дані моделі не враховують визначення складу та якості отриманих продуктів піролізу. Моделювання фазового стану вуглеводневих сумішей, вибір рівняння стану і програм в області параметрів видобутку і переробки природних газів і нафти здійснено в статті [72]. Модель корелюється з високою точністю експериментальних та розрахункових значень та може бути основою для створення моделі фазового стану первинної газової суміші, отриманої в результаті утилізації.

Дослідження [59] розкриває особливості математичного моделювання процесів термічної деструкції ГТВ та здійснює розрахунок компонентного складу отриманих продуктів. Сірковмісні компоненти у продукті складають 1,1%.

Авторами [41] висвітлюються питання математичного опису поділу потоків газових сумішей при використанні технологічного процесу екологічно безпечної утилізації відходів. Розроблено математичну модель розрахунку теплообмінника-охолоджувача і ректифікаційної колони для отримання компонентного складу вихідного продукту, що входить в колону ректифікації, і компонентних складів вихідних з неї кінцевих продуктів. Дослідження має перспективні напрямки розвитку, однак ректифікаційні колони великі метало- та енергоємні апарати, використання яких є недоречним при енергозбереженні технологій переробки.

Дослідження щодо розділення піролізної рідини вуглеводневих фракцій з отриманням компонентів моторних палив представлені в роботі [23, 24]. Запропонована технологія первалораційного (мембранного) поділу піролізної рідини основана на конденсації та охолодженні парів, які циркулюють по замкнутому циклу з періодичним відбором бензинової фракції.

Однак при здійсненні такого методу отриману первинну піролізну рідину необхідно завантажувати в окреме обладнання для її розділення [73, 74]. Це може супроводжуватися викидами важких високомолекулярних компонентів суміші [75], а також виділенням сірковмісних з'єднань у великих концентраціях, що безсумніву буде впливати на здоров'я персоналу.

В результаті проведеного огляду робіт встановлено, що устатковки для утилізації гумових відходів це великі і металоемні апарати, що вимагають великих капіталовкладень, більш того це ще й енергоємний процес. На очищення кінцевого

продукту може витрачатися до 70% всієї енергії. Тому стає нагальною проблема розробки найбільш економічної технології поділу продуктів піролізу відходів. При збільшенні кількості компонентів, що розділяються збільшується і число варіантів їх поділу, що відрізняються один від одного енерговитратами.

Аналіз вітчизняної та зарубіжної практики показує, отримані продукти піролізу містять у своєму складі сполуки сульфору, кисню та азоту в концентраціях, що перевищують аналогічні показники традиційних палив.

Потрапляння таких речовин до складу кінцевих фракцій різко погіршує експлуатаційні якості отриманих альтернативних палив, а також становлять екологічну небезпеку для людей та довкілля, оскільки є ризик утворення токсичних сполук в продуктах горіння кінцевих фракцій.

Вони ускладнюють переробку, викликають активну корозію апаратури та обладнання (Додаток Е), а також обумовлюють необхідність застосування гідрогенізаційних процесів, що призводить до удорожчання устаткування та всього технологічного процесу утилізації в цілому.

Таким чином, для попередження потрапляння небезпечних речовин до кінцевих продуктів утилізації ГТВ, не перевищуючи гранично-допустимі значення, необхідне застосування різних технологічних рішень [76], що призводять до удорожчання устаткування та технологічного процесу утилізації в цілому [77, 78]. Такі аспекти є небажаними при впровадженні технології з утилізації гумо-технічних відходів в промислових масштабах.

Також, відсутні знання про процеси деструкції ЗАШ, відсутність моделей управління технологічним процесом утилізації, яка буде залежно від складу відходів прогнозувати розподілення небезпечних компонентів та попереджувати їх потрапляння в кінцеві продукти, а також попереджувати несанкціоновані викиди в навколишнє середовище при експлуатації обладнання, забезпечуючи екологічну безпеку процесу термічної утилізації.

Таким чином, за аналізом сучасного стану технічних засобів переробки ЗАШ та ГТВ зроблено висновок про необхідність підвищення екологічної безпеки довкілля за рахунок удосконалення процесів термічної утилізації.

1.4 Чинники впливу термічного розкладання ЗАШ та ГТВ на екологічність процесів їх утилізації

Екологічна оцінка шиннопереробних підприємств як потенційного джерела забруднення навколишнього середовища базується на аналізі впливу на такі складові біосфери як атмосфери, водні та земельні ресурси. Вплив на водні об'єкти та ґрунти мінімальний, адже ці ресурси не використовуються для технологічних процесів.

Оцінка рівня потенційної небезпеки технологій термічної утилізації ЗАШ базується на аналізі фізико-хімічних деструктивних перетворень в реакторі [79], оскільки саме продукти деструкції є джерелом небезпеки для людей та довкілля. Аналіз впливу виробництва на атмосферне повітря базується на аналізі приземних концентрацій забруднюючих речовин за кратністю перевищення їх гранично-допустимих концентрацій (ГДК) [14]. Діоксид азоту, оксид вуглецю, метан, ненасичені вуглеводні, пил – основні забруднювальні речовини.

Виявлення особливостей проходження термічної деструкції з можливістю встановлення механізму запобігання утворенню небезпечних компонентів та продуктів розкладання ЗАШ та ГТВ є перспективним напрямком забезпечення екологічної безпеки при застосуванні технологій термічної утилізації відходів.

Найважливіший параметр процесу - температура - фактор, що визначає як ступінь розкладу вихідної речовини, так і розподіл продуктів піролізу [80]. Від температури залежить склад продуктів, що утворюються при піролізі, і співвідношення твердої, рідкої і газоподібної фракцій. Чим вище температура розкладання і швидкість її досягненні, тим більше утворюється низькомолекулярних летких сполук, що є ключовими компонентами в кінцевих отриманих продуктах [81]. Основними факторами, що впливають на розподіл продуктів деструкції при утилізації ЗАШ та ГТВ наведено в Додатку Ж.

Деструктивна термічна утилізація ЗАШ здійснюється при нагріванні їх в закритому реакторі і є складним фізико-хімічним процесом (Табл. 1.8), що складається з одночасного нагрівання, хімічного розкладання маси відходів і вторинних реакцій взаємодії газоподібних продуктів деструкції [82].

Особливістю деструкції є характерні два етапи термічного перетворення. 1 етап характеризується випаровуванням різних компонентів гуми, як спеціальні добавки, масла і пластифікатори, 2-й - руйнуванням структури каучуків з розривом хімічних зв'язків і утворенням продуктів реакцій.

Таблиця 1.8 – Процес термічної деструкції гумотехнічних відходів

Етап деструкції	Радикально-ланцюговий механізм	Хімічні реакції	Продукти реакції
Перший етап 250–380 °С	Утворення вільних радикалів; зростання реакційного ланцюга; розрив зв'язків і зниження молекулярної маси	Деполімеризація з утворенням мономера та низькомолекулярних речовин	Випаровування компонентів гуми: спеціальні добавки, масла, пластифікатори
Другий етап 400–550 °С	Обрив реакційного ланцюга шляхом рекомбінації вільних радикалів; зміна фракційного складу і утворення розгалужених та просторових структур	Зміна ступеня ненасиченості, процеси циклізації та ізомеризації. Зшивання й деструкція макромолекул	Руйнування натурального, бутилового й бутилстирольного каучуків

Термічна деструкція еластомерів, супроводжується виділенням летких речовин, розвивається як ланцюговий радикальний процес [83, 98]. В таблиці 1.9 наведено основні характеристики досліджуваних типів каучуків при їх утилізації, початкову температуру їх розкладання ($T_{роз}$, °С) та наведено склад летких речовин [84]. Більшу частину їх складають ізопрен C_5H_8 і діпентен $C_{10}H_{16}$, що є мономерами натурального каучуку.

Деструкція гумових відходів проходить по найменш міцним хімічним зв'язкам [85]. При подальшому підвищенні температури відбувається руйнування практично всіх хімічних зв'язків і спостерігається втрата маси відходів за рахунок

реакцій деполімеризації - розриву поперечних зв'язків макромолекул і основних ланцюгів сітки, а також відщеплення бічних груп полімерних ланцюгів [86].

Таблиця 1.9 – Склад деструктурованих каучуків різних типів

Вид каучуку	$T_{роз}$, °C	Вихід мономера	Основні речовини деструкції каучуку	Вміст, %
Натуральний	198	Ізопрен Дипентен	Ізопрен 2-Метилпентен-2	24,0 1,45
Хлорпреновий (неопрен)	227	Хлоропрен	Бензол Толуол	2,70 1,62
Бутилкаучук	248	Бутилен Вінілциклогексан	М-Ксилол Тетрагідроетил	1,94 1,80
Бутадієн- стирольний	254	Бутадієн Вінілциклогексан Стирол	Дипентен Гептени Гексени	29,0 3,80 4,16
Бутадієн- нітрильний	287	Бутадієн Вінілциклогексан Нітрилакрилова кислота	Гексадієни Пентени Бутени Бутадієни	1,25 2,41 1,60 3,91
Силоксановий	360	Кремнійорганічні сполуки	Метилмеркаптан Сірководень	0,13 0,34

При цьому гума не переходить в рідкий стан, а поступово втрачає частину свого матеріалу у вигляді газоподібних продуктів і одночасно втрачає еластичність [87]. Після видалення летких речовин залишаються смоловидні продукти з меншою кількістю зв'язків порівнянні з вихідним каучуком [88].

Так, в результаті піролізу в устаткуванні піролізу утворюється первинна газова суміш (ПГС) – продукт деструкції каучуку. ПГС в основному складаються з концентрату олефіно-нафтенно-ароматичних вуглеводнів, тому її фракції можуть бути цінною сировиною для отримання високоякісного палива цикло-парафінової основи [89]. Вона складається з суміші токсичних вуглеводнів, які містить шкідливі

компоненти, такі як сірко-, азото- та кисневмісні компоненти: сульфіді, тиофени, тиоли, аліфатичні кислоти, нафтові феноли, циклічні кетони, піридини та інші [90].

Рідка фракція складається з великої кількості органічних сполук і в основному представлена ароматичним класом: бензол, толуол, лімонен, ізопрен, стирол, дипентен, тріпентен, бутадієн і багато інших, частіше ненасичених сполук, а також нафтові масла. Концентрація цих сполук збільшується при зростанні температури до 500°C, а при подальшому збільшенні температури - знижується. Також виявлено безліч циклічних ароматичних сполук, таких, як нафталіни, фенантрен, флуорен, дифеніли, їх концентрація [91].

Загальна характеристика кінцевих продуктів термічної утилізації ЗАШ та ГТВ представлена в таблиці 1.10. З аналізу встановлено, що в такому стані кінцеві продукти піролізу не можуть використовуватись як товарний продукт, оскільки є ризик утворення токсичних сполук в продуктах горіння кінцевих фракцій: HCN, CS₂, NH₃, H₂S вони шкідливі для біосфери, становлять екологічну небезпеку для людей та довкілля, різко погіршують якість одержуваних продуктів [92], ускладнюють переробку, визивають корозію обладнання. Необхідно встановити газоочисні прилади для зменшення викидів сірки та золи [54], обумовлюють необхідність застосування гідрогенізаційних процесів. Використання пірорідини як компоненту малосірчастого пічного палива можливе тільки за умови доведення окремих показників до норм відповідного галузевого стандарту [93].

Таблиця 1.10 – Продукти піролізу гумо-технічних відходів

Газоподібні продукти	Рідка фракція	Твердий залишок
H ₂ , H ₂ S, CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ ; вуглеводні з низькими значеннями молекулярної маси	Суміш C ₆ -C ₂₄ органічних сполук: ароматичні (53,4 – 74,8%), азотовмісні (2,47 – 3,5%) кислотовмісні (2,29 – 4,85%).	Вуглецевмісний залишок і мінеральні компоненти. Може бути використаний як активоване вугілля для адсорбції фенолів та інших забруднювачів

Продовження таблиці 1.10

Забруднюючі речовини: HCN, CS ₂ , NH ₃ , H ₂ S, CO, NO _x , SO ₂	Теплотворна здатність 42 МДж / кг, Вміст сірки (1 - 1,14%) більше гранично допустимого значення	Склад пірокарбону, отриманого при детрукції ЗАШ та ГТВ: 71% С; 13,3% О; 5,4% Fe; 2,8% S; 2,3% Zn; 1,3% Са и 0,3% Al
Утворюються в результаті деполімеризації каучуків та компонентів гум	При температурі 500 ° С досягається максимальний вихід рідких продуктів	Вихід твердого продукту при піролізі в визначається кількістю наповнювачів і нелетких компонентів у вихідній гумі

Аналіз вітчизняної та зарубіжної практики показує, що для попередження потрапляння небезпечних речовин до кінцевих продуктів утилізації ЗАШ та ГТВ необхідне застосування різних технологічних рішень, що призводять до удорожчання устаткування та технологічного процесу утилізації в цілому. Такі аспекти є небажаними при впровадженні технологій в промислових масштабах.

1.5 Постановка науково-технічного завдання дослідження

Недосконалість наявних методів термічної утилізації зношених автошин спонукає до вдосконалення технологій піролізу з забезпеченням екологічності технологічних процесів і повного використання всіх відходів виробництва - наближення до створення безвідходних технологій [94].

Базельська конвенція зобов'язує забезпечувати екологічно обгрунтоване регулювання небезпечних гумових відходів, уникати небажаних наслідків для навколишнього середовища і здоров'я людини, а також зведення їх до мінімуму.

Для забезпечення екологічної безпеки процесу утилізації і попередження потрапляння шкідливих речовин в навколишнє середовище проводиться дослідження на установці Багатоконтурного циркуляційного піролізу (БЦП),

розробленої в Національному університеті кораблебудування імені адмірала Макарова [95]. Відмінність вищезазначеної технології від інших полягає в наявності багатоконтурної циркуляційної системи (БЦС) [96], за рахунок чого і забезпечується екологічна безпека технології БЦП.

Під час деструкції ЗАШ та ГТВ в реакторі БЦП утворюється ПГС, яка безперервно підіймається на контури БЦС. В результаті її вимушеного охолодження та рециркуляції утворюються сконденсовані потоки високомолекулярних продуктів первинного піролізу, які повертаються до реактора та піддаються вторинному глибокому термічному розкладанні. Кінцевими продуктами є високоенергетичний піролізний газ, низькомолекулярне рідке паливо, пірокорбон та металокорд.

За допомогою рециклів можна підвищити абсолютний вихід будь-якого продукту складної хімічної реакції. Особливо важливо те, що цього не може зробити жоден із традиційних способів управління хімічною реакцією: зміна тиску, температури та інші, оскільки вони діють на всі реакції одночасно, а рециркуляція, вільно оперуючи швидкістю і складом потоку, з високою селективністю направляє реакцію в бажану сторону з максимально можливою мірою.

На контурах ПГС розділяється шляхом конденсації на окремі компоненти, кожен з яких є менш складною сумішшю. Такі компоненти прийнято називати фракціями. Вибір оптимальних температурних умов конденсації дозволить отримати фракції для безпечного і екологічного їх застосування у якості альтернативних палив.

Оптимізація умов піролізу для технологічних рішень можлива за рахунок створення математичної моделі складного процесу термічної утилізації ГТВ, що дозволить попередити потрапляння шкідливих речовин у довкілля та забезпечити екологічну безпеку піролізної технологій.

Розкриття особливостей впливу технологічних параметрів на якісні та кількісні характеристики продуктів утилізації ЗАШ та ГТВ є актуальною задачею, розв'язання якої є науковим підґрунтям забезпечення екологічної безпеки технології Багатоконтурного циркуляційного піролізу.

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 та 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 БЦП.

Основні результати та висновки до розділу 1

1. За результатами аналізу сучасного стану 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.

2. Зроблено висновок про необхідність підвищення екологічної безпеки довкілля за рахунок удосконалення технологічних процесів термічної утилізації. Однак, в результаті піролізу в устаткуванні піролізу утворюється первинна газова суміш (ПГС) – продукт деструкції каучуку. ПГС складається з суміші токсичних вуглеводнів, які містить шкідливі компоненти, такі як сірко-, азото- та кисневмісні компоненти: сульфіди, тиофени, тиоли, аліфатичні кислоти, нафтові феноли, циклічні кетони, піридини та інші. В такому стані ПГС не може використовуватись як товарний продукт, оскільки є ризик потрапляння вказаних компонентів в довкілля. 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 та регулювання параметрами технологічних режимів.

Результати, викладені у розділі 1, опубліковано у роботі [98].

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ ПРОЦЕСІВ З ВИЯВЛЕННЯ ВПЛИВУ
ПАРАМЕТРІВ ДЕСТРУКЦІЇ ЗАШ ТА ГТВ НА ДОВКІЛЛЯ2.1 Методи теоретичних досліджень термічної деструкції відходів. Особливості
утилізації ЗАШ та ГТВ за технологією БЦП

Для вирішення поставлених задач визначено методологію проведення досліджень термічних процесів утилізації ЗАШ та ГТВ. Запропонована наступна схема використання експериментальних та теоретичних методів (рис. 2.1).

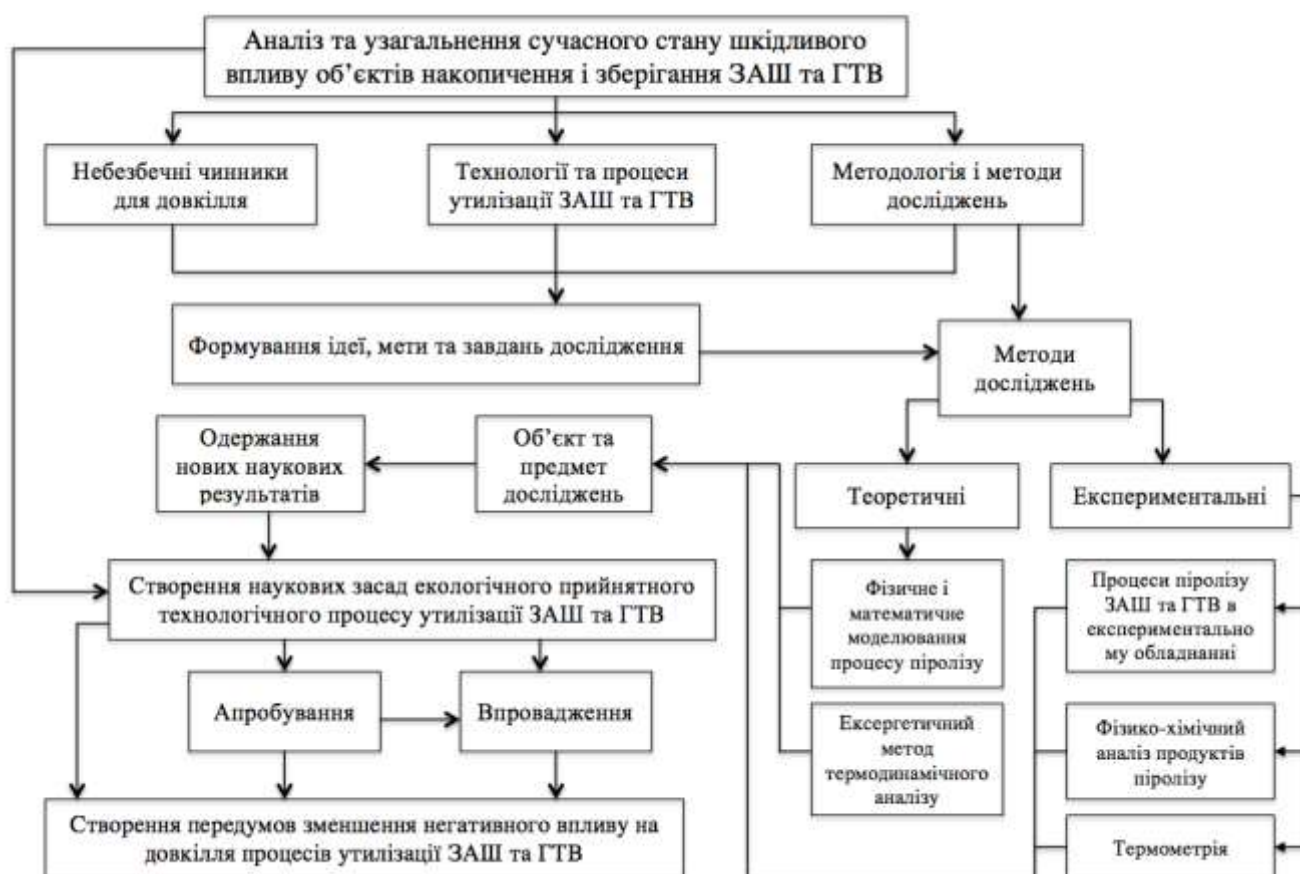


Рисунок 2.1 – Методологія проведення досліджень

Як видно з аналізу представленої схеми, методологія передбачала проведення як теоретичних, так і експериментальних 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 здійснювалося на основі методів фізичного і математичного моделювання [97]. 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 застосовувався метод газо-рідинної хроматографії. Контроль технологічних параметрів здійснювався із застосуванням термометрії з виведенням їх показників на комп'ютер. Розрахунки термодинамічних показників та ексергетичного методу ефективності технологічного процесу піролізної утилізації здійснено на базі програмного комплексу ASTRA 4. Отримані результати було оброблено методами статистичної та математичної обробки даних з використанням програмного забезпечення Microsoft Excel 2010.

Розв'язання проблеми безвідходної утилізації ЗАШ та ГТВ промислового та побутового походження запропоновано методом Багатоконтурного циркуляційного піролізу, який завдяки своїй технології забезпечує повну утилізацію гумових відходів без шкідливих викидів у навколишнє середовище та дає можливість отримати корисні товарні продукти.

Багатоконтурний циркуляційний піроліз (БЦП) - є альтернативним до традиційних методів термічної деструкції [98]. Технологія БЦП включає первинний піроліз високомолекулярних відходів без доступу повітря при температурі 600-640°C з отриманням твердого вуглецевого залишку та багатоконтурної ПГС, з подальшим її проходженням БЦС охолодження з виходом на кінцевому контурі легкої рідкої фракції з молекулярною масою 100-200. Охолодження ПГС на контурах БЦП забезпечує її розділ на компоненти у вигляді важкої рідкої та газоподібної фази. Технологічний процес передбачає охолодження кожного контуру, забезпечуючи зменшення температури ПГС на 70-100°C, починаючи з першого контуру (рис. 2.2).

Ця технологія є універсальним процесом, що забезпечує селективність індивідуального впливу на важкі складові кожного компоненту, що знаходиться у складі ПГС.

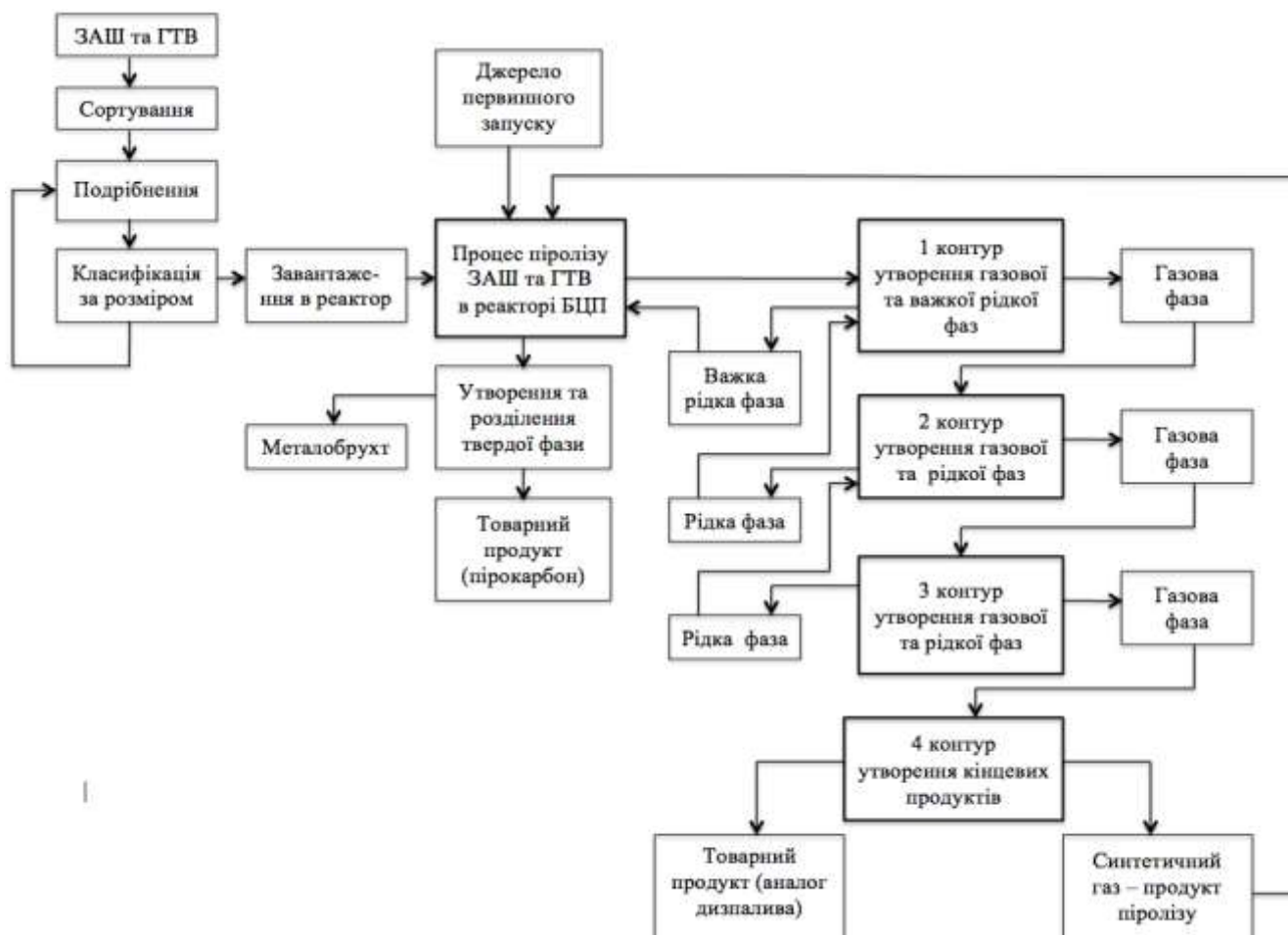


Рисунок 2.2 – Схематичне зображення екологічно прийнятної технології процесу утилізації ЗАШ та ГТВ

З рахунок існування чотирьох контурів відбувається глибока багатоциклічна деструкція по замкнутому циклу в з'єднанні ланцюгів контурів. На кінцевому контурі досягається отримання рідкої фракції, піролізний газ з високою теплою згоряння, пірокарбон та металокорд.

2.2 Моделювання процесів термічної деструкції ЗАШ та ГТВ за технологією БЦП

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 [99], 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 [100], що базується на поступовому розрахунку концентрації узагальнених компонентів від контуру до контуру за матеріальними балансами.

Математичне моделювання БЦП проводиться на основі блочного методу, згідно з якого модель формується з окремих її частин (блоків). На рисунку 2.3 представлено загальну математичну модель БЦП з урахуванням закономірностей елементарних процесів, що пов'язані між собою.

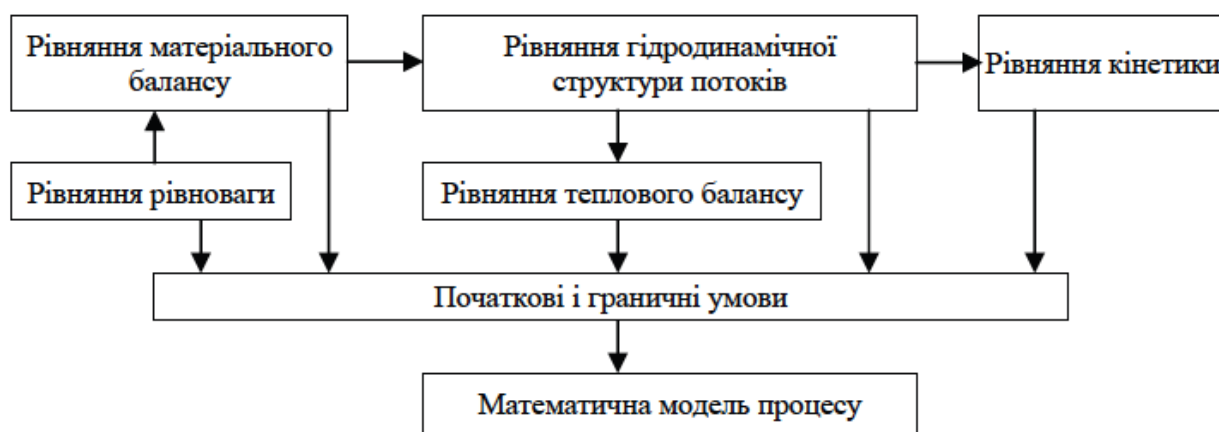


Рисунок 2.3 – Загальна математична модель БЦП

Функціонування БЦП полягає у досягненні повної конверсії початкової суміші відходів C_i , M_i за рахунок термічної деструкції та рециркуляції ПГС $C_{ПГСi}$, $m_{ПГСi}$ в БЦС. В результаті утилізації отримуємо кінцеві компоненти з заданим ступенем чистоти, а саме високоенергетичний піролізний газ $C_{Гi}$, $m_{Гi}$ та низькомолекулярне рідке паливо $C_{РФi}$, $m_{РФi}$.

Отримання цільових продуктів здійснюється саме за рахунок масо- та енергообміну між потоками ПГС, що циркулюють в БЦС. Це досягається за умови встановлення рівноважного стану циркулюючих потоків [101], в результаті

зменшується молекулярна маса кінцевих продуктів та досягається екологічна безпека утворених речовин.

Повний математичний опис процесу представлено матеріальним балансом елементарної комірки з об'ємом dV для малого проміжку часу dt , оскільки параметри потоку змінюються по висоті обладнання БЦП і в часі [102].

Значення конструкційних, керуючих та режимних параметрів технологічного процесу БЦП, а також брутто формула вихідної маси гумових відходів за даним [103, 104, 105], які представлені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Технологічні параметри процесу утилізації відходів

Параметр	Показник
Елементний склад ЗАШ та ГТВ	Брутто-формула $C_{440,4}H_{634,9}O_{58,1}N_{57,2}S$
Теплотворна здатність (Q) потоку G	25232 кДж/кг
Об'єм реактора (V)	0,014 м ³
Тиск (P)	0,1013 мПа
Температура (T)	450-600 °С
Коефіцієнт надлишку повітря	0,05%

При моделюванні деструктивних перетворень відходів в реакторі приймаються допущення [106, 107]: кожен елемент потоку в певному поперечному перерізі апарату рухається уздовж осі з однаковою лінійною швидкістю. У зв'язку з цим передбачається відсутність втрат тиску на тертя потоку об стінки реактора, а також відсутність дифузійних явищ поздовжнього, зворотного перемішування. Розрахунок властивостей багатокомпонентної системи проводиться на базі основних термодинамічних понять [108].

Методика виконання роботи основана на поетапному вирішенні поставлених задач даного дослідження. На першому етапі здійснюється моделювання кінетичних закономірностей, та за методикою [109] здійснюється розрахунок константи рівноваги. Наступний етап включає розрахунок фазової газо-рідинної рівноваги, результатом є визначення виходу продуктів та складу фракцій для кожного контуру.

Для досягнення головної мети проводиться оптимізація температурних режимів БЦС при різних температурах. Розрахунок здійснюється методом послідовних наближень на основі розрахунку константи рівноваги та повного матеріального балансу потоків ПГС.

Розрахунок кінетичних параметрів термічної деструкції твердих речовин оснований на рівнянні [110], яке описує залежність швидкості розкладання від маси зазначених відходів:

$$R = \frac{dm_B}{dtV} = -k_i m_B^n, \quad (2.1)$$

де m_B – маса відходів, що піддаються деструкції; k_i – константа швидкості реакції; n – порядок реакції; t – час деструкції.

Всі стадії представленої схеми деструкції відходів приймаються як реакції першого порядку для спрощення розрахунку й аналізу процесу деструкції при БЦП. Кожна стадія супроводжується втратою маси відповідно до константи швидкості k_i , що в залежності від температури пов'язує основні кінетичні параметри у рівняння Арреніуса:

$$k_i = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2.2)$$

де A – передекспоненціальний множник, що описує число зіткнень частинок, с^{-1} ; E – енергія активації, Дж/моль; T – температура, $^{\circ}\text{C}$; $R = 8,31$ Дж/моль – універсальна газова стала.

Енергія активації (кДж/моль) - це своєрідний енергетичний бар'єр, який відділяє вихідні речовини від продуктів реакції [111]. При хімічних реакціях деструкції речовини витрачаються і утворюються в мольних співвідношеннях, тому для матеріальних розрахунків використовуються мольні кількості N_i , моль. Вони взаємопов'язані з масою співвідношенням, що дає можливість після розрахунку в молях перейти до одиниць маси: $N_i = \frac{m_B}{M_B}$ або $m_B = M_B N_i$, де M_B – молекулярна маса речовин, індекс i визначає окремий компонент.

Оскільки швидкість деструкції R визначається зміною кількості одного з

компонентів реакції N_i , моль в одиницю часу та в одиницю об'єму V , то швидкість виражається через концентрацію C_i , моль/м³. Однак, слід зазначити, що реакційний об'єм реактора незмінний, тому даною величиною нехтуємо, отримуючи наступний запис рівняння для визначення швидкості деструкції:

$$R = \pm \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \pm \frac{d\left(\frac{\sum N_i}{V}\right)}{dt} = \pm \sum \frac{dC_i}{dt}. \quad (2.3)$$

Математичний запис кінетичної моделі представлений системою рівнянь (2.4). Модель пов'язує швидкість розкладання початкових компонентів гумових відходів та швидкість перетворення проміжних продуктів деструкції в залежності від концентрації та кінетичних параметрів деструкції.

$$\left\{ \begin{array}{l} r_1 = \frac{dC_{\text{н.пгс}_i}(t)}{dt} = -k_1 C_i \\ r_2 = \frac{dC_{\text{р}_i}(t)}{dt} = -k_2 C_i \\ r_3 = \frac{dC_{\text{тз}_i}(t)}{dt} = -k_3 C_i \\ r_4 = \frac{dC_{\text{тз.р}_i}(t)}{dt} = -k_4 C_{\text{р}_i} \\ r_5 = \frac{dC_{\text{р.пгс}_i}(t)}{dt} = -k_5 C_{\text{р}_i} \\ r_6 = \frac{dC_{\text{рец}_i}(t)}{dt} = -k_6 C_{\Sigma \text{пгс}_i} \\ r_7 = \frac{dC_{\text{нр.пгс}_i}(t)}{dt} = -k_7 C_{\text{рец}_i} \\ r_8 = \frac{dC_{\text{тз.пгс}_i}(t)}{dt} = -k_8 C_{\Sigma \text{тз}_i} \\ r_9 = \frac{dC_{\text{тз.рец}_i}(t)}{dt} = -k_9 C_{\text{рец}_i} \end{array} \right. \quad (2.4)$$

де r – швидкість проходження реакцій деструкції; k_{1-9} – константа швидкості відповідних реакції: 1 – утворення первинної парогазової суміші; 2 – утворення розплаву відходів; 3 – утворення твердого залишку з початкового компоненту відходів; 4 – утворення твердого залишку з розплаву відходів; 5 – утворення первинної парогазової суміші з розплаву відходів; 6 – утворення рециркуляту; 7 –

утворення вторинної паргазової суміші з важкої рідкої фракції; 8 – утворення парогазової суміші летких вуглеводнів з твердого залишку; 9 – утворення твердого залишку з важкої рідкої фракції. Деструкція характеризується проходженням реакцій за чотирма напрямками. Системою диференціальних рівнянь (5) представлено швидкості термічного перетворення гумових відходів, в результаті яких утворюються основні продукти (фази) в реакторі.

$$\begin{cases} R = r_1 + r_2 + r_3 = -(k_1 + k_2 + k_3)C_i \\ R_{\Sigma P_i} = r_2 - (r_4 + r_5) = -(k_2 C_i - (k_4 + k_5)C_{P_i}) \\ R_{\Sigma ПГС_i} = r_1 + r_5 + r_7 + r_8 = -(k_1 C_i + k_5 C_{P_i} + k_7 C_{\text{рец}_i} + k_8 C_{\Sigma ТЗ_i}) \\ R_{\Sigma ТЗ_i} = r_3 + r_4 + r_9 - r_8 = -(k_3 C_i + k_4 C_{P_i} + k_9 C_{\text{рец}_i} - k_8 C_{\Sigma ТЗ_i}) \\ R_{\text{рец}_i} = r_6 - (r_7 + r_9) = -(k_6 C_{\Sigma ПГС_i} - (k_7 + k_9)C_{\text{рец}_i}) \end{cases} \quad (2.5)$$

де R – швидкість первинних реакцій розкладання початкового складу відходів; $R_{\Sigma P}$ – загальна швидкість накопичення розплаву маси гумових відходів; $R_{\Sigma ПГС}$ – сумарна швидкість утворення газової суміші; $R_{\Sigma ТВ}$ – швидкість накопичення твердого залишку; $R_{\Sigma \text{рец}}$ – швидкість утворення рециркуляту.

Враховуючи матеріальні потоки основних продуктів та швидкості їх утворення, складено повну модель деструкції гумових відходів за технологією БЦП, в основу якої покладено покомпонентні матеріальні баланси для кожної фази за

загальним рівнянням: $\frac{1}{t} \cdot (C - C_i) + R_{\Sigma i} = 0$

$$\begin{cases} \frac{dC_{P_i}(t)}{dt} = \frac{1}{t} \cdot (C_i - C_{P_i}) + R_{\Sigma P_i} \\ \frac{dC_{\text{ПГС}_i}(t)}{dt} = \frac{1}{t} \cdot (C_i - C_{\text{ПГС}_i}) + R_{\Sigma \text{ПГС}_i} \\ \frac{dC_{\text{ТЗ}_i}(t)}{dt} = \frac{1}{t} \cdot (C_i - C_{\text{ТЗ}_i}) + R_{\Sigma \text{ТЗ}_i} \\ \frac{dC_{\text{рец}_i}(t)}{dt} = \frac{1}{t} \cdot (C_{\text{ПГС}_i} - C_{\text{рец}_i}) + R_{\text{рец}_i} \end{cases} \quad (2.6)$$

Рішенням системи (2.6) є система рівнянь (2.7), що виражає концентрації компонентів реакційної суміші на виході з реактора.

$$\begin{cases} C_{P_i} = \frac{C_i + R_{\Sigma P_i} \cdot C_i \cdot t}{1 + (R_{\Sigma P_i} - (R_{\Sigma ПГC_i} + R_{\Sigma T_3})) \cdot t} \\ C_{ПГC_i} = C_{P_i} + R_{\Sigma ПГC_i} \cdot C_i \cdot t \\ C_{T_3} = C_{P_i} + R_{\Sigma T_3} \cdot C_i \cdot t \\ C_{рец_i} = C_{ПГC_i} - R_{рец_i} \cdot C_{ПГC_i} \cdot t \\ k_j = k_j^0 \cdot e^{\frac{E_j}{RT}}, j = 1, 2, 3... \\ t = \frac{Vr}{V} \end{cases} \quad (2.7)$$

Методика розрахунку кінетичних параметрів за допомогою диференціального термогравіметричного аналізу. Для експериментального визначення кінетичних характеристик термічного розкладання відходів було використано дані диференціального термогравіметричного аналізу (ТГА) [112], при якому реєструється зміна маси зразка в залежності від часу.

Обробка експериментальних даних дає можливість обчислити основні кінетичні та активаційні параметри процесу термодеструкції.

Розрахунок енергії активації та передекспоненти здійснюється за рівнянням Арреніуса, що ґрунтується на проведенні серії дослідів при двох різних температурах 400 °C та 650 °C:

$$\ln k_i = \ln A_i - \frac{E_i}{RT} \quad (2.8)$$

Рівняння (2.8) записано для двох температур:

$$\ln k_i^{T_1} = \ln A_i - \frac{E_i}{RT_1} \quad \text{та} \quad \ln k_i^{T_2} = \ln A_i - \frac{E_i}{RT_2}$$

Віднявши від першого рівняння друге отримуємо:

$$\ln k_i^{T_1} - \ln k_i^{T_2} = \frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right); \quad \ln \frac{k_i^{T_1}}{k_i^{T_2}} = \frac{E_i}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_2 T_1} \right)$$

У кінцевому варіанті формули для визначення енергії активації та передекспоненційних множників записані наступним чином:

$$E_i = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_i^{T_2}}{k_i^{T_1}}}{T_2 - T_1} \quad (2.9)$$

$$A_i = k_i T_i e^{\frac{E_i}{RT_i}}. \quad (2.10)$$

Таким чином, методика розрахунку активаційний параметрів термічного розкладання ЗАШ та ГТВ дозволяє вирішувати задачі прогнозування та оптимізації температурних умов проведення процесу. У поєднанні з аналізом продуктів деструкції цей метод дозволяє вивчати кінетику глибоких деструктивних процесів.

Для кількісного вимірювання компонентів, визначення значень матеріальних і енергетичних потоків [113], складено покомпонентні баланси елементарної комірки реактора (рис. 2.4). Моделювання технологічної схеми засноване на застосуванні загальних принципів термодинаміки до окремих елементів схеми і до системи в цілому. Індекс i позначає окремий компонент у початковому складі відходів. Для цього використовуються пораховані значення концентрації та швидкості реакцій в результаті термічного перетворення.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Накопичення речовини } i \\ \text{в об'ємі } dV \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Надходження речовини } i \\ \text{в елементарну комірку} \end{array} \right\} -$$

$$- \left\{ \begin{array}{l} \text{Витрата речовини } i \\ \text{в елементарній комірці} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Зміна кількості речовини } i \\ \text{в реакції} \end{array} \right\}, \text{ моль}$$

Рисунок 2.4 – Матеріальний баланс елементарної комірки реактора

Матеріальний баланс в математичному вигляді відповідає алгоритму:

1. Надходження речовини з потоком $m_i \cdot dt$: $m_i \cdot dt = V_{ex} \cdot C_i \cdot dt = u \cdot S \cdot C_i \cdot dt$

2. Витрата речовини з потоком $(m_i + dm_i) \cdot dt$:

$$(m_i + dm_i) \cdot dt = (V_{ex} \cdot C_i + d(V_{ex} \cdot C_i)) \cdot dt.$$

3. Зміна речовини в хімічній реакції $dV \cdot r_i \cdot dt$.

4. Накопичення речовини dM_i :

$$dM_i = dC_i \cdot dV, m_i \cdot dm - (m_i + dm_i) \cdot dt + dV \cdot r_i \cdot dt = dC_i \cdot dV,$$

де r_i – швидкість зміни концентрації речовини i , моль/(м³·с).

5. Мольний потік речовини i : $m_i = V_{ex} \cdot C_i = u \cdot S \cdot C_i$, моль/с.

6. Лінійна швидкість потоку u , м/с.

При діленні всіх членів рівняння на $(dV \cdot dt)$, кінцевий вигляд рівняння покомпонетного матеріального балансу реактора ідеального витіснення для речовини i в розмірності моль/(м³·с) має вигляд:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{dm_i}{dV} + r_i \quad (2.11)$$

Загальний матеріальний баланс реакційної суміші M_i , моль в реакторі визначається із рівняння покомпонетного матеріального балансу:

[Швидкість накопичування реакційної суміші]=[вміст речовин в початковій масі відходів (M)] – [вихід первинної газової суміші ($m_{п.ПГС}$)]+[повернення рециркуляційного потоку зворотних важких рідких фракцій ($m_{рещ}$)]–[утворення вторинної газової суміші при глибокій деструкції зворотних важких фракцій ($m_{вт.ПГС}$)]–[твердий залишок, утворений при деструкції важких рідких фракцій ($m_{ТЗ}$)].

$$\frac{dM_i}{dt} = M_i - m_{п.ПГС} + m_{рещ} - m_{вт.ПГС} - m_{ТЗ}$$

Матеріальний баланс газової фази на виході із реактора, тобто сумарної ПГС (ПГС, вторинна ГС важкої рідкої фракції та ПГС легких продуктів твердого залишку) має вигляд:

$$\frac{dM_{пгс} C_{пгс}}{dt} = R_{\sum пгс} + m_{п.ПГС} C_{п.ПГС} + m_{р.ПГС} C_{р.ПГС} + m_{вт.ПГС} C_{вт.ПГС} + m_{ТЗ.ПГС} C_{ТЗ.ПГС}$$

Матеріальний баланс рідкої фази, тобто утворення розплаву реакційної маси відходів реакторі БЦП, у відповідності зі схемою потоків запишеться:

$$\frac{dM_{рл} C_{рл}}{dt} = R_{\sum рл} + m_{рещ} C_{рещ}$$

Матеріальний баланс утворення твердого залишку при деструкції початкової маси відходів:

$$\frac{dM_{ТЗ} C_{ТЗ}}{dt} = R_{\sum ТЗ} + m_{ТЗ} C_{ТЗ} + m_{ТЗ/рл} C_{ТЗ/рл} + m_{ТЗ/рещ} C_{ТЗ/рещ}$$

Загальний вигляд матеріального балансу по всім утвореним фазам в реакторі під час процесу термічної утилізації органічних відходів за технологією БЦП представлено системою рівнянь (2.12).

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dM_i}{dt} = M_i - m_{\text{н.ПГС}_i} + m_{\text{реци}} - m_{\text{вт.ПГС}_i} - m_{\text{ТЗ}_i} \\ \frac{dM_{\text{ПГС}_i} C_{\text{ПГС}_i}}{dt} = R_{\Sigma \text{ПГС}_i} + m_{\text{н.ПГС}_i} C_{\text{н.ПГС}_i} + m_{\text{р.ПГС}_i} C_{\text{р.ПГС}_i} + m_{\text{вт.ПГС}_i} C_{\text{вт.ПГС}_i} + m_{\text{ТЗ.ПГС}_i} C_{\text{ТЗ.ПГС}_i} \\ \frac{dM_{\text{р}_i} C_{\text{р}_i}}{dt} = R_{\Sigma \text{р}_i} + m_{\text{реци}} C_{\text{реци}} \\ \frac{dM_{\text{ТЗ}_i} C_{\text{ТЗ}_i}}{dt} = R_{\Sigma \text{ТЗ}_i} + m_{\text{ТЗ}_i} C_{\text{ТЗ}_i} + m_{\text{ТЗ.р}_i} C_{\text{ТЗ.р}_i} + m_{\text{ТЗ.реци}} C_{\text{ТЗ.реци}} \end{array} \right. \quad (2.12).$$

Для компоненту i зв'язок між вмістом його в газовій фазі $C_{\text{ПГС}_i}$ і складом в рідкій $C_{\text{р}_i}$ виражається співвідношенням, що оснований на законі Рауля:

$$PC_i = C_{\text{р}_i} f_i(T),$$

де PC_i – парціальний тиск i -го компоненту в газовій фазі; функція $f_i(T)$ виражає зв'язок між тиском та температурою кипіння i -го компоненту; P – тиск в системі.

Так, склад газової фази (у мольних частках) $\sum C_{\text{ПГС}_i}$ виходить із рівнянь рівноваги газ–рідина для кожного компоненту i (рис. 2.5).

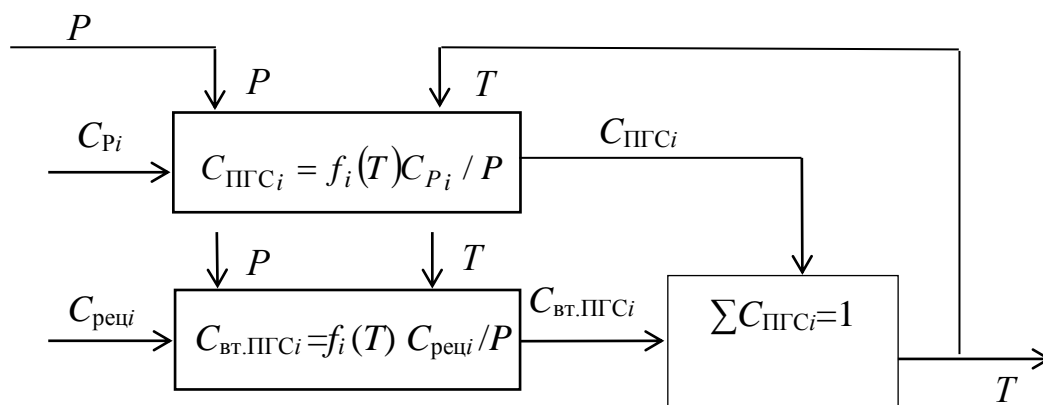


Рисунок 2.5 – Використання рівнянь газо-рідинної рівноваги в реакторі

Таким чином, враховуючи багатокомпонентність суміші, об'єднана схема газо-рідинної рівноваги дозволяє визначити склад ПГС, що надходить в БЦС. Склад ПГС ($\sum C_{\text{ПГС}}$) вводяться в рівняння, що моделюють потоки в БЦС.

БЦС розглядається, виходячи з рівняння рівноваги $\sum C_{\text{ПГС}} = 1$, звідки визначається частка важких фракцій, що конденсується, а саме: $\sum C_{\text{ПГС}_i} = 1 \rightarrow m_{\text{реци}}$. Із рівнянь (2.12) одержимо склад важкої рідкої фракції (ВРФ) ($C_{\text{реци}}$), склад ПГС ($C_{\text{ПГС}}$), а також кількість ПГС ($m_{\text{ПГС}}$) та кількість ВРФ ($m_{\text{реци}}$).

Дослідження механізму рециркуляції потоків в багатоконтурній циркуляційній системі. Механізм роботи БЦС представляє собою безперервну зміну концентрації рідких і газових потоків уздовж всієї поверхні контакту фаз. З іншої сторони конструктивне оформлення БЦС полягає в тому, що контури діють як ряд самостійних одиниць контакту для потоків високомолекулярних вуглеводнів, що зустрічаються та перемішуються впродовж всього руху .

Оскільки кожний контур охолоджується і температура вихідних високомолекулярних сполук знижується, то контактуючі фази обмінюються речовиною і енергією внаслідок прагнення ПГС та рідкої фракції до стану рівноваги. Газова фаза та рідка фракція відділяються один від одного, і процес продовжується внаслідок нового контактування цих фаз уже на наступному контурі з іншими концентраціями рідких і газових потоків за інших температур.

При переході від складу фаз в одному між контурному відділенні до складу фаз в сусідньому за кількісну основу приймається гіпотеза теоретичного контуру (сходинки) [100], що базується на поступовому розрахунку концентрації узагальнених компонентів від контуру до контуру.

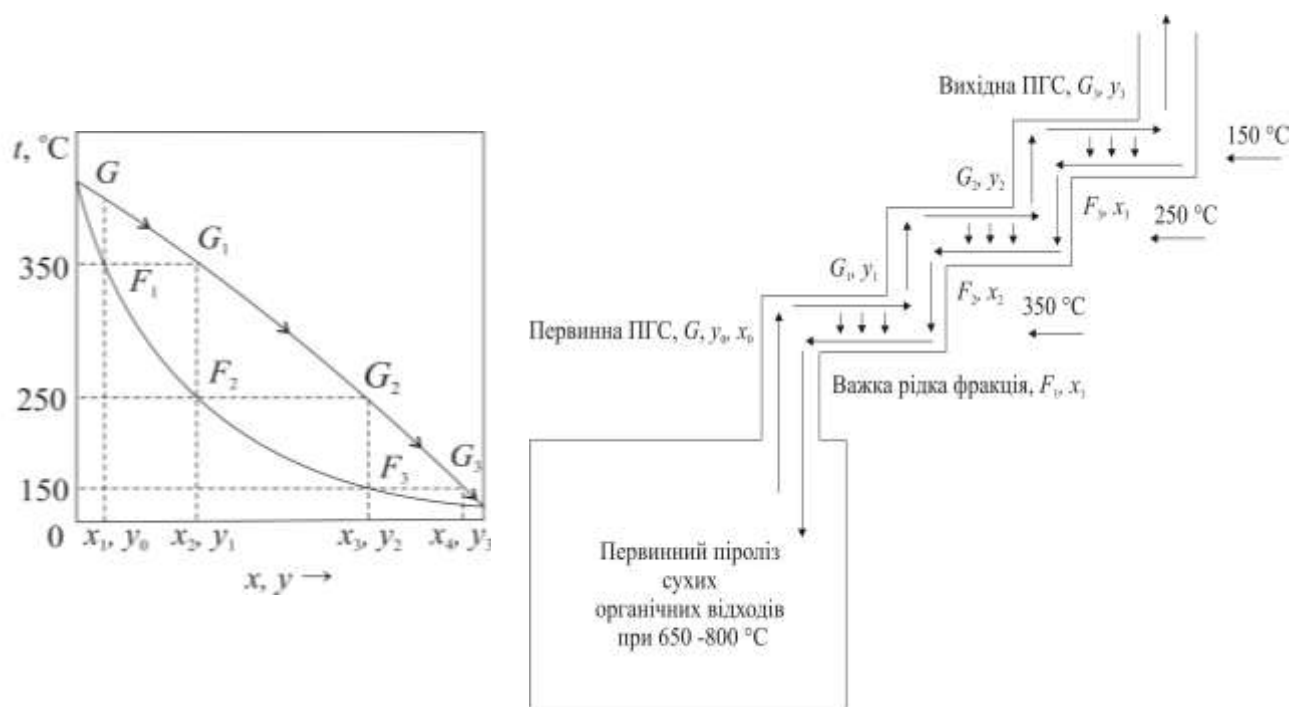
Розділення ПГС в БЦС основане на різній летючості компонентів при однаковій температурі шляхом двостороннього тепло та масо обміну між не рівноважними рідкою та парогазовою фазами.

Для математичної моделі рециркуляції та розділення ПГС на контурах БЦС використовуються наступні допущення [41, 114]: теплообміном конструктивних елементів БЦС нехтуємо; тиск в реакторі БЦП приймається більше, ніж тиск на контурах; величина напору подачі продукту на контура БЦС знаходиться між цими двома величинами; для регулювання компонентного складу відведених продуктів здійснюється підведення теплоти в реактор, відведення теплоти з контурів БЦС.

Багатокомпонентна ПГС умовно розглядається як бінарна, яка складається з легкого і важкого ключових компонентів (ЛКК і ВКК). У ЛКК входять всі компоненти, для яких $1 < y_i/x_i < 100$, а ВКК – всі компоненти з співвідношенням $1 > y_i/x_i > 0,01$, де y_i та x_i – мольний склад i -го компоненту відповідно в ПГС та в важкій рідкій фракції, кмоль/сек.

Взаємодія фаз ПГС на контурах БЦС представляє собою дифузію ЛКК з рідкої фракції в газу та ВКК з газової фази в рідку, що обумовлюється різницею концентрацій компонентів в масообмінних потоках. При розробці моделі процесу було прийняте припущення про те, що всі компоненти ПГС, мають n атомів вуглецю, відносяться до фракції виду C_nH_{2n+2} . Їх теплофізичні і фізико-хімічні властивості ідентичні властивостям відповідного нормального вуглеводню метанового ряду.

Встановлення газо-рідинної рівноваги відповідає збагаченню рідкої фази важкими ВКК), а газової фази збагаченню ЛКК. Сутність процесів, які проходять в БЦС (рис. 2.6), і одержувані при цьому результати можна простежити за допомогою $t - x - y$ діаграми, на якій значенню x_i відповідає мольна концентрація компонента в рідкій фазі, а значенню y_i мольна концентрація компонента ЛКК в газовій фазі.



а – діаграма $t - x - y$;

б – принципова схема матеріальних потоків

Рисунок 2.6 – Процес рециркуляції в трьох контурній циркуляційній системі, де x_i – мольна концентрація компонента в рідкій фазі; y_i – мольна концентрація компонента в газовій фазі

На першому контурі відбувається охолодження первинної ПГС G кмоль/год,

зі складом X_i до температури 350 °С, в результаті чого, отримаємо газову суміш G_1 , зі складом y_{i1} мольних часток ЛКК, яка знаходиться в рівновазі з сконденсованою важкою рідкою фракцією F_1 , зі складом x_{i1} .

Подальший перехід G_1 кмоль на другий контур з температурою охолодження 250 °С веде до її конденсації з отриманням рідкої фракції F_2 зі складом x_{i2} , збагачену ВКК ($x_2 > x_1$). Утворена при цьому G_2 кмоль, зі складом y_{i2} мольних часток ЛКК потрапляє до третього контуру з температурою охолодження до 150 °С, конденсація якої дає рідку фракцію F_3 з ще більшим вмістом ВКК та має склад x_{i3} .

Отримана на третьому контурі фаза G_3 кмоль, зі складом y_{i3} мольних часток ЛКК, що представляє собою практично чистий ЛКК, спрямовується до вихідного конденсатору з водяним охолодженням, де відбувається відділення цільової рідкої фракції зі складом x_{i4} з молекулярною масою 200 та отриманням залишкового піролізного газу зі складом y_{i4} , що є висококалорійним енергоносієм.

Відділені від ПГС на кожному контурі важкі рідкі фракції повертаються до реактору, де її взаємодія з висококиплячою рідкою фазою первинного піролізу супроводжується вибуховим кипінням та характеризується виділенням великої кількості теплової енергії. При цьому здійснюється глибока деструкція сконденсованих компонентів з утворенням вторинної ПГС більш легких речовин, що потрапляють разом з ПГС до БЦС для подальшої рециркуляції.

Така безперервна циркуляція буде повторюватись до тих пір, доки вся кількість сировини, що не прореагувала не перетвориться в кінцеві продукти з заданими характеристиками.

Методика розрахунку константи рівноваги при розділенні багатоконпонентної ПГС на контурах БЦС. Прогнозування виходу, вуглеводневого складу, а також фізико-хімічні характеристики фракцій, отриманих в результаті утилізації ЗАШ та ГТВ за технологією БЦП, здійснюється на основі вибору оптимального режиму роботи контурів БЦС.

Оптимальний режим роботи контурів – це залежність температури від константи рівноваги, що безпосередньо дає можливість визначити кількісний та якісний склад розділених фаз на кожному контурі БЦС.

Отримання такої залежності дозволяє визначити умови, при яких будуть досягатися необхідні значення найважливіших показників якості для отримання альтернативного палива у вигляді вуглеводневих фракцій [115].

Енергетичні характеристики реакцій конденсації, виражаються термодинамічними співвідношеннями, визначають напрям та максимально рівноважну ступінь перетворення вихідних речовин.

Рівноважну ступінь перетворення по хімічним реакціях конденсації отримуємо з рівняння залежності константи рівноваги K_p від зміни стандартної енергії Гіббса G :

$$\ln K_p = -\Delta G^0/RT.$$

В основі таких розрахунків лежить рівняння ізотерми Вант-Гоффа. В свою чергу ізобарно-термічний потенціал ΔG^0 залежить від зміни стандартних ентальпій ΔH^0 та ентропій ΔS^0 реакцій конденсації.

Для розрахунку константи рівноваги K_p на першому контурі точкою відліку приймаються основні термодинамічні показники, що характеризують рівновагу системи та параметри потоку первинної ПГС.

Регулювання процесом фазової рівноваги на окремому контурі обумовлене величиною константи рівноваги. Спосіб розрахунку здійснений на основі методу Темкіна-Шварцмана [116] з використанням даних теплоти реагуючих речовин:

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p. \quad (2.13)$$

Інтегруючи його в межах від 298 К до T , отримаємо:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (2.14)$$

Для зміни ентропії при хімічній реакції ΔS можна написати:

$$Td(\Delta S) = \Delta C_p dT,$$

звідки

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (2.15)$$

Ці рівняння дозволяють врахувати вплив температури на ΔG^0 шляхом введення інтегральних поправок:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (2.16)$$

або

$$(2.17).$$

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 - \left(\int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT - \frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta C_p dT \right).$$

Останнє рівняння можна перетворити до більш зручного виду, для чого введемо допоміжні змінні:

$$\Delta C_p dT = du$$

$$\frac{1}{T} = \vartheta \quad (2.18).$$

$$u = \int \Delta C_p dT,$$

$$d\vartheta = \frac{dT}{T^2}. \quad (2.19).$$

Оскільки справедлива рівність,

$$\int \vartheta du - u\vartheta = - \int u d\vartheta. \quad (2.20)$$

то вираз в дужках у рівнянні (2.16) можна замінити на

$$\int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT - \frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta C_p dT = - \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (2.21)$$

і отримати остаточно:

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 - \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (2.22)$$

Таким чином, розрахункове рішення рівняння (2.22) дозволяє отримати значення константи рівноваги на першому контурі. Далі, за допомогою методики розрахунку фазової газо-рідинної рівноваги ПГС на контурах БЦС визначаємо склад та мольний потік рідкої та парової фази, що розділися на першому контурі.

Константу рівноваги для другого, третього та четвертого контуру визначаємо за допомогою рівняння (2.22), підстановкою значень теплового ефекту та зміни ентропії кожного компоненту ПГС, отриманого на попередньому контурі при необхідній температурі охолодження.

Методика розрахунку фазової газо-рідинної рівноваги багатокомпонентної ПГС на контурах БЦС. Матеріальний баланс процесу рециркуляції БЦС відносно матеріальних потоків на кожному контурі може бути записаний таким чином:

$$G = F_1 + G_1 - \text{матеріальний баланс першого контуру} \quad (2.23);$$

$$G_1 = F_2 + G_2 - \text{матеріальний баланс другого контуру} \quad (2.24);$$

$$G_2 = F_3 + G_3 - \text{матеріальний баланс третього контуру} \quad (2.25);$$

$$G_3 = F_4 + G_4 - \text{матеріальний баланс четвертого контуру} \quad (2.26);$$

де F_4 G_4 кінцеві товарні продукти

Замінивши G_1 та G_2 отримаємо наступний вираз матеріального балансу процесу рециркуляції БЦС: $G = F_1 + F_2 + F_3 + G_3$ (2.27)

Виходячи з міркувань, що загальне число кмолей компонентів системи до та після процесу конденсації залишається незмінним, а змінюється лиш їх розподілення між фазами, складено рівняння матеріального балансу за ЛКК.

Матеріальний баланс процесу рециркуляції БЦС записується аналогічно рівнянню (5) і може бути представлений в наступному вигляді:

$$GX'_i = F_1 x'_{i1} + F_2 x'_{i2} + F_3 x'_{i3} + G_3 y'_{i3} \quad (2.28)$$

Число кмолей газового відгону процесу фазової рівноваги на контурах, що відносяться до 1 кмоля первинної ПГС $e' = G/G_1$, називається мольною ступенню відгону, та дорівнює:

$$e' = \frac{G_1}{G} = \frac{X' - x'_1}{y'_1 - x'_1} \quad (2.29)$$

Число кмолей рідкої фракції, що сконденсувалась на контурі, в розрахунку на 1 кмоля первинної ПГС, $r' = F_1/G$, називається ступенню конденсації або рециркуляту, дорівнює:

$$r' = 1 - e' = \frac{F_1}{G} = \frac{y'_1 - X'}{y'_1 - x'_1} \quad (2.30)$$

Тотожні по формі співвідношення матеріальних балансів отримують в тому випадку, коли для кількісного вимірювання потоків використовуються не кмолі, а кг, а для представлення концентрацій – масові долі замість мольних.

Підстановкою відповідних масових часток замість мольних в рівняннях (2.29) та (2.30) визначаються масові ступені відгону та конденсації [114].

Взаємний перерахунок мольної та масової ступені відгону ведеться за допомогою молекулярної маси первинної ПГС M_G , парової фази M_{G1} та рідкої фракції M_{F1} . Відповідна масова ступінь відгону рівна:

$$e = \frac{G_1 M_{G1}}{G M_G} = e' \frac{M_{G1}}{M_G} \quad (2.31)$$

$$r = \frac{F_1 M_{F_1}}{GM_G} = r' \frac{M_{F_1}}{M_G} \quad (2.32)$$

Розрахункове рівняння визначення складів рівноважних фаз отримано шляхом спільного рішення рівняння матеріального балансу процесу конденсації та рециркуляції ПГС в БЦС [117] та рівнянням рівноважних фаз за вмістом ключового компонента i :

$$X'_i = e' y'_{i1} + (1 - e') x'_{i1} \quad (2.33)$$

$$y'_{i1} = K_{pi} x'_{i1} \quad (2.34)$$

де X'_i - мольна доля ключового компонента i в первинній ПГС G ; e' та $(1 - e')$ - мольна доля відгону парів та рідкої фази відповідно; y'_{i1} та x'_{i1} - мольна доля ключового компоненту i паровій фазі G_1 та в рівноважній рідкій фазі F_1 ; K_{pi} - константа фазової рівноваги ключового компоненту i .

Спільним вирішенням рівнянь (2.33) та (2.34) отримуємо рівняння:

$$x'_{i1} = \frac{X'_i}{1 + e'(K_{pi} - 1)} \quad (2.35)$$

Записавши рівняння (13) для концентрацій всіх m компонентів вихідної суміші, а потім просумувавши його ліві та праві частини, отримуємо:

$$\sum_{i=1}^m x'_{i1} = \sum_{i=1}^m \frac{X'_i}{1 + e'(K_{pi} - 1)} \quad (2.36)$$

Оскільки $\sum_{i=1}^m x'_{i1} = 1$, то кінцеве рівняння для розрахунку e' має вигляд:

$$\sum_{i=1}^m \frac{X'_i}{1 + e'(K_{pi} - 1)} = 1 \quad (2.37)$$

Рівняння (2.37) є алгебраїчним в ступені m , його корінь обмежений нерівністю $0 \leq e' \leq 1$, яку знаходять методом послідовних приближень, підбираючи значення e' з заданою точністю, що перетворюється в тотожність.

Після розрахунку доли відгону e' за рівняннями (2.35) та (2.36) визначають склад рівноважних фаз. Якщо очікується мала доля відгону, менше 0,05, то розрахунок рекомендується проводити за рівнянням:

$$\sum_{i=1}^m y'_{i1} = \sum_{i=1}^m \frac{K_{pi} X'_i}{1 + e'(K_{pi} - 1)} = 1 \quad (2.38)$$

Таким чином, послідовність розрахунку однократної конденсації

багатокомпонентної ПГС можна представити наступною схемою.

1. Задається температура ПГС на вході в перший контур БЦС $t=600$ °С.
2. Розраховують мольну долю кожного компоненту ПГС. Якщо відомі масові долі компонентів, перерахунок в мольні долі X'_i проводять по формулі:

$$X'_i = \frac{M_G}{M_i} X_i \quad (2.39)$$

де X_i - масова доля компоненту i в первинній ПГС; M_G – середня молекулярна маса ПГС; M_i – молекулярна маса компонента i .

Середню молекулярну масу ПГС знаходять за формулою:

$$M_G = 1 / \sum_{i=1}^m \frac{X_i}{M_i} \quad (2.40)$$

Визначають тиск насичених парів компонента за формулою:

$$p_i = 10^5 \exp \left[6,172 \left(1 - f(t) / f(t_i) \right) \right] \quad (2.41)$$

де p_i – тиск насичених парів; t – температура однократної конденсації; t_i – температура кипіння вуглеводню чи середня температура кипіння вуглеводневої фракції.

Функцію $f(t)$ знаходять з формули:

$$f(t) = \frac{1250}{\sqrt{(t+273)^2 + 10800} - 307,6} - 1 \quad (2.42)$$

За цим рівнянням підставляючи t_i замість t , розраховують і функцію $f(t_i)$.

3. З рівнянь (2.35) чи (2.36) знаходять мольну долю відгону. Для цього задаються значенням e' і визначають $\sum_{i=1}^m x'_{i1}$ за рівнянням (1.45) чи $\sum_{i=1}^m y'_{i1}$ за рівнянням (2.36). Якщо отримана сума з заданою точністю не рівна 1, та задаються новим значенням долі відгону e' і розрахунок повторяють. При ручному розрахунку значення e' вважається знайденим достатньо точно, якщо здійснюється умова

$$\sum_{i=1}^m x'_{i1} = 1 \mp 0,005 \quad \text{чи} \quad \sum_{i=1}^m y'_{i1} = 1 \mp 0,005.$$

4. Після розрахунку долі відгону визначають склади рівноважних фаз за рівняннями (2.33) та (2.34). У випадку необхідності перераховують мольну долю відгону e' в масову e за формулою:

$$e = e' \frac{M_{y1}}{M_G} \quad \text{чи} \quad e = 1 - \frac{M_{x1}}{M_G} (1 - e') \quad (2.43)$$

Середні молекулярні маси газової та рідкої фази M_{y1} та M_{x1} знаходять:

$$M_{y1} = \sum_{i=1}^m M_i y'_{i1} \quad (2.44)$$

$$\text{та } M_{x1} = \sum_{i=1}^m M_i x'_{i1} \quad (2.45)$$

Правильність розрахунку долі відгону можна перевірити, визначивши середню молекулярну масу вихідної ПГС з співвідношення:

$$M_G = M_{y1} e' + M_{x1} (1 - e') \quad (2.46)$$

Отримана величина повинна дорівнювати середній молекулярній масі, знайденій раніше за формулою (2.44).

5. Мольні долі компонентів перераховуються в масові:

$$x_{i1} = \frac{M_i}{M_{x1}} x'_{i1} \quad (2.47)$$

$$y_{i1} = \frac{M_i}{M_{y1}} y'_{i1} \quad (2.48)$$

Так, використовуючи даний алгоритм розрахунку та отримані значення долі парів та склад парової фази для першого контуру визначають аналогічні значення величин для другого, третього та четвертого контуру.

Дослідження термодинамічних показників да допомогою програмного комплексу Астра 4. Програмний комплекс Астра 4 оснований на принципі максимізації ентропії системи [118], дозволяє в автоматичному режимі розрахувати основні термодинамічні параметри процесу термічного розкладання ЗАШ та ГТВ при різних умовах здійснення процесу.

Термодинамічний процес – це сукупність послідовних станів, через які проходить термодинамічна система при взаємодії її з навколишнім середовищем. При цьому параметрів зазнають змін таким чином, щоб система прямувала до стану рівноваги. Розрахунок термодинамічної рівноваги довільних багатоконпонентних систем полягає у визначенні всіх рівноважних параметрів, термодинамічних властивостей, а також хімічного складу [119].

Термодинамічними параметрами системи, тобто пропорційними кількості або

масі речовини в системі, є обсяг V , ентропія S , внутрішня енергія U , ентальпія H , енергія Гельмгольца F ($F = U - TS$), енергія Гіббса G ($G = H - TS$); інтенсивними термодинамічними параметрами, тобто не залежними від кількості або маси системи, є тиск P , температура T , концентрація, молярний і питомі величини.

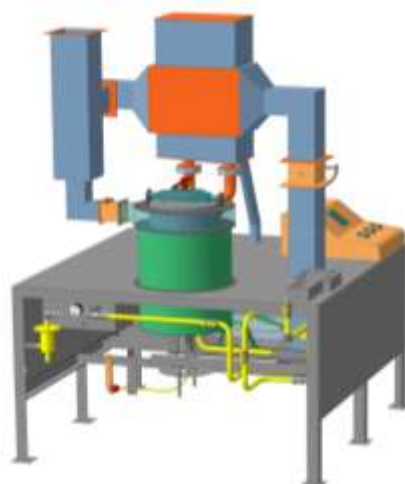
Критерієм досягнення системою рівноважного стану є екстремум її характеристичної функції [120]. При незалежних параметрах P і T характеристичною функцією є вільна енергія Гіббса G , а мінімум цієї енергії системи (G_{min}) є критерієм досягнення рівноважного стану; при параметрах U і V для ізольованої системи характеристичною функцією є ентропія S , а максимум ентропії системи S_{max} є критерієм досягнення рівноважного стану.

2.3 Експериментальний стенд та проведення досліджень переробки відходів на основі БЦП

Експериментальні дослідження для відпрацювання технологічних режимів, здійснювались на експериментальному стенді ЕУ БЦП – 14 (рис. 2.7), що працює в циклічному режимі.



a



б

Рисунок 2.7 –
Експериментальна
установка БЦП – 14:
a - Фото установки;
б - 3D модель

Установка БЦП складається з наступних елементів: реактор, топковий пристрій, димохід, багатоконтурна циркуляційна система, вихідний конденсатор, розподільча ємність, ресивер, іскрогасник, рама.

Всі елементи установки з'єднані фланцями з герметичними паранітовими прокладками. Герметичність реактора в зборі перевірена тиском $1,5 \text{ кг/см}^2$. Падіння

тиску протягом 6 годин не спостерігалось. Контроль герметичності зварних швів здійснювався по ГОСТ 5.0170-81, методом керосинової проби, клас герметичності 5. Перевірка на герметичність здійснювалась гідравлічним методом, тиск випробування $P = 1,5 \text{ кг/см}^2$, час витримки – 30 хв.

Реактор циліндричної форми (рис. 2.8) внутрішнім діаметром 400 мм, висотою 1000 мм об'ємом $0,098 \text{ м}^3$. Виконаний зі сталі марки 12X18H10T, сталь конструкційна криогенна застосовується для деталей, що працюють до 900°C , зварних апаратів та інших деталей, що працюють під тиском.

Димохід розташований навколо реактора з внутрішніми горизонтальними кільцевими перфорованими перегородками з отворами 20 мм. Він має теплоізоляційний кожух, який представляє собою циліндр (сталь марки 15К ГОСТ 1050-88) та заповнений керамзитом фракції 10 мм.

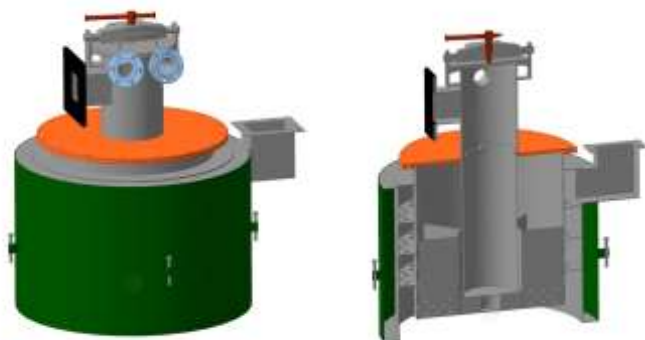


Рисунок 2.8 – Реактор БЦП – 14



Рисунок 2.9 – Топковий пристрій

Топковий пристрій (рис. 2.9) забезпечує нагрів корпусу реактора за рахунок спалювання пропан-бутану на головному пальнику та спалювання піролізного газу на додатковому пальнику. Додатковий пальник оснащений повітряним піддувом з регулюючою засувкою.

У верхній частині реактора встановлена кришка (сталь марки 15К) по висі якої розташований циліндр діаметром 186 мм та висотою 300 мм. В верхній частині циліндра виконані 2 отвори діаметром 60 мм з трубопроводами, які з'єднують реактор з багатоконтурною циркуляційною системою (БЦС) (рис. 2.10 та рис. 2.11).

Вона складається з першого високотемпературного контуру з робочою температурою 350-400°C. Конструкція контурів виконана із сталі ХН65МВУ, або (ЕП760) ГОСТ, ТУ - 5632-72, з робочою температурою до 500°C, 8900 кг/м³.

Контур з'єднаний з верхньою частиною реактора двома трубками діаметром 60 мм, одна з трубок забезпечує вихід ПГС, а друга – повернення рідкої важкої фракції назад у реактор. Перший контур виконано у вигляді герметичної ємності з природною системою охолодження. Верхня частина першого контуру герметично з'єднана з другим контуром з температурою 250-300°C. Другий контур представляє собою теплообмінник, виконаний у вигляді трубного пучка (326×320 мм). Трубний пучок з зовнішньої сторони примусово охолоджується потоком повітрям. Третій контур виконаний у вигляді герметичної ємності з внутрішнім оребренням, та має у верхній частині патрубков відведення легкої фракції ПГС у вихідний конденсатор.



Рисунок 2.10 –
Багатоконтурна
циркуляційна
система

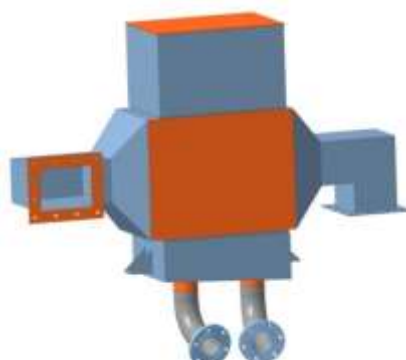


Рисунок 2.11 –
Комп'ютерне 3D
зображення
багатоконтурної
циркуляційної
системи

У верхній частині третього контуру розташована камера з водяним охолодженням, яка знаходиться в тепловому контакті з внутрішнім оребренням. Вихідний конденсатор представляє собою циліндричну камеру, охоплену водяною рубашкою, яка забезпечує охолодження ПГС до температури до 35 °С.

Розподільча ємність (рис. 2.12) забезпечує відділення вихідної рідкої легкої

фракції від піролізного газу. Розподільча ємність конструктивно виконана герметичною (діаметром 506 мм, довжиною 300 мм) в нижній частині якої встановлений патрубок відведення рідкої фракції, а у верхній частині розташований патрубок відведення піролізного газу на пальник допалювання.

У верхній частині розподільчої ємності встановлені два запобіжні клапани, які забезпечують скидання піролізного газу в ресивер при критичному тиску в реакторі.

Ресивер забезпечує збір вихідного піролізного газу в аварійній ситуації. В верхній частині ресиверу встановлений патрубок відведення аварійного піролізного газу на пальник допалювання, а в нижній частині його розташований патрубок для видалення конденсату. Іскрогасник встановлений на вході газу пропан-бутан в головний пальник і на вході піролізного газу в додатковий пальник.

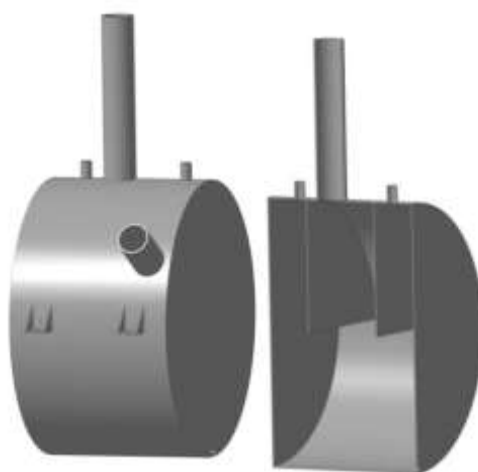


Рисунок 2.12 –
Розподільча
ємність

Основним показником закінчення процесу утилізації відходів є – припинення виділення ПГС і зниження тиску газу в системі. Після закінченні процесу утилізації в котлі-утилізаторі залишається твердий залишок, який вивантажується через люк і подається на дільницю його зберігання.

Порядок роботи на установці для відпрацювання технології БЦП робочих режимів і процесів була складена програма експериментальних досліджень. Здійснено підготовку сировини (рис. 2.13): автошини з металокордом порізані на частини розміром 100×100 мм, які завантажували в реактор об'ємом 14 дм³.



Рисунок 2.13 – Підготовка сировини для проведення експерименту

Для максимального наближення результатів досліджень температурних характеристик на стенді циклічної дії до результатів, які будуть одержані на промисловій установці безперервної дії, частини подрібнених автошин відбиралися з умовою дотримання співвідношення об'єму гуми до сумарного об'єму металу (металокорд та дрiт бортових кілець) відповідно до цілої автошини [121, 122]. Отримані результати дозволяють використати їх для адаптації математичної моделі щодо роботи промислової установки безперервної дії утилізації цілих ЗАШ.

Було проведено серію експериментальних досліджень в двох варіантах: варіант 1 – традиційний піроліз подрібнених автошин в реакторі (рис. 2.14 – 2.15), коли щільність масиву автошин в реакторі не перевищує 60 %, і варіант 2 – піроліз подрібнених автошин з статичним навантаженням (рис. 2.16 – 2.20).

Перед кожним експериментом здійснювався контрольний аналіз відходів шляхом зважування складових на вагах аналітичних електричних «Tefal» - 79865 з межами зважування від 0,1 м до 5000 м з погрiшністю 0,01 г.



Рисунок 2.14 – Закладання шматків автошин в реактор



Рисунок 2.15 – Заповнення реактора сировиною



Рисунок 2.16 – Вихідне положення дисків



Рисунок 2.17. –
Розташування першого
диску в реакторі



Рисунок 2.19 –
Розташування масиву
дисків в реакторі



Рисунок 2.20 –
Встановлення кришки та
її герметизація

Встановлювали різну кількість дисків масою 0,5 кг кожен (табл. 2.2), які створювали статичне навантаження на шматки автошин, розташованих в реакторі в процесі їх піролізу. 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.

Таблиця 2.2 – Зміна температурного поля маси автошин в піролізному реакторі при різних статичних навантаженнях

Маса шматків шин, кг	Статичне навантаження, кг/см ²	Тем-ра в центрі реактора, °С	Тем-ра на відстані ¼ діаметра реактора, °С	Тем-ра на внутр. поверхні корпусу реактора, °С	Тем-ра на зовніш. поверхні реактора, °С
3,68	–	310	450	550	582
3,70	0,08	365	480	550	581
3,65	0,1	380	485	551	580
3,69	0,2	428	507	551	583
3,82	0,3	429	511	551	582

Для визначення температурного поля в реакторі термопари були з'єднані з приладом ОВЕН УКТ38-Щ4.ТП №30108101104026097, що реєстрував зміну температури, зокрема: К1 - Температура на пальнику; К2 - Температура ПГС на вході в реактор; К3 - Температура ПГС на виході з реактору; К4 - Температура ПГС між першим та другим контуром; К5 - Температура ПГС на третьому контурі; К6 -

Температура ПГС на виході з третього контуру в конденсатор; K7 - Температура ПГС димових газів в повітроході.

Для реєстрації показників процесу використовували прилади прямої дії (термопар) з використанням модуля збору даних з термопар I-7018P та виведенням їх показників на комп'ютер (рис. 2.21)

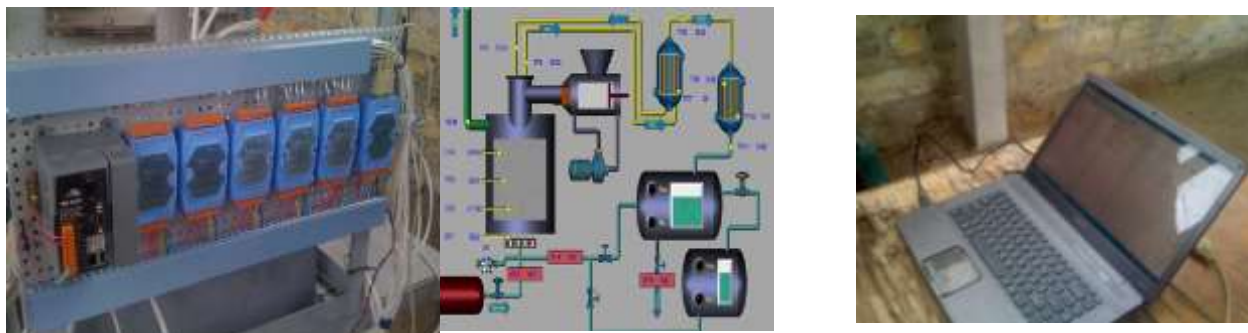


Рисунок 2.21 – Система автоматичного керування

Схема розташування термопар та блок-схема експериментальної установки ЕУ БЦП–14 наведено на рисунку 2.22.

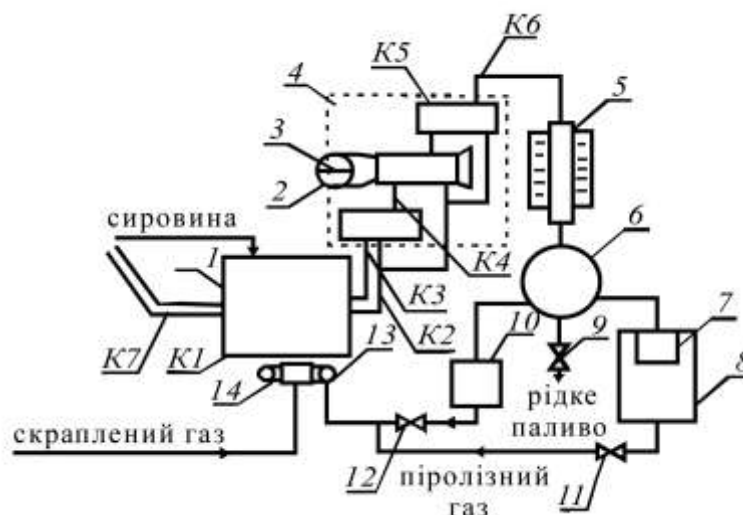


Рисунок 2.22 – Блок-схема експериментальної установки ЕУ БЦП – 14:

1 – реактор; 2 – система повітряного охолодження II контуру; 3 – повітряна засувка; 4 – блок контурної циркуляційної системи; 5 – вихідний конденсатор з водяним охолодженням; 6 – розподільна ємність; 7 – підливний запобіжник; 8 – компенсаційна ємність; 9 – кран зливання рідкого палива; 10 – лічильник піролізного газу; 11, 12 – крани подачі піролізного газу на паливник допалювання; 13 – паливник допалювання піролізного газу; 14 – паливник скрапленого газу; K1, K2, K3, K4, K5, K6, K7 – термопары

Використовувались стандартні термомпари ТХА (рис. 2.23) та ТХК (рис. 2.24) ДЕРЖСТАНДАРТ 6616–74 з вимірюваним інтервалом від 100 до 900 °С. Технічні характеристики термомпар представлені в таблиці 2.3.

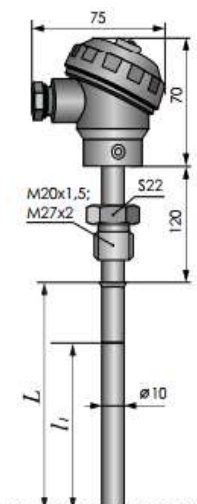


Рисунок 2.23 – Зовнішній вигляд термомпари типу ТХА

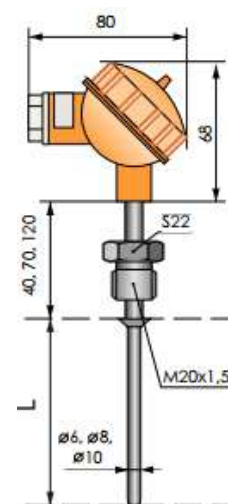


Рисунок 2.24 – Зовнішній вигляд термомпари типу ТХК

Таблиця 2.3 – Технічні характеристики термомпар

Найменування	тип ТХА	тип ТХК
Робочий діапазон вимірюваних температур, °С	- 40...1050	- 40...600
Номінальна статична характеристика	К	L
Клас допуску	2	2
Показник теплової інерції, с	45	18...25
Матеріал захисної арматури	Сталь 310S	Сталь 12X18Н10Т
Стійкість до механічних впливів	Група N 2	Група N 2
Ступінь захисту монтажної частини	IP68	IP68
Ступінь захисту зовнішньої частини	IP54	IP54
Робочий тиск монтажної частини, МПа	0,63	1,6

Абсолютна погрішність визначалася по формулі: $\Delta T = T - T_0$, де T_0 – середнє значення вимірюваної температури, рівне середньоарифметичному значенню отриманих результатів вимірів; T – результат виміру. Для T до 400°С ΔT не

перевищує $\pm 2^{\circ}\text{C}$, для T понад 500°C абсолютна погрішність становить $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

При цьому послідовно відбирався рециркулят з кожного контуру окремо шляхом зважування на аналітичних електронних вагах «Tefal». На кожному режимі проводилася серія дослідів з метою усереднення отриманих даних. Якщо погрішність перевищує припустимі межі, результати вимірів, що містять грубі погрішності виключаються з розгляду як недостовірні.

Як показали експериментальні дослідження кількість кожного з вуглеводнів може зміщуватися в залежності від технологічних режимів проведення процесу БЦП, що дозволяє керувати кількісним та якісним складом отриманого рідкого продукту. Таким чином, змінюючи технологічні параметри процесу БЦП, можна наблизити отриманий рідкий продукт до дизельного палива або використовувати його як присадку до традиційного палива.

2.4. Методи та методики проведення експериментальних досліджень з виявлення впливу параметрів технологічного БЦП на його екологічність

Вивчення хімічного складу продукту здійснювалося на базі лабораторії моніторинга навколишнього середовища Національного університету кораблебудування (рис. 2.25). Було використано метод прискореної рідкої абсорбційної хроматографії, для вивчення структурно-групового складу, метод ІЧ та мас-спектрометрії, а також метод газорідинної хроматографії для вивчення властивостей отриманих фракції (Додаток 3).



Рисунок 2.25 –
Лабораторія моніторинга
навколишнього
середовища НУК

Дослідження хімічного складу отриманої рідкої фракції здійснювалося на рідинному хроматографі NeoCHROM (рис 2.26). Суть методу полягає в тому, що

субстанція, яка аналізується, розділяється на капілярній довгій неполярній колонці, а потім надходить у коротку полярну капілярну колонку, де сполуки, які не розділилися на першій колонці, остаточно розділяються. Ідентифікація окремих сполук проводиться за допомогою мас-спектрометричного детектора.



Рисунок 2.26 –
Хроматограф NeoChrom
class SX:
1 - інжектор; 2 –
термостат; 3- колонка; 4
- блок детектору; 5 -
панель управління

У дослідженнях використовувалася система для двомірної газової хроматографії Pegasus 4D, виробництва фірми LECO, яка включала газовий хроматограф Agilent 6890 GC з неполярною капілярною колонкою ВРХ-5 (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм), полярною колонкою ВРХ-50 (1,7 м × 0,1 мм × 0,1 мкм), криоскопічним моду лятором та час-пролітний мас-спектрометр (рис. 2.27).

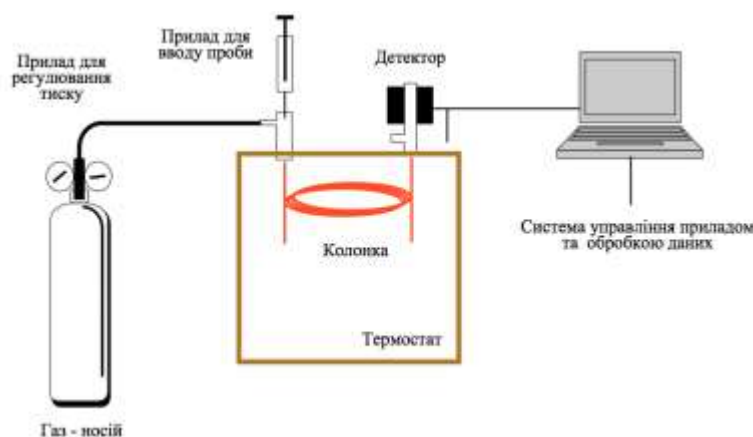


Рисунок 2.27 – Блок-схема газового хроматографу Pegasus 4D

Температура інжектора хроматографу — 340 °С, розділення потоку — 1:200. Програма зміни температури термостата колонок включала нагрівання до 70 °С (1 хв) з подальшим підняттям температури зі швидкістю 5 °С/хв до 330 °С (10 хв); газ-носій — гелій. Мас-спектроскопічні визначення проводили методом електронно-ударної іонізації з енергією іонізації 70 еВ. Для обробки даних досліджень

використовували програмне забезпечення ChromaTOF (рис. 2.28).

Робочі параметри: початкова температура колонки – 30 °С; перша швидкість нагріву – 5 °С /хв; температура першого термостатіровання – 40 °С; перша ізотерма – 2 хв; друга швидкість нагріву – 10 °С /хв; температура другого термостатіровання – 300 °С; друга ізотерма – 5 хв; вимірювання проводяться з використанням індексів Ковача; газ-носії – Водень.

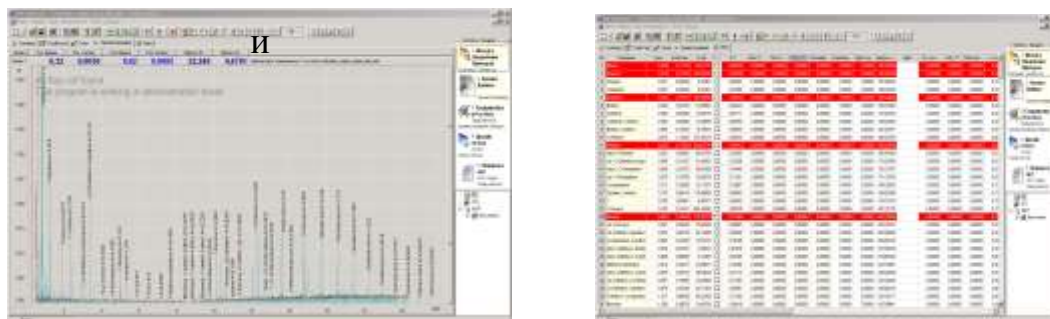


Рисунок 2.28 – Інтерфейс програми та показ фракційного складу

Аналіз утворення та накопичення важких металів у процесах отримання альтернативних видів палива методом БЦП проводився на атомно-абсорбційному спектрофотометрі моделі С-115М1 (рис. 2.29 - 2.30), а спектрофотометричний аналіз – на спектрофотометрі Beckman DU 520 (рис. 2.31).



Рисунок 2.29 –
Спектрофотометр С-115М1

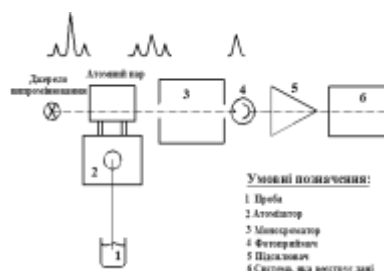


Рисунок 2.30 – Схема
роботи С-115-М1



Рисунок 2.31 – Beckman
DU 520

Методика визначення елементарного аналізу в продуктах деструкції [123]. При елементному аналізі визначають С, Н, О, N і S_{орг}. За вмістом вуглецю судять про енергетичну цінність отриманих продуктів. Водень є другим за важливістю після вуглецю елементом органічної маси. Азот і кисень є баластними складовими відходів, яке використовується для енергетичних цілей.

У відповідності зі стандартом ISO 625-75, для одночасного визначення вмісту вуглецю і водню використовується метод Лібіха, в якому наважка ТГК спалюється в струмені кисню. Продукти неповного згоряння, котрі утворюються, доокиснюються розжареним оксидом міді до CO_2 і H_2O , за масою яких шляхом перерахунку визначають вміст вуглецю і водню.

Визначення вмісту азоту проводять методом Кьельдаля, за яким наважка вугілля, що досліджується, обробляється в колбі з тугоплавкого скла протягом 4-5 годин киплячою концентрованою сірчаною кислотою в присутності каталізатора (оксиду ртуті, йодиду калію, сульфату міді або ін.). Внаслідок цього весь вуглець і водень окислюються до CO_2 і H_2O , а азот переходить в NH_3 , який з надлишком кислоти утворює сульфат амонію. Останній розкладається потім в іншій колбі, концентрованим лугом, а аміак, який утворюється, вловлюється титруванням сірчаною кислотою.

Визначення вмісту азоту можливе за стандартом ISO-333-75, згідно з яким наважка вугілля нагрівається з сірчаною кислотою в присутності каталізатора. Сірчаноокислий амоній, який утворюється, розкладається лугом, розчин переганяється з водяною парою, а аміак, що виділяється, поглинається борною кислотою, надлишок якої титрується сірчаною кислотою.

Визначення масової частки кисню за ГОСТ 2408.3-75 ґрунтується на відновленні продуктів піролізу вуглецю палива в потоці аргону, окисненні отриманого при цьому оксиду вуглецю до CO_2 , вловлюванні останнього і визначенні його кількості. Вміст кисню обчислюють за кількістю CO_2 . 17

Визначення вмісту сірки. Розрізняють сульфатну ($S_s\text{O}_4$), піритну (S_p) і органічну сірку (S_o) Сумарний вміст їх називається загальною сіркою (S_t): $S_t = S_s\text{O}_4 + S_p + S_o$, яка виражається в мас. % від взятого на аналіз зразку гумових відходів. Загальний вміст сірки визначається методом Ешка, при якому вся сірка перетворюється на сульфатну при прожаренні наважки вугілля з оксидом магнію і карбонатом натрію. Утворені сульфати магнію і натрію відокремлюють з водного розчину хлоридом барію. Осад BaSO_4 фільтують, промивають, сушать і зважують.

Сульфатну сірку визначають зазвичай шляхом розчинення сульфатів

дистильованою водою при обробці нею наважки вугілля, потім відокремлюють сульфати хлоридом барію і визначають масу отриманого $BaSO_4$.

Перевірка активної сірки проводиться якісною пробою, шляхом спостереження за поверхнею мідної відполірованою пластинки до і після перебування її протягом 3 год в бензині, підігрітому до температури 50 ± 2 °С, або протягом 18 хв при 100 °С. Платівка не повинна покриватися чорними, темно - коричневими і сірими плямами і нальотами.

Кількість неактивної сірки визначається ламповим методом. Смоли в бензині утворюють нерозчинні, липкі, в'язкі опади темного кольору, які відкладаються на стінках паливних баків, паливо- проводів, в карбюраторі. Вміст піритної сірки встановлюють шляхом окислення S_2 до SO_4 - розведеною азотною кислотою і далі визначають загальний вміст SO_4 - відокремленням $BaCl_2$. З отриманого результату віднімають сульфатну сірку і різниця приймають за вміст піритної сірки.

2.5 Верифікація математичного моделювання та розрахунку процесів термічної деструкції

При вимірі температури димових газів у системі обігріву реактора також може спостерігатися погрішність виміру z – за променистого теплообміну. Коли навколишні стінки мають меншу, чим газ, температуру, тоді встановлюється наступне співвідношення між температурами: $\tau_f > \tau > \tau_{ст}$, де τ – температура термопар, $\tau_{ст}$ - температура стінок реактора, τ_f - температура газів. У сталому режимі конвективне тепловосприяття термопар дорівнює теплоті, що відводить

від її випромінюванням:

$$\alpha(\tau_f - \tau)s = C_0 \varepsilon_{np} s \left[\left(\frac{T}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{cm}}{100} \right)^4 \right],$$

де s – поверхня термопар; C_0 – коефіцієнт випромінювання абсолютно чорного тіла; $\varepsilon_{ін}$ – наведений ступінь чорності системи (термопара – стінка реактора).

Оскільки, поверхня стінки реактора набагато більше поверхні реактора, тому наведена ступінь чорності системи дорівнює ступеню чорності термопар, тобто $\varepsilon_{ін} = \varepsilon$.

Систематична погрішність виміру температури за рахунок променистого

$$\Delta T = -\frac{C_0 \varepsilon}{\alpha} \left[\left(\frac{T}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{em}}{100} \right)^4 \right].$$

теплообміну дорівнює:

При заданих умовах проведення експерименту погрішність виміру не перевищувала ± 2 °С для T до 400 °С и 5 – 10 °С для T до 900 °С.

Зниження погрішності може бути досягнуте шляхом екранування чутливого елемента - термопари. Відносна погрішність результатів виміру визначається за

формулою: $\delta = \frac{\Delta X}{X} \cdot 100$, де ΔX - абсолютна погрішність виміру, X - значення вимірюваної величини.

Для конкретної модельної суміші робочий режим МЦП установлювався експериментальним шляхом. Тривалість процесу й температура нагрівання підбиралися з умови максимального виходу рідкої фракції із заданими фізико-хімічними характеристиками.

Для складних систем, таких, як нефтеподобные фракції, теоретичне значення середньої молекулярної маси розраховується по рівнянню Воїнова як функції фактора, що характеризує:

$$M = (40,28L - 411,6) + (2,0977 - 0,2038L)T + (0,0003L - 0,00245)T^2, \quad (2.49)$$

де T - середня мольна температура кипіння.

фактор, що характеризує, що показує ступінь «парафинистости» продукту, визначається по формулі:

$$L = 1,216 \sqrt[3]{\frac{\bar{O}}{\rho}}. \quad (2.50)$$

где L - щільність нафтопродукту.

При цьому середня мольна температура кипіння розраховується:

$$T = \sum \varepsilon_i T_i, \quad (2.51)$$

де ε_i – зміст i -того компонента в суміші, мольні частки.

У формулі (2.51) середні арифметичні температури T_i кипіння вузьких фракцій приймаються рівними

$$T_i = (T_n + T_k)/2, \quad (2.52)$$

при цьому T_n і T_k – відповідно температури початку й кінця кипіння, обумовлена за ДСТ 2177 - 82, °С.

Визначення молекулярної маси рідкої фракції вироблялося з відносною погрішністю не більше 5 %. Кількість рециркулянта, що відбирає на кожному контурі, вимірялося на аналітичних вагах «Tefal» з абсолютною погрішністю 0,01г. Об'єм рециркуляційного потоку й кінцевого рідкого продукту визначався по формулі $V_{ж} = m_{ж} / \rho_{ж}$.

Кількість отриманого піролізного газу вимірялося за допомогою газового лічильника ГСБ – 400 ДЕРЖСТАНДАРТ 28724 - 90. Абсолютна погрішність виміру об'єму не перевищувала $\pm 0,5$ см³. Під час експерименту в газомір відбиралася середня проба для хроматографічного аналізу.

Контроль за змістом шкідливих речовин у повітрі робочої зони й одержуваних продуктів здійснювався за ДЕРЖСТАНДАРТОМ 12.1.005, Перелік ПДК № 3086 (методи контролю - № 120 - 84, 3900 - 85, 7680 - 91, 1641 - 77).

У процесі експериментальних досліджень відбувалися як прямі, так і непрямі виміри. Обрані методи виміру дозволили врахувати систематичну складову погрішності; значення випадкової складової погрішності визначалося класом точності застосовуваних приладів. Тому випадкові погрішності прямих вимірів перебували по метрологічних характеристиках приладів.

Погрішність непрямих вимірів залежить від точності прямих вимірів і виду функціональної залежності. Чисельні значення середньої квадратической погрішності розраховувалися по залежностях:

$$\sigma_y = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial f}{\partial X_1} \right)^2 \sigma_1^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial X_2} \right)^2 \sigma_2^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial X_m} \right)^2 \sigma_m^2 \right]}, \quad (2.53)$$

де $\left(\frac{\partial f}{\partial X_j} \right)$ - частинна похідна функціональної залежності непрямого виміру по X_j ($j = 1 \dots m$); σ_j -середня квадратична погрішність результату виміру величини X_j .

Непрямий вимір молекулярної маси по формулі (2.49) має відносну погрішність не більше 8 %, а обчислення температури кипіння по формулі (2.52) - до 5 %. Погрішність у визначенні об'єму потоків не перевищує 4%.

Основні результати та висновки до розділу 2

1. 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 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.

Представлений у розділі матеріал використано при виконанні досліджень, результати яких наведено у наступних розділах. Він є методологічним базисом усіх наукових публікацій автора, які стосуються дисертаційної роботи.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ЗАСТОСУВАННЯ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ПРОЦЕСУ
ТЕРМІЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ЗАШ ТА ГТВ ЗА ТЕХНОЛОГІЄЮ БЦП3.1 Встановлення кінетичних закономірностей термодеструкції ЗАШ та ГТВ
за технологією БЦП

Кінетика термічних реакцій деструкції визначає хімічний процес та надає можливість управління промисловим процесом утилізації відходів за технологією БЦП, а також дозволяє вирішувати питання про його інтенсифікацію. У реакторі БЦП під дією температури проходять складні паралельно-послідовні реакції деструкції органічних відходів [117], кожна з яких характеризується швидкістю (кінетичний фактор) та станом рівноваги (термодинамічний фактор) [124].

Кінетична складова моделі термічної деструкції БЦП це сукупність елементарних стадій та реакцій деструкції, що характеризується залежністю швидкості перетворення від концентрацій реагуючих компонентів [125].

Термічна утилізація вулканізованого каучуку характеризується реакціями деполімеризації, як результат розриву поперечних зв'язків і основних ланцюгів сітки каучуку, з утворенням продуктів деструкції, співвідношення між якими залежить від умов проведення процесу. Таким чином, отримані у процесі піролізу продукти деструкції поділяються на фази: газова фаза, конденсована рідка фаза (утворена в результаті реакцій конденсації), і фази в конденсованому твердому стані.

На рисунку 3.1 представлена багатостадійна схема деструктивних перетворень початкової маси відходів за технологією БЦП [126]. Схема представлена в узагальненому вигляді, оскільки піроліз гумових відходів з полімерною структурою проходить за однаковим механізмом.

Схема враховує наслідково-логічні зв'язки кінетики процесу та матеріальні потоки фаз, утворених при термічному розкладанні ЗАШ, а саме: $C_{п.ПГСi}$, $m_{п.ПГСi}$ – молярна концентрація та масовий потік ПГС; C_{pi} , m_{pi} – молярна концентрація та масовий потік розплаву.

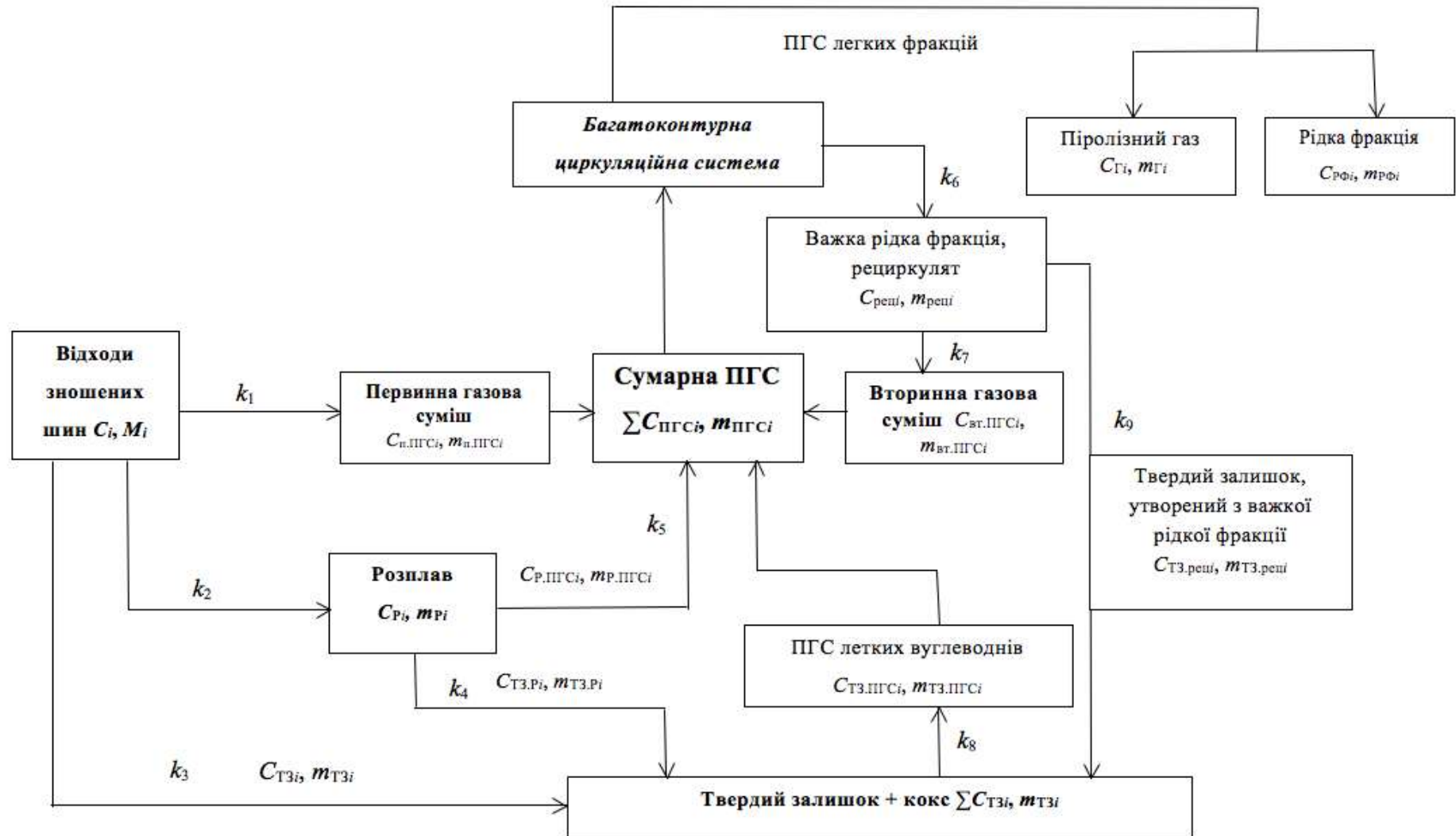


Рисунок 3.1 – Кінетична схема термічного перетворення ЗАШ та ГТВ за технологією Багатоконтурного циркуляційного піролізу

На рисунку є наступні позначення $C_{ТЗi}$, $m_{ТЗi}$ – молярна концентрація та масова частка твердого залишку, утвореного з початкового складу відходів; $C_{ТЗ.Pi}$, $m_{ТЗ.Pi}$ – молярна концентрація та масова частка твердого залишку, утвореного з розплаву відходів; $C_{P.PГCі}$, $m_{P.PГCі}$ – молярна концентрація та масовий потік газової суміші, утвореної з розплаву відходів; $\sum C_{ПГCі}$, $m_{ПГCі}$ – молярна концентрація та масовий потік сумарної газової суміші; $C_{вт.ПГCі}$, $m_{вт.ПГCі}$ – молярна концентрація та масовий потік вторинної газової суміші, що утворилася в результаті деструкції важкої рідкої фракції; $C_{ТЗ.реці}$, $m_{ТЗ.реці}$ – молярна концентрація та масова частка твердого залишку, утворено з важкої рідкої фракції; $\sum C_{ТЗi}$, $m_{ТЗi}$ – молярна концентрація та масова частка сумарної кількості твердого залишку, що накопичується в реакторі; $C_{ТЗ.ПГCі}$, $m_{ТЗ.ПГCі}$ – молярна концентрація та масовий потік газової суміші летких вуглеводнів, що виділяються в результаті деструкції твердого залишку; k_{1-9} – константа швидкості відповідних реакцій.

Опис механізму термічних перетворень визначає основні стабільні фази [117], а також проміжні та кінцеві продукти процесу утилізації в цілому. Перша стадія описується кінетичним рівнянням швидкості перетворення полімерних відходів з твердого стану в розплав полімерів ($T \rightarrow P$). Друга стадія деструкції полімерних відходів характеризується паралельним утворенням летких продуктів (G) та твердого залишку ($T.3$).

У результаті деструкції утворені речовини беруть участь в якості вихідного або кінцевого компонента на різних стадіях одночасно. Тому процес розкладання відходів представлено з декількох елементарних реакцій, для опису яких використано кінетичні закономірності елементарного акту хімічного перетворення. Кожній стадії відповідає її швидкість r (C , T). Швидкість стадії термічного перетворення відходів інтенсивна величина, яка задається як функція інтенсивних величин – концентрації та температури.

Експериментальні криві ТГА [127] та розраховані за допомогою моделі для компонентів відходів наведені на рис. 3.2. Похибка отриманих експериментальних та розрахункових даних не перевищує 8 %. Одночасно йдуть три різних процеси деструкції з швидкостями, що різко одна від одної: R_1 , R_2 і R_3 . Після швидкого

виділення летких домішок і низькомолекулярних речовин втрачається 15 – 20 % початкової маси відходів.

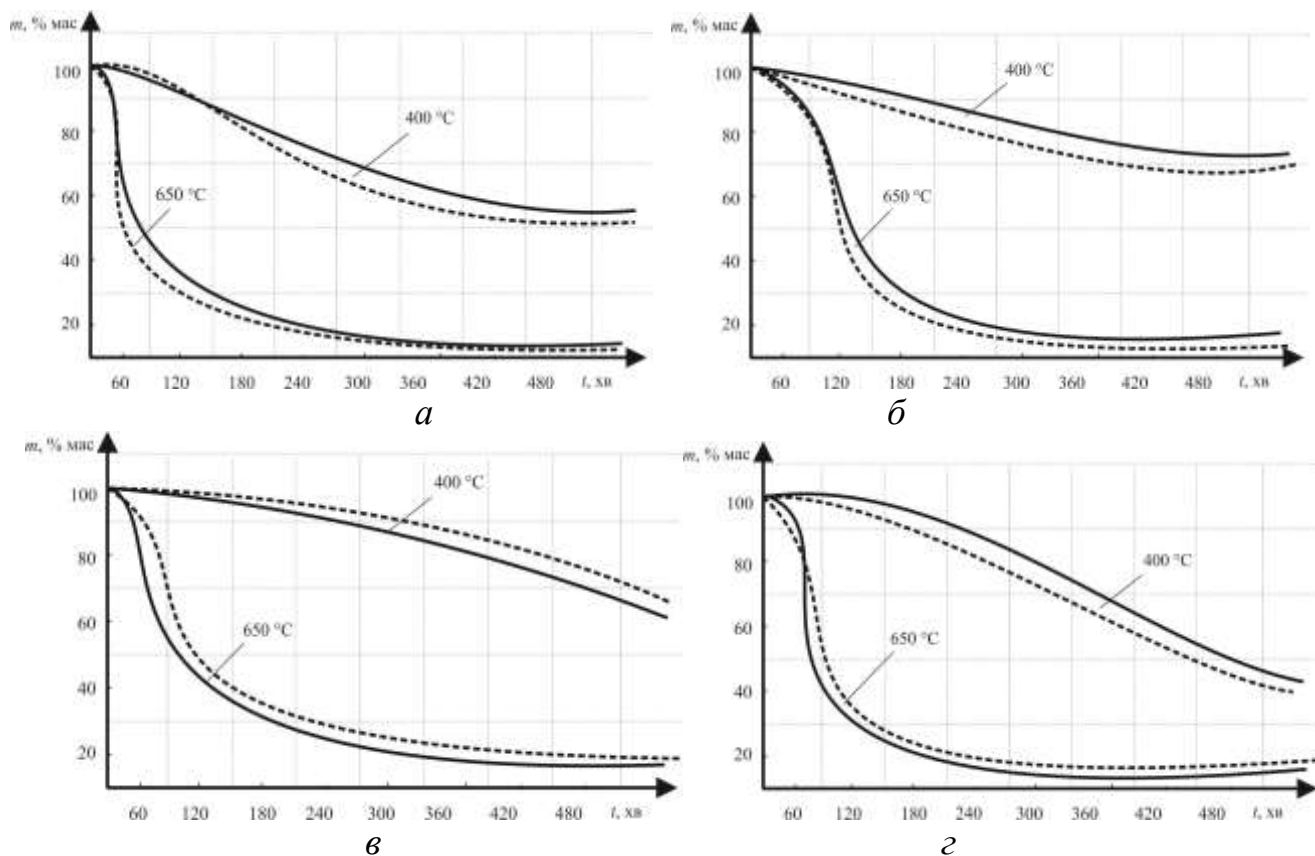


Рисунок 3.2 – Експериментальні ТГА (суцільні) і розраховані (пунктирні) криві компонентів реакційної суміші: *a* – натуральний кучук; *б* – бутадієновий каучук; *в* – стирол-бутадієновий каучук; *г* – полібутадієн

З аналізу рис. 3.2 встановлено, що швидкість термічної деструкції відходів різна, відповідно до стадій процесу БЦП [128]. I стадія деструкції характеризується швидкістю R_1 , при чому втрачається 40 – 45 % маси відходів.

При подальшій деструкції спостерігається II стадія зі швидкістю R_2 , в результаті 60 – 80 % втрати маси лінійно убуває, наближаючись до нуля. Точка, в якій крива швидкості перетинає вісь абсцис, характеризує кінцеву точку карбонізації твердого залишку при заданій температурі. Це найповільніша – III стадія деструкції, в результаті якої залишок відходів (10 – 20 %) зазнає деструкції зі швидкістю R_3 з утворенням твердого залишку.

В результаті визначено значення активаційних параметрів кінетичної моделі

термічної деструкції відходів, які занесені до таблиці 3.1. Енергія активації першої стадії мала. Друга стадія інтенсивного виділення ПГС, навпаки, має високу енергію активації. Це пов'язано з багатостадійністю самого процесу утворення газоподібних продуктів (деполімеризація, піроліз, випаровування мономерів та олігомерів, власне деструкція та інші реакції) [117].

Таблиця 3.1– Розрахункові параметри моделі деструкції компонентів гумових відходів при постійній температурі нагріву в інтервалі температур 400–650 °С

Компоненти відходів	Константи швидкостей, 1/с, для стадії процесу $k_1; k_2; k_3$	Енергія активації E_a , кДж/моль	Передекспоненційний множник, A
Натуральний кучук	9,39	4,035	1,163
	0,174	6,451	0,26
	0,003	1,063	0,03
Бутадієновий каучук	11,97	4,531	1,733
	0,258	7,012	0,66
	0,005	1,927	0,05
Стирол-бутадієновий каучук	12,63	5,761	2,739
	0,410	7,826	2,01
	0,008	2,906	0,08
Полібутадієн	10,27	4,087	1,279
	0,214	6,308	0,37
	0,004	1,247	0,03

Енергія активації стадії утворення твердого залишку має найменше значення, що відповідає сповільненню процесу піролізу зазначених відходів. Таким чином, визначені активаційні параметри термічного розкладання ГТВ дозволяють вирішувати задачі прогнозування та оптимізації температурних умов проведення процесу, а також керування якістю кінцевих продуктів.

Теоретична модель підтверджена експериментально за допомогою диференціального термогравіметричного аналізу, що визначає основні

закономірності зміни маси компонентів відходів від часу їх деструкції.

Розробка кінетичної моделі деструкційних перетворень у реакторі багатоконтурного циркуляційного піролізу створює підстави для подальшого моделювання процесу конденсації багатокомпонентної ПГС в багатоконтурній циркуляційній системі, оскільки вона є ключовою моделлю при вирішенні завдання визначення складу ПГС, та дає можливість створення повної математичної моделі процесів за технологією багатоконтурного циркуляційного піролізу.

3.2 Визначення термодинамічних параметрів стану системи, як сукупності процесів термічної деструкції ЗАШ та ГТВ

Термодинамічні параметри системи БЦП зумовлюють стан продуктів деструкції вихідної маси відходів та визначають подальші умови проведення процесу [129] конденсації та рециркуляції отриманої первинної ПГС на контурах БЦС.

Дослідження та розрахунок термодинамічних процесів проводилося на основі комп'ютерного моделювання деструктивних перетворень за допомогою програмного комплексу ASTRA 4. Визначено концентрації основних складових ПГС (Додаток К) та термодинамічні показники системи БЦП.

В ході моделювання процесу було визначено основні екстенсивні термодинамічні параметри та їх показники, динаміку зміни та залежність від температури, а саме загальний коефіцієнт теплопровідності (LT), внутрішню енергію (U), ентальпію (I) та ентропію (S) [130].

Як результат дослідження та розрахунків були побудовані графіки зміни термодинамічних показників в залежності від температури, що представлені нижче. Теплопровідність один з найбільш важливих параметрів речовин і матеріалів [131], оскільки він описує процес переносу теплоти і зміну температури в них. Зміна значення повного коефіцієнту теплопровідності залежно від заданої температури показана на рисунку 3.3.

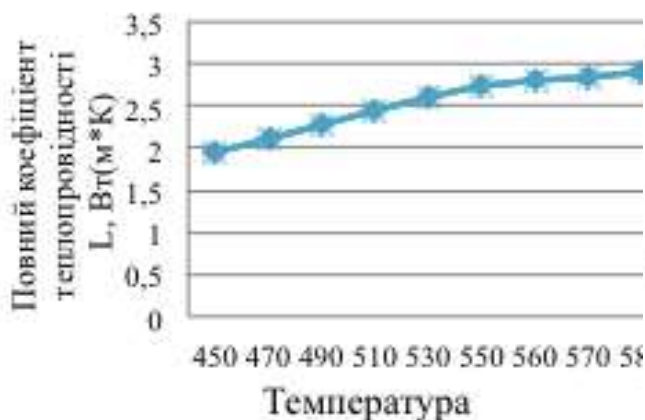


Рисунок 3.3 – Зміна повного коефіцієнту теплопровідності

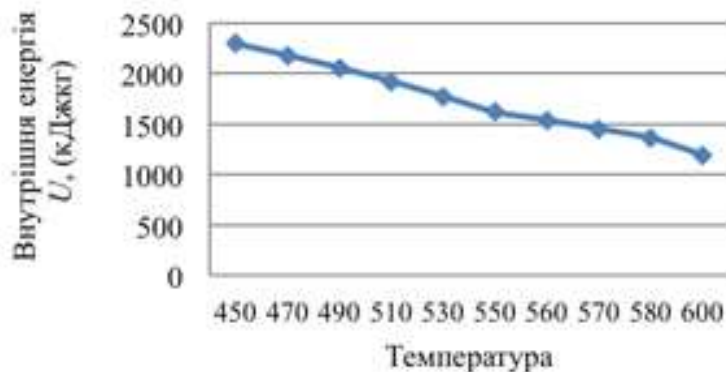


Рисунок 3.4 – Зміна внутрішньої енергії

Найбільше значення повного коефіцієнту теплопровідності при 580 °C, що означає підвищення ефективності теплопередачі, а відповідно і масопередачі та швидкості прогрівання в даному інтервалі.

Піроліз – це ендотермічна термодинамічна система і відповідно до першого закону термодинаміки відбувається зменшення внутрішньої енергії в системі, а відповідно і значення ентальпії.

Аналізуючи графіки внутрішньої енергії (рис. 3.4) та ентальпії (рис. 3.5) можна зробити висновки, що процес інтенсивніше відбувається з 560°C. Рушійною силою піролізу є ентропічний фактор (рис. 3.6), утворення летких сполук і низькомолекулярних продуктів термічного розпаду. Ентропія зростає зі збільшенням температури, відповідно відбувається прискорення процесу переходження тіла з одного агрегатного стану в інший – утворення нових продуктів (газової суміші та конденсованої фази).

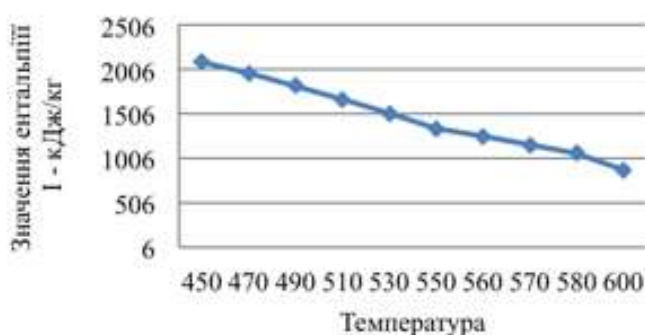


Рисунок 3.5 – Зміна ентальпії

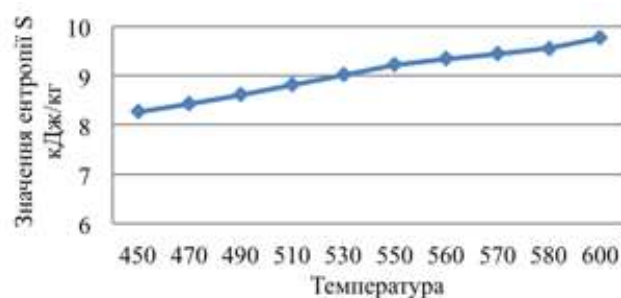


Рисунок 3.6 – Зміна ентропії

Чим швидше відбувається розігрів реактору тим швидше зростає ентропія, починаючи з 550°C спостерігається стрімке підвищення ентропії, тобто процес інтенсифікується. Подальше дослідження основане на визначенні концентрації основних компонентів пірогазу, що показано у вигляді залежності їх концентрації від температури (рис. 3.7 - рис. 3.10) .

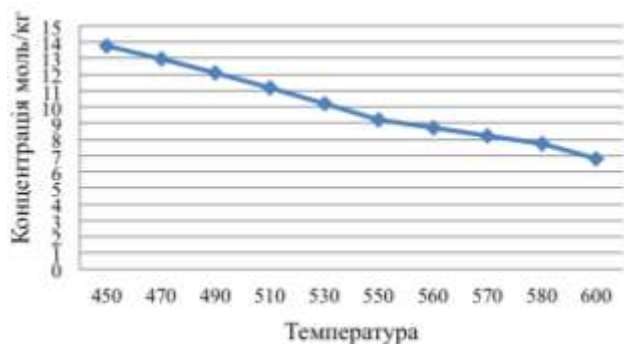


Рис. 3.7 – Вихід метану

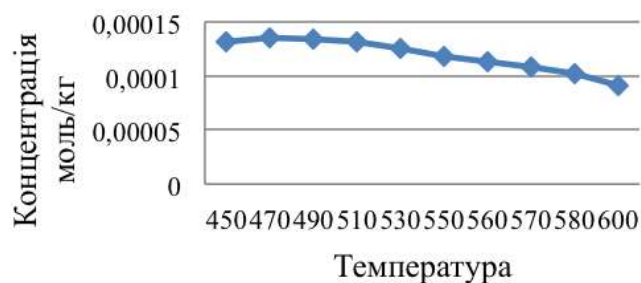


Рис. 3.8 – Вихід етану

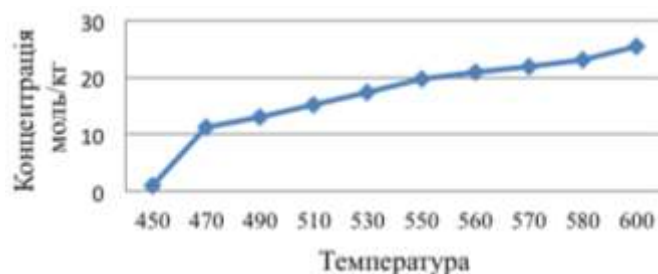


Рис. 3.9 – Вихід водню

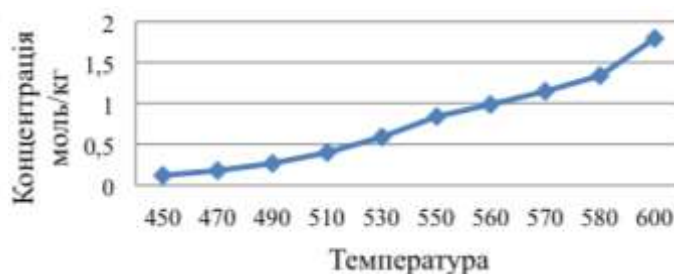


Рис. 3.10 – Вихід оксиду вуглецю

Також при підвищенні температури зменшується вихід сірководню (H_2S) (рис. 3.11) та збільшується частка конденсованого вуглецю (рис. 3.12). Це означає, що відбувається глибока деструкція вихідної маси.

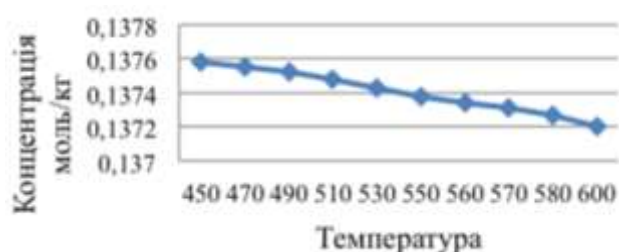


Рис. 3.11 – Вихід сірководню

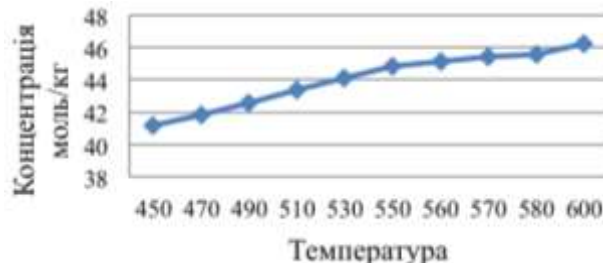


Рис. 3.12 – Концентрація конденсованого вуглецю

Встановлено, що при підвищенні температури зменшується концентрація виходу основних теплотворних компонентів пірогазу: концентрація метану та етану, та меншою мірою на концентрацію пропану.

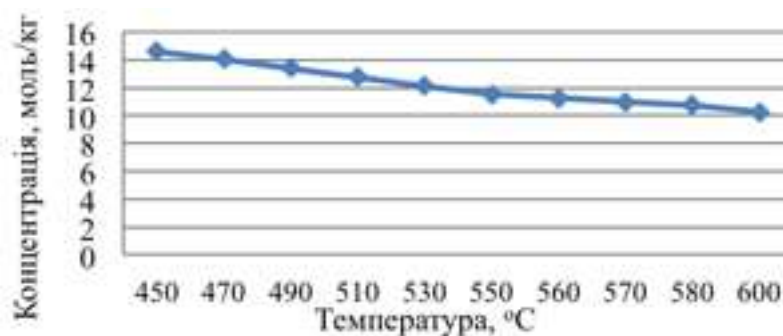


Рисунок 3.14 – Зміна середньої молекулярної маси первинної ПГС

Молекулярна маса - одна з найважливіших характеристик будь-якого високомолекулярного з'єднання. При підвищенні температури відбувається зниження молекулярної маси ПГС, що спостерігається на рис. 3.14.

Отримані результати комп'ютерного моделювання з використанням програмного комплексу астра 4 (Додаток Л) дади можливість встановити термодинамічні параметри процесу піролізу відходів, які зведено до табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Результати термодинамічних параметрів при піролізі відходів за технологією БЦП

Параметр	Показник	Темп. режим, °C	Характеристика
Коефіцієнт теплопровідності	$LT = 3,0$, Вт/м*К	560-580	Збільшення швидкості прогрівання
Внутрішня енергія	$U = 1100$, кДж/кг	з 560	Процес інтенсифікації
Ентальпія	$I = 1206$, кДж/кг	з 560	Процес інтенсифікації
Ентропія	$S = 9,25$, кДж/кг	з 560	Прискорення процесу переходу з одного агрегатного стану в інший
Молекулярна маса	$M_{ПГС} = 122$, моль/кг	560-600	Збільшення вмісту легких вуглеводнів в ПГС

Результати розрахунків показують, що підвищення ефективності теплопередачі, масопередачі та швидкості прогрівання характеризується досягненням максимального значення повного коефіцієнту теплопровідності 3,0, що відповідає інтервалу температур 560–580 °С.

Встановлено зі збільшенням температури, починаючи з 560 °С спостерігається стрімке підвищення ентропії S , 9,25 кДж/кг, відбувається прискорення процесу, здійснюється інтенсифікація утворення летких сполук і низькомолекулярних продуктів термічного розпаду, утворення парогазової суміші та конденсованої фракції

Встановлено пряму залежність між інтенсивністю розігріву реактору від швидкості зростання ентропії. При нагріві реактору до 560 °С відбувається зменшення внутрішньої енергії U , 1100 кДж/кг та зменшення значення ентальпії I , 1206 кДж/кг в системі внаслідок чого процес інтенсифікується.

За таких параметрів здійснюється повна конверсія початкової маси відходів у кінцеві продукти, що є основою для визначення оптимального температурного інтервалу здійснення процесу БЦП.

Отримані термодинамічні показники використано для оцінки енергетичної ефективності процесу утилізації відходів за технологією БЦП на основі ексергетичного методу термодинамічного аналізу [132].

3.3 Результати моделювання термічної деструкції ЗАШ та ГТВ за технологією Багатоконтурного циркуляційного піролізу

Моделювання процесів термічної деструкції ґрунтується на об'єднанні рівнянь швидкості кінетичних перетворень маси відходів в реакторі, матеріального балансу утворених продуктів, рівнянь газо-рідинної рівноваги з урахуванням причинно-наслідкових зв'язків кожного етапу перетворень [133], яка представлена на рисунку 3.15. Результатом теоретичних розрахунків за представленою моделлю є концентрації утворених при певній температурі газоподібних і конденсованих речовин – продуктів термічного розкладу початкової маси відходів (табл. 3.3).

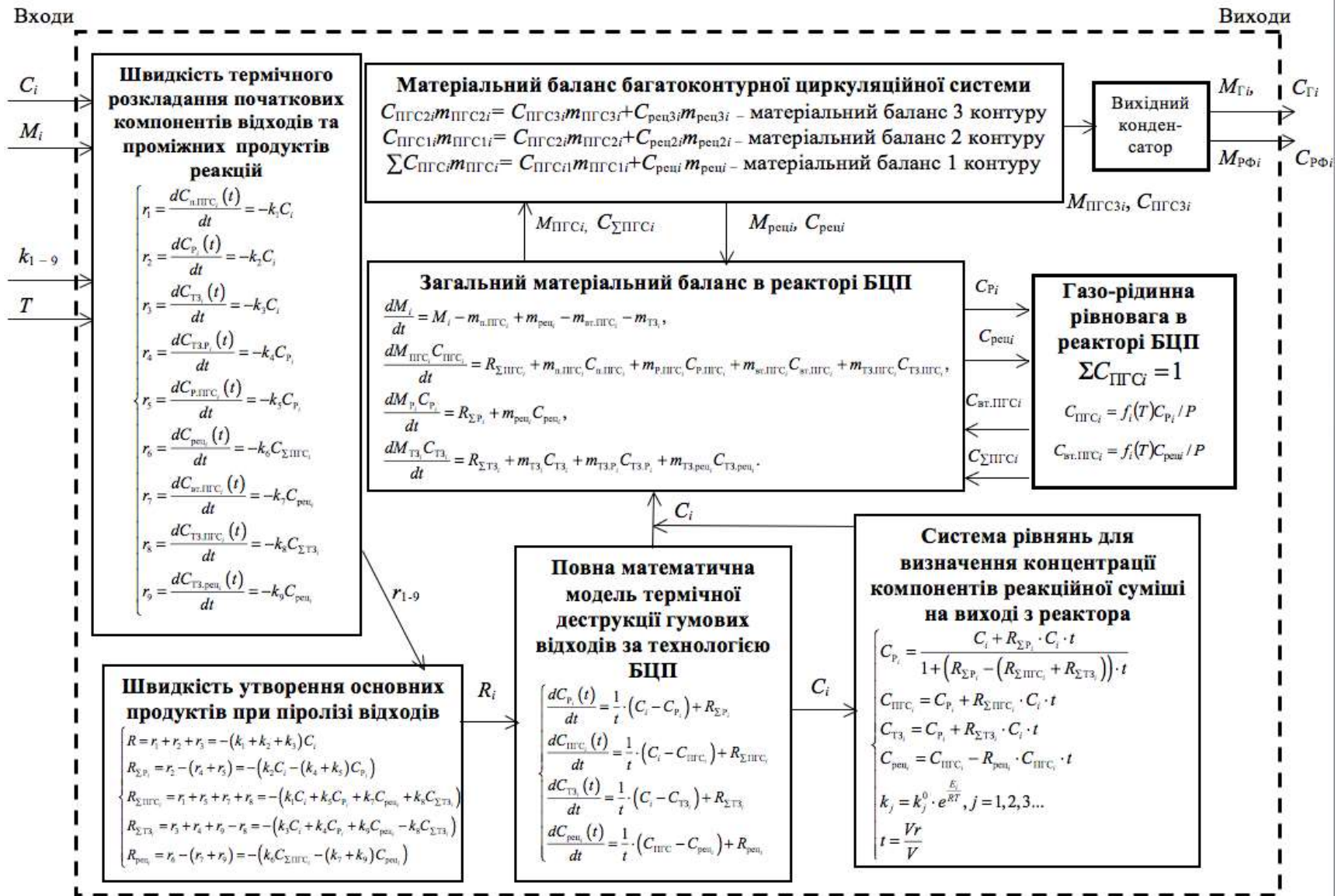


Рисунок 3.15 – Об’єднана схема математичної моделі матеріального балансу в реакторі багатоконтурного циркуляційного піролізу

Таблиця 3.3 – Концентрації (моль/кг) основних складових ПГС при утилізації ЗАШ та ГТВ за технологією БЦП

Компоненти первинної газової суміші											
T, °C	CO	H ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆ (×10 ⁻⁵)	C ₃ H ₈ (×10 ⁻⁹)	C ₄ H ₁₀ (×10 ⁻¹³)	C ₅ H ₁₂ (×10 ⁻¹⁷)	N ₂	H ₂ S	C
450	0,11792	0,9366	13,778	0,64081	13,208	6,7198	4,4153	2,07410	3,9317	0,13758	41,14
470	0,18205	11,148	12,964	0,68616	13,484	7,1469	4,8636	2,32100	3,9317	0,13755	41,844
490	0,27508	13,097	12,082	0,73178	13,469	7,3643	5,1423	2,57920	3,9318	0,13752	42,588
510	0,40692	15,19	11,146	0,7757	13,161	7,3521	5,2194	2,66710	3,9319	0,13748	43,348
530	0,58921	17,394	10,175	0,81501	12,582	7,1142	5,08890	2,62550	3,93321	0,13743	44,098
550	0,83449	19,671	9,1897	0,84574	11,773	6,6783	4,77240	2,46440	3,93324	0,13738	44,807
560	0,98456	20,825	8,699	0,85644	11,299	6,3997	4,55700	2,34700	3,9325	0,13734	45,136
570	1,1547	21,98	8,2134	0,86317	10,791	6,0897	4,31250	2,21080	3,9326	0,13731	45,445
580	1,3458	23,132	7,7353	0,86634	10,255	5,7555	4,04590	2,06070	3,9328	0,13727	45,573
600	1,7929	25,407	6,8119	0,8538	9,1351	5,0436	3,47540	1,73810	3,9331	0,1372	46,218

Таким чином, визначений температурний режим нагріву реактору БЦП, який складає 565 – 575 °С. В межах цього інтервалу здійснюється інтенсифікація деструктивних перетворень відходів та вихід основних теплотворних компонентів ПГС, а саме: вихід метану (CH₄) знаходиться в межах – 8,699–7,735 моль/кг; етану (C₂H₆) – 11, 299–0,255×10⁻⁵ моль/кг; вихід пропану (C₃H₈) – 6,399–5,755×10⁻⁹ моль/кг. Також при підвищенні температури до зазначеного інтервалу збільшується масова концентрація водню (H₂) – 20,825–23,132 моль/кг, оксиду сірки (SO) – 0,11792–1,7929 моль/кг, та зменшується вихід сірководню (H₂S) - 0,13734 моль/кг.

Перевагами дослідження при застосуванні апарату моделювання є можливість розуміння фізико-хімічної сутності термічної утилізації відходів; визначення хімічного складу та виходи кінцевих цільових продуктів процесу при відомому складі початкової маси вуглеводневих відходів; можливість управління продуктивністю БЦС.

Визначені основні термодинамічні показники ПГС (табл. 3.4), які є початковими даними для розрахунку процесу фазової рівноваги газо-рідинних потоків в БЦС на 2 етапі моделювання.

Таблиця 3.4 – Основні термодинамічні показники ПГС

Параметр	T = 600 °C	Розмірність в СІ
Питомий об'єм, V	311480	м ³ /кг
Ентропія, S	978270	кДж/(кг·К)
Ентальпія, I	-86983000	кДж/кг
Внутрішня енергія, U	-118540000	кДж/кг
Загальне число молей компонентів, M	8968700	моль
Коефіцієнт теплопровідності, LT	21686	Вт/(м·К)
Середня молярна маса, MM	1115000	кг/кмоль
Середня молярна маса газової фази, MM.г	1023400	кг/кмоль
Масова доля всіх конденсованих фаз, Z	55512	1

Термодинамічні параметри стану ПГС дозволяють оцінити рівноважну ступінь розділення газо-рідинних потоків за рівнянням залежності константи рівноваги K_p від зміни ентальпій ΔH^0 та ентропій ΔS^0 .

Важливість дослідження не викликає сумнівів, оскільки використання розробленої моделі є основою для подальшого синтезу автоматичних систем управління. Таким чином, застосування моделі процесів деструкції є необхідним аспектом при впровадженні технології у промислових масштабах.

3.4 Визначення технологічних параметрів конденсації газо-рідинних потоків на контурах БЦС

Оптимізація температурних режимів Багатоконтурної циркуляційної системи здійснюється на основі розрахунку константи рівноваги K_p та повного матеріального балансу фазових потоків ПГС при різних температурах для кожного контуру методом послідовних наближень. Залежно від необхідного значення масового вмісту ключового компонента виконується ряд ітерацій комплексу підпрограм розрахунку коефіцієнтів теплофізичних властивостей компонентів ПГС в заданих температурних умовах.

Розрахунок завершується при досягненні заданого значення масового вмісту ключового компонента з необхідною точністю. Після цього проводиться розрахунок масових витрат рідкої і газової фаз. На цьому процес розрахунку процесів встановлення фазової рівноваги в БЦС можна вважати завершеним. Визначаємо оптимальну температурну межу розділення ПГС. Температурна межа - це значення, що знаходиться між температур кипіння при робочих умовах компонентів, що лежать по різні боки уявної лінії поділу ПГС.

Складання матеріального балансу починаємо з приходу ПГС на перший контур БЦС, виходячи з умови витрати, що становить 50 кг/год. Результати розрахунків зведено до загальної таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Матеріальний баланс Багатоконтурної циркуляційної системи

БЦС	Температура внутріш- нього об'єму контур $T, ^\circ\text{C}$	Моле- куляр. маса $M,$ кг/кмоль	Витрата та масова частка ПГС, яка поступає в контур		Витрата та масова частка первинної газової суміші, яка надходить з контуру до наступного						Констан- та рвноваги K_j
			$G_j,$ кг/Г	$y_i, \%$	$G_j, \text{кг/Г}$	$y_{ij}, \%$	e_j	$F_j, \text{кг/Г}$	$x_{ij}, \%$	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
	365	842	50,0	0,595	31,5	0,375	63	18,5	0,220	37	0,233
	360	1836	50,0	0,595	28,5	0,339	57	21,5	0,256	43	0,298
	355	827	50,0	0,595	25,5	0,303	51	24,5	0,292	49	0,363
	345	798	50,0	0,595	15,5	0,184	31	34,5	0,411	69	0,494
	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

Продовження таблиці 3.5

	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
	160	332	14,0	0,159	8,1	0,092	58	5,9	0,067	42	11,569
	155	318	14,0	0,159	7,4	0,084	53	6,7	0,074	47	11,806
	140	281	14,0	0,159	4,3	0,049	31	9,6	0,109	69	12,479
	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
	85	236	10,1	0,114	2,525	0,029	25	7,575	0,085	75	16,491
	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

Здійснення процесу охолодження контуру до $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 .

Здійснення конденсації при $335\text{ }^{\circ}\text{C}$ - збільшує частку сконденсованих фракцій та зменшує частку газової фази. Це супроводжується конденсацією всіх енергетично цінних компонентів ПГС, що при переході на наступний контур мають складати основу для отримання кінцевих цільових продуктів.

Так, для 1 контуру встановлено температуру охолодження, яка складає $360\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 $245\text{ }^{\circ}\text{C}$, за якої досягається отримання масових витрат газо-рідинних потоків у співвідношенні 49% та 51 %. На 3 контурі постає завдання отримання газо-рідинової 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 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, яка дозволяє забезпечити її масовий вихід у кількості 72%.

Таким чином, розроблена математична модель рециркуляції газо-рідинних потоків в БЦС, що оснований на залежності константи рівноваги від температури охолодження контурів, дає можливість встановити раціональні режими управління обладнанням з забезпеченням екологічної безпеки процесу утилізації ЗАШ та ГТВ за технологією БЦП.

Основні результати та висновки до розділу 3

1. 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; інтенсивний режим нагрівання реакційного обладнання (потужність пальника 50 – 800 кВт, витрата газу 17-84,7 нм³/час), що призводить до збільшення корисної роботи термодинамічної системи БЦП до 176480 кДж. Отримано склад первинної ПГС ($C_{ПГСi}$), встановлено температурний інтервал 565-575 °С при якому здійснюється найбільший вихід основних теплотворних компонентів.

2. Результатом моделі є розрахунки визначення складу та мольного потоку рідкої та парової фази, що розділяються на контурах на основі спільного рішення системи рівнянь матеріального балансу рециркуляції ПГС в БЦС та рівняння рівноважних фаз за вмістом ключового компонента i .

Так, для 1 контуру встановлено температуру охолодження, яка складає 360°С. 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%.

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.

Використання методів математичного моделювання на підготовчих стадіях дозволяє зменшити матеріальні та технологічні витрати за рахунок мінімального використання енергетичних ресурсів для оптимізації кількості та якості рідкої фракції як цільового продукту.

Результати, викладені у розділі 3, опубліковані у роботах [126, 130, 133].

РОЗДІЛ 4

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ЕФЕКТИВНОСТІ
РОЗДІЛЕННЯ ПГС НА КОНТУРАХ БЦС4.1 Встановлення залежності параметрів розділення ПГС на контурах БЦС в умовах
встановлення газу - рідинної рівноваги

Матеріальний баланс кожного контуру здійснювався для оптимізації температурного режиму з ціллю отримання якісного палива та рециркуляції важких, небезпечних компонентів та зведення їх вмісту до мінімуму в кінцевих продуктах піролізу ЗАШ та ГТВ.

Для якісного аналізу рециркуляції первинної ПГС в БЦС з встановленням механізму розподілу мольних та масових витрат потоку побудовано матеріальний баланс за розподіленням вмісту вуглеводневих компонентів (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Матеріальний баланс БЦС за розподіленням вмісту вуглеводневих компонентів

Температура контуру, Т, °С БЦС	Витрата ПГС, яка поступає в контур		Витрата ПГС, яка надходить з контуру до наступного				K_j
	G'_j кмоль/год	G_j кг/год	G'_j кмоль/год	G_j кг/год	F'_j кмоль/год	F_j кг/год	
1 контур 360 °С	G'	G	G'_1	G_1	F'_1	F_1	K_{i1}
	201543,82	44,5	114879,98	25,37	86663,84	19,13	0,298
2 контур 245 °С	G'_1	G_1	G'_2	G_2	F'_2	F_2	K_{i2}
	114879,98	25,37	56291,19	12,43	58588,79	12,94	6,161
3 контур 170 °С	G'_2	G_2	G'_3	G_3	F'_3	F_3	K_{i3}
	56291,19	12,43	40529,71	8,95	15761,53	3,48	11,095
4 контур 60 °С	G'_3	G_3	G'_3	G_4	F'_4	F_4	K_{i4}
	40529,71	8,95	18238,37	4,03	22291,34	4,92	18,587

Перший контур. При температурі 350-500 °С конденсуються нормальні алкани C_{21} – C_{34} . Ідентифіковані ізопреноїди починаючи з 2,6,10,14 – тетриметилнонадекан (т.

кип. 351 °С) та закінчуючи 2,6,10,14,19,23,27,31 – октаметилдоконтаном (ліпопан) з т. кип. 459 °С. Вміст алканів зі збільшенням температури кипіння фракції збільшується (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Склад рідкої сконденсованої фракції F_1 на I контурі

Компонент	z_i , моль/г	x'_{il} , %	F_1 , кг/ч	x_{F1i} %
Алкани	0,98	0,004	0,006	0,002
Децен	257,87	0,043	0,531	0,042
Нонан 2,6-диметил	123,45	0,020	0,209	0,020
Інден	9,15	0,013	0,038	0,013
Бутил циклогексан	15,41	0,014	0,047	0,014
Ундецен	247,48	0,037	0,541	0,035
1,4 ундекадієн	19,12	0,015	0,132	0,015
1,11 додекадієн	34,42	0,016	0,156	0,014
Додекан	257,92	0,045	0,550	0,047
Додекан 2 метил	17,1	0,015	0,129	0,015
Тридекан	247,48	0,037	0,541	0,035
Тридекан 6 метил	179,291	0,022	0,401	0,023
Гептилциклогексан	32,42	0,015	0,142	0,013
1,13 – тетрадекадієн	17,1	0,014	0,129	0,014
Тетрадекан	257,87	0,043	0,531	0,042
Тетрадекан 2 метил	19,12	0,015	0,132	0,015
Пектадекан	224,93	0,027	0,491	0,026
2,6,10,14-Тетраметилпентадекан	0,678	0,003	0,005	0,004
Гексадекан	201,231	0,024	0,445	0,024
Гептадекан	143,98	0,021	0,241	0,021
Октадекан	32,42	0,015	0,142	0,015
Нанодекан	9,12	0,013	0,039	0,013
10,14 – тетриметилнонадекан	2,34	0,006	0,012	0,005
Елкозан	1,86	0,005	0,024	0,005

Продовження таблиці 4.2

<i>Циклоалкани</i>	3,781	0,007	0,016	0,006
Цикло С ₅	3,002	0,007	0,014	0,006
Цикло С ₆	2,134	0,006	0,011	0,005
Циклоалкани місткової будови	1,81	0,005	0,019	0,004
<i>Поліциклоалкани</i>	0,434	0,003	0,003	0,003
триметиладамантани	0,97	0,004	0,015	0,004
Тетрациклододекан	0,24	0,002	0,009	0,003
Пентациклотетрадекан	0,017	0,001	0,007	0,002
<i>Ізопренові вуглеводні</i>	0,041	0,0007	0,003	0,0005
6,10,14-Тетраметилпентадекан	0,007	0,0006	0,001	0,0004
6,10,14-Тетраметилгексадекан	0,101	0,001	0,002	0,002
10,14 – тетриметилнонадекан	0,020	0,0004	0,002	0,0003
23,27,31 – октаметилдоконтан	0,76	0,003	0,005	0,002
<i>Біциклічні арени</i>	4499,346	0,323	10,507	0,3908
<i>Неідентифіковані</i>	1800,982	0,1543	2,902	0,147
<i>Всього</i>	8666,384	1,0	19,13	1,0

Вміст циклоалканів в даній фракції складний, однак можливо виділити основні закономірності: а) циклоалкани мають шестичленні та п'ятичленні кільця; б) кільця циклоалканів в основному конденсовані; в) конденсовані циклоалкани мають місткову будову.

В даній фракції в найбільшій кількості містяться моноциклічні циклоалкани, а в найбільшій концентрації містяться тетрациклічні алкани. Арени в фракції як правило представлені компонентами з ареновими кільцями, а також в поєднанні з циклоалкановими кільцями. В невеликих кількостях містяться конденсовані поліциклічні арени, в яких доля циклоалканів мала.

Другий контур. Вміст фракції F_2 (табл. 4.3), що конденсується на 2 контурі, яка складається з нормальних алканів від додекана до ейкозана. Ці вуглеводні утворюються при піролізі гумових відходів у великій кількості. Вміст ізоалканів в

даній фракції представлений монометилзаміщеними та ізопреноїдними структурами. Вміст алканів ізопренової структури складає близько 10-11 %. З алканів ідентифіковані в значних кількостях декаліни. З поліциклоалканів в фракції ідентифіковані моно-, ди-, триметиладаманти, тетрациклододекан, пентациклотетрадекан.

Таблиця 4.3 – Склад рідкої сконденсованої фракції F_2 на II контурі

Компонент	z_i , моль/г	x'_{il} , %	F_1 , кг/ч	x_{F1i}
<i>Алкани</i>	3,571	0,0008	0,002	0,0009
Нонан 2, 6 диметил	70,002	0,009	0,115	0,007
Додекан	163,45	0,013	0,150	0,013
4 метил додекан	52,392	0,007	0,078	0,007
Тридекан	297,462	0,021	0,401	0,023
Тридекан 6 метил	153,983	0,013	0,147	0,012
Гектадекан	50,395	0,007	0,072	0,007
Нанодекан	21,081	0,003	0,018	0,0041
Ейкозан	13,082	0,002	0,013	0,002
Додекана	2,562	0,0006	0,002	0,0007
Тетрадекан	3,572	0,0008	0,002	0,0009
Пентадекан	3,451	0,0008	0,002	0,0008
Гексадекан (цетан)	2,563	0,0006	0,001	0,00062
Гептадекан	2,412	0,0006	0,001	0,0006
Октадекан	2,391	0,0006	0,001	0,0006
Нонадекан	1,938	0,0005	0,0009	0,0006
До эйкозана	1,901	0,0005	0,009	0,0005
Декалін	214,427	0,015	0,224	0,017
<i>Ізопренові вуглеводні</i>	1,708	0,0004	0,0008	0,0004
2,6-метилалкани C_9-C_{11}	3,101	0,0008	0,001	0,0008
2,6,10-триметилалкани $C_{14}-C_{19}$	1,528	0,0004	0,0008	0,0004
6,10,14 – тетраметилалкани $C_{19}-C_{24}$	1,002	0,0003	0,0007	0,0003

Продовження таблиці 4.3

3,7 – диметилалкани C ₁₁ -C ₁₄	1,031	0,0003	0,0007	0,0003
3,7,11 – триметилалкани C ₁₆ -C ₁₉	0,201	0,0001	0,0005	0,0001
2,6,10-Триметилундекан	0,402	0,0001	0,0006	0,0001
<i>Циклоалкани</i>	2,762	0,0006	0,001	0,0006
Моноциклічні	2,998	0,0006	0,001	0,0007
Бициклічних	1,003	0,0003	0,007	0,0003
Трициклічні	2,979	0,0006	0,002	0,0006
Тетрациклічні	0,045	0,00001	0,0005	0,00001
Петнтациклічні	0,561	0,0003	0,0006	0,0006
Гексациклічні	3,671	0,0008	0,003	0,0008
<i>Поліциклоалкани</i>	0,623	0,0003	0,0007	0,0003
Моно-, ди-, триметиладамантани	0,561	0,0001	0,0007	0,0002
Тетрациклододекан	0,004	0,00001	0,0001	0,00001
Пентациклотетрадекан	0,302	0,0001	0,0006	0,0001
<i>Дієнові вуглеводні</i>	0,301	0,0001	0,0006	0,0001
C ₁₂ дієн	45,395	0,006	0,035	0,005
1, 1, 2 тридекадієн	247,467	0,021	0,302	0,023
1, 1, 3 тетрадекадієн	50,395	0,007	0,065	0,008
<i>Алкени</i>	0,71	0,0002	0,0003	0,0003
Інден	19,082	0,003	0,036	0,002
1 бутил 1 циклогексен	74,006	0,009	0,114	0,007
1 децен 1 метил	76,982	0,009	0,126	0,008
1 ундецен	172,439	0,013	0,152	0,012
1 тетрадецен	133,983	0,011	0,139	0,010
C ₁₄ ізоалкен	45,395	0,006	0,035	0,007
1 пентадецен	165,451	0,013	0,149	0,015
1 гексадецен	68,004	0,007	0,112	0,008
<i>Алкени</i>	0,003	0,00001	0,00001	0,00001

Продовження таблиці 4.3

Октадецен	24,082	0,004	0,045	0,003
<i>Біциклічні ацени</i>	2906,773	0,556216	7,47	0,520802
<i>Ацени</i>	0,021	0,00001	0,0001	0,00001
Алкілбензоли C ₁₁ H ₁₆	0,023	0,000003	0,0001	0,000003
Біфенил	0,061	0,000004	0,0002	0,000003
Фенантрен	0,009	0,000001	0,00001	0,000001
Антрацен	0,002	0,000001	0,00001	0,000001
Флоурен	0,001	0,000001	0,00001	0,000001
Нафталін	0,023	0,00002	0,0001	0,00002
структури нафталіну	0,061	0,000004	0,0002	0,000003
Алкілнафталін	0,009	0,000002	0,00001	0,000002
Метиліндани	0,061	0,000004	0,0002	0,000003
Тетралін	0,002	0,000001	0,00001	0,000001
Неідентифіковані	1043,551	0,236	3,294	0,267
<i>Всього</i>	5858,879	1,0	12,94	1,0

Основну масу циклоалканів в фракції складають вуглеводні з шестичленими кільцями, п'ятичленими, циклоалкани змішаної мостоподібної будови. В даній фракції спостерігається циклоалкани, що мають до шести сконденсованих колець, однак переважають вуглеводні, що містять одно та три кільця. Спостерігається зниження вмісту в ряді моноциклічних менше бициклічних менше трициклічних і т.д. Сума циклоалканів в перерахунку на фракцію складає 30 – 40 %. В F₂ фракції міститься: алкілбензоли, починаючи з C₁₁H₁₆: ацени, що містять конденсовані аренові та циклоалканові кільця; алкілнафталіни, починаючи з нафталіна.

Біфенил та його алкілпохідні містяться у фракції у малих кількостях. Зі збільшенням температури кипіння фракції вміст біциклічних аценів збільшується.

Серед алкілбензолів переважають ди- та тризаміщені вуглеводні, з'єднані з кільцем. Моноалкілбензоли в суттєвих кількостях не зустрічаються. Ідентифіковані метиліндани, тетралін та його похідні, а також метилпохідні аценафтена та

флуорена, а також нафталін та його моно-, ди-, три- та тетраметилзаміщені структури.

Третій контур. У фракціях фракція F_3 (табл. 4.4), що конденсується до 150 °С містяться всі класи вуглеводнів: алкани нормальної будови, циклоалкани, бициклоалкани, арени, алкілціклани і алкілбензоли.

Таблиця 4.4 – Склад рідкої сконденсованої фракції F_3 на III контурі

Компонент	z_3 , моль/г	x'_{i3} , %	F_3 , кг/ч	x_{F3i} %
<i>Алкани</i>	0,056	0,0009	0,005	0,0009
Метан	0,042	0,0009	0,004	0,0009
Ундекан	0,007	0,00001	0,0008	0,00001
Додекан	0,013	0,00002	0,002	0,00002
Тридекан	0,056	0,0009	0,005	0,0009
5 – метилдодекан	1,556	0,004	0,037	0,006
пентадекан	4,734	0,018	0,123	0,016
гексадекан	5,004	0,026	0,134	0,027
гектадекан	5,931	0,031	0,152	0,030
Октадекан	31,067	0,185	0,303	0,20947
Нанодекан	17,461	0,082	0,235	0,082
Ейкозан	5,745	0,029	0,148	0,028
Генеейкозан	4,346	0,015	0,115	0,016
Трикозан	1,223	0,004	0,036	0,004
алкени	0,056	0,0009	0,005	0,0009
1 децен	4,998	0,018	0,126	0,019
1 ундецен	5,003	0,026	0,134	0,027
1 додецен	10,304	0,072	0,174	0,070
1 додецен	4,701	0,018	0,123	0,0,20
1 – тридецен	4,678	0,018	0,118	0,018
<i>дієнові вуглеводні</i>	0,4333	0,0013	0,032	0,0013
Транс 1, 4 ундекадієн	2,004	0,009	0,056	0,006

Продовження таблиці 4.4

1, 1, 2 – тридекадієн	31,314	0,21147	0,301	0,189
1,11 додекадієн	1,956	0,004	0,051	0,004
<i>циклоалкани</i>	0,056	0,0009	0,005	0,0009
Гептилциклогексан	10,212	0,101	0,164	0,101
Бутилциклопентан	0,013	0,00002	0,002	0,00002
Изоамилциклопентан	0,042	0,0009	0,004	0,0009
Пропилциклогексан	0,009	0,00001	0,0009	0,00001
Изопропилциклогексан	0,009	0,00001	0,0009	0,00001
1,2-Метилэтилциклогексан	0,016	0,00002	0,003	0,00002
1,3-Метилэтилциклогексан	0,007	0,00001	0,0008	0,00001
1,4-Метилэтилциклогексан	0,003	0,00001	0,0004	0,00001
Бутилциклогексан	0,013	0,00002	0,002	0,00002
Амилциклогексан	0,056	0,0009	0,005	0,0009
Циклононан	0,009	0,00001	0,0009	0,00001
Циклодекан	0,016	0,00002	0,003	0,00002
<i>Алкени</i>	0,042	0,0009	0,004	0,0009
Децен-1	0,003	0,00001	0,0004	0,00001
<i>арени</i>	0,007	0,00001	0,0008	0,00001
<i>біциклічні арени</i>	0,003	0,00001	0,0004	0,00001
толуол	0,013	0,00002	0,002	0,00002
п-ізопропилтолуол	0,016	0,00002	0,003	0,00002
бензол	0,009	0,00001	0,0009	0,00001
мета- и параксиллол, о-ксиллол	0,042	0,0009	0,004	0,0009
инден	0,059	0,0009	0,005	0,0009
этилбензол	0,014	0,00002	0,003	0,00002
Нафталин	0,059	0,0009	0,005	0,0009
аценафтен	0,003	0,00001	0,0004	0,00001
флуорен	0,016	0,00002	0,003	0,00002

Продовження таблиці 4.4

фенантрен	0,014	0,00002	0,003	0,00002
изопрен	0,013	0,00002	0,002	0,00002
гексен-1	0,014	0,00002	0,003	0,00002
гептен-1	0,059	0,00009	0,005	0,00009
Алкил-нафталины 10-15	0,009	0,00001	0,0009	0,00001
Пренитол (3,4-тетраметилбензол)	0,007	0,00001	0,0008	0,00001
Дурол (1,2,4,5-тетраметилбензол)	0,003	0,00001	0,0004	0,00001
Изодурол (2,3-тетраметилбензол)	0,042	0,00009	0,004	0,00009
Гемимеллитол (триметилбензол)	0,009	0,00001	0,0009	0,00001
Пропилбензол	0,016	0,00002	0,003	0,00002
Лимонен	0,013	0,00002	0,002	0,00002
<i>Всього</i>	157,6153	1,0	3,48	1,0

Рідка фракція складається з великого числа органічних сполук і в основному представлена ароматичним класом. Це складна суміш C_6 - C_{24} органічних сполук містять ароматичні сполуки (53,4 - 74,8%), азотовмісні органічні сполуки (2,47 - 3,5%) і кисневмісні речовини (2,29 - 4,85%).

Також виявлено безліч циклічних ароматичних сполук, таких, як нафталіни, Фенантрен, флуорен, дифеніли, їх концентрація, а також концентрація інших ароматичних сполук значно зростає при збільшенні температури проведення процесу

Закономірність *четвертого контуру* полягає в отриманні цільових продуктів у вигляді альтернативного палива фракція F_4 (Табл. 4.5). Основна частина кінцевого продукту складається з невеликого набору вуглеводнів.

Таблиця 4.5 – Склад рідкої сконденсованої фракції F_4 на IV контурі

Компонент	z_4 , моль/г	x'_{i4} , %	F_4 , кг/ч	x_{F4i} %
<i>алкани</i>	1,397	0,0009	0,013	0,0009
Пропан C_3	1,452	0,0009	0,014	0,0009

Продовження таблиці 4.5

Бутан C ₄	11,134	0,068	0,125	0,066
Изобутан	0,062	0,0009	0,002	0,0009
Пентан C ₅	15,633	0,091	0,4388	0,095
Гексан C ₆	18,756	0,119	0,5578	0,117
Метилпентан 84-97%	0,563	0,0002	0,008	0,0003
2-Метилпентан	0,779	0,0008	0,009	0,0008
3-Метилпентан	0,557	0,0005	0,008	0,0004
2,2-Метилбутан	0,458	0,0003	0,007	0,0004
2,3-Диметилбутан	0,995	0,0009	0,015	0,0008
Гептан C ₇	16,883	0,094	0,5468	0,096
Октан C ₈	14,723	0,092	0,4338	0,090
Нонан C ₉	13,134	0,087	0,4278	0,089
Декан C ₁₀	5,112	0,007	0,065	0,007
2-Метилгексан	0,332	0,0002	0,006	0,0002
3-Метилгексан	0,632	0,0005	0,008	0,0005
2,2-Диметилпентан	0,321	0,0002	0,006	0,0002
3-Этилпентан	0,330	0,0002	0,006	0,0002
2-Метилгептан	0,287	0,0002	0,006	0,0002
2,2,4-Триметилпентан	0,551	0,0003	0,007	0,0003
<i>циклоалкани</i>	1,051	0,0004	0,011	0,0004
Циклопентан	6,602	0,008	0,074	0,008
Этилциклопентан	1,398	0,004	0,013	0,004
цис-1,2-Диметилциклопентан	2,404	0,007	0,018	0,007
транс-1,2-Диметилциклопентан	2,271	0,007	0,017	0,007
1,3-Диметилциклопентан	2,409	0,007	0,018	0,007
цис-1,2-Метилэтилциклопентан	1,998	0,006	0,017	0,006
Метилэтилциклопентан	1,782	0,006	0,017	0,006
Циклогексан	14,003	0,089	0,436	0,079

Продовження таблиці 4.5

Триметилциклогексан	1,057	0,0009	0,011	0,0009
Этилциклогексан	1,068	0,0009	0,011	0,0009
1,1-Диметилциклогексан	1,099	0,0009	0,011	0,0009
Циклогептан	39,114	0,20604	0,954	0,20604
3.3.0 бициклооктан	0,056	0,00009	0,002	0,00009
3.2.1 бициклооктан	0,046	0,00009	0,002	0,00009
1,5-Диметилбициклооктан	0,046	0,00009	0,002	0,00009
Бицикло (4.4.0) декан (Декалін)	2,004	0,006	0,015	0,006
Адамантан	2,003	0,006	0,015	0,006
<i>Алкени</i>	0,007	0,00001	0,001	0,00001
Етилен	0,003	0,00001	0,001	0,00001
Пропилен	0,042	0,0009	0,002	0,0009
Гексен-1	0,009	0,00001	0,001	0,00001
Гептен-1	0,016	0,00002	0,002	0,00002
Октен-1	0,013	0,00002	0,002	0,00002
<i>Арени</i>	0,007	0,00001	0,001	0,00001
Бензол	3,641	0,007	0,024	0,007
Толуол	6,134	0,008	0,072	0,008
о-Ксилол	6,004	0,008	0,071	0,008
м-Ксилол	3,002	0,007	0,022	0,007
п-Ксилол	3,489	0,007	0,023	0,007
Этилбензол	3,559	0,007	0,024	0,007
Псевдокумол	2,896	0,007	0,019	0,007
Мезитилен	1,853	0,006	0,015	0,006
Кумол (изопропилбензол)	2,005	0,007	0,015	0,008
н-изопропилбензол	1,889	0,006	0,015	0,005
Не ідентифіковані вуглеводні	1,997	0,006	0,015	0,006
Індан	0,563	0,0003	0,009	0,0002

Продовження таблиці 4.5

Толуол, етилбензол+ксилоли, Стирол	0,946	0,0005	0,010	0,0006
C ₂ -C ₅ , ізопрен	0,333	0,0002	0,006	0,0002
<i>Всього</i>	222,91	1,0	4,92	1,0

Монозаміщені метилпентани складають 84-97 % всіх ізогексанів, а вміст 2,2-дибутилбутана менше ніж 2,3-дибутилбутана. Вміст 2-метилпентана більше ніж 3-метилпентана. Вміст ізооктанів у фракції представлений переважно метилгептанами, що складають 60-85 % ізооктанів, при цьому переважають 2-, 3-метилгептани, а вміст 4-метилгептана не великий.

Моноциклоалкани представлені циклопентаними та циклогексанами. Циклопропани відсутні, в той час як ідентифіковані в незначних кількостях циклобутан, циклогептан та метилциклогептан. Серед циклопентанів C₇ переважають дизаміщені, вміст етилциклопентану не перевищує 30 % (на всю суму циклопентанів), а може бути і нижче.

Найбільше в нього міститься 1,2- та 1,3- диметилциклопентанів. Циклопентани C₈ представлені в основному триметилзаміщеними структурами. Для них характерна наступна закономірність: вміст диметилциклогексанів вище вмісту етилциклогексану, серед диметилциклогексанів переважають з'єднання, що не містять четвертичного атома вуглецю.

Циклопентани C₉ містять тризаміщені структури. Триметилциклогексанів більше ніж дизаміщених, монозаміщених, котрі присутні у незначних кількостях. Присутній ряд біциклоалканів C₇-C₁₀ з конденсованими кільцями та трициклоалкан C₁₀ – адамантан (т. кип 192 °C).

Знайдені всі можливі арени з відповідними температурами кипіння. Алкілбензоли C₈ містять більше диметилбензолів ніж етилбензолів. З триметилбензолів більше всего міститься термодинамічно стійкого 1,2,4-триметилбензолу. Серед дизаміщених також переважає найбільш термостійкий 1,3-метилбензол. Також в не великій кількості в фракції ідентифікований індан.

4.2 Особливості розподілу гетероатомних сполук по фракціях та механізм забезпечення їх деструкції

Наявність у кінцевій фракції сірчастих сполук та кисневмісних речовин знижує її якість та створює можливості потрапляння цих небезпечних компонентів у навколишнє середовище, тому вміст їх строго контролюється за рахунок вторинної деструкції.

Так, для забезпечення екологічної безпеки отриманих продуктів та всього процесу утилізації ГТВ за технологією БЦП вміст гетероатомних компонентів по фракціях з встановленням особливостей їх розподілу представлено у вигляді окремого матеріального балансу (табл. 4.6).

За рахунок вибору раціональних температур охолодження контурів вміст гетерогенних компонентів у кінцевій фракції в порівнянні з вмістом у первинній ПГС вдалося зменшити на 89 %. Це чітко простежується з даних таблиці 4.6, що демонструє динаміку зменшення вмісту небезпечних компонентів у конденсованих фракціях на кожному контурі БЦС.

Для визначення молярної концентрації компонентів z_l (відношення кількості моль компоненту до маси потоку, вираженої в моль/кг), їх мольного вмісту x'_{ij} (% від загальної кількості мольного потоку) в сконденсованих фракціях та порівняння отриманих розрахункових даних з результатами експерименту наведено покомпонентні матеріальні баланси (табл. 4.7–4.9).

У розподілі хімічних елементів по фракціям спостерігається певна закономірність - вони концентруються в висококиплячих фракціях. В середні та важкі фракції потрапляють найбільш стійкі з'єднання, які не руйнуються при температурі википання фракції в умовах розділення ПГС на контурах.

Проведені розрахунки варіювання температур охолодження від зміни константи рівноваги показали, що саме при температурі 367 °C на першому контурі конденсується фракція, що містить у своєму складі найбільшу кількість гетерогенних з'єднань. Вміст сірковмісних сполук у фракції значний, представлені у вигляді сульфідів (50-70 %) та у вигляді тиофенових кілець.

Таблиця 4.6 – Матеріальний баланс БЦС щодо розподілення вмісту гетероатомних з'єднань по фракціях

Температура контуру, Т, °С БЦС	Витрата та масова частка ПГС, яка поступає в контур			Витрата та масова частка первинної газової суміші, яка надходить з контуру до наступного						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	

Таблиця 4.7 – Склад рідких сконденсованих фракцій продуктів термічної утилізації ГТВ щодо сполук сульфуру

Сірковмісні зеднання	I контуру t=360 °C		II контуру t=245 °C		III контуру t=170 °C		IV контуру t=60 °C	
	z_1 , моль/Г	x'_{i1} , %	z_2 , моль/Г	x'_{i2} , %	z_3 , моль/Г	x'_{i3} , %	z_4 , моль/Г	x'_{i4} , %
Сульфіди	15,63	0,23	8,19	0,27	2,63	0,28	2,61	0,27
Меркаптани R-SH, дисульфіди R ₂ S ₂ та елементарна сірка	1,47	0,03	1,39	0,11	1,25	0,17	1,33	0,14
сірководень	0,54	0,04	0,24	0,03	0,71	0,04	0,27	0,09
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	0,58	0,19
Тиациклопентани	-	-	1,26	0,06	-	-	-	-
Тиабіциклоалкани	2,45	0,17	3,55	0,13	-	-	-	-
Тиатрициклани	-	-	4,36	0,15	-	-	-	-
Тиандани	-	-	2,23	0,06	-	-	-	-
Тианафтени	-	-	1,62	0,03	-	-	-	-
Тиоалкани (діалкілсульфиди)	4,60	0,11	-	-	1,19	0,13	-	-
Тиоциклани (циклічні діалкілсульфиди)	3,23	0,08	-	-	1,32	0,07	-	-
Тиоли R-SH	1,41	0,03	-	-	1,01	0,06	1,43	0,15
Тиоэфіры R-S-R	0,76	0,02	-	-	-	-	1,61	0,16
Всього	43,14	1,0	29,21	1,0	11,11	1,0	7,85	1,0

Таблиця 4.8 – Склад рідких сконденсованих фракцій продуктів утилізації ГТВ щодо кисневмісних компонентів

Кисневмісні з'єднання	I контуру t=360 °C		II контуру t=245 °C		III контуру t=170 °C		IV контуру t=60 °C	
	z_1 , моль/Г	x'_{i1} , %	z_2 , моль/Г	x'_{i2} , %	z_3 , моль/Г	x'_{i3} , %	z_4 , моль/Г	x'_{i4} , %
<i>Нафтові кислоти</i> (C_nH_mCOOH) циклопентанкарбонова кислота	4,22	0,17	1,32	0,14	1,06	0,19	-	-
метил-, диметил-та триметил циклопентанкарбонова кислота	-	-	1,03	0,03	-	-	-	-
циклогексанкарбонова (нафтенова) кислота та її метилпохідні	1,83	0,09	0,96	0,09	-	-	-	-
карбонова кислота	-	-	1,57	0,17	-	-	1,36	0,33
Циклопентаноцетова кислота	-	-	1,39	0,13	-	-	-	-
аліфатичні кислоти C_6-C_{16} :	-	-	0,73	0,03	-	-	-	-
валеріанова $CH_3(CH_2)_3COOH$	-	-	-	-	0,71	0,17	-	-
аренові кислоти	-	-	-	-	1,25	0,21	-	-
ізокапронова кислота $C_6H_{11}COOH$	-	-	-	-	-	-	1,63	0,36
<i>Нафтові феноли</i> фенол (C_6H_5OH),	3,54	0,16	2,42	0,15	-	-	-	-
етил- та диетилфенол	-	-	1,03	0,04	-	-	-	-

Продовження таблиці 4.8

крезол ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$),	2,29	0,14	2,71	0,12	-	-	0,91	0,31
ксиленол ($(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$)	4,06	0,21	0,86	0,07	-	-	-	-
ацетон	-	-	-	-	1,34	0,20	-	-
<i>циклічні кетони</i>								
флуоренон	2,82	0,11	-	-	-	-	-	-
метилетил-, метилпропил-, метилізопропил-, метилбутил- етилізопропилкетони	-	-	-	-	1,39	0,23	-	-
складні ефіри	2,97	0,12	-	-	-	-	-	-
нафтолин	-	-	1,31	0,03	-	-	-	-
Всього	21,55	1,0	14,622	1,0	5,562	1,0	3,934	1,0

Таблиця 4.9 – Склад рідких сконденсованих фракцій продуктів утилізації ГТВ щодо азотовмісних компонентів

Азотовмісні зеднання	I контуру t=360 °C		II контуру t=245 °C		III контуру t=170 °C		IV контуру t=60 °C	
	z_1 , моль/Г	x'_{i1} , %	z_2 , моль/Г	x'_{i2} , %	z_3 , моль/Г	x'_{i3} , %	z_4 , моль/Г	x'_{i4} , %
Основні зеднання азоту								
Піридин		0,01	2,16	0,25	-	-	-	-
Хінолін		0,01	0,91	0,11	-	-	-	-
Ізохінолін		0,01	1,75	0,19	-	-	-	-
Метил-, ди- та триметилпірідини		-	-	-	0,75	0,31	1,022	0,49
<i>Нейтральні зеднання азоту</i>								
Пірол	0,07	0,2	1,16	0,14	1,16	0,33	-	-
Карбазол		0,2	0,58	0,06	-	-	-	-
Індол		0,2	0,70	0,09	-	-	-	-
Бензпірол		0,2	1,04	0,16	-	-	-	-
Алкілпохідні піролу		-	-	-	1,25	0,36	1,221	0,51
Всього	12,344	1,0	8,34	1,0	3,175	1,0	2,243	1,0

z_1 , моль/кг - молярна концентрація компонента (відношення кількості молів компонента до маси потоку, на один кілограм фракції доводиться 1 моль компонента); x'_{ij} - мольна доля компонента рівноважній рідкій фазі.

На другому контурі отримуємо фракцію, що містить у своєму складі сірку від 15 до 25 %, яка представлена в сульфідами циклічної будови та остаточною сіркою.

На третьому контурі конденсується фракція, з невеликим вмістом сірчанних зєднань, які представлені сульфідами, сірководнем, тиолами та іншими простими сполуками з коротким вуглеводневим ланцюгом.

Отримана кінцева фракція 4 контуру, що є альтернативним паливом містить сірку, однак її вміст значно менший 5% від вмісту сірки в первинній масі гумових відходів. Сполуки сірки представлені меркаптаними (тиолами), сульфідами та тиофенами.

Вміст азоту у фракції першому контурі змінюється від 0,02 до 0,2 %, частина з них розкладається в реакторі, а решта переходить до більш легких фракцій. Вміст кисневмісних сполук першому контурі складає 1,0-1,5 %, які представлені нафтовими кислотами.

Кисень у фракції на другому контурі міститься у вигляді фенолів і кислот та не перевищує 1,5 %. Кисневмісні зєднання представлені карбоновими та аліфатичними кислотами C₆-C₁₆. Вміст зєднань азоту малий, оскільки основна частина їх міститься в залишках, та не перевищує 0,1 %. Вміст азоту та кисневмісних зєднань на 3 та 4 контурі дуже малий, менше 0,02 %.

Механізм розкладання сіркоорганічних зєднань за технологією БЦП.

Отримані рідкі сконденсовані фракції 1, 2, 3 контуру за рахунок рециркуляції піддаються вторинній деструкції з розкладанням сіркоорганічних зєднань на більш легкі, тим самим зменшуючи небезпеку від потрапляння токсичних компонентів в кінцеву фракцію в великій концентрації [134].

Термічне розкладання здійснюється по наступним схемам. Сконденсовані аліфатичні сульфіді (тіоефіри) - нейтральні при низьких температурах, однак термічно менш стійкі та розкладаються при нагріванні вище 130-160 °C з утворенням сірководню та меркаптанів.

Розкладання сульфідів с утворенням меркаптанів та олефінів. При більш високих температурах можлива повна дезагрегація молекули сульфідіду з утворенням сірководню, водню, вуглецю та олефіну.

При термічному розкладанні меркаптани виділяють сірководень, водень, вуглець та олефіни. Дисульфідиди можуть розкладатися в залежності від температурних умов з утворенням: сульфідів та вільної сірки; меркаптанів, вільної сірки та олефіну; тиофенів, сірководню та водню.

Таким чином, внаслідок деструкції висококиплячих сульфідів, тиофенів та дисульфідів, що містяться у сконденсованих потоках фракцій F_1 , F_2 , F_3 досягається отримання кінцевої фракції з допустимим вмістом гетерогенних з'єднань, не перевищуючи граничних концентрацій [31, 32] та забезпечуючи екологічну безпеку отриманих палив та всього процесу в цілому.

Кореляція експериментальних даних, отриманих при проведенні дослідження за допомогою газової хроматографії для визначення якісного та кількісного складу отриманих зразків, свідчить про достовірність висновків та адекватності запропонованої математичної моделі процесу рециркуляції потоків на контурах.

Отримані рідкі сконденсовані фракції 1, 2, 3 контуру повертаються до реактору та піддаються вторинній деструкції з розкладанням гетерогенних сполук на більш легкі, тим самим зменшуючи небезпеку від потрапляння токсичних компонентів в кінцеву фракцію в великій концентрації.

4.3 Підтвердження адекватності розроблених математичних моделей з оцінкою достовірності отриманих результатів

Для підтвердження адекватності моделі було проведено серію експериментальних досліджень [135], в ході яких, відповідно до розрахункових даних щодо оптимальних температур охолодження контурів, були відібрані зразки сконденсованих рідких фракцій з кожного контуру. З застосуванням газорідинної хроматографії на хроматографі «Neochrom» [136] було проведено дослідження рідких фракцій та визначений їх вуглеводневий склад.

Для узагальнення отриманих результатів, а також порівняння фізико-хімічних показників, що характеризують властивості та якість отриманих рідких фракцій з кожного контуру сформовано таблицю 4.10.

Таблиця 4.10 – Фізико-хімічні показники та характеристика сконденсованих рідких фракцій з кожного контуру, отриманих при утилізації ЗАШ та ГТВ

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		фракція F_1	фракція F_2	фракція F_3	фракція F_4	
Температура охолодження контуру, °С	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, % (мас)	ДСТУ 10585-99	1,08	0,734	0,198	0,279	0,5
Густина при 20 °С, кг/м ³	ДСТУ 3900 ДСТУ 10585-99	1032	948	881	837	900
Вязкість при 20 °С, 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, % (мас)	-	4,32	2,67	0,89	0,31	0,30

В ході досліджень виявлено - з фракційним та хімічним складом є чіткий нерозривний зв'язок з іншими важливими властивостями (Додаток М), що в сукупності визначають якість фракції в цілому та дозволяють використовувати її як альтернативне паливо.

Так, наприклад, ймовірність виникнення детонації при роботі на даному двигуні істотно залежить від хімічного складу застосовуваного автобензину. Так, фракції з легшим фракційним складом мають більш високе октанове число. Найбільш стійкі до детонації ароматичні та ізопарафінові вуглеводні, а схильні до детонації нормальні парафінові вуглеводні бензину. Антидетонаційні властивості бензинових фракцій визначаються в основному співвідношенням груп алканів, ізоалканів, циклопентанів, циклогексанів та аренів. Високі октанові числа бензинів можуть бути забезпечені тільки при великому вмісті аренів.

З аналізу властивостей моторних палив (табл. 4.10) можна зробити висновок, що основними для бензинових фракцій є фракційний та хімічний склад, тиск насичених парів, детонаційна стійкість, токсичність.

Залежність оптимального температурного режиму кожного контуру від газорідинної рівноваги безпосередньо визначає фракційний вуглеводневий склад фракцій та вміст гетероатомних з'єднань (табл. 4.11).

Таблиця 4.11 – Фракційний склад сконденсованих рідких фракцій та вміст гетероатомних сполук

Груповий вуглеводневий склад	Алкани (парафінові), %	Нафтени (циклоалкани), %	Ароматичні (арени), %	Олефіни (алкени, диалкени) %	Сірковмісні, %	Кисневмісні, %	Азотовмісні, %	Всього %
1 фракція F_1	45,3	9,3	37,4	6,9	1,08	0,48	0,31	100
2 фракція F_2	41,3	17,0	32,4	7,8	0,734	0,33	0,21	100
3 фракція F_3	26,0	34,1	31,3	7,7	0,198	0,09	0,06	100
4 фракція F_4	1,9	57,1	32,2	8,5	0,279	0,01	0,01	100
Газ до G_4	метан - 40; етан -15,5; пропан - 6; н-бутан - 2; и-бутан -2,5; пропилен -1,8; етилен -2; бутен -1,2; водень - 18,5; CO - 5; CO ₂ -5,5							

Варіювання температурним режимом контурів охолодження дає можливість отримати фракційний склад вихідного продукту, що складається у переважній більшості з нафтових 57,1 % та ароматичних вуглеводнів 32,2 % та визначають енергетичний потенціал вторинного продукту.

Із таблиці 4.11 видно, що на виході з БЦС фракція G_4 являє собою газову суміш з вмістом метану 10 %, а, отже, має цінність як альтернативне газове паливо для комунально-побутового призначення. З огляду на великий вміст водню, даний потік газової суміші буде використано як енергоносіє для підтримки процесу утилізації відходів за технологією БЦП.

Досягнення значень ряду параметрів фракції та властивостей (Додаток М) дозволяють максимально наближати її якість до якості основних марок бензинів та використовувати як альтернативне паливо. З аналізу таблиці 4.11 можна стверджувати, що фракція F_4 буде краще протистояти детонації, оскільки в ній за фракційним складом переважають нафтові вуглеводні, потім ароматичні, а доля нормальних парафінових вуглеводнів найменша.

Наявність у кінцевій фракції сірчастих сполук та кисневмісних речовин знижує її октанове число [67, 123], тому вміст їх в строго контролюється за рахунок вторинної деструкції.

Проведені розрахунки варіювання температур охолодження від зміни константи рівноваги показали, що саме при температурі 360 °С на першому контурі конденсується фракція, що містить у своєму складі найбільшу кількість гетерогенних з'єднань. Вміст сірковмісних сполук у фракції значний, представлені у вигляді сульфідів (50-70 %) та у вигляді тиофенових кілець. Вміст азоту у фракції змінюється від 0,02 до 0,2 %, частина з них розкладається в реакторі, а решта переходить до більш легких фракцій. Вміст кисневмісних сполук складає 1,0-1,5 %, які представлені нафтовими кислотами.

На другому контурі отримуємо фракцію, що містить у своєму складі сірку від 15 до 25 %, яка представлена в сульфідами циклічної будови та остаточною сіркою. Кисень у фракції міститься у вигляді фенолів і кислот та не перевищує 1,5 %. Кисневмісні з'єднання представлені карбоновими та аліфатичними кислотами C_6-C_{16} .

Вміст зєднань азоту малий, оскільки основна частина їх міститься в залишках, та не перевищує 0,1 %.

На третьму контурі конденсується фракція, з невеликим вмістом сірчаних зєднань, які представлені сульфїдами, сірководнем, тиолами та іншими простими сполуками з коротким вуглеводневим ланцюгом. Вміст азоту та кисневмісних зєднань в дуже малий, менше 0,02 %.

Отримані кінцеві цільові продукти, що є альтернативним паливом містить сірку, однак її вміст значно менший 5% від вмісту сірки в первинній масі гумових відходів. Сполуки сірки представлені меркаптаними, сульфїдами та тиофенами. Вміст азоту та кисневмісних сполук в дуже малий, менше 0,01 % (табл. 4.12).

Таблиця 4.12 – Результати розрахункових та експериментальних досліджень з визначення компонентного складу рідкої фази процесу утилізації ЗАШ та ГТВ

Компоненти гетероатомних сполук	Масова частка гетероатомних компонентів, % (мас)			Відповідність вимогам нормативних документів
	Розрахункові значення	Експериментальні значення	ДСТУ 4840:2007 ДСТУ 7688:2015	
Меркаптани (Тиоли)	0,0031	0,0028	0,002-0,005	відповідає
Тиофени	0,143	0,135	0,10-0,20	відповідає
Сульфїди ароматичні	0,032	0,0038	0,050	відповідає
Сульфїди аліфатичні	0,076	0,071	0,08-0,10	відповідає
Дисульфїди	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

Достовірність моделі підтверджена розходженням даних в межах 7 % (табл.

4.12), дозволяє зробити висновок про ефективність застосування розробленої моделі. 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.

Масову частку сполук сульфуру 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. Проведений огляд властивостей та показників сконденсованих фракцій дозволяє зробити висновок про ефективність застосування розробленої моделі, оскільки товарна кінцева фракція має найвищі показники серед інших фракцій, що відповідають нормам моторного дизельного палива (Додаток Н) [56, 65] та можуть бути використані у якості альтернативного пального.

4.4 Результати експериментальних досліджень отриманих кінцевих продуктів при термічній утилізації ЗАШ та ГТВ за технологією БЦП

Характеристика отриманої піролізної фракції. Отримані фракції відрізняються від вихідної піролізної смоли, повністю позбавлені різкого неприємного запаху і цілком придатні для використання в якості альтернативних видів палива. Теплотворна здатність одержуваного палива складає близько 42 МДж/кг, що трохи вище, ніж у деяких комерційних палив.

Для застосування енергетично цінної рідкої фракції в стандартних теплових та енергетичних установках необхідно, щоб всі фізичні характеристики відповідали нормативним показникам, які висуваються для стандартних палив нафтового походження та для палив комунального призначення (Додаток П). При виявленні їх відхилень від стандартних норм потрібно вирішувати проблему, яка стосується стабілізації даних показників (табл. 4.13).

Цетанове число є головним експлуатаційним показником, від нього залежить

температура спалаху паливних рідин у двигунах. Знижені значення температури спалаху спостерігаються у легкій рідкій фракції БЦП (24°C). Це свідчить про низький показник цетанового числа, тобто палива з такими значеннями будуть мати низькі показники спалаху робочої суміші, що призведе до неекономічної роботи двигуна і неповного згоряння палива.

Фракційний склад бензинів визначають для виявлення вуглеводневого складу палива. При цьому відзначають температуру початку дистилювання, температуру випаровування 10, 50, 90% фракції і кінця кипіння, або обсяг випаровування при 70, 100 і 180 °С.

Таблиця 4.13 – Характеристика фізичних показників легкої рідкої фракції отриманої методом БЦП на газовому хроматографі UniChrom-SIMDIS

Назва показника	Рідка фракція піролізу шин	Бензин А - 92	Дизельне паливо ЛДСТУ 3868-99
Густина при 20 °С, кг/м ³	925	Не нормується	840
Вміст сірки, %	0,37	0,05	0,05 – 0,5
Температура застигання, °С	-29	Не нормується	-10 - (-25)
Температура спалаху в закритому тиглі, °С	24	Не нормується	40
Вміст механічних домішок, %	0,099	Сліди	Відсутні
Вміст води, %	0,09	Сліди	Сліди
Зольність, %	0,05	Не нормується	0,01

Пускові властивості бензину залежать від вмісту в ньому легких фракцій, які можуть бути визначені по температурі дистилювання 10% і 50% фракції, вони википають при температурі до 75 °С. Чим нижче температура навколишнього повітря, тим більше легких фракцій потрібно для запуску двигуна. За даними таблиці 2.8 температура випаровування 10% рідкої фракції БЦП становить 50 °С, а

50% - 86 °С. Це свідчить про середній вміст легких вуглеводнів в паливі. Значить, використання альтернативного рідкого палива при низьких температурах не повинно викликати труднощів при запуску двигуна, знижувати час прогріву, зносостійкість двигуна, повноту згоряння палива та випаровуваність палива.

Порівняння вмісту груп вуглеводнів отриманої кінцевої рікової фракції з аналогічними показниками їх вмісту у різних фракціях перегонки нафти представлено в таблиці 4.14.

Таблиця 4.14 – Вуглеводневий склад бензинових фракцій різних процесів переробки нафти та рідкий продукт БЦП піролізу шин

Бензини	Склад вуглеводнів			
	Арени	Циклоалкани	Алкани	Алкени
Прямогонний бензин:				
Татарської нафти	3-10	20-30	60-80	1-2
Західносибірської нафти	7-12	22-35	55-70	1-2
Бакінської нафти	2-10	40-65	25-50	-
Каталітичний риформінг				
м'якого режиму	40-50	50-60		1-2
жорсткого режиму	60-70	30-38		1-2
Бензин термічного крекінгу	15-35	50-60		15-25
Бензин коксування	20-25	25-35		45-60
Легка смола піролізу	45...60	10...18		20...28
Рідка фракція БЦП	3-18	1-10	8-37	14-38

Фракційний склад рідкого піролізного палива при температурах перегонки:

34 °С - 150 °С – 29,61%; 150 °С - 200 °С – 30,68%;

200 °С - 250 °С – 25,58 %; 250 °С - 286 °С – 9,22 %

Температура спалаху одержуваного рідкого піролізного палива складає - від 27 до 52°С залежно від керованого температурного режиму контурів циркуляційної системи багатоконтурного циркуляційного піролізу (БЦП).

Кінематична в'язкість при 20 °С – 3,0 - 6,0 мм²/с.

Підвищений показник щільності в піроконденсаті (925 кг/м^3) піролізу автомобільних шин впливає на питомі ефективні витрати пального і рух палива в паливній системі. Це призводить до затримки часу пуску двигуна і порушення режиму його роботи. При використанні легкої рідкої фракції БЦП даних порушень в паливній системі спостерігатися не буде. Оскільки її щільність становить $737,6 \text{ кг/м}^3$ при нормі 840 кг/м^3 для дизельних палив літніх марок.

Числовий показник температурами застигання має знижене значення в рідких фракціях піролізу шин і БЦП (-29°C і -70°C відповідно), перевищує даний показник рідка фракція, отримана від піролізу полімерів. Отже, в рідких фракціях БЦП і низькотемпературного піролізу шин вміст парафінових вуглеводнів незначний і їх використання при низьких температурах не спричинить зміни в русі палива по паливній системі і пускових характеристиках двигуна. Високий показник даної характеристики дає можливість транспортувати альтернативне паливо на далекі відстані, також, при використанні його як пічного палива воно не вимагає додаткового підігріву, для кращого розпилювання в форсунках теплоустанов, в зимовий період року. Знизити даний показник дозволить антифризова присадка до стандартних палив.

Підвищене значення зольності в рідкій фракції полімерів і автомобільних шин ($0,05\%$) впливає на збільшення концентрації твердих частинок у вихідних газах, швидкість корозії деталей двигуна і абразивний знос деталей. Тобто використання такого палива зменшує термін роботи двигуна. У легкій рідкій фракції БЦП показник зольності знаходиться в межах норми, що покращує її експлуатаційні властивості. Знизити процентний вміст зольності в паливі можна шляхом фільтрації отриманого рідкого продукту або контролем хімічного складу вихідної сировини.

Вміст води в енергетично цінних рідких фракціях шин і БЦП відповідає нормативним вимогам, значить, рідкі енергетичні фракції не повинні порушити подачу палива до карбюратора, знизить температуру згоряння і не підвищать корозійну активність палива.

Порівнявши фізико-хімічні властивості рідкого енергетичного продукту отриманого методом БЦП з вуглеводневими паливами можна стверджувати, що за

більшим відсотком показників її використання у якості палива в ДВЗ можливе, але енергетичний продукт потребує стабілізації за деякими показниками (механічних домішок та температури спалаху).

Завдяки наявності БЦС важкі вуглеводні ПГС проходять глибоку деструкцію на кожному з контурів, на виході отримуємо легку рідку фракцію (Табл. 4.15). Значення досліджуваних параметрів повинні відповідати числовим показникам, які встановлюються для рідких палив нафтового походження. Відповідність даним показникам дає можливість застосування легкої рідкої фракції у стандартних теплових і енергетичних установках.

Таблиця 4.15 – Склад рідкої фракції, отриманої при первинному та на 4-х контурному піролізі

Найменування показників	Результати аналізу		Метод визначення
	при первинному піролізі	при 4-х контурному піролізі	
Зміст суми граничних вуглеводнів,% мас	45,0-52,1	25,2-28,0	через комплекс с карбамідом
Зміст суми ненасичених вуглеводнів,% мас	20,3-25,7	30,5 - 37,9	ГОСТ 2070 -82
Зміст суми кисневмісних сполук,% мас	0,8-19,7	0,5 - 10,5	через визначення функціональних груп ГОСТ 6974 - 74
Зміст суми ароматичних вуглеводнів,% мас	15,5-20,2	31,6-41,8	
Зміст нафтових вуглеводнів,% мас	4,8-7,6	7,3 -12,7	по різниці з балансу

Отримані результати показують перспективність процесів термічної утилізації ГТВ, з отриманням фракцій, що представляють інтерес для виробництва як компонентів для моторних палив, так і для окремого виду палива для ряду інших

енергетичних установок, наприклад, котелень.

Характеристика отриманого піролізного газу. Під горючими газами розуміють суміші газоподібних горючих речовин: низькомолекулярні вуглеводні (алкани і алкени C_1-C_4), водень, окис вуглецю і сірководню, розбавлених такими негорючими газами, як діоксид вуглецю, азот, аргон, гелій і пари води.

Сірководень і діоксид вуглецю є кислими корозійно-агресивними компонентами горючих газів, які у вологому середовищі сприяють внутрішньої корозії труб і устаткування і призводять до погіршення паливних якостей газу. Ці домішки слід видаляти перед транспортуванням і переробкою горючих газів.

Розрахунки показали, що з однієї тони зношених шин може утворюватися до 60 м^3 газу. Основні компоненти, визначені хроматографічним методом (ГОСТ 23781-83), є (% об.) (табл. 4.16): Водень - 17,9; Метан - 30,4; Етан - 14,3; Пропан - 5,0; н-бутан - 1,0; ізобутан - 2,1; оксид вуглецю (II) - 4,2; оксид вуглецю (IV) - 9,9. До не ідентифікованих продуктів слід віднести ненасичені вуглеводні.

Таблиця 4.16 – Порівняння вмісту складових піролізному та у природному газі (Щебелинське родовище)

Назва компоненту	Вміст компонентів у пірогазі, %	Вміст компонентів у природному газі, %
CH_4	67,3 - 74,44	93,3
C_2H_6	7,6-12,6	4,0
C_3H_8	3,7-5,4	0,6
C_4H_{10}	0,5-2,7	0,4
C_5H_{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

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 встановлено, що масова частка сірчаних 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.

Характеристика отриманого твердого залишку. Отриманий пірокарбон - утворюється в процесі піролізу ЗАШ та ГТВ, являє собою вуглецевмісний залишок і мінеральні компоненти (золу). З хімічного складу отриманого твердого вуглицевого залишку (табл. 4.17) 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. Розмір частинок – 0,5 – 1,5 мм. Калорійність 25-31 МДж/кг.

Таблиця 4.17 – Порівняння вмісту складових вугілля 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

Було здійснено аналізу твердого залишку щодо вмісту оксидів важких металів та шкідливих речовин, результати якого наведені в таблиці 4.18 та 4.19.

Одним з перспективних шляхів може стати каталітична гідродесульфурізація, що має найважливіше значення в переробці нафти і рідкого палива в цілому. Завданням каталітичної гідродесульфурізації є практично повне гідрування і видалення сірки з різних фракцій палива.

Таблиця 4.18 – Результати аналізу водної витяжки з твердого залишку

Компоненти	Фактичне значення, мг/л	Гігієнічний норматив, ПДК СанПін 4630-88	Результати (за відношенням до нормативу)
Цинк	0,005	1,0	відповідає
Мідь	0,015	1,0	відповідає
Нікель	0,01	0,1	відповідає
Свинець	0,01	0,03	відповідає
Кобальт	0,05	0,1	відповідає
Фенол	0,001	0,001	відповідає

Вирішення питання про додаткову обробку технічного вуглецевого залишку після піролізу з його активацією, що збільшує питому поверхню, і знесірчення, може відкрити нову сторінку в технології отримання вуглецевих відновників металів, вкрай необхідних для металургійної промисловості країни.

Таблиця 4.19 – Вміст шкідливих речовин у твердій фракції

Назва показників	Фактичне значення, мг/л	Результати (за відношенням до нормативу)
Вміст водорозчинних кислот і лугів, %	відповідає	відповідає ГОСТу 3868 - 99
Вміст металів, % не більше:		
Натрій (Na)	$2,8 \cdot 10^{-4}$	відповідає
Залізо(Fe)	$3,9 \cdot 10^{-4}$	відповідає
Мідь (Cu)	$1,3 \cdot 10^{-4}$	відповідає
Кальцій (Ca)	$3,8 \cdot 10^{-4}$	відсутній
Магній (Mg)	$9,9 \cdot 10^{-4}$	відповідає
Свинець (Pb)	сліди	відповідає
Алюміній (Al)	сліди	відповідає
Ванадій (V)	відсутній	відсутній

З аналізу даних таблиць можна стверджувати про екологічну безпеку отриманого твердого вуглецевого залишку, оскільки за більшістю показників вміст шкідливих речовин та окисів важких металів відповідає нормативним документам.

Проведені дослідження дозволили знайти шляхи отримання з карбонизовані залишку, отриманого при піролізі гумових відходів, технічний вуглець, що співпадає за своїми характеристиками з товарним продуктом П 803, а також активоване вугілля з високою сорбційною ємністю.

Вугільний сорбент, отриманий з піролізного залишку, має обсяг мікропор не більше ніж $0,25 \dots 0,30 \text{ см}^3/\text{г}$, питома поверхня становить $600 \dots 700 \text{ м}^2/\text{г}$.

4.5 Результати дослідження технологічних параметрів піролізу ЗАШ та ГТВ при статичному навантаженні

Інтенсивність фізико-хімічних процесів термічного розкладання автошин в основному залежить від температурного режиму в середині герметичного реактора, при зовнішньому його нагріву. Інтенсивність нагріву знаходиться в прямому зв'язку з теплопровідністю ущільненої маси автошин.

Залежно від агрегатного стану гуми й взаємного розташування бортових кілець змінюються і фізичні властивості маси в реакторі, зокрема її щільність і теплопровідність. Перехід термопластичної гуми в газоподібну газову суміш вуглеводнів пов'язана з затратою теплоти фазового переходу як на роботу розширення, так і на подолання сил міжмолекулярної взаємодії. Фазовий перехід супроводжується різкою зміною щільності масиву автошин.

Представлений процес термічного розкладання гумових відходів при їх статичному навантаженні [137] дає підстави для моделювання інтенсивності утворення ПГС, що проходить в реакційній зоні, тобто в реакторі.

В результаті дії вимушеного силового статичного навантаження на шини в реакторі загальна термопластична гума перетікає і заповнює всі пустоти, утворюючи суцільну масу ущільненої гуми з розташованими в ній бортовими кільцями. За рахунок ущільнення деформується конструкція ЗАШ та змінюється їх

об'єм в реакторі, що призводить до збільшення коефіцієнту заповнення нижнього активного об'єму реактора цілими автошинами до 0,97-0,99 % [138].

Завдання статичної оптимізації утилізації відходів на основі піролізу спрямовані на досягнення максимального виходу ПГС, пов'язані з визначенням сукупності режимних параметрів піролізного реактора, а саме ущільнення, теплопровідності й процесу розподілу температурного поля всередині реактора.

Для вирішення завдань оптимізації на першому етапі встановлено аналітичні залежності між основними параметрами, які наведені у вигляді математичної моделі теплопровідності всередині реактора [139].

На основі проведення експериментальних досліджень та за допомогою комп'ютерної програми *COMSOL Multiphysics* визначено фізичні характеристики процесу в реакторі заповненому подрібненими ГТВ при традиційному піролізі (варіант 1) та із статичним навантаженням (варіант 2).

COMSOL Multiphysics - потужне інтерактивне середовище для моделювання та вирішення наукових і технічних проблем, заснованих на диференціальних рівняннях (*PDE*). Програмне забезпечення виконує кінцево-елементний аналіз разом з адаптивним будівництвом сітки, використовуючи ряд чисельних рішень.

Максимальна щільність шматків автошин в нижній частині реактора у варіанті 1 складає 1080 кг/м^3 , тоді як у варіанті 2 — 1800 кг/м^3 . Відповідно змінюється й коефіцієнт теплопровідності масиву автошин в реакторі (рис. 4.1, 4.2).

При порівнянні характеру розподілу температур (рис. 4.3), встановлено, що за рахунок ущільнення маси ГТВ в реакторі 2 варіанту температура розподіляється більш рівномірно. Відповідно змінюється й коефіцієнт теплопровідності масиву автошин в реакторі (рис. 4.4), збільшується теплоємність масиву, інтенсифікуються процеси теплопередачі.

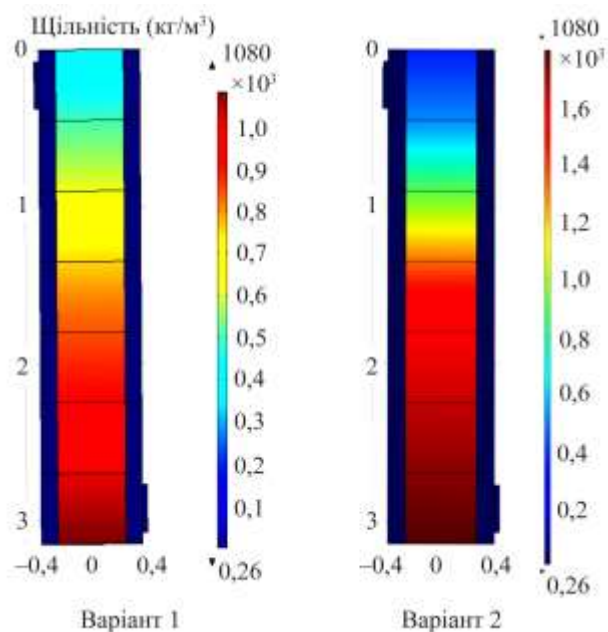


Рисунок 4.1 - Зміна щільності порібнених ГТВ відносно висоти піролізного реактора ретортного типу без навантаження (варіант 1) та при статичному стисканні їх в процесі піролізу (варіант 2)

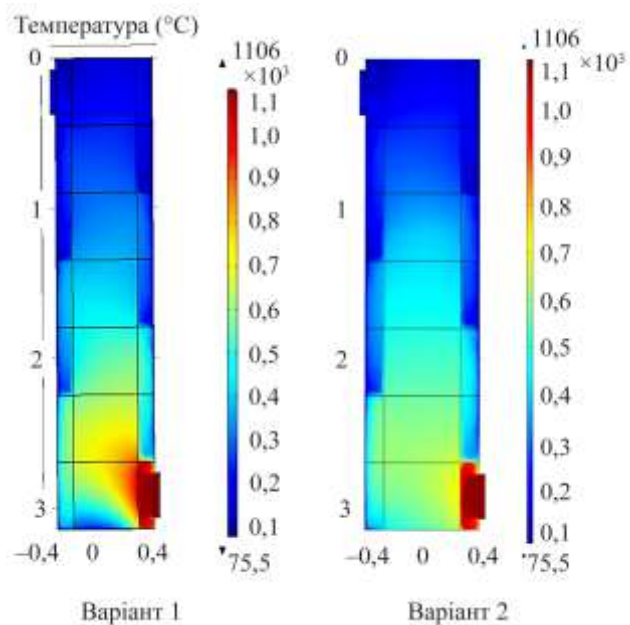


Рисунок 4.2 - Характер розподілення температури по масиву подрібнених автошин в піролізному реакторі ретортного типу без навантаження (варіант 1) та при статичному стисканні їх в процесі піролізу (варіант 2)

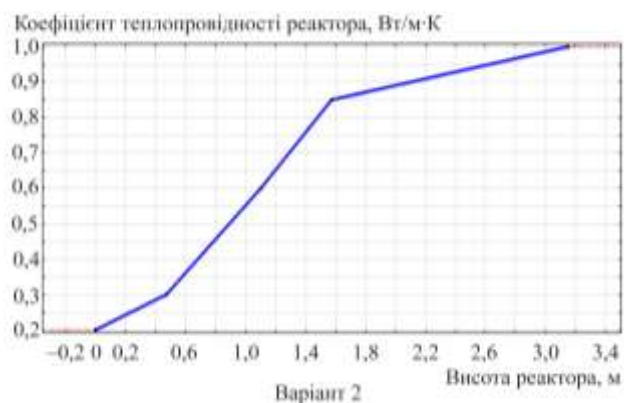
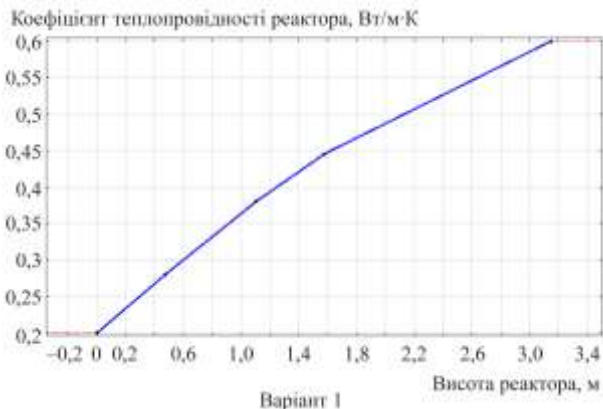


Рисунок 4.3 - Зміна щільності подрібнених автошин залежно від висоти піролізного реактора ретортного типу без навантаження (варіант 1) та при статичному стисканні їх в процесі піролізу (варіант 2).

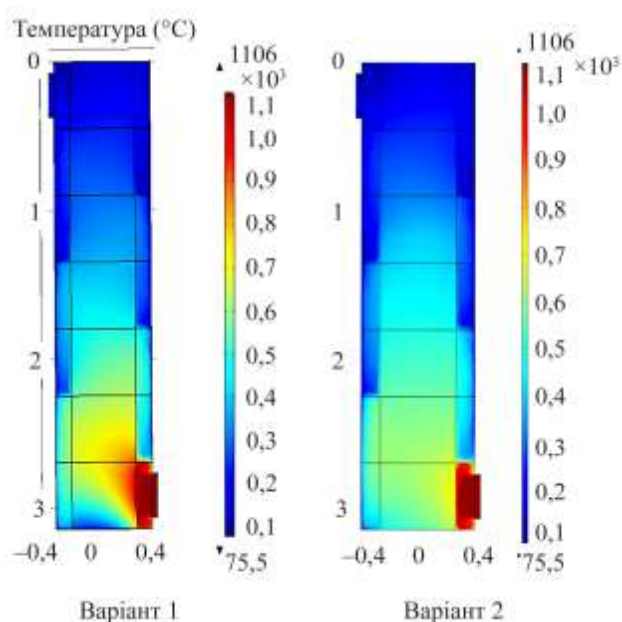


Рисунок 4.4 - Характер розподілення температури по масиву подрібнених автошин в піролізному реакторі ретортного типу без навантаження (варіант 1) та при статичному стисканні їх в процесі піролізу (варіант 2)

Інтенсивність фізико-хімічних процесів термічної деструкції залежить від теплообміну в середині заповненого подрібненими ГТВ герметичного реактора, при зовнішньому його нагріві. Результати виконаного дослідження технологічних параметрів піролізу зношених автомобільних шин при їх статичному навантаженні та результати експериментальних досліджень узагальнено в таблиці 4.20.

Таблиця 4.20 – Результати експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків щільності маси ГТВ в реакторі при різних статичних навантаженнях

Маса шматкі в ГТВ, кг	Статичне навантаження, кг/см ²	Тем-ра в центрі реактора, °С	Зовнішня тем-ра корпусу реактора, °С	Теор. Щільність, кг/м ³	Експер. Щільність, кг/м ³	Час повної утилізації маси відходів, год
3,75	–	312	582	1080	939	6,4
3,70	0,08	365	581	1158	1001	6,1
3,81	0,10	385	582	1475	1383	5,9
3,78	0,20	425	582	1628	1515	5,2
3,82	0,30	429	582	1800	1694	4,7

В результаті використання статичного навантаження в 0,30 кг/см² досягається

максимальне значення щільності маси ГТВ, що складає 1800 кг/м^3 , та підтверджує факт інтенсифікації теплопередачі за рахунок збільшення температури в центрі реактору. Похибка різниці результатів теоретичної моделі та практичних досліджень не перевищує 13 %.

Таким чином, отримані в результаті експериментальних досліджень показали ефективність застосування статичного навантаження під час утилізації ГТВ, про що свідчить зменшення загального часу процесу на 29 %.

Подальше удосконалення технології багатоконтурного циркуляційного піролізу автошин з дією статичного навантаження можна віднести до пріоритетних і стратегічних напрямків розвитку вітчизняної науки, що дозволить Україні вирішити власні питання з утилізації зношених автошин з одержанням альтернативних видів палива. Це не лише суттєво покращить загальну екологічну ситуацію в країні, а й в перспективі дозволить вийти на всесвітній ринок з продажу як прогресивної технології, так і відповідного обладнання.

Основні результати та висновки до розділу 4

1. Таким чином, в ході проведеного дослідження забезпечено попередження потрапляння шкідливих компонентів як продуктів первинної деструкції в кінцеву фракцію, отриману при термічній утилізації ЗАШ за технологією БЦП на основі застосування методів математичного моделювання процесів рециркуляції газо-рідинних потоків в БЦС, що дає можливість встановити залежність долі сконденсованих речовин від температурних режимів роботи контурів.

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.

2. Проведено експериментальні дослідження утилізації ЗАШ та ГТВ з виявленням впливу параметрів процесу на показники якості продуктів піролізу. Відпрацювання теоретично визначених режимів процесу здійснювалось на експериментальній установці ЕУ БЦП – 14, з отриманням кінцевих продуктів у вигляді рідкої альтернативної фракції (аналог дизпалива), піролізного газу та твердого вуглецевого залишку з металокордом.

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 %, а відтак дає підстави стверджувати про адекватність моделі.

3. Екологічна безпека процесу та кінцевих товарних продуктів забезпечується за рахунок зменшення вмісту гетероатомних сполук та сірчаних компонентів у кінцевих продуктах на 88 % в порівнянні з вмістом у первинній газовій суміші. Масова частка сірчаних з'єднань у рідкій фракції не перевищує 0,3% (сумарна концентрація складових становить 37,3 мг/кг, що в порівнянні з Євро 4 вона складає 50 мг/кг); масова частка азоту та кисневмісних сполук мінімальна 0,01%. Вміст сірки у піролізному газі досягає близько 0,22% у вигляді сірководню, 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.

Сірка в пірокарбоні налічує 2,4 % масових часток та представлена у вигляді зв'язаної не активної елементарної сірки, що не несе в собі загрозу для довкілля в порівнянні з сірчаними сполуками, що містяться у зношених автомобільних шинах, та може в подальшому бути виокремлена з пірокарбону та використана в хімічній промисловості як цінний сировинний матеріал. Таким чином, можна стверджувати про екологічну чистоту кінцевих товарних продуктів та процесу в цілому, а також та про можливе їх використання у якості альтернативної складової для комунального

господарства та сфер хімічної промисловості.

4. Запропоновано спосіб удосконалення процесу термічної утилізації ГТВ за рахунок впровадження статичного навантаження як фактору інтенсифікації теплопередачі в реакторі. На основі аналізу експериментальних досліджень встановлено ефективність процесу заповнення реактору на 40 % за рахунок ущільнення маси відходів в реакторі до 1800 кг/м^3 з рівномірним розподілом температурного поля. Встановлено, при застосуванні статичного навантаження досягається зменшення загального часу утилізації ГТВ на 29 %, навідрізу від традиційного процесу БЦП, та складає 6 годин.

Результати, викладені у розділі 4, опубліковані у роботах [117, 134].

РОЗДІЛ 5

ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ УТИЛІЗАЦІЇ
ЗАШ ТА ГТВ ЗА ТЕХНОЛОГІЄЮ БЦП5.1 Універсальна автоматизована установка безперервного піролізу цілих зношених
автомобільних шин (Патент України на винахід)

Для інтенсифікації термічної деструкції, підвищення коефіцієнту корисної дії, проведення процесу в безперервному режимі роботи та можливості утилізації цілих шин запропоновано поєднання БЦП зі статичним навантаженням [140].

В основу інноваційної технології утилізації ГТВ під дією статичного навантаження покладено принцип збільшення теплопровідності об'єму автошин в реакторі за рахунок досягнення максимального ущільнення цілих автошин в процесі їх піролізу, що дозволяє повністю витіснити надлишок повітря чи іншого газу з низькою теплопровідністю із об'єму призначених для утилізації автошини.

Запатентована технологія утилізації ГТВ термічним розкладанням під дією статичного навантаження базується на процесах механотермічної деструкції та залежить від тиску, тобто сили навантаження на масив автошин і температури.

Деструкція гуми відбувається по найменш міцним хімічним зв'язкам, а зі збільшенням температури в поєднанні зі статичним навантаженням зменшується міцність вулканізаційної сітки за рахунок руйнування активних ланцюгів ГТВ. За рахунок статичного навантаження вільні від взаємодії між собою відрізки ланцюгів втрачають можливість коливальних, обертальних і поступальних рухів мономерних ланок внаслідок зменшення ростягуючих напруг та перетворення в їх стискуючі напруги в центрі вузла мономерного ланцюгу гуми.

При подальшому інтенсивному нагріві реактору контактні напруги у вузлі збільшуються, тепла енергія акумулюється, в результаті термічні процеси деструкції проходять швидше. Аналіз останніх досліджень і публікацій про поєднання процесів термічної деструкції та статичного навантаження для утилізації ЗАШ та ГТВ не дає жодних результатів.

Однак існують технології утилізації гумових відходів, що використовують поєднання традиційного піролізу з механічними методами. Так, в роботі [141] запропоновано механотермічний спосіб утилізації гуми, наведено розрахунки величини потужності, необхідні для переробки відпрацьованих автомобільних шин та інших гумотехнічних виробів, доведено перевагу запропонованого авторами методу порівняно зі звичайними методами піролізу. Отримані значення показників потужності в 2–3 рази менше, ніж для традиційного піролізу гуми.

Для оцінки ефективності процесу утилізації гумової крихти в роботі [142] було проведено дослідження процесу девулканізації термічним і термомеханічним методами в середовищі мазуту марки М-100. В результаті визначено, що термомеханічний процес девулканізації є найбільш економічним, оскільки дозволяє зменшити час проведення процесу на 2-3 години і знизити енерговитрати.

Огляд робіт, що безпосередньо стосуються статичного навантаження та деформації гумових виробів у різних конфігураціях та областях їх застосування, показав, що було запропоновано спеціальний підхід до розрахунку пружно-деформованого стану гумових віброізоляторів з урахуванням контактної взаємодії з деталями конструкції [143, 144]. В роботі [145] розроблено стенд для статичних і динамічних випробувань пневматичних шин, який призначено для визначення коефіцієнта нормальної жорсткості та коефіцієнта непружного опору шини.

Дослідження впливу температури на деформаційно-міцнісні властивості високонаповнених композитів на основі поліетилену й частинок гуми наведено в роботі [146, 147]. Встановлено, що при розтягуванні міцність гумопластів, що містять від 36 до 66 % еластомірного наповнювача, практично не змінюється зі збільшенням ступеня наповнення, але зменшується при підвищенні температури.

Таким чином, з аналізу розглянутих робіт можна зробити висновок про доцільність застосування механічних сил або статичного навантаження, що здатне змінювати реакційну здатність хімічних зв'язків і, отже, впливати на швидкість реакцій. Внаслідок цього знижується енергія активації та прискорюється термічна деструкція, що супроводжується втратою частини відходів за рахунок реакцій деполімеризації, а відтак здійснюється інтенсифікація процесу утилізації відходів.

В основу даного винаходу поставлено задачу удосконалити універсальну автоматизовану установку безперервного піролізу цілих ЗАШ шляхом введення нових конструктивних елементів [148], які дозволять забезпечити безперервне просування цілих автошин по реактору.

Суть винаходу полягає в тому, що універсальна автоматизована установка безперервного піролізу цілих зношених автомобільних шин, містить герметичний циліндричний корпус реактора піролізу з системою зовнішнього обігріву, бункер для завантаження реактора, бункер для розвантаження реактора у вигляді плунжерної системи з технологічною пробкою, яка утворена твердим залишком, патрубок для відведення ПГС із реактора [149], та БЦС з трубопроводами для повернення у реактор ВРФ.

Універсальна автоматизована установка безперервного піролізу цілих зношених автомобільних шин (Рис. 5.1) включає герметичний циліндричний корпус 1 реактора піролізу з системою зовнішнього обігріву 2, бункер 3 для завантаження реактора автошинами, бункер 4 для розвантаження реактора твердого залишку разом з бортовими кільцями і металевим кордом (Д), який виконаний у вигляді плунжерної системи 5 з поршнем 6 і технологічною пробкою 7, яка утворена твердим залишком (С). Патрубок 8 для відведення ПГС із реактора, та БЦС 9 з трубопроводами 10 для повернення у реактор ВРФ.

Всередині вертикального корпусу 1 реактора в верхній його частині розташований масивний рухомий циліндр 11, набраний із циліндричних важких масивних елементів, зверху і знизу рухомого циліндра 11 установлені, верхній 12 і нижній 13 конуси. Рухомий циліндр 11 підвішений через шток 14, який герметично вмонтований по центру верхньої кришки 15 корпусу 1 реактора, і трос 16 до лебідки 17, яка встановлена зверху кришки 15 корпусу 1 реактора. Висота рухомого циліндра 11 рівна висоті його опускання всередині циліндричного корпусу 1 реактора. Бункер 3 завантаження виконаний у вигляді короба, розташованого під кутом до корпусу 1 реактора і герметично з'єднаний з ним на рівні вершини нижнього конуса 13 рухомого циліндра 11.

На рисунку 5.1 рухомий циліндр 11 розташований в середньому положенні

відносно короба бункера 3. Короб бункера 3 по довжині розділений на три секції: (Іс, Іс, ІІс), середня Іс - друга секція, виконана як шлюзова камера, яка відділена від крайніх секцій двома герметичними засувками 18 і 19 з дистанційним приводом 20 і 21, а вихід системи зовнішнього обігріву димовими газами (ДГ) корпусу 1 реактора послідовно з'єднаний з системою зовнішнього обігріву третьої секції ІІс приєднаний до реактора і другої секції Іс і димоходом 30.

Перша вхідна секція Іс з'єднана з пластинчатим транспортером 22 автоматичної подачі автошин, а над її входом вмонтовано ряд форсунок 23 для розпилу відпрацьованого машинного масла, а зверху установлений витяжний зонт 24 з вентилятором 25, вихід якого з'єднаний з пальником 26 спалювання рідкого (РП) або газоподібного палива системи зовнішнього обігріву реактора.

Корпус 1 реактора в місці виходу 5 поршня 6 плунжерної системи 5 в патрубках 27 оснащений зрізом 28. Патрубок 8 для відведення ПГС із реактора встановлений на початку третьої секції ІІс, а трубопровід 10 повернення у реактор ВРФ вмонтований на кришці 15 корпусу 1 реактора над верхнім конусом 12 рухомого циліндра 11. Твердий залишок (С) разом з бортовими кільцями і металокордом після охолодження вивантажують в контейнер 29. Лебідка 17 оснащена електроприводом 31 з програмним управлінням.

Попередньо на рис. 5.1 поршень 6 плунжерної системи розвантаження 5 установлюють в крайнє праве положення, оскільки в вихідному положенні технологічна пробка відсутня, то вихід патрубка 27 тимчасово герметизують кришкою (на фігурі не показано). Далі включають пластинчатий транспортер 22 і укладають на нього автомобільні шини АШ.

В момент автоматичного переходу автошин в першу секцію Іс бункера завантаження 3 вони за допомогою форсунок 23 зрошуються відпрацьованим машинним маслом, при цьому кожна шина, покрита масляною плівкою, становиться слизькою і легко просувається по нахиленому коробу 3 бункера завантаження, до повного заповнення першої секції Іс.

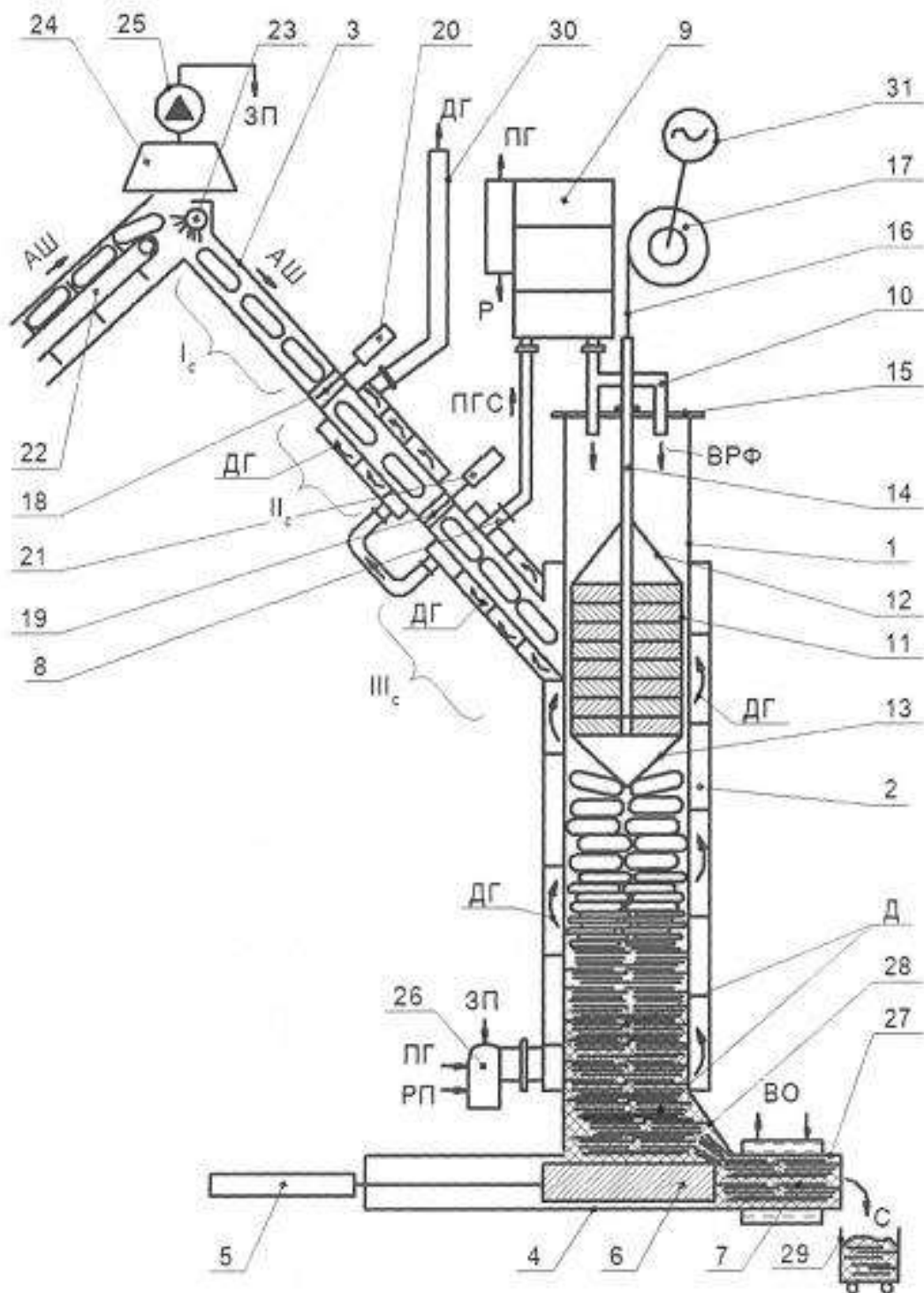


Рисунок 5.1 - Універсальна автоматизована установка безперервного піролізу цілих зношених автомобільних шин:

АШ - подача сировини (зношених автомобільних шин); ЗП - забруднене повітря токсичними парами вуглеводнів; ДГ - рух димових газів, обігриваючих реактор, другу і третю секції; ПГС – первинна газова суміш; ВРФ - важка рідка фракція, яка надходить із багатоконтурної циркуляційної системи в реактор для подальшого її глибокого термічного розкладання; ПГ - піролізний газ, який відбирається із

багатоконтурної циркуляційної системи (БЦС) і використовується для власних потреб, спалюється в пальнику для обігріву реактора; РП - рідке або газоподібне традиційне паливо, яке спалюється в пальнику для обігріву реактора; Д - дроти бортових кілець і металокорду автошин; С - вихід твердого залишку (пірокарбону з металокордом і бортовими кільцями); ВО - водяне охолодження; Р - вихід власного рідкого палива легких фракцій

Після чого за допомогою дистанційного приводу 20 автоматично відкривається засувка 18 і шини з першої секції Іс просуваються в другу секцію Іс, засувка 18 за допомогою приводу 20 закривається. В цей момент в автоматичному режимі включається пластинчатий транспортер 22 і заповнює автошинами першу секцію Іс. При першому завантаженні автошинами корпусу 1 реактора, циліндр 11 знаходиться в верхній точці корпусу 1 реактора. Далі відкривається засувка 19 за допомогою приводу 21 і шини з другої секції Іс вільно просуваються в третю секцію і далі вільно надходять в корпус 1 реактора, засувку 19 закривають, процес повторюють до повного заповнення корпусу 1 реактора, після чого за допомогою електропривода 31 і лебідки 17, троса 16 штока 14, опускають циліндр 11, який придавлює весь стовп автошин, які знаходяться в корпусі 1 реактора.

Шток 14 герметично вмонтований по центру верхньої кришки 15 корпусу 1 реактора і забезпечує повну герметизацію реактора при періодичному русі штока 14 вверх-вниз. Далі подають традиційне рідке (РП), наприклад дизельне пальне, або власне рідке паливо легких фракцій (Р), або традиційне газоподібне паливо на пальник 26 і спалюють його, утворений гарячий димовий газ ДГ проходить через систему зовнішнього обігріву 2 - навколо реактора, далі навколо третьої секції ІІс і другої секції Іс, і через димохід 30 виходить в навколишнє середовище, що забезпечує їх обігрів. Доводять температуру реактора до 450-600 °С і видержують протягом 6 годин, під дією високої температури геометрична і фізична структура автошини руйнується, а при дії статичного навантаження загальна маса шини разом з бортовими кільцями і металевим кордом ущільнюється.

Відповідно видаляються повітряні пустоти, які є в наявності цілих шин, при

цьому коефіцієнт теплопередачі збільшується на 70 %, відповідно збільшується інтенсивність нагріву шин в реакторі. Одночасно, за даний період всі леткі вуглеводні переходять в ПГС, яка надходить в БЦС 9, де вона охолоджується, що забезпечує утворення трьох потоків: потік ВРФ, яка стікає трубопроводами 10 у реактор на конус 12 для подальшого більш глибокого термічного розкладання високомолекулярних важких фракцій вуглеводнів; потік Р - власне рідке паливо легких фракцій; ПГ - піролізний газ.

В процесі термообробки АШ останні зменшуються в об'ємі і під впливом масивного циліндра 11 і нижнього конуса 13 ущільнюються до однорідної маси всередині якої розташовані бортові кільця і металокорд від термічно оброблених автошин. Після запуску і виходу на стаціонарний режим, переходять до режиму безперервної автоматичної подачі автошин в реактор партіями, наприклад по 5 штук і періодичного видалення твердого залишку разом з бортовими кільцями і металокордом плунжерною системою 5. Згідно з уже вказаним процесом завантаження, заповнюється автошинами перша, друга і третя секції, при цьому автошини попередньо прогриваються в другій секції до температури 60-80 °С, яка обігривається димовими газами.

На наступному етапі циліндр 11 опускається на величину своєї висоти, він перекидає вихід з третьої секції, в результаті шини задержуються ним в третій секції до підняття циліндра 11 в верхнє положення, що забезпечує їх прогрівання до температури 100-120 °С як за рахунок зовнішнього обігріву димовими газами третьої секції, так і за рахунок проходження гарячої ПГС з температурою 400-600 °С, яка виходить з реактора по третій секції до патрубку 8. В процесі термообробки шин, об'єм їх зменшується, відповідно циліндр 11 поступово опускається постійно стискаючи об'єм шин, які знаходяться під ним.

Коли верхня точка циліндра 11 опуститься до рівня верхньої точки короба 3, автоматично включається лебідка 17 на підйом циліндра 11. Коли нижня точка циліндра 11 зрівняється з верхньою точкою короба 3 відкриється короб і порція нагрітих шин, які знаходились в третій секції, надходять в корпус 1 реактора, після чого лебідка 17 в автоматичному режимі опускає масивний циліндр 11, який

придавлює нову порцію шин в корпусі 1 реактора. В процесі безперервного завантаження автошин в реактор з використанням шлюзових засувок 18 і 19 невелика частина токсичних парів вуглеводнів прориваються із реактора в першу секцію, які в подальшому уловлюють зонтом 24 і вентилятором 25, подають на пальник 26, де їх спалюють, що забезпечує екологічну чистоту процесу піролізу при безперервному режимі роботи.

В процесі піролізу шин утворюється піролізний горючий газ, який використовують для власних потреб, і спалюють в пальнику 26, обігриваючи реактор. Після входження реактора в стаціонарний режим, синхронно з завантаженням автошин в реактор, плунжерною системою 5 пересувають поршень 6 в ліве положення, при цьому маса твердого залишку під впливом масивного циліндра 11 опускається в бункер розвантаження 4, після чого з допомогою плунжерної системи 5 подають поршень в крайнє праве положення, в результаті твердий залишок разом з бортовими кільцями і металокордом поступає в патрубок 27 що сприяє утворенню технологічної пробки 7, яка герметизує реактор.

Після чого знімають тимчасово установлену кришку на патрубку 27. Слід відмітити, що наявність зрізу 28 в реакторі забезпечує просування бортових кілець і металокорду в патрубок 27 без заклинювання поршня 6. Твердий залишок з бортовими кільцями в патрубку 27 попередньо охолоджують системою охолодження ВО і уже охолоджену масу висипають із патрубка 27 в контейнер 29.

Таким чином, запропонована універсальна автоматизована установка забезпечує безперервну термічну утилізацію цілих зношених автомобільних шин, що дозволяє збільшити заповнення активного об'єму реактора до (97-99) % і відповідно коефіцієнт теплопередачі збільшити до 70 раз і за рахунок цього збільшити продуктивність універсальної установки по сировині в 2-3 рази, при збільшеному процентному виході рідкого палива до 18 % забезпечуючи стабільну її роботу і високу надійність.

5.2 Оцінка ексергетичної ефективності технологічного процесу утилізації відходів та розрахунок коефіцієнту корисної дії

Для оцінки теплового процесу нагріву реактору утилізації ГТВ та ефективності роботи обладнання БЦП використано ексергетичний метод термодинамічного аналізу [150]. Ексергія – частина енергії, рівна максимальній корисній роботі, яку може зробити термодинамічна система при переході з даного стану в стан рівноваги з навколишнім середовищем [151].

Робота полягає у складанні ексергетического балансу з урахуванням основного рівняння ексергії потоків речовини та потоків енергії у замкнутому об'ємі V з термодинамічними параметрами внутрішньої енергії речовини U , ентропією S , енергією теплового потоку T .

Практична перевага ексергетичного підходу полягає в тому, що обчислюване зменшення ексергії дає відразу значення втрат перетворюваної енергії [152] і дозволяє зіставляти їх з підведеною кількістю цієї перетворюваної енергії, тобто набувати абсолютного і відносного значення втрат.

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

$$l_0^{\max} = (I - I_0) - T_0(s - s_0) = \mathcal{E}, \text{ кДж} \quad (5.1)$$

де \mathcal{E} – ексергія, яка є функцією працездатності робочого тіла в системі; I – значення питомої ентальпії в характерних точках процесу деструкції органічної маси відходів, кДж/кг; I_0 – значення питомої 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).

При фіксованих значеннях T_0 і p_0 ексергія робочого тіла (\mathcal{E}) залежить тільки від його початкового стану, тобто ексергія є функцією стану системи при заданих температурі і тиску в навколишньому середовищі.

Робота, що здійснюється робочим тілом в установці, зазвичай менше максимальної корисної роботи на величину ексергії робочого тіла, що покидає

систему – \mathcal{E}_2 . Вираз для розрахунку максимальної корисної роботи, яка може бути отримана від термодинамічної системи БЦП прийме вигляд:

$$l_n^{\max} = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_q, \quad (5.2)$$

де \mathcal{E}_1 – ексергія робочого тіла на вході в ТД системи відповідно виразу (5.1), кДж; \mathcal{E}_2 – ексергія робочого тіла на виході з ТД системи, кДж.

\mathcal{E}_q це ексергія, яка є функцією працездатності теплоти, кДж, що розраховується відповідно формулі:

$$\mathcal{E}_q = q - T_0 \int \frac{\delta q}{T}, \quad (5.3)$$

Незворотність процесів перетворення енергії призводить до зменшення максимальної корисної роботи, що віддається споживачу, $\underline{l_{\Pi}^{\max}}$ на величину ексергічних втрат:

$$\Pi = T_0 \Delta s_{\Sigma}^I \quad (5.4)$$

З урахуванням цих втрат фактична працездатність устаткування БЦП буде дорівнювати:

$$l_{\Pi} = l_{\Pi}^{\max} - T_0 \Delta s_{\Sigma}^I. \quad (5.5)$$

Для оцінки впливу незворотності процесів перетворення енергії на втрати корисної роботи може використовуватися метод ексергетичних потоків. Відповідно розраховуються потоки ексергії робочих тіл, що входять в систему (\mathcal{E}_1), ексергії теплоти, що підводиться (\mathcal{E}_q), ексергії робочих тіл, що виходять з системи (\mathcal{E}_2).

Ексергетичний баланс, на підставі якого встановлюється масштаб використання сировинних і енергетичних ресурсів, вказує на можливість підвищення коефіцієнта корисної дії процесу [153]. Таким чином, термодинамічна досконалість системи характеризується ексергетичним коефіцієнтом корисної дії:

$\eta_{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_{\Pi} / \mathcal{E}_3$, де \mathcal{E}_{Π} – корисно використовувана ексергія, що перетинає межу системи; \mathcal{E}_3 – затрачена ексергія (\mathcal{E}_q).

Таким чином, здійснено оцінку енергетичної ефективності хіміко-технологічного процесу утилізації зазначених відходів за технологією БЦП з використанням ексергетичного методу термодинамічного аналізу (табл. 5.1), що

оснований на розрахунку коефіцієнту корисної дії (ККД) (табл. 5.2).

Таблиця 5.1 – 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
\mathcal{E}_1 , кДж	4260	6811	6810
\mathcal{E}_2 , кДж	45819	5148	5118
\mathcal{E}_q кДж	152730	165375	170612
I_{II}^{\max} , кДж	111171	167038	172304
Ефективність роботи			
l_{II} , кДж	170033		
Ексергетичний ККД системи БЦП			
$\eta_{э}$, %	74,9		

Таблиця 5.2 – 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 5.1, 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. 5.2). Визначено затрати енергії на роботу установки ЕУ-БЦП 14 становлять 256,8 МДж, а прихід 487,2 МДж (рідкий продукт), що встановлює енергетичну ефективність реактора в межах 83,7%.

5.3 Еколого-економічний аналіз технології і устаткування для термічної утилізації ЗАШ та ГТВ

Розрахунок фінансового ефекту при впровадженні технології піролізної переробки. Технологія багатоконтурного циркуляційного піролізу (БЦП) утилізації ЗАШ та ГТВ дозволить переробити відходи, отримавши одночасно екологічний та економічний ефект. Екологічний ефект пов'язаний з тим, що площа для захоронення відходів перестане збільшуватися, знизиться рівень забруднення ґрунтів, ґрунтових вод і повітря.

Економічний ефект - отримання прибутку від переробки відходів, які стають вторинною сировиною у вигляді рідкої фракції, твердого залишку, металокогду та енергетично цінного піролізного газу, який використовується на забезпечення нагріву реактора установки, тобто власні потреби. Одночасно з цим економічний ефект посилюється відсутністю екологічних виплат за розміщення, утилізацію відходів, а також платою за шкідливі викиди від роботи технології.

Економічну доцільність утилізації методом БЦП розглянуто на прикладі ЕУ БЦП-14. Установка має циклічний характер роботи з потужністю по вихідній сировині 14 кг/за цикл, що триває в межах 4 годин. Продуктивність роботи установки за одну добу буде складати 84 кг, відтак 28 т/рік з розрахунку 330 робочих днів в рік. Продукт утилізації – ЗАШ та ГТВ.

В процесі роботи установки БЦП утворюються наступні продукти (усереднене значення по масі): Піролізний газ – 23 %; Рідка фракція – 35 %; Твердий залишок – 42 % (містить 15 % металокогду).

1. *Рідка фракція.* Представляє собою світлу маслянисту рідину, з характерним запахом нафти. Теплота згоряння близько 42,45-44,8 МДж/кг. Середня молекулярна маса 157,9 – 186,5. Рідину можна використовувати як рідке паливо для комунального господарства. За технічними характеристиками рідка фракція подібна до дизельного пального.

2. *Піролізний газ.* Являє собою висококалорійний газ з теплою згоряння від 38,7 до 47,0 МДж/кг. Приблизний склад: метан-37,3-74,44; етан-7,6-12,6; пропан-3,7-15,4; водень - 3,76-15,1; оксид вуглецю -2,1-15,3; діоксид вуглецю -3,3-17,5;

бутан- 0,5-2,7; етилен – 0,3-3,1; пропілен – 0,9-6,1; бутилен – 0,1-5,2; кисень – 0,02-0,85. Піролізний газ на 100% використовується для підтримки піролізу.

3. *Твердий залишок*. Містить до 80% вуглецю. Золи близько 10 ... 15%, сірки до 3%. Теплота згорання - 29 ... 34 МДж / кг.

Економічний ефект від впровадження технології БЦП буде розглянуто не в абсолютних величинах (ціна продуктів переробки), а через енергетичний баланс (реалізація продуктів переробки як джерел енергії табл. 5.3).

Таблиця 5.3 - Кількість енергії, що отримується в добу від роботи ЕУ БЦП -14

Вид палива	Питома теплота згорання, МДж/кг	Маса, кг	Разом, МДж
Газ	47	20	940
Рідка фракція	45	38	1710
Твердий залишок	34	27	918
Металокорд	-	15	-
РАЗОМ	126	100	3568

З урахуванням того, що піролізний газ використовується на власні потреби, кількість енергії, що реалізовується споживачеві - 2628 МДж. Комерційна вартість 1000 МДж - близько 9,7 у.о. Продажна ціна 1000 МДж - 9 у.о. (на 12% дешевше ринкової). Вартість отриманої енергії - 25 у.о.

Сукупні витрати на експлуатацію установки становлять близько 10 у.о. в день. Слід звернути увагу, що у витрати не включена вартість сировини. В залежності від того, як організована робота підприємства, вартість сировини може коливатися від 0 до 3 - 4 у.о. Дохід від відпустки енергії споживачу за добу складе від 10 до 15 у.о. Дохід від відпустки енергії споживачу за рік (330 роб. днів) складе від 3300 до 4950 у.о. Цей показник залежить від багатьох факторів, таких як - організаційно-правова форма роботи, доступ до джерел сировини, співпраця з державними органами влади, організація реалізації продуктів утилізації тощо.

Економічний розрахунок здійснений для експериментальної установки багатоконтурного циркуляційного піролізу, однак отримані результати дають

підстави стверджувати, що при включенні такої установки в технологічну лінію утилізації відходів економічний ефект буде відчутний.

Технологічна схема установки БЦП повинна забезпечувати отримання продуктів необхідної якості з заданого складу початкових відходів найбільш економічним способом. При виборі схеми БЦП необхідно визначити: оптимальну потужність установки, можливість комбінування БЦП з іншими установками та апаратами, оптимальну схему окремих блоків устаткування, схему розташування обладнання на території установки.

Вибрана схема повинна забезпечувати велику глибину відбору, чткість фракціонування, великий міжремонтний пробіг та високі техніко-економічні показники (табл. 5.4). При складанні схеми необхідно враховувати і застосовувати найбільш прогресивні рішення.

Таблиця 5.4 – Техніко-економічні показники установок БЦП різної продуктивності (в розрахунку на 1 тону відходів)

Техніко-економічні показники	Одиниця вимір.	Продуктивність піролізної установки		
		До 2,0 тн/добу	До 5,0 тн/добу	До 10 тн/добу
Розрахунковий час роботи в рік	Робоча доба	300	300	300
Добова продуктивність по вхідній сировині (ЗАШ та ГТВ)	тн/добу	До 2,0	До 5,0	До 10
Продуктивність піролізної установки по виходу продукту				
Рідкий продукт	тн	0,7	1,75	3,5
Пірокарбон	тн	0,9	2,25	4,5
Металокорд	тн	0,29	0,50	1,0
Піролізний газ	тн	0,29	0,50	1,0
Кількість чоловік, що обслужують установку	Чол/зміна	2	2	3

З аналізу таблиці 5.4, встановлено, що при підвищенні потужності техніко-

економічні показники установок БЦП утилізації ЗАШ та ГТВ покращуються. Відповідно економічний ефект також буде збільшений.

Екологічна характеристика та оцінка переробних підприємств як джерел забруднення атмосферного повітря базується на аналізі приземних концентрацій забруднюючих речовин, які оцінюються по кратності перевищення гранично допустимої концентрації (ГДК) на межі санітарно-захисної зони (СЗЗ) та за її межами. Розрахунки розсіювання забруднюючих речовин в приземному шарі атмосфери проводилися для розрахункового прямокутника розміром 1000x1000 характеризують з кроком 50 м. Вибір таких параметрів розрахунку продиктований тим, що СЗЗ для подібного роду виробництв повинна становити 500 м, тобто, по суті справи, коло діаметром 1000 м.

Інструментальне забезпечення відбору проб повітря здійснювалось на основі загальних технічних вимог до відбору проб повітря населених пунктів і виробничих приміщень, які зазначені в ДСТУ 17.2.3.02-78 «Охорона природи. Атмосфера правила встановлення допустимих викидів шкідливих речовин промисловими підприємствами». Способів відбору проб повітря – аспираційне поглинання забруднюючих речовин за рахунок абсорбції домішок розчинами (барботування повітря через рідкий поглинач). Цей спосіб пробо відбору дозволяє отримувати проби з досить високою швидкістю (до 30-50 л/хв). Аналіз джерел викидів та їх розрахункові характеристики наведені в таблиці 5.5.

Як впливає з даних табл. 5.5, перевищення величин ГДК (гранично разових) в точках максимуму концентрацій спостерігається лише по трьом речовин - діоксиду азоту, пилу неорганічної і граничним вуглеводнів. Зменшення підвищених концентрацій до рівня 1 ГДК відбувається на відстанях від 63 до 101 м тобто практично в радіусі 100 м від установки піролізу вже повністю дотримуються санітарно-гігієнічні норми щодо якості атмосферного повітря. На межі СЗЗ розрахункові значення основних забруднюючих речовин складають: оксиди азоту (по NO₂) - 0,06 часткою ГДК, оксид вуглецю (СО) - 0,0017 ГДК, пил неорганічний - 0,02 ГДК.

Таблиця 5.5 – Перелік джерел викидів та їх розрахункові характеристики забруднення приземного шару атмосферного повітря при роботі установки з утилізації ЗАШ та ГТВ

Назва забруднюючої речовини	ГДК, мг/м ³	Концентрація при роботі установки, мг/м ³	Розрахункова концентрація
Двоокис азоту	0,085	0,00057	0,0079
Окис вуглецю	1,000	0,00171	0,0026
Метан	0,0036	0,0042	0,0051
Вуглеводні граничні	8,358	0,0793	0,0647
Сірчистий ангідрид	0,050	0,00660	0,0047
Пил неорганічний	4,04	0,0035	0,0062

Таким чином, на межі СЗЗ і за її межами концентрації забруднюючих речовин в атмосферному повітрі на кілька порядків нижче гранично допустимих. Речовини, які не вказані в табл. 5.5, наприклад парникові гази (CO₂, CH₄, N₂O), граничні вуглеводні (C₁₂-C₁₉), не роблять істотного впливу на рівень забруднення.

Отже, можна констатувати, що при відсутності фонового забруднення в районі розташування даного об'єкта викиди від джерел процесу переробки ЗАШ та ГТВ способом піролізу можуть бути кваліфіковані як допустимі за всіма забруднюючими речовинами.

Екологічна характеристика процесу утилізації ЗАШ за технологією БЦП полягає в наступному: стоки й тверді відходи відсутні; з димовими газами викидається приблизно 0,3 г/с окислів сірки в перерахуванні на діоксид, 0,024 г/с окислів азоту в перерахуванні на діоксид і 0,06 г/с окису вуглецю. Максимальні (розрахункові) концентрації шкідливих речовин у приземному шарі при найбільш несприятливих метеорологічних умовах значно менше гранично припустимих.

Отримано значення розрахункових і гранично припустимих концентрацій шкідливих речовин у викидах установки та при їх міграції у повітрі, які представлені в таблиці 5.6.

Таблиця 5.6 – Міграція хімічних речовин в повітря

Назва показника	Гігієнічний норматив ГОСТ 12.1.005-88/№3086-84	Фактичне значення, мг/м ³		Результати (до нормативу)
		Під час робочого циклу через 15 хв.		
Стірол	30.0/0.04	0.05	не виявлено	відповідає
Формальдегід	0.5/0.035	0.05	не виявлено	відповідає
Бензол	15.0/1.5	не виявлено	не виявлено	відповідає
Ксілол	60.0/0.2	не виявлено	не виявлено	відповідає
Ацетон	200.0/0.35	не виявлено	не виявлено	відповідає
Фенол	0.3/0.01	0.0045	не виявлено	відповідає
Гептан	300.0/	не виявлено	не виявлено	відповідає
Пентан	300.0/100.0	не виявлено	не виявлено	відповідає
Октан	300.0/	не виявлено	не виявлено	відповідає
Гексан	300.0/60.0	0.15	не виявлено	відповідає
Толуол	50.0/0.6	не виявлено	не виявлено	відповідає

Таким чином, переваги використання технології полягають у досягненні екологічного ефекту, що пов'язаний зі зменшенням площі зберігання ЗАШ та ГТВ, та як наслідок припинення виділення в атмосферу, ґрунтові води та земельні угіддя небезпечних забруднюючих речовин; зменшенні негативного впливу процесу термічної утилізації зазначених відходів за технологією БЦП, за рахунок встановлення технологічних параметрів, за яких досягається розподілення небезпечних компонентів та попередження їх потрапляння в кінцеві продукти, а також запобігання несанкціонованих викидів в довкілля (табл. 5.6) при експлуатації обладнання, забезпечуючи екологічну безпеку процесу утилізації.

Економічний ефект полягає в отриманні прибутку від переробки відходів, які стають сировиною. Одночасно з цим економічний ефект посилюється відсутністю екологічних виплат за розміщення або утилізацію відходів.

5.4 Оцінка стійкості експериментальної установки ЕУ БЦП-14 при надзвичайних ситуаціях

Забезпечення безпеки при термічній утилізації ГТВ з використанням піролізного обладнання та рівень екологічності процесу базується на аналізі можливих небезпечних ситуацій, у яких можливий вихід з ладу обладнання [154]. Дослідження проводиться на основі вибору основної проблеми, за якої ймовірний найбільший вплив аварії обладнання на довкілля та здоров'я людини.

Природні джерела небезпек являють собою велику загрозу для повноцінного функціонування установки БЦП та становлять загрозу для життя чи здоров'я персоналу. Експериментальна установка БЦП-14 змонтована на залізобетонному фундаменті з анкерними гвинтами діаметром 24 мм, в кількості 8 штук, які прикріплюють установку до фундаменту. Оскільки вага установки на більше 1000 кг, то таке кріплення забезпечить стійкість при будь-якій інтенсивності землетрусу.

Установка розташована під накриттям, що захищає установку від опадів та граду. Накриття виготовлене з металеві конструкції і має заземлення, що забезпечує захист установки від заряду блискавки. Однак природні катастрофи мають не систематичний характер, що говорить про менш вражаючий вплив на об'єкт дослідження. До соціально – політичних чинників можна віднести: низькій рівень підготовки персоналу, промислове шпигунство, економічна нестабільність об'єкту економіки.

Стисла характеристика експериментальної установки ЕУ БЦП-14. Елементний склад установки: реактор; пальник природного або скрапленого газу для нагріву реактора; пальник опалювання піролізного газу; трьохконтурна система рециркуляції; вихідний конденсатор з системою водяного охолодження; розподільча ємність; підливний клапан; компенсаційна ємність.

Вихідною подією рахуємо підвищення тиску в реакторі більше гранично-допустимого (рис. 5.2).

На основі сценарію розвитку аварії побудуємо дерево подій та визначимо кінцеві результати. (табл. 5.7)

Сценарій розвитку аварії виглядає наступним чином:

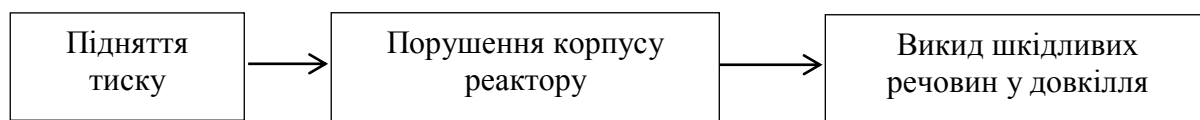


Рисунок 5.2. Сценарій розвитку ймовірної надзвичайної ситуації

Таблиця 5.7 – Базисні події підвищення тиску в реакторі ЕУ БЦП-14

Шифр	Подія	Ймовірність
P_A	Забиття трубопроводу виходу ПГС	0,25
P_B	Відмова підривного клапану	0,35
P_C	Підвищення тиску в реакторі установки	0,50
P_D	Пошкодження корпусу реактору ЕУ БЦП-14	0,45
P_E	Займання парогазової суміші (ПГС) в димоході	0,85
P_F	Викид шкідливих речовин у довкілля	0,90

Ймовірності базисних подій отримуємо зі статистики відмов та експлуатації установки. У даній роботі ці дані отримані експертним шляхом спеціалістів галузі.

Порядок і методики оцінки відмов. Для оцінки відмов користуються аналізом видів і наслідків відмов і аналізом відмов методом побудови «дерева відмов».

Аналіз видів і наслідків відмов можна розширити до кількісного аналізу видів, наслідків і критичність відмов (АВНКВ). Так кожний вид відмов ранжується з урахуванням двох складових критичності – ймовірності й вагомості наслідків відмов. Визначення параметрів критичності необхідно для вироблення рекомендацій та пріоритетності заходів безпеки. Результати аналізу подаються у вигляді таблиць з переліком складових системи, видів і причин можливих відмов обладнання, наслідками, критичністю, засобами виявлення несправності та рекомендаціями зі зменшення безпеки.

До переліків критичних елементів включають: елементи, можлива вагомість наслідків відмов перевищує припустимий для розглянутого об'єкта рівень; елементи, відмови яких спричиняють повну відмову об'єкта; елементи з обмеженим терміном служби, що не забезпечують необхідної довгостроковості об'єкта; елементи, для якими на момент проведення аналізу, відсутні достовірні дані про

їхню якість і надійність у розглянутих умовах застосування і можливих наслідках їхніх відмов.

Пікова подія	Бар'єр безпеки				Ситуація, вихідна подія
	ідентифікації підвищення тиску	тривога, оповіщення, інформування	система локалізації порушення корпусу реактора	система ліквідації викидів шкідливих речовин у нс	

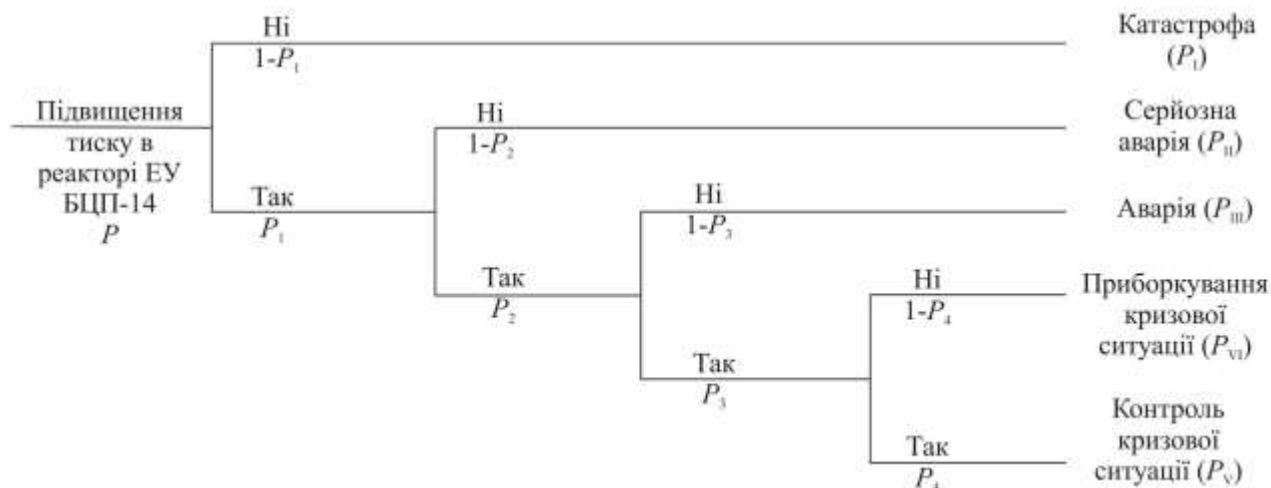


Рисунок 5.3. Дерево подій за сценарієм ймовірної аварії

У випадку досліджуваної експериментальної установки ЕУ БЦП-14 основними ризиками, які впливають на його стійкість є вихід з ладу системи підвищення тиску, системи локалізації порушення корпусу реактора (табл. 5.8).

Таблиця 5.8 – Шкала для встановлення категорії тяжкості наслідків відмов

Категорія тяжкості наслідків відмов	Характеристика тяжкості наслідків відмов
IV	Відмова, яка швидко і з високою вірогідністю може спричинити підвищення тиску без можливості його ліквідації
III	Відмова, яка може спричинити підвищення тиску, але при цьому зберігається імовірність можливості ліквідації його за рахунок залучення пожежно-рятувальних підрозділів МНС України

Продовження таблиці 5.8

II	Відмова, вирішення якої можливе за рахунок вчасного реагування системи локалізації підвищення тиску
I	Відмова, вирішення якої можливе за рахунок вчасного реагування системи ідентифікації підвищення тиску

Проведення АВНКВ повинне бути обов'язковим у разі, коли відсутні початкові дані для застосування інших методів аналізу надійності об'єкту (розрахункових та ін.) або їх об'єм та/або достовірність на даному етапі життєвого циклу об'єкту визнані недостатніми.

Проведемо аналіз відмов методом побудови «дерева відмов» (рис. 5.4). В таблиці 5.9 представлені можливі аварії при роботі ЕУ БЦП – 14.

Таблиця 5.9 – Можливі аварії при роботі ЕУ БЦП-14

Забиття трубопроводу виходу ПГС	Відмова підривного клапану	Підвищення тиску в реакторі установки	Пошкодження корпусу реактору ЕУ БЦП-14	Займання ПГС в димоході	Викид шкідливих речовин у НС
<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>

Розрахунок вірогідностей відмов на кожному етапі приведений у табл. 5.10

Для зменшення ризику відмов необхідно: вчасно перевіряти і тестувати системи трубопроводів; виконувати своєчасну заміну застарілої апаратури та очистку окремих ділянок установки; вживати заходи щодо вчасного прибуття пожежно-рятувальних підрозділів до місця виникнення НС, належного стану роботи насоса та пожежного рукава; підвищувати кваліфікацію робітників.

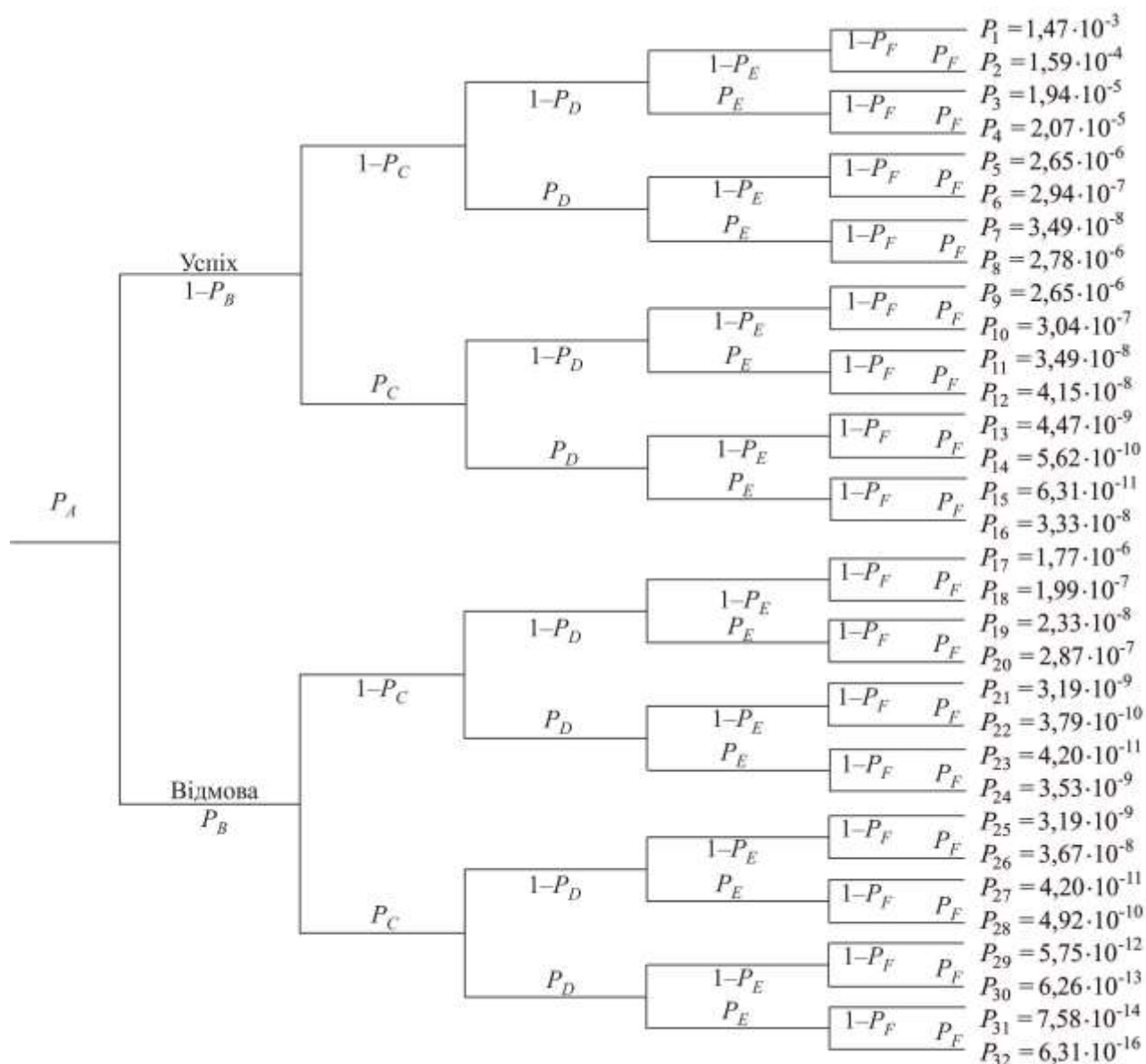


Рисунок 5.4. – Дерево відмов

Таблиця 5.10 – Вірогідності відмов $\cdot(1-P_F)$

Вірогідність	Формула	Результат
P_1	$P_1 = P_A \cdot (1-P_B) \cdot (1-P_C) \cdot (1-P_D) \cdot (1-P_E) \cdot (1-P_F)$	$1,47 \cdot 10^{-3}$
P_2	$P_2 = P_A \cdot (1-P_B) \cdot (1-P_C) \cdot (1-P_D) \cdot (1-P_E) \cdot P_F$	$1,59 \cdot 10^{-4}$
P_3	$P_3 = P_A \cdot (1-P_B) \cdot (1-P_C) \cdot (1-P_D) \cdot P_E \cdot (1-P_F)$	$1,94 \cdot 10^{-5}$
P_4	$P_4 = P_A \cdot (1-P_B) \cdot (1-P_C) \cdot (1-P_D) \cdot P_E \cdot P_F$	$2,07 \cdot 10^{-5}$
P_5	$P_5 = P_A \cdot (1-P_B) \cdot (1-P_C) \cdot P_D \cdot (1-P_E) \cdot (1-P_F)$	$2,65 \cdot 10^{-6}$
P_6	$P_6 = P_A \cdot (1-P_B) \cdot (1-P_C) \cdot P_D \cdot (1-P_E) \cdot P_F$	$2,94 \cdot 10^{-7}$

Продовження таблиці 5.10

P_7	$P_7 = P_A \cdot (1 - P_B) \cdot (1 - P_C) \cdot P_D \cdot P_E \cdot (1 - P_F)$	$3,49 \cdot 10^{-8}$
P_8	$P_8 = P_A \cdot (1 - P_B) \cdot (1 - P_C) \cdot P_D \cdot P_E \cdot P_F$	$2,78 \cdot 10^{-6}$
P_9	$P_9 = P_A \cdot (1 - P_B) \cdot P_C \cdot (1 - P_D) \cdot (1 - P_E) \cdot (1 - P_F)$	$2,65 \cdot 10^{-6}$
P_{10}	$P_{10} = P_A \cdot (1 - P_B) \cdot P_C \cdot (1 - P_D) \cdot (1 - P_E) \cdot P_F$	$3,04 \cdot 10^{-7}$
P_{11}	$P_{11} = P_A \cdot (1 - P_B) \cdot P_C \cdot (1 - P_D) \cdot P_E \cdot (1 - P_F)$	$3,49 \cdot 10^{-8}$
P_{12}	$P_{12} = P_A \cdot (1 - P_B) \cdot P_C \cdot (1 - P_D) \cdot P_E \cdot P_F$	$4,15 \cdot 10^{-8}$
P_{13}	$P_{13} = P_A \cdot (1 - P_B) \cdot P_C \cdot P_D \cdot (1 - P_E) \cdot (1 - P_F)$	$4,79 \cdot 10^{-9}$
P_{14}	$P_{14} = P_A \cdot (1 - P_B) \cdot P_C \cdot P_D \cdot (1 - P_E) \cdot P_F$	$5,62 \cdot 10^{-10}$
P_{15}	$P_{15} = P_A \cdot (1 - P_B) \cdot P_C \cdot P_D \cdot P_E \cdot (1 - P_F)$	$6,31 \cdot 10^{-11}$
P_{16}	$P_{16} = P_A \cdot (1 - P_B) \cdot P_C \cdot P_D \cdot P_E \cdot P_F$	$3,33 \cdot 10^{-8}$
P_{17}	$P_{17} = P_A \cdot P_B \cdot (1 - P_C) \cdot (1 - P_D) \cdot (1 - P_E) \cdot (1 - P_F)$	$1,77 \cdot 10^{-6}$
P_{18}	$P_{18} = P_A \cdot P_B \cdot (1 - P_C) \cdot (1 - P_D) \cdot (1 - P_E) \cdot (1 - P_F) \cdot P_F$	$1,99 \cdot 10^{-7}$
P_{19}	$P_{19} = P_A \cdot P_B \cdot (1 - P_C) \cdot (1 - P_D) \cdot P_E \cdot (1 - P_F)$	$2,33 \cdot 10^{-8}$
P_{20}	$P_{20} = P_A \cdot P_B \cdot (1 - P_C) \cdot (1 - P_D) \cdot P_E \cdot P_F$	$2,87 \cdot 10^{-7}$
P_{21}	$P_{21} = P_A \cdot P_B \cdot (1 - P_C) \cdot P_D \cdot (1 - P_E) \cdot (1 - P_F)$	$3,19 \cdot 10^{-9}$
P_{22}	$P_{22} = P_A \cdot P_B \cdot (1 - P_C) \cdot P_D \cdot (1 - P_E) \cdot P_F$	$3,79 \cdot 10^{-10}$
P_{23}	$P_{23} = P_A \cdot P_B \cdot (1 - P_C) \cdot P_D \cdot P_E \cdot (1 - P_F)$	$4,20 \cdot 10^{-11}$
P_{24}	$P_{24} = P_A \cdot P_B \cdot (1 - P_C) \cdot P_D \cdot P_E \cdot P_F$	$3,53 \cdot 10^{-9}$
P_{25}	$P_{25} = P_A \cdot P_B \cdot P_C \cdot (1 - P_D) \cdot (1 - P_E) \cdot (1 - P_F)$	$3,19 \cdot 10^{-9}$
P_{26}	$P_{26} = P_A \cdot P_B \cdot P_C \cdot (1 - P_D) \cdot (1 - P_E) \cdot P_F$	$3,67 \cdot 10^{-8}$
P_{27}	$P_{27} = P_A \cdot P_B \cdot P_C \cdot (1 - P_D) \cdot P_E \cdot (1 - P_F)$	$4,20 \cdot 10^{-11}$
P_{28}	$P_{28} = P_A \cdot P_B \cdot P_C \cdot (1 - P_D) \cdot P_E \cdot P_F$	$4,92 \cdot 10^{-10}$
P_{29}	$P_{29} = P_A \cdot P_B \cdot P_C \cdot P_D \cdot (1 - P_E) \cdot (1 - P_F)$	$5,75 \cdot 10^{-12}$
P_{30}	$P_{30} = P_A \cdot P_B \cdot P_C \cdot P_D \cdot (1 - P_E) \cdot P_F$	$6,26 \cdot 10^{-13}$
P_{31}	$P_{31} = P_A \cdot P_B \cdot P_C \cdot P_D \cdot P_E \cdot (1 - P_F)$	$7,58 \cdot 10^{-14}$
P_{32}	$P_{32} = P_A \cdot P_B \cdot P_C \cdot P_D \cdot P_E \cdot P_F$	$6,31 \cdot 10^{-16}$

$$P = P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + P_6 + P_7 + P_8 + P_{10} + P_{12} + P_{14} + P_{16} + \\ + P_{18} + P_{19} + P_{20} + P_{22} + P_{24} + P_{26} + P_{28} + P_{30} + P_{32} = 2,71 \cdot 10^{-5}$$

Отримана величина $P = 2,71 \cdot 10^{-5}$ відповідає директивним документам і ніяких способів пониження її не треба приймати. Всі системи безпеки ЕУ БЦП-14 мають достатню стійкість, найкритичнішим елементом є системи ідентифікації небезпечної події – підвищення тиску в реакторі ЕУ БЦП-14, що найбільшим чином залежить від забиття трубопроводу виходу ПГС продуктами реакцій.

Таким чином, проведений аналіз небезпечних шкідливих факторів при обслуговуванні. Для запобігання виникнення небезпечних вражаючих факторів необхідно дотримуватися правил техніки безпеки при експлуатації установки, керуватися інструкцією щодо виконання робіт, а дотримуватися нормативних документів, в яких встановлені норми для обслуговування та експлуатації експериментальної установки ЕУ БЦП-14, що також виявив фактори, які можуть негативно вплинути на здоров'я людей. БЦП-14.

5.5 Вихідні дані для створення промислового технологічного процесу утилізації ЗАШ та ГТВ за технологією БЦП

Наведені напрямки впровадження результатів дослідження, які основані на зменшенні технологічних витрат за рахунок доцільного використання енергетичного потенціалу ЗАШ та ГТВ як цінної вторинної сировини.

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 БЦП ЗАШ та ГТВ та прогнозування шкідливого впливу процесу на довкілля.

Розроблені практичні рекомендації, які впроваджені в роботі ТОВ «ТехноАльянСервис» (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.

Надані рекомендації містять вказівки по проектуванню комплексу термічної утилізації автошин, виконання яких обов'язково з дотриманням вимог технічного завдання (ТЗ) і технічних умов (ТУ).

Загальні технічні характеристики комплексу термічної утилізації автошин.

Технічні параметри: Об'єм топкового пристрою 0,5 - 1,5 м³. Потужність пальника 50 – 800 кВт. Довжина топкового пристрою 0,6 – 2,2 м. Робоча температура камери топкового пристрою 1000 – 1100°C. Потужність пальника допалювання піролізного газу 5 – 25 кВт.

Конструктивні особливості. Вихід пальника опалювання повинен знаходитись в об'ємі факела основного пальника. Внутрішня поверхня камери топкового пристрою повинна бути покрита жаростійким матеріалом. Площа вихідного вікна газоходу повинна забезпечувати максимальний вплив випромінювання факела основного пальника на поверхню реактора. Температура зовнішній обшивки топкового пристрою не повинна перевищувати 55°C.

Вимоги до конструкції топкового пристрою і реактора. Допускається розташовувати в середині топкового пристрою приварні елементи для кріплення внутрішніх пристроїв (термопари, датчики температури, тиску та інші). Підприємство-виробник зобов'язане вказати порядок знімання і установки цих пристроїв в інструкції з монтажу та експлуатації.

Топковий пристрій повинен мати: а) запально-захисні пристрої (ЗЗП) з контролем розпалювального і основного факела. Місця встановлення ЗЗП і засобів контролю факела визначаються проектом; б) комплект арматури, що забезпечує автоматичне, дистанційне або ручне управління пальниками.

Загальні вимоги до реакторів. Реактор повинен забезпечувати глибоке

термічне розкладання високомолекулярних відходів в екологічно безпечному режимі з одержанням на виході екологічно безпечних вихідних продуктів (високоенергетичних: рідке паливо, піролізний газ і твердий залишок).

Вимоги до матеріалів, які використовуються в конструкціях топкових пристроїв. Для виготовлення, монтажу і ремонту топок і їх деталей, що працюють під високою температурою, повинні застосовуватися матеріали і напівфабрикати по стандартам і технічним умовам. Корпусні деталі топки повинні бути виготовлені з жаростійких сталей.

Теплоізоляція. *IZOFLOX-126S*. Вогнестійкий жорсткий картон складається з неорганічних елементів. Застосовується теплоізолятор у виробництві печей і газових котлів, футеровка. Постачається в листах форматом 1000x500 і 1000x750 мм, товщина 4, 6, 8, 10, 12 мм.

Базальтова вата. Базальтова вата використовується для теплоізоляції конструкцій димоходів від впливу високих температур. Матеріали з базальтового волокна ефективно перешкоджають поширенню полум'я і можуть використовуватися в якості протипожежної ізоляції та вогнезахисту.

Вимоги до запобіжних пристроїв. Топкові пристрої з камерним спалюванням палива (газоподібного, рідкого) паропродуктивністю до 60 т/год включно повинні бути забезпечені вибуховими запобіжними пристроями. Вибухові запобіжні пристрої повинні бути розміщені і влаштовані так, щоб було виключено травмування людей.

Допускається не встановлювати запобіжні клапани і ІЗП на топках з камерним спалюванням палива, обладнаних автоматичними пристроями безпеки.

На кожній топці повинні бути передбачені прилади безпеки, що забезпечують своєчасне і надійне автоматичне відключення топкового пристрою або його елементів при аварійних ситуаціях. Топкові пристрої з камерним спалюванням палива повинні бути обладнані автоматичними пристроями, які припиняють подачу палива до пальників при зниженні рівня.

Автоматичний захист. Топки повинні бути оснащені автоматичними захисними приладами, які припиняють їх роботу при перевищенні параметрів,

встановлених інструкціями організацій-виготовлювачів.

Підрівні клапана: Запобіжний клапан з гідравлічним приводом і мембранним регулюванням. Зменшує надлишковий тиск лінії, коли вона піднімається вище заданого максимуму. У разі різкого стрибка тиску мембрана повністю відкриється. Скидні запобіжні пружинні клапани (СППК) призначені для захисту трубопровідних систем від перевищення допустимого тиску шляхом скидання зайвого тиску.

Організація безпеки експлуатації. Адміністрація організації, що експлуатує небезпечний виробничий об'єкт, до складу якого входять топкові пристрої, зобов'язана: а) мати ліцензію на експлуатацію топки; б) забезпечувати укомплектованість штату працівників, пов'язаних з експлуатацією топкових пристроїв, відповідно до вимог; в) призначати відповідального за справний стан і безпечну експлуатацію топкових пристроїв з числа фахівців; г) розробити і затвердити виробничу інструкцію для персоналу, який обслуговує топкові пристрої.

Обслуговування. Періодична перевірка знань персоналу, який обслуговує топкові пристрої, повинна проводитись не рідше одного разу на 12 міс. Позачергова перевірка знань проводиться: а) при переході на інше підприємство; б) у разі переведення на обслуговування топкових пристроїв іншого типу; в) при переведенні топкового пристрою на спалювання іншого виду палива. Забороняється залишати топковий пристрій без постійного спостереження з боку обслуговуючого персоналу як під час роботи топкового пристрою, так і після його зупинки до зниження тиску до атмосферного.

Аварійна зупинка топкового пристрою. Топковий пристрій повинен бути негайно зупинений і відключений дією захистів чи персоналом у випадках, передбачених виробничою інструкцією, і зокрема, у випадках: а) якщо тиск в топці піднявся вище дозволеного на 10% і продовжує зростати; б) якщо в основних елементах топки будуть виявлені тріщини, випини, пропуски в їх зварних швах; в) погасання факелів в топці при камерному спалюванні палива; г) несправності автоматики безпеки чи аварійної сигналізації, включаючи зникнення напруги на цих пристроях; д) виникнення пожежі, яка загрожує обслуговуючому персоналу чи топковому пристрою.

Організація ремонту. Власник топкового пристрою повинен забезпечити його своєчасний ремонт за затвердженим графіком планово-попереджувального ремонту. Ремонт повинен виконуватися за технічними умовами і технологією, розробленою до початку виконання робіт.

На кожен топковий пристрій повинен бути заведений ремонтний журнал, в який відповідальним за справний стан і безпечну експлуатацію топки вносяться відомості про виконані ремонтні роботи, застосованих матеріалах, зварювання і зварників, про зупинку топкових пристроїв, або на їх чистку. У ремонтному журналі також відображаються результати огляду топки до чистки з усіма зазначеннями всіх дефектів, виявлених за період ремонту.

Основні результати та висновки до розділу 5

1. Вперше в Україні розроблена універсальна високоефективна технологія безперервного термічного розкладання цілих автошин, яка забезпечує високу продуктивність при мінімальних затратах робочої сили і екологічно не шкідлива для навколишнього середовища. Вперше в Україні запатентована вітчизняна новітня технологія БЦП цілих автошин, запатентовані конструкції основних блоків і вузлів і на них розроблена конструкторська документація, яка забезпечить наступне виготовлення нестандартного обладнання.

Розроблена і запатентована конструкція малогабаритного піролізного реактора, яка забезпечує безперервний піроліз ЗАШ, при сумарному впливу на автошини температури і їх стискання, що суттєво збільшує ефективності роботи реактора, продуктивність якого збільшується в 2-3 рази.

Під дією високої температури 600°C геометрична і фізична структура автошини руйнується, а при дії статичного навантаження загальна маса шини разом з бортовими кільцями і металевим кордом ущільнюється, що дозволить збільшити коефіцієнт заповнення нижнього активного об'єму реактора цілими ЗАШ до 97-99%, а також забезпечити повну автоматизацію процесу подачі шин в реактор, переробки та видалення твердого залишку із реактора, при утилізації всього ряду легкових і

вантажних автошин і за рахунок цього збільшити теплопровідність всередині реактора в 70 раз.

2. Проведено оцінку ексергетичної ефективності технології та встановлено, що температура реактору БЦП 600°C збільшує ефективність роботи піролізу гумових відходів у вигляді ексергії, значення якої досягає 172304 кДж та характеризується збільшенням працездатності ТД системи деструктивних перетворень з підвищенням глибини деструкції складних вуглеводневих відходів. Визначено затрати енергії на роботу установки ЕУ-БЦП 14, які становлять 256,8 МДж, прихід 487,2 МДж (рідкий продукт), що встановлює енергетичну ефективність реактора в межах 89,7%.

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.

3. При дослідженні стійкості експериментальної установки ЕУ БЦП-14 виявлено вражаючий та небезпечний вплив техногенних факторів. Виконана оцінка стійкості устаткування в разі виникнення надзвичайної ситуації - підвищення тиску в реакторі. Було побудовано дерево подій та дерево відмов можливих аварій при роботі установки, на базі яких було розраховано вірогідність відмов можливої надзвичайної ситуації.

4. За результатами теоретичних та експериментальних дослідження визначено напрямки впровадження результатів у промисловий процес та розроблено вихідні дані утилізації ЗАШ та ГТВ за технологією БЦП, які основані на зменшенні технологічних витрат за рахунок доцільного використання енергетичного потенціалу ЗАШ та ГТВ як цінної вторинної сировини.

Розроблені практичні рекомендації були впроваджені при розробці конструкторської документації обладнання безперервної дії для компанії «ERVOEnviTech 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.

Результати, викладені у розділі 5, опубліковані у роботі [137].

ЗАГАЛЬНІ 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 прийняттого 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 $T_1 = (360 \pm 2)$ °C, за якої здійснюється розділення на газову G_1 та рідку фазу F_1 за співвідношення 57 та 43 % (мас.) відповідно; для 2 контуру $T_2 = (245 \pm 2)$ °C з розподіленням на газову G_2 та рідку фазу F_2 за співвідношення 49 та 51 % (мас.); для 3 контуру $T_3 = (170 \pm 2)$ °C, за якої досягається розділення на газову G_3 та рідку фази F_3 за співвідношення 72 та 28 % (мас.); для 4 контуру $T_4 = (60 \pm 2)$ °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 «ERVOEnviTech 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Шулдякова К. А. Воздействие автомобильных шин на окружающую среду и здоровье человека. *«Молодой учёный»*. 2016. № 20 (124).
2. Клімішина М. Т. Стан та перспективи розвитку технологій переробки шин та їх вплив на довкілля. *Technology audit and production reserves*. 2016. № 6/2(32). С. 57–63.
3. Шмандий В. М., Вамболь В. В. Системный подход к решению задачи управления экологической безопасностью при утилизации отходов жизнедеятельности. *Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства: сб. тр. науч. экологич. конф.* Краснодар, 2015. С. 680–685.
4. Запорожець О. І., Нікітченко Ю. С. Оцінка екологічних ризиків при складуванні зношених автомобільних шин на звалищах. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2013. № 2/11. С. 19-24.
5. Петрук В. Г., Прокопенко В. О., Турчик П. М. Оцінка впливу на навколишнє середовище шинної промисловості. Екологічна оцінка методів утилізації відходів шинної промисловості. *Збірник матеріалів II-го Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю*. Львів, 2010.
6. Афанасьев Д. Электронный справочник "Состав отходов". URL: <http://eco-profy.info>.
7. Превратите отходы в доходы. URL: <http://altop.com.ua/>.
8. Павлова С.-С. А., Журавлева И. В., Толчинский Ю. И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. Москва, 1983. С. 120.
9. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. Голландия, 1972. / Пер. с англ. Под ред. А. Я. Малкина. / 1976.
10. Конференції Сторін Базельської конвенції про контроль за транскордонним перевезенням небезпечних відходів та їх видаленням, 17-21 жовтня 2011 року.
11. Попович В. В. Поводження із твердими побутовими відходами

(вітчизняний та зарубіжний контекст). *Науково-технічний збірник*. № 105. С. 476-781.

12. Закон України “Про відходи” // Відомості Верховної Ради України, у редакції станом на 28.06.2015. 1998. № 187/98.

13. Шмандий В. М. Управление техногенной безопасностью урбосистемы на стадии образования и поступления отходов в окружающую среду: монография. 2001. Т. 2.

14. Нікітченко Ю. С. Еколого-економічний аналіз технологій переробки зношених автомобільних шин. *Вісник Київського національного університету ім. Т. Шевченка*. 2012. № 142. С. 58–62.

15. Попович О. Р., Ятчишин Ю. Й., Мальований М. С., Яворівська І. М., Вронська Н. Ю. Проблема утилізації небезпечних медичних відходів (на прикладі України та Польщі). *Вісник національного університету “Львівська політехніка”*. 2008. № 622. С. 60–64.

16. Курис Ю. В., Ткаченко С. И. Анализ эффективности мирового энергетического и экологического использования биомассы. *Профессиональный журнал “Промышленная электроэнергетика”*. Киев, 2008. №5. С. 35–41.

17. Крещенецький В. Л., Капітула В. Я. Шляхи розв'язання проблеми переробки відпрацьованих шин. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені В. Даля*. 2013. № 5 (194). С. 85-88.

18. Гранкін О. О., Житницький А. О. Активізація утилізаційних виробництв автомобільних гумових шин в Україні. *Економічний нобелівський вісник*. 2014. № 1 (7). С. 128–132.

19. Позднякова О. І., Пономаренко А. В. Авторециклінг - шлях до ресурсозбереження та сталого розвитку України. Харків.

20. О Запорожець О. І., Вовк О. О., Нікітченко Ю. О. Improving of ecological characteristics of technology on pyrolysis of scrap tires. 2009.

21. Пиролиз углеводородного сырья / Т. Н. Мухина, Н. Л. Барабанов, С. Е. Бабаш и др. 1987. 240 с.

22. Константин Розен. Утилизация покрышек методом пиролиза. URL:

www.brasco-oil.ru.

23. Буртная И. А. Имплементация нанотехнологий в утилизации шин. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2012. №8 (ч. 1). С. 14-16.

24. Буртная И. А., Гачечиладзе О. О. Имплементация нанотехнологий в утилизации шин. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2012. №12 (ч. 2). С. 50-52.

25. Najla Grioui, Kamel Halouani. Review on biomass - tires co-pyrolysis: Exploration of energy-recovery methods of byproducts. *Refrigeration Energy and Environment*. Hammamet, 2016. URL: <https://www.researchgate.net/publication/306103247>.

26. Onay Ö. The Catalytic Co-pyrolysis of Waste Tires and Pistachio Seeds. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2014. P. 2070-2077. URL: <http://dx.doi.org/10.1080/15567036.2013.791900>.

27. Hind Isam, Mohamed Magzoub GariebAlla. Conversion of Used Tires to Useful Products. *International Journal of Trend in Research and Development*. 2016. Vol. 3(4). URL: www.ijtrd.com.

28. Kuan Ding, Zhaoping Zhong, Bo Zhang, Zuwei Song, Xiaoxiao Qian. Pyrolysis characteristics of waste tire in an analytical pyrolyzer coupled with gas chromatography, mass spectrometry. *Energy Fuels*. 2015. P. 3181–3187. DOI : 10.1021/acs.energyfuels.5b00247.

29. Sana Kordoghli, Maria Paraschiv, Radu Kuncser, Mohand Tazerout, Malina Prisecaru, Fethi Zagrouba, Ionut Georgescu. Managing the environmental hazards of waste tires. *Journal of Engineering Studies and Research*. 2014. Vol. 20. No. 4. P. 1–11.

30. Alex Lu Chia Yang, Farid Nasir Ani Controlled microwave-induced pyrolysis of waste rubber tires. *International Journal of Technology*. 2016. № 2. P. 314-322. URL: <http://dx.doi.org/10.14716/ijtech.v7i2.2973>.

31. Hamza Y. Ismail, Ali Abbas, Fouad Azizi, Joseph Zeaiter. Pyrolysis of waste tires: A modeling and parameter estimation study using Aspen Plus. *Waste Management*. 2016.

32. Julius I. Osayi, Sunny Iyuke, Samuel E. Ogbeide Biocrude Production through Pyrolysis of Used Tyres. *Hindawi Publishing Corporation, Journal of Catalysts*. Vol. 2014, P. 1 – 9. URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/386371>.
33. Farid Nasir Ani, Nor Syarizan Mat Nor. Microwave Induced Fast Pyrolysis of Scrap Rubber Tires. *The 4th International Meeting of Advances in Thermofluids (IMAT 2011) AIP Conf. Proc. 1440*. 2012. P. 834-841. DOI : 10.1063/1.4704294.
34. M. Rofiqul Islam, M. Parveen, H. HANIU, M. R. Islam Sarker. Innovation in Pyrolysis Technology for Management of Scrap Tire: a Solution of Energy and Environment. *International Journal of Environmental Science and Development*. 2010. Vol. 1. No. 1. P. 89 – 96.
35. Xinghua Zhang, Tiejun Wang, Longlong Ma, Jie Chang. Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives. *Waste Management*. 2008. P. 2301–2310 DOI : 10.1016/j.wasman.2007.10.009.
36. Islam M. N., Nahian M. R. Improvement of Waste Tire Pyrolysis Oil and Performance Test with Diesel in CI. *Hindawi Publishing Corporation Journal of Renewable Energy*. 2016. P. 8. URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2016/5137247>.
37. Kalitko V. A. Steam thermolysis of tire shreds: modernization in afterburning of accompanying gas with waste steam. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2010. Vol. 83. No. 1. P. 179 –187.
38. Kalitko V. A. Waste Tire Pyrolysis Recycling with Steaming: Heat-Mass Balances & Engineering. Solutions for By-Products Quality. *Material Recycling - Trends and Perspectives*. 2012. URL: <http://www.intechopen.com/books/material-recyclingtrends-and-perspectives/waste-tire-pyrolysis-recycling-with-steam-heat-mass-balances-and-engineeringsolutions-for-by-product>.
39. Anke Brems, Jan Baeyens, Carlo Vandecasteele, Raf Dewil. Polymeric Cracking of Waste Polyethylene Terephthalate to Chemicals and Energy. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 2011. Vol. 61. P. 721 – 731 DOI : 10.3155/1047-3289.61.7.721.
40. Paweł Baran, Mateusz Krzak, Katarzyna Zarębska, Jakub Szczurowski, Wiesław A. Żmuda. Adsorption of sulfur (IV) oxide on activated carbon from pyrolysis

of waste tires. *Przemysl Chemiczny*. 2016. DOI : 10.15199/62.2016.6.16.

41. Вамболь С.А., Шахов Ю. В., Вамболь В. В., Петухов И. И. Математическое описание процессов разделения газовых смесей, образующихся при термической утилизации отходов. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2016. № 1/2 (79). DOI : 10.15587/1729- 4061.2016.60486

42. Запорожець О. І., Вовк О. О., Нікітченко Ю.С. Аналіз структурно-групового і хімічного складу пірокондесату та його продуктів.

43. Запорожець О. І., Нікітченко Ю. С. Фізико-хімічні властивості пірокондесату, отриманого шляхом переробки відпрацьованих автомобільних шин. *Науково-виробничий журнал «Нафтова і газова промисловість»*. 2011. № 1. С. 47–51.

44. Новичков Ю. А., Петренко Т. В., Братчун В. И. Исследование процесса бескислородного пиролиза изношенных автомобильных шин. URL: <http://cyberleninka.ru/article/issledovanie-protsesssa-beskislородnogo-piroliza-iznoshennyh-avtomobilnyh-shin/pdf>.

45. Скромный А. Л. Снижение энергозатрат на утилизацию изношенных автомобильных шин методом термической деструкции. *Экология и промышленность*. 2008. №4.

46. Кашковский В. И. Жидкое топливо термолиза отработанных автошин как добавка к нефтепродуктам. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2011. № 1. С. 41–46.

47. Кашковский В. И., Чубов Л. Н. Термолитическая деструкция автошин в среде жидких углеводородов. Харьков, 2010. С. 63-64.

48. Бедюх А. Р. Комплексная утилизация отработанных автомобильных шин с использованием методов магнитного удара и низкотемпературной деструкции. URL: <http://waste.ua/cooperation/2007/theses/bedyuh.html>.

49. Маркіна Л. М. Дослідження характеристик ущільнення маси цілих зношених автошин в піролізному реакторі. *Зб. наук. праць НУК*. Миколаїв, 2017. № 3. С. 121 – 128.

50. Маркіна Л. М. Модельні дослідження переробки органічних відходів

методом багатоконтурного піролізу з отриманням альтернативного палива. *Зб. наук. праць НУК*. Миколаїв, 2008. № 4. С. 101–109

51. Рижков С. С., Маркіна Л. М. Експериментальні дослідження утилізації органічних відходів методом багатоконтурного циркуляційного піролізу. *Зб. наук. праць НУК*. Миколаїв, 2007. № 5. С. 100–106.

52. Ryzhkov S., Rudyuk N., Markina L. Research of thermal conductivity of the condensed mass of the whole waste tires and determination of their optimum arrangement in the pyrolysis reactor. *Eastern-European Journal Of Enterprise Technologies*. 2016. No. 4/5 (82). P. 12—18.

53. Рижков С. С., Маркіна Л. М., Рудюк М. В. Інноваційні технології утилізації органічних відходів з отриманням альтернативного палива на основі багатоконтурного циркуляційного піролізу. *Зб. наук. праць НУК*. Миколаїв, 2010. № 2. С. 133–142.

54. Гриценко А. В., Внукова Н. В., Позднякова Е. И. Оценка возможности использования продуктов утилизации шин в качестве альтернативного топлива. *Автомобильный транспорт*. 2015. №. 36. С. 42-47.

55. Позднякова О. І, Шапар О. В., Ширяєва І. І. Дослідження галузей застосування рідинних продуктів піролізу автопокришок як альтернативного палива. *Екологія. Людина. Суспільство*. Київ, 2011.

56. Тимошевский Б. Г., Ткач М. Р. Моторные топлива из полимерного сырья: производство и применение. Киев, 2011. С. 290.

57. Герцюк М. М., Ковальчук Т. В., Капрал К. О., Лисиченко Г. В. Використання двомірної газової хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням для визначення складу продуктів піролізу з відпрацьованих автомобільних шин. *Наука та інновації*. 2014. Т. 10. № 2. С. 75–78.

58. Рижков С. С., Маркіна Л. М., Мирошніченко М. В. Екологічна безпека продуктів екопірогенезису та використання їх як альтернативного палива. *Екологічна безпека*. 2012. № 2(14). С. 98–103.

59. Kalitko V. A. New Functions and Factors for Safety and Quality of Tyre Pyrolysis with Cogenerated-Superheated Steam: Engineering Theory, Innovative Design

and Testing Data on Pilot Mobile Plant 6 t/day. 2018. DOI : 10.13140/RG.2.2.21191.96160

60. Felix A. Aisien, Robert O. Ebewe, Fredrick K. Hymore. Mathematical model of sorption kinetics of crude oil by rubber particles from scrap tyres. *Leonardo Journal of Sciences*. 2011. Issue 18. URL: <http://ljs.academicdirect.org/>.

61. J. Scheirs, W. Kaminsky. Feeds tock Recycling and Pyrolysis of Waste plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. *John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate*. Chichester, 2006.

62. Позднякова Є. І., Сталілко М. В. Исследование физико-химических параметров продуктов утилизации автопокрішек методом пиролиза и их влияние на отрасли применения. *Экология и промышленность*. 2006. №1. С. 57-60.

63. Лихманенко В. А., Цветкова И. В., Юшко В. Л., Русалин С. М. Термохимические процессы переработки отработанных шин и отходов резинотехнических изделий. *Вопросы химии и химической технологии*. 2009. №1. С. 129–132. 198

64. Закон України “Основні засади (Стратегія) державної екологічної політики на період до 2020 року» // Закон України від 21.12.2010 року № 2818-VI

65. Закон України “Про альтернативні види палива” // Відомості Верховної Ради України. 2000. № 12. Ст. 94.

66. Thanayaporn Tanchareernrat, Garry L. Rempel, Pattarapan Prasassarakich. Cleaner alternative liquid fuels derived from the hydrodesulfurization of waste tire pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management*. 2015. DOI : 10.1016/j.enconman.2015.02.003.

67. Shahzad Ahmad, Muhammad Imran Ahmad, Khawar Naeem, Muhammad Humayun, Sebt-E-Zaeem, Farrukh Faheem. Oxidative desulfurization of tire pyrolysis. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*. 2016. № 22 (3). P. 249–254. DOI : 10.2298/CICEQ150609038A

68. Іскович-Лотоцький Р. Д., Веселовська Н. Р., Іванчук Я. В., Веселовський Я.П. Розрахунок температурних полів в робочих зонах піролізної установки. *Міжвузівський збірник “Наукові нотатки”*. 2013. № 42. С. 113–119.

69. Коробочкин В. В., Кравцов А. В., Попок Е. В. Повышение эффективности установок синтеза метанола с использованием метода математического моделирования. *Фундаментальные исследования*. 2012. № 9. С. 151–156.

70. Бабенко В. А., Жданок В. А., Журавский Г. И., Павлюкевич Н. В. Математическая модель термодеструкции изношенных автомобильных шин в среде перегретого водяного пара. *VI Минский международный форум по тепло- и массообмену: тезисы докладов и сообщений*. Минск, 2008.

71. Сталинский Д. В., Скоромный А. Л., Синозацкий А. М. Моделирование температурного состояния реактора термохимической деструкции изношенных автомобильных шин. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2011. №1. С. 58 – 66.

72. Калашников О. В. Моделирование фазового поведения углеводородов: выбор уравнения состояния. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2003. № 1. С. 22– 30.

73. Корнеев И. С. Переработка отходов полимеров и резинотехнических изделий в компоненты моторных топлив: автореферат дис. на соискание уч. степени к-та хим. наук. Москва, 2011. С. 18.

74. Ионова Е. И., Ляпков А. А., Бондалетов В. Г., Васильева Е. В., Гайдукова О. С., Извекова Н. В., Зайцева А. П., Шипилова Н. С. Моделирование процесса олигомеризации фракции С9 пиролиза бензина. *Известия Томского политехнического университета*. 2010. Т. 316. № 3. С. 90-96.

75. Калинин В. И. Термическая утилизация твердых бытовых отходов (Концепция НИИ Стромкомпозит). Красноярск, 2006. С. 2–10.

76. Пляцук Л. Д., Гурець Л. Л., Будьонний О.П. Утилізація гумових відходів. *Вісник КДПУ імені Михайла Остроградського*. Випуск 5/2007 (46). (ч. 1). С. 152 -154.

77. Иванов К.С., Сурикова Т. Б. Утилизация изношенных автомобильных шин. С. 19-24.

78. Косивцов Ю. Ю., Сульман Э. М. Технология пиролиза органических

материалов: монография. 1-е изд. Тверь, 2010. С. 124.

79. Торховский В. Н., Николаев А. И., Бухаркин А. К. Пиролиз углеводородного сырья: метод. указания. Москва, 2004. С. 68.

80. Гориславец С. П., Тменов Д. Н., Майоров В. И. Пиролиз углеводородного сырья. 1977. С. 309.

81. Лосев И. П., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров. Москва, 1971. С. 616.

82. Магарил Р. З., Трушкова Л. В., Пауков А. Н. Возможность получения товарных нефтепродуктов из промышленных и бытовых отходов. *Известия вузов: нефть и газ*. 2003. № 6. С. 92–98.

83. Ямпольский Ю. П. Элементарные реакции и механизм пиролиза углеводородов. Москва, 1990. – 216 с.

84. Синтез газ: способы получения, производство, состав и применение. Высокотемпературный. URL: <http://ztbo.ru/o-tbo/stati/gaz/sintez-gaz-sposobi-polucheniya-proizvodstvo-sostav-i-primeneniye>.

85. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. Москва, 1967. С. 326

86. Федосеев С. Д. Теория технологических процессов. Основы теории термической деструкции углеродистых материалов: курс лекций. Москва, 1982. С. 48.

87. Резина. Идентификация полимера методом пиролитической газовой хроматографии Rubber. Pyrolysis gas chromatography method for polymer identification ГОСТ 24974-81 (СТ СЭВ 1765—79)

88. Веселов И. В., Перлина Ж. В., Марьев В. А., Шувалов Ю. А. Переработка использованных шин: международный опыт. *Твердые бытовые отходы*. 2012. № 12. С. 58-63.

89. Парфенюк А. С. Крупномасштабная комплексная переработка твердых углеродистых промышленных и бытовых отходов. *Кокс и химия*. 2001. № 5. С. 41–44.

90. Тимонин А. С. Инженерно-экологический справочник. Калуга, 2003. Т.

3. С. 1024.

91. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. Москва, 1968. С. 536.
92. Контроль якості паливно-мастильних матеріалів: навч. посіб. / С. В. Бойченко, Л. М. Черняк, В. Ф. Новікова та ін. Київ, 2012. 308 с.
93. Василевич С. В., Дмитриев В. Н., Кожурин, Малько М. В. Исследование термохимической конверсии биомассы для получения различных видов топлив. *International conference “ Energy of Moldov-2012. Regional aspects of development”*. 2012. С. 324-330.
94. Кафаров В. В. Принципы создания безотходных химических производств. 1982.
95. Маркіна Л. М., Рижков С. С. Моделювання й розрахунків елементів технології багатоконтурного циркуляційного піролізу високомолекулярних органічних відходів. *Екотехнології і ресурсозбереження*. 2006. № 4. С. 71–76.
96. Рижков С. С., Маркіна Л. М. Аналіз процесу регулювання потоків у циркуляційній системі багатоконтурного циркуляційного піролізу. *Вісник Національного університету кораблебудування*. 2010. №1. URL: <http://ev.nuos.edu.ua>.
97. Бельков В. П., Шестопапов В. В., Кафаров В. В. Математические модели химико-технологических процессов. Москва, 1981. (ч. 2). 40 с. 14
98. Рижков С. С., Маркіна Л. М., Крива М. С. Аналіз особливостей фізико-хімічних процесів багатоконтурного циркуляційного піролізу органічних відходів. *Зб. наук. праць НУК*. Миколаїв, 2012. № 5–6. С. 117–123.
99. Баженов Д. А., Тарновская Л. И., Маслов С. Г. Физико-химические основы моделирования реакций термолиза торфа. 1. Гуминовые и фульвокислоты. *Химия растительного сырья*. Томск, 1999. №4. С. 39–46. 34
100. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. Изд. 7-е. Москва, 1961. С. 832.
101. Черножуков Н. И., Обрядчиков С. Н. Химия нефти и нефтяных газов. Москва, 1946. С. 254.
102. Устинов В.А., Козлита А. Н., Люлькин М. С. Выбор температурного

режима в аппарате пиролиза на основании химии процесса. *Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело»*. 2011. № 3. URL: <http://www.ogbus.ru>.

103. Зайцева Т. А. Полигон депонирования твердых бытовых отходов (тбо) как антропогенная экологическая система. *Научные исследования и инновации*. 2010. №4. С. 35 - 43

104. Кузьмин Р. С. Компонентный состав отходов: монография: в 2 ч. Ч. 1. / Р. С. Кузьмин. – Казань : Дом печати, 2007. – 156 с.

105. Характеристика ТБО как органического топлива. URL: <http://www.kasin.org/pdf/chapter3.pdf>.

106. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. 1984. С. 34.

107. Тугов И. И., Кострыкина Г. И. Физика и химия полимеров. Москва, 1989. С. 432.

108. Балан Р. К., Татыбеков А. А., Энгельшт В. С. Термодинамический анализ газификации и сжигания твердых бытовых отходов в атмосфере кислорода. *Известия НАН КР*. Бишкек, 2007. №4. С. 68-75.

109. Katarzyna Slopiecka, Pietro Bartocci, Francesco Fantozzi. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. *Applied Energy*. 2012. P. 491–497. 65

110. Гутник С. П., Сосонко В. Е., Гутман В. Д. Расчёты по технологии органического синтеза. 1988. С. 272.

111. Шленский О. Ф., Лясникова Н. Н., Соколов-Бородкин Е. С. Параметры и режимы горения конденсированных систем. Москва, 2009. С. 135.

112. Duncan M. Price, Douglas J. Hourston, and Fabrice Dumont. Thermogravimetry of Polymers. *Encyclopedia of Analytical Chemistry R.A. Meyers (Ed.) John Wiley & Sons Ltd, Chichester*. 2000. P. 8094–8105.

113. Вейлас С. Химическая кинетика. Расчеты промышленных реакторов. 1964. С.

114. Багатуров С. А. Основы теории и расчета перегонки ректификации. Москва, 1974. С. 440.

115. Термодинамика процессов получения газов заданного состава из

горючих ископаемых: науч.изд. / В. С. Альтшулер, Г. В. Клириков, В. А. Медведев и др. Москва, 1969. С. 103.

116. Расчет константы равновесия по термодинамическим данным. Метод Темкина-Шварцмана. URL: https://studopedia.ru/4_3418_raschet-konstanti-ravnovesiya-po-termodinamicheskim-dannim-metod-temkina-shvartsmana.html

117. Маркіна Л. М., Крива М. С. Забезпечення екологічної безпеки при термічної утилізації гумо-технічних відходів. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки.* 2019. Т. 30 (69), № 1. С. 41-50.

118. Пупышев А. А. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в спектральных источниках. Учебное электронное текстовое издание. Екатеринбург, 2007. С. 85.

119. Моисеев Г. К., Вяткин Г. П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. *Научное издание.* Челябинск, 1999. С. 256.

120. Систер В. Г., Деминский М. А., Животов В. К., Иванникова Е. М., Ямчук А. И., Бабарицкий А. И, Дёмкин С. А., Коробцев С. В., Потапкин Б. В, Чебаньков Ф. Н. Газификация твердых углеродов в расплаве металла. *Журн. «Химическое и нефтегазовое машиностроение».* 2008. № 10. С. 32–36.

121. Шабурова Н.А. Материаловедение Часть II Неметаллические материалы. Челябинск, 2011.

122. Федюкнн Д. Л., Махлис Ф. А. Технические и технологические свойства резин / Д. Л. Федюкнн, . – Москва, 1985. С. 240.

123. Новиков Е. А. Определение серы в нефтепродуктах. Обзор аналитических методов. *«Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний».* 2008. № 1, 3, 4, 5. С. 1–39.

124. Основи хімічної термодинаміки кінетика, біохімічних реакцій URL: <http://intranet.tdmu.edu.ua>.

125. Герасимов Г. Я., Росляков П. В. Моделирование кинетики образования полициклических ароматических углеводородов в пылеугольном факеле. *Вестн. Моск. Ун-Та. Сер. 2.* 1999. Т. 40. № 1.

126. Рижков С. С., Маркіна Л. М., Крива М. С. Дослідження кінетики термічної деструкції органічних відходів. *Екологічна безпека*. 2013. № 2. С. 82–88.

127. Киселева Д. В., Садыкова Н. О. Кинетический анализ термогравиметрических данных ископаемых костных остатков. *Ежегодник – 2009*. 2010. №157. С. 336 – 339. 61

128. Кремнева Е. В. Исследование процесса пиролиза биомассы в плотном слое с учетом вторичных реакций разложения смолы. *Национальная металлургическая академия Украины (НМетАУ) «Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика»*. 2011. № 3. С. 142 – 154.

129. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Москва, 1994. С. 352.

130. Рижков С. С., Маркіна Л. М., Крива М. С., Глиняна В. В. Аналіз основних термодинамічних показників багатоконтурного циркуляційного піролізу органічних відходів. *Зб. наук. праць НУК*. Миколаїв, 2015. № 4. С. 104–112. DOI : 10.15589/jnn20150415.

131. Barton P. I., Allagor R. J., Feehery W. F., Galan S. Dynamic optimization in a discontinuous world. *Ind. Chen. Res.* 1998. 37. P. 966-981.

132. Ексергія - шлях енергозбереження. URL: http://gazeta.dt.ua/ECONOMICS/eksergiya_shlyah_energozberezhennya.html.

133. Рижков С. С., Маркіна Л. М., Крива М. С. Моделювання процесів деструкції при утилізації гумотехнічних відходів за технологією багатоконтурного циркуляційного піролізу. *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. 2017. № 3/10 (87). С. 28–35 (Scopus).

134. Маркіна Л. М., Крива М. С. Особливості розподілу хімічних речовин за контурами циркуляційної системи при термічній утилізації гумо-технічних відходів. *Науково-практичний журнал "Екологічні науки"*. 2019. №1.

135. Рижков С. С., Маркіна Л. М., Рудюк М. В., Філатова М. І. Контроль та дослідження можливих модифікацій рідких вуглеводнів піролізного палива. *Зб. наук. праць НУК*. 2014. № 5. С. 117–125.

136. Трохименко Г. Г., Цимбал Д. О., Циганюк Н. В. Створення

експериментального стенда для дослідження рідкого та твердого залишку продуктів багатоконтурного циркуляційного піролізу. *Зб. наук. праць НУК*. Миколаїв, 2012. № 2. С. 121–124.

137. Маркіна Л. М., Крива М. С. Дослідження технологічних параметрів піролізу зношених автомобільних шин при їх статичному навантаженні. *Науково-практичний журнал «Наука та інновації»*. 2018. № 6. С. 32 – 48.

138. Патент України на корисну модель № 98287 UA. Універсальна автоматизована установка безперервного піролізу цілих зношених автомобільних шин / Л. М. Маркіна, С. С. Рижков, М. В. Рудюк, М. С. Крива; опубл. 27.04.2015, Бюл. №8.

139. Маркіна Л. М. Дослідження характеристик ущільнення маси цілих зношених автошин в піролізному реакторі. *Зб. наук. праць НУК*. Миколаїв, 2017. № 3. С. 121—128.

140. Патент України на винахід № 110678 UA. Універсальна автоматизована установка безперервного піролізу цілих зношених автомобільних шин / Л. М. Маркіна, С. С. Рижков, М. В. Рудюк, М. С. Крива; опубл. 25.01. 2016, Бюл. № 2.

141. Аметов И. Э., Оболонский В. В., Абхаирова С. В. Теоретические основы механотермической переработки резины. *Ученые записки Крымского инженерно-педагогического университета. Технические науки*. 2012. № 35. С. 23—28.

142. Соколов А. Р., Беляев П. С., Маликов О. Г. Исследование процесса девулканизации резиновой крошки изношенных автомобильных шин. URL: <http://www.tstu.ru/book/elib/pdf/st/2004/sokolov.pdf>.

143. Дырда В. И., Гребенюк С. Н., Лисица Н. И., Решевская Е. С., Тархова В. М., Новикова А. В., Заболотная Е. Ю. Расчёт напряженно-деформированного состояния виброизоляторов сложной формы. *Геотехническая механика: Меж вед. сб. науч. тр.* 2012. № 106. С. 105—110.

144. Дырда В. И., Толстенко А. В., Калганков Е. В. Определение долговечности упругонаследственных сред с использованием обобщенных критериев разрушения. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2013. № 4/7 (64). С. 4– 7.

145. Енаев А. А., Манфановский С. Б. Стенд для статических и динамических испытаний пневматических шин. *Машиностроение*. 2002. С. 249–253.

146. Контарева Т. А., Юловская В. Д., Оболонкова Е. С., Насруллаев И. Н., Серенко О. А. Влияние температуры на механические свойства резинопластов на основе полиэтилена. *Вестник МИТХТ*. 2011. Т. 6. № 1. С. 33–36.

147. 238 Суслов М. Б. Оборудование по утилизации и переработке шин, других РТИ. URL:<http://suslov.m.ucoz.ru/>.

148. Ryzhkov S., Rudyuk N., Markina L. Research of thermal conductivity of the condensed mass of the whole waste tires and determination of their optimum arrangement in the pyrolysis reactor. *Eastern-European Journal Of Enterprise Technologies*, 4/5 (82) 2016, p. 12-18.

149. Рижков С. С. Інноваційні технології утилізації органічних відходів з отриманням альтернативного палива на основі багатоконтурного циркуляційного піролізу / Рижков, С. С., Маркіна Л.М., Рудюк М.В. // Збірник наукових праць НУК. – Миколаїв : НУК. – 2010. – № 2 (431). – С. 133–142.

150. Казаков В. Г., Луканин П. В., Смирнова О. С. Эксергетические методы оценки эффективности теплотехнологических установок: учеб. пособ. 2013. С. 93.

151. Эксергетический анализ термодинамических циклов. URL: <http://sergey.kiev.ua/tech/exergy/analysis/>.

152. Самсонов А. И. Эксергетический анализ работы тепловых машин. Противоречия и неточности в учебниках по технической термодинамике. *Кораблестроение, океанотехника, вопросы экономики*. Владивосток, 2002. № 25. С. 21–22.

153. Соколов Е. Я., Бродянский В. М. Энергетические основы трансформации тепла и процессов охлаждения. 1981. С. 235.

154. 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.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

**Список публікацій за темою дисертації та відомості
про апробацію результатів 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 газо-рідинних 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. IX 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 метеріальної 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.-практ. конф. (5–7 жовтня 2011 р., м. Миколаїв). С. 454 – 455. *Особистий внесок*: встановлення напрямків використання кінцевого продукту піролізу.

ДОДАТОК Б

Склад гумо-технічних відходів та твердих відходів гуми

Компонент	Вміст, %	Компонент	Вміст, %
Відходи регенерату			
Вуглеводені каучуку	45-50	Летючі	0,5-2,2
Сажа	20-23	Зола	4,5-6,5
Помякшувачі	22-32		
Стандартна гума			
Каучук СКН-26	38,110	Білила цинкові	3,049
Нафтам 2	0,381	Стеарин	0,381
Сірка технічна	0,152	Вуглець технічний К	19,055
Тіурам	0,762	Вуглець технічний П	38,110
Гумові вироби незабруднені, що втратили споживчі властивості			
Бутадієнт (дивинил)	98	кремнезем	0,5
крейда, мармур	0,5	титанові білила	0,5
Сажа	0,3	Сірка природна	0,2
Обвідна стрічка відпрацьована (від автошин)			
Гума	100		
Обрезинені тканини			
Каучук	40,0	Інші наповнювачі	9,0
Вуглець технічний	20,0		
Браковані вироби обідних стрічок			
Каучук	32,9-45,4	Вуглець технічний	21,4-29,5
Регенерат	11,4-32,9	Інші наповнювачі	12,8-14,7
Стандартна гума			
Каучук СКН-26	38,110	Білила цинкові	3,049
Нафтам 2	0,381	Стеарин	0,381
Сірка технічна	0,152	Вуглець технічний К	19,055
Тіурам	0,762	Вуглець технічний П	38,110
Обрізки гуми			
Синтетичний каучук	100	Вуглець технічний	26,3-32,8

Продовження Додатку Б

Каучук	50,0-55,6	інші наповнювачі	15,0-17,9
Відходи гранульованої гуми, гумова крихта, гумовий скрап			
Гума	100	Синтетичний каучук	100
Шини пневматичні відпрацьовані			
Синтетичний каучук	96	Проволока	3,59
C	0,3	Металокорд	8,33
Mn	1,2	Каучук	46,5
Si	0,05	Сірка	0,95
Fe	2,45	Біла сажа	0,27
Технічний каучук	24,5	Інші	7,91
Текстильний корд	7,95		
Камери пневматичні відпрацьовані			
СКИ-3	33,07	Стирол-інденова смола	1,71
СКМС-30 АРКМ-15	23,95	Вуглець технічний П-514	28,51
Октофор	1,71	Мідь	1,5
ПН-6ш	6,84	Свинець	0,0375
Ацетонаніл Р	1,14	Олово	0,0075
Мікровоск	0,57	Цинк	0,9362
домішки	0,0188		
Покришки відпрацьовані			
Технічний каучук	24,5	Біла сажа	0,27
Текстильний корд	7,95	Інші	7,91
Дріт	3,59	Полізопрен	65,9
Металокорд	8,33	Антиоксиданти	1,3
Каучук	46,5	Залізо	29,4
Сірка	0,95		
Покришки з тканинним кордом відпрацьовані			
Синтетичний каучук	84,7	Марганец	0,6
Железо	3,2	Вуглець	10
Капрон	1	Діоксид кремнію	0,5

Продовження Додатку Б

Покришки з металевим кордом відпрацьовані			
<i>Морфологічний склад відходу</i>		Метал	17
Гума	76	Текстиль	7
<i>Хімічний склад відходу</i>			
Синтетичний каучук	85,7	Марганець	0,6
Залізо	3,2	Вуглець	10
Капрон	1	Діоксид кремнію	0,5
Гумо-металеві відходи			
<i>Морфологічний склад відходу</i>		Гума	95
		Сталь	5
<i>Хімічний склад відходу</i>			
Синтетичний каучук	95	C, Fe ₂ O ₃	0,6
Fe	3,47	Mn	0,3
Прогумований металокорд			
Каучук	25,0	Інші наповнювачі	8,0
Вуглець технічний	13,0	Проволока	54,0
Обрезинений дріт			
Каучук	6,0	Інші наповнювачі	6,0
Регенерат	2,0	Проволока	84,0
Вуглець технічний	2,0		
Гумо-металеві вироби, відпрацьовані			
<i>Морфологічний склад відходу</i>		Гума	95
		Сталь	5
<i>Хімічний склад відходу</i>			
Синтетичний каучук	95	C	0,6
Fe	3,47	Mn	0,3
Fe ₂ O ₃	0,63		

Джерело: Отходы - Состав отходов. 575 004 02 13 00 5. Резинометаллические изделия, отработанные. URL: <http://eco-profi.info/index.php/othod/sostav/197-5750040213005.html>].

ДОДАТОК В

Загальна класифікація шин

<i>За призначенням</i>	
Шини пневматичні для легкових автомобілів (ДСТУ 4754)	
Шини пневматичні для вантажних автомобілів (ДСТУ 5513)	
Шини для вантажних автомобілів з регульованим тиском повітря (ДСТУ 13298)	
<i>За габаритами</i>	
Великогабаритні	Ширина профілю 350 мм (14 дюймів) і більш, незалежно від посадкового діаметра;
Средньогобаритні	Ширина профілю від 200 до 350 мм (від 7 до 13 дюймів) і посадковим діаметром не менше 457 мм (18 дюймів);
Малогобаритні	Ширина профілю менше 200 мм (менше 7 дюймів)

Хімічний склад автомобільної покришки

На основі ізопренового каучуку

Складові компоненти	Масова доля, %
Ізопреновий каучук СКІ-3	~40
Армуючі матеріали (металокорд, полімерний і текстильний корд)	~30
Наповнювачі (технічний вуглець, білі сажі)	~20
Модифікатори і стабілізатори	~5
Вулканізують агенти (сірка полімерна)	~2
Антиоксиданти (каніфоль)	~1
Мягчители	~1
Білила цинкові	~1

Джерело: Загальна класифікація шин. Класифікація шин. URL:

http://shinikiev.com.ua/ua/classification_shini

ДОДАТОК Г

Компоненти гумової суміші та їх властивості

<p><i>Компоненти гумової суміші:</i> вулканізуючі агенти, прискорювачі та активатори вулканізації, наповнювачі, антистарітелі, пластифікатори (помякшувачі), регенерат (пластична продукція регенерації гуми), сповільнювачі вулканізації, модифікатори, барвники, антипірени, парфумовані речовини.</p>
<p><i>Наповнювачі</i> - порошкоподібні матеріали поділяються на активні і неактивні. До активних наповнювачів відносяться: лампова, газова, форсункова сажі, каолін, цинкові білила (окис цинку та ін.) Ці речовини, які вводяться в кількості 45-60%, значно підвищують міцність при розриві, опір стиранню та інші механічні характеристики. Неактивні наповнювачі вводять головним чином для здешевлення гум. В якості неактивних наповнювачів використовують крейду, тальк, барій та інші речовини.</p>
<p><i>Помякшувачі</i> - речовини, призначені для полегшення перемішування каучуку з порошкоподібними складовими і додаванням гумі м'якості. В якості помякшувачів, що вводяться в кількості 2-5%, застосовують вазелін, вазелінове масло, стеарин, парафін, мазут, каніфоль, дибутилфталат та ін..</p>
<p><i>Противостаріючі речовини</i> - застосовують для запобігання гумових виробів від старіння, яке з'являється в основному в результаті тривалої експлуатації під дією високих температур, сонячних променів і механічних впливів. В якості противостаріючих речовин застосовують складні органічні речовини (ароматичні аміни та діаміни, продукти конденсації амінів з альдегідоефірами та ін.) У гумові суміші вони вводяться в кількості 1-2%.</p>
<p><i>Барвники</i> - органічні сполуки, служать для фарбування гуми (окис титану, родамін, сурик, ультрамарин та ін.)</p>

Джерело: Речовини для виробництва гуми. URL:

<https://www.systopt.com.ua/rechovyny-dlya-vyrobnytstva-gumy/>

ДОДАТОК Д

Переваги і недоліки методів утилізації ЗАШ та ГТВ

Спосіб видалення	Використання / продукт	Переваги	Недоліки
Відновлення протектора	Шини з відновленим протектором	продовжується термін експлуатації шини; використовуються вихідні матеріали і структура; витрати енергії на відновлення протектора шини - 400 МДж; витрати енергії для виготовлення нової шини - 970 МДж.	забруднення леткими органічними сполуками, що утворюються в процесі вулканізації з розчинників, зв'язуючих речовин і гумових сумішей; запах в деяких районах; велика кількість відходів; каучук, продається в якості каучукової крихти
Промислові та споживчі товари	Ігрові та спортивні майданчики	рівні, з однаковою товщиною; висока протиударна опірність; довговічні; стійкість до утворення тріщин; можуть бути різні кольори.	ризик підвищеного вилуговування цинку
	Активоване вугілля	зберігається вихідний матеріал, використовується як технічний вуглець.	дорогий процес, що вимагає піролізу; велика енергоємність; активоване вугілля низької якості; поки на етапі досліджень.
	гумований бетон	більш низький модуль пружності, що знижує крихке руйнування; краще абсорбує енергію, завдяки чому підходить для використання в якості протиударних бар'єрів; підходить для легких несучих конструкцій; може повторно перероблятися шляхом роздрібнення і нового змішування з цементом.	відносно новий продукт; виробникам доведеться переконувати будівельну промисловість в його придатності.

	Дорожнє будівництво	Збільшена довговічність; Противоударная опірність поверхні; Скорочена потреба в тих. обслуговуванні; Підвищена стійкість до деформації і розтріскування; Більш стійкий до розтріскування при низьких температурах; Сприяє зниженню рівня шуму на дорозі.	Чутливий до зміни умов при змішуванні, тобто вимагає спеціалізованих знань; Складно наносити при вологій погоді; Не може наноситися при температурі навколишнього середовища або поверхні нижче 13°C; Можливо вплив на здоров'я працівників у зв'язку викидами; Не може бути перероблений.
	Покрівельна плитка	виглядає як звичайна плитка; довговічність; менша вага; дешевше альтернатив в довгостроковому плані.	обмеженість промислового виробництва.
Цивільне будівництво	Облаштування звалищ	Хороша здатність витримувати навантаження; Дешевше, ніж гравій; Не вимагає кваліфікованої робочої сили.	Потенційне вилугування металів і гідрокарбонатів; Здатність шини до стиснення; Підвищений ризик виникнення пожежі.
	Легкий або дренажний заповнювач	Питома вага менше, ніж у інших альтернатив; Гнучкість; здатність витримувати навантаження	Потенційне вилугування металів і гідрокарбонатів; Деформація при вертикальному навантаженні
	Шумопоглинаючі бар'єри	Легкі; використовуватися в геологічно слабких районах, де традиційні матеріали виявляються занадто важкими; довговічність	Потрібно моніторинг для попередження накопичення сміття; Візуальний аспект.
	Теплоізоляція	Низька теплопровідність; В цілому дешевше традиційних матеріалів.	Здатність до стиснення; Відносно новий продукт; довести його придатність.

Піроліз	Піроліз	Повторне використання побічних продуктів піролізу (нафти і газу).	Обмежені можливості через експлуатаційних проблем, що викликаються шинами; Обмежене число виробничих майданчиків;
Спільне спалювання для виробництва електричної енергії	Альтернативне паливо для електростанцій або сировина для цементні печі	Висока теплотворна здатність; Потенційно великі обсяги; Рекуперація енергії і сталі. Можлива рекуперація металів з золи.	Необхідна спеціальне обладнання для контролю за викидами; Необхідна система роздільної подачі фракцій відходів / шин; Підвищений вміст цинку в пилу від фільтрів і / або шлаку.

Джерело: Конференції Сторін Базельської конвенції про контроль за транскордонним перевезенням небезпечних відходів та їх видаленням, 17-21 жовтня 2011 року.

ДОДАТОК Е

Вплив наявності сірчистих, кисневмісних сполук на корозійну активність
альтернативних моторних палив

Корозійна активність	Характеризується наявністю сірчистих і кисневих сполук, водорозчинних кислот і лугів		
Водорозчинні (мінеральні) кислоти і луги	Нейтральність – кількість їдкого калію (KOH) в мг	Інтенсивний знос деталей двигуна: знос вкладишів; колінчастого вала; втулок верхньої головки шатуна; деталей з свинцю та міді	Вміст не допускається
Органічні кислоти	Кислотність	Закупорка паливо-проводів системи живлення	менше 3 мг/100 см ³
Активні сірчані з'єднання	Випробування на мідній пластинці	корозійна агресивність: елементарна сірка, сірководень, меркаптани	Вміст не допускається
	Вміст меркаптанової сірки	Сильний непрямий запах Легко окисляються до дисульфідів При її більшому вмісті бензини слід піддавати демеркаптанізації	Вміст не повинен перевищувати 0,01%.
Неактивні сірчисті сполуки		Викликають корозію тільки при їх згоранні разом з бензином. Утворюють потужну кородіючу сірчану і сірчисту кислоти, які окислюють масло і викликають знос деталей.	Деяка кількість неактивної сірки в бензині допускається

Джерело: Ідеальне дизпаливо. Властивості й основні характеристики якісного енергоносія для дизельних двигунів. URL: <http://agro-business.com.ua/agro/mekhanizatsiia-apk/item/947-idealne-dyzpalyvo-vlastyvosti-i-osnovni-kharakterystyky-iakisnoho-enerhonosiiia-dlia-dyzelnykh-dvyhuniv.html>

ДОДАТОК Ж

Основні фактори, що впливають на розподіл продуктів деструкції ЗАШ та ГТВ

Фактор	Вплив
Хімічний склад відходів	Склад первинних продуктів термічної деструкції безпосередньо пов'язаний з хімічним складом і структурою полімерів, а також з механізмом деструкції
Температура піролізу та швидкість нагріву	Більш високі температури і високі швидкості нагрівання прискорюють розрив зв'язків і підвищують вихід коротких молекул (легких вуглеводнів)
Час піролізу	Більш тривале перебування відходів в реакційній зоні стимулюють вторинні реакції продуктів деструкції, приводячи до більшого виходу коксу
Тип реактора	Визначає головним чином якість теплопередачі, перемішування, продуктивність процесу, час перебування газоподібної і рідкої фаз в реакційній зоні
Робочий тиск	Низький тиск знижує конденсацію реакційних з'єднань, формування коксу і важких вуглеводнів
Присутність активних газів, таких, як кисень	Присутність цих газів призводить до екзотермічних реакцій і підвищення температури в реакторі, змінює склад продуктів деструкції
Використання каталізаторів	Використання каталізаторів впливає на кінетику і механізм процесу деструкції, а, отже, на розподіл кінцевих продуктів деструкції
Включені добавки	Присадки, додані до вихідної сировини, схильні деструкції і втрати цільових властивостей. Деякі з них можуть впливати на механізм кінетики
Рідка або газоподібна фаза	Термічна деструкція в рідкій фазі уповільнює рекомбінацію продуктів деструкції, підвищуючи вихід цільових продуктів

Джерело: Гориславец С. П., Тменов Д. Н., Майоров В. И. Пиролиз углеводородного сырья. 1977. С. 309.

ДОДАТОК 3

Методи визначення характеристик палива

Назва характеристики	Метод визначення	Значення показника для стандартних палив	Метод контролю
Цетанове число (для дизельного палива)	Рівняння з чотирма змінними	40 – 50 одиниць	ISO 4264
Детонаційна стійкість (бензинів) октанове число	Дослідницький метод Моторний метод	80 – 98 одиниць 76 - 88 одиниць	ГОСТ 8226 або ASTM D 2699; ГОСТ 511
Фракційний склад палив:	Визначення фракційного складу. Газорідинна хроматоррафія	75 – для бензинів; 120 – для бензинів; 280 – для ДП; 190 – для бензинів; 370 – для ДП; 215 – для бензинів	ГОСТ 2177-99 (ISO 3405- 88)
Тиск насичених парів у бензині, кПа	Визначення тиску насичених парів	79,9	ГОСТ 1756-52
Кінематична в'язкість при температурі 20 °С, мм ² /с, ДП	Метод капілярного витікання (віскозиметрія)	3,0 – 6,0	ГОСТ 33-2000
Температура застигання ДП, °С	Визначення температур застигання або текучості	-10 – (-25)	ГОСТ 20287-91
Температура спалаху в закритому тиглі ДП, °С	Визначення температури спалаху в закритому тиглі	35 - 62	ГОСТ 6356-75
Масова доля сірки, %	Визначення вмісту сірки зпалюванням у лампі	0,05 – для бензинів 0,05 – 0,5 – для ДП	ГОСТ 19121-73
Масова доля меркаптанової сірки, (%) та вміст сірководню	Потенціометричне титрування	0,01 – для меркаптанової сірки. Сірководень - відсутній	ГОСТ 17323-71

Продовження Додатку 3

Випробування на мідній пластині	Визначення корозійної дії на мідній пластині	Витримує	ГОСТ 6321-92 (ISO 2160-85)
Концентрація фактичних смол, мг на 100 см ³ палива	Визначення фактичних смол (по Бударову)	30 – 40 – для ДП 5 – для бензинів	ГОСТ 8489-85
Кислотність, мг КОН на 100 см ³ палива	Визначення кислотності та кислотного числа	5 – для ДП 3 – для бензинів	ГОСТ 5985-79
Зольність, % для ДП	Визначення шляхом випарювання у тиглі	0,01	ГОСТ 1461-75
Коксування 10% залишку, % для ДП	Визначення коксованості методом Конрадсона	0,30	ГОСТ 19932-99 (ISO 6615-93)
Коефіцієнт фільтрування для ДП	Визначення коефіцієнта фільтрування	3	ГОСТ 19006-73
Вміст механічних домішок	Визначення за допомогою фільтрування	Відсутні	ГОСТ 6370-83
Вміст води	Визначення вмісту води за допомогою нагрівача	Сліди	ГОСТ 2477-65
Густина за температури 20 °С	Визначення густини за допомогою аерометру	860 – 840 – для ДП 700 – 780 – для бензинів	ГОСТ 3900-85

Джерело: Енергія твого руху. URL: <https://upg.ua/index.php/ua/pro-nas/fuel-quality>

ДОДАТОК К

Концентрації основних складових ПГС при утилізації ЗАШ та ГТВ за технологією

БЦП при T= 600 °C

Компонент	Значення	Компонент	Значення	Компонент	Значення
H	15473-08	S ₃	49799-14	S ₂ O	61729-14
H ₂	25404+02	S ₄	12188-19	HSO	27695-17
OH	19809-12	SO	47955-12	H ₂ SO	99416-15
S	53587-13	SO ₂	96555-11	H ₂ S	13720+00
S ₂	26670-08	SH	51523-07	SOH	20566-14
CS	26131-11	CS ₂	26236-07	COS	48206-03
NO	41469-16	N ₂ H ₂	76864-18	HNC	11222-14
CN	12467-19	CO	17929+01	HCN	76231-05
NH	59095-18	CO ₂	85380+00	C ₂ N ₂	20737-15
N ₂ C	18165-15	C ₃ O ₂	98776-15	C ₃ HN	81274-13
NH ₂	49066-12	CHO	71358-11	C ₅ HN	17389-17
NH ₃	90334-02	CH ₂ O ₂	35787-06	+1*NH ₄	21576-18
CHO ₂	29293-12	CH ₃ O	36042-16	N ₂ H ₄	47025-17
CH ₂ O	66453-06	C ₂ H ₄ O	11563-15	CH ₄ O	23580-19
C ₃ H ₆ O	10813-10	C ₂ H ₄ O ₂	75603-09	CH ₃	69324-08
C ₄ H ₈ O	12879-14	C ₃ H ₆	73186-12	CH ₄	68119+01
CH ₂	90307-19	C ₃ H ₈	50436-08	C ₂ H ₂	63208-09
C ₂ H ₄	46289-05	C ₄ H ₂	34223-17	C ₂ H ₃	43352-13
C ₂ H ₅	19395-10	C ₄ H ₆	46398-17	C ₄ H ₈	10866-16
C ₂ H ₆	91351-04	C ₆ H ₆	80144-13	C ₄ H ₁₀	34754-12
C ₅ H ₆	40882-15	C ₅ H ₁₂	17381-16	C ₅ H ₁₀	14622-16
C ₅ H ₈	85486-16				

Джерело: за даними програмного комплексу Астра 4

ДОДАТОК Л

Фрагмент програмного комплексу Астра 4, отриманого при термодинамічному моделюванні деструкції ЗАШ та ГТВ за технологією БЦП при різних температурах

Исходные данные

```
<InSi <List <PrSi <Prfull <PrM>
P=0.1013,T=723,743,763,783,803,823,833,843,853,873,
(99.95%C404.4H634.9O58.1N57.2S), (0.05.0%O2);
```

Брутто-формула раб.тела: C 55.6771 H 87.4119 O 8.02786 N 7.87519
S .137678

Характеристики равновесия - СИ

```
P= 10130+00      T= 72300+03      V= 20540+01      S= 82627+01      I=-20879+04
U=-22960+04      M= 75752+02      Cp= 22847+01      k= 11441+01      Cp"= 61695+01
k"= 11911+01      A= 48287+03      Mu= 24941-04      Lt= 12754+00      Lt"= 19428+01
MM= 13201+02      Cp.г= 29995+01      k.г= 12341+01      MM.г= 14615+02      R.г= 56890+03
Z= 49413+00      Пл= 00000-00      Vm= 87308-01
```

Содержание компонентов - моль/кг

O	00000-00	O2	00000-00	H	15120-11
H2	93660+01	OH	12260-15	H02	00000-00
H2O	66282+01	k*H2O2	00000-00	H2O2	00000-00
k*S	00000-00	S	19278-16	S2	95986-10
S3	15471-15	S4	00000-00	S5	00000-00
S6	00000-00	S7	00000-00	S8	00000-00
SO	15578-14	SO2	61728-12	SO3	00000-00
S2O	11106-15	SH	68121-09	H2S	13758+00
HSO	00000-00	SOH	59478-17	H2SO	84016-17
H2SO4	00000-00	N	00000-00	N2	39317+01
N3	00000-00	NO	00000-00	NO2	00000-00
N2O	00000-00	N2O3	00000-00	N2O4	00000-00
N2O5	00000-00	NH	00000-00	NH2	98312-15
NH3	11748-01	N2H2	00000-00	N2H4	88175-19
HN3	00000-00	HNO	00000-00	HNO2	00000-00
HNO3	00000-00	NH3O	00000-00	N2H2O2	00000-00
k*N2H4O3	00000-00	NS	19068-18	k*C	41140+02
C	00000-00	C2	00000-00	C3	00000-00
C4	00000-00	C5	00000-00	CO	11792+00
CO2	64081+00	C2O	00000-00	C3O2	15294-18
CH	00000-00	CH2	00000-00	CH3	31560-10
CH4	13778+02	C2H	00000-00	C2H2	36924-12
C2H3	82947-17	C2H4	24582-06	C2H5	16663-12
C2H6	13208-03	C3H	00000-00	C3H4	00000-00
C3H6	20667-13	C3H8	67198-08	C4H	00000-00
C4H2	00000-00	C4H4	00000-00	C4H6	00000-00
C4H8	35259-18	C4H10	44153-12	C5H6	12071-17
C5H8	23813-17	C5H10	57011-17	C5H12	20741-16
C6H6	96872-15	C6H8	00000-00	C6H10	00000-00
C6H12	00000-00	C6H14	00000-00	CHO	43758-14
CHO2	91187-15	CH2O	23322-07	CH2O2	92777-07
CH3O	29294-19	CH4O	00000-00	C2H4O2	49652-09
C2H6O	00000-00	C3H6O	24534-11	C4H8O	27006-15
C2H4O	43952-18	CS	94256-15	CS2	12786-08
COS	10100-03	CN	00000-00	CN2	00000-00
C2N	00000-00	C2N2	27588-19	NCO	00000-00
HCN	10953-06	HNC	12716-18	C2HN	00000-00

Продовження Додатку Л

C3HN	83416-17	C5HN	00000-00	C7HN	00000-00
C9HN	00000-00	N2C	30610-19	O3	00000-00
+1*O	00000-00	-1*O	00000-00	+1*O2	00000-00
-1*O2	00000-00	+1*H	00000-00	-1*H	00000-00
+1*H2	00000-00	+1*H3	00000-00	+1*OH	00000-00
-1*OH	00000-00	-1*HO2	00000-00	+1*H2O	00000-00
+1*H3O	00000-00	-1*S	00000-00	-1*S2	00000-00
-1*S3	00000-00	-1*SO	00000-00	-1*SO2	00000-00
-1*SH	00000-00	+1*N	00000-00	+1*N2	00000-00
+1*NO	00000-00	+1*NO2	00000-00	-1*NO2	00000-00
-1*NO3	00000-00	+1*N2O	00000-00	+1*NH	00000-00
+1*NH4	10213-18	+1*C	00000-00	-1*C	00000-00
+1*C2	00000-00	-1*C2	00000-00	+1*CO	00000-00
+1*CO2	00000-00	+1*CH	00000-00	+1*CHO	00000-00
+1*CN	00000-00	-1*CN	00000-00	эл. газ	00000-00

Характеристики рівноваги - СИ

P=	10130+00	T=	76300+03	V=	22894+01	S=	86242+01	I=-	18192+04
U=-	20511+04	M=	79144+02	Cp=	23735+01	k=	11469+01	Cp''=	72680+01
k''=	12095+01	A=	50979+03	Mu=	26132-04	Lt=	14902+00	Lt''=	22640+01
MM=	12635+02	Ср.г=	31836+01	k.г=	12429+01	MM.г=	13362+02	R.г=	62225+03
Z=	51152+00	Пл=	00000-00	Vm=	84327-01				

Содержание компонентів - моль/кг

O	00000-00	O2	00000-00	H	12597-10
H2	13097+02	OH	12134-14	HO2	00000-00
H2O	62891+01	k*H2O2	00000-00	H2O2	00000-00
k*S	00000-00	S	20627-15	S2	24409-09
S3	39804-15	S4	00000-00	S5	00000-00
S6	00000-00	S7	00000-00	S8	00000-00
SO	87865-14	SO2	14449-11	SO3	00000-00
S2O	35941-15	SH	24880-08	H2S	13752+00
HSO	17569-19	SOH	35628-16	H2SO	37096-16
H2SO4	00000-00	N	00000-00	N2	39318+01
N3	00000-00	NO	12474-18	NO2	00000-00
N2O	00000-00	N2O3	00000-00	N2O4	00000-00
N2O5	00000-00	NH	00000-00	NH2	68137-14
NH3	11576-01	N2H2	00000-00	N2H4	32618-18
HN3	00000-00	HNO	00000-00	HNO2	00000-00
HNO3	00000-00	NH3O	00000-00	N2H2O2	00000-00
k*N2H4O3	00000-00	NS	17920-17	k*C	42588+02
C	00000-00	C2	00000-00	C3	00000-00
C4	00000-00	C5	00000-00	CO	27508+00
CO2	73178+00	C2O	00000-00	C3O2	23296-17
CH	00000-00	CH2	00000-00	CH3	17335-09
CH4	12082+02	C2H	00000-00	C2H2	37011-11
C2H3	12005-15	C2H4	65451-06	C2H5	79335-12
C2H6	13469-03	C3H	00000-00	C3H4	00000-00
C3H6	69925-13	C3H8	73643-08	C4H	00000-00
C4H2	00000-00	C4H4	00000-00	C4H6	56705-19
C4H8	12001-17	C4H10	51423-12	C5H6	81267-17
C5H8	84860-17	C5H10	95393-17	C5H12	25792-16
C6H6	42468-14	C6H8	00000-00	C6H10	00000-00
C6H12	00000-00	C6H14	00000-00	CHO	43532-13
CHO2	56859-14	CH2O	69177-07	CH2O2	15351-06
CH3O	28078-18	CH4O	00000-00	C2H4O2	64895-09
C2H6O	00000-00	C3H6O	45330-11	C4H8O	53566-15
C2H4O	26931-17	CS	10108-13	CS2	29643-08
COS	15981-03	CN	00000-00	CN2	00000-00
C2N	00000-00	C2N2	41959-18	NCO	00000-00
HCN	40640-06	HNC	20665-17	C2HN	00000-00

Продовження Додатку Л

C9HN	00000-00	N2C	43229-18	O3	00000-00
+1*O	00000-00	-1*O	00000-00	+1*O2	00000-00
-1*O2	00000-00	+1*H	00000-00	-1*H	00000-00
+1*H2	00000-00	+1*H3	00000-00	+1*OH	00000-00
-1*OH	00000-00	-1*HO2	00000-00	+1*H2O	00000-00
+1*H3O	00000-00	-1*S	00000-00	-1*S2	00000-00
-1*S3	00000-00	-1*SO	00000-00	-1*SO2	00000-00
-1*SH	00000-00	+1*N	00000-00	+1*N2	00000-00
+1*NO	00000-00	+1*NO2	00000-00	-1*NO2	00000-00
-1*NO3	00000-00	+1*N2O	00000-00	+1*NH	00000-00
+1*NH4	22547-18	+1*C	00000-00	-1*C	00000-00
+1*C2	00000-00	-1*C2	00000-00	+1*CO	00000-00
+1*CO2	00000-00	+1*CH	00000-00	+1*CHO	00000-00
+1*CN	00000-00	-1*CN	00000-00	эл. газ	00000-00

Характеристики равновесия - СИ

P=	10130+00	T=	80300+03	V=	25614+01	S=	90228+01	I=-	15070+04
U=-	17664+04	M=	82960+02	Cp=	24582+01	k=	11513+01	Cp''=	83264+01
k''=	12242+01	A=	53923+03	Mu=	27306-04	Lt=	17313+00	Lt''=	25926+01
MM=	12054+02	Ср.г=	33759+01	k.г=	12555+01	MM.г=	12103+02	R.г=	68700+03
Z=	52966+00	Пл=	00000-00	Bm=	79554-01				

Содержание компонентов - моль/кг

O	00000-00	O2	00000-00	H	84866-10
H2	17394+02	OH	94141-14	HO2	00000-00
H2O	58084+01	k*H2O2	00000-00	H2O2	00000-00
k*S	00000-00	S	18011-14	S2	59567-09
S3	10015-14	S4	00000-00	S5	00000-00
S6	00000-00	S7	00000-00	S8	00000-00
SO	42565-13	SO2	31341-11	SO3	00000-00
S2O	10772-14	SH	81189-08	H2S	13743+00
HSO	13142-18	SOH	17923-15	H2SO	13974-15
H2SO4	00000-00	N	00000-00	N2	39321+01
N3	00000-00	NO	12675-17	NO2	00000-00
N2O	00000-00	N2O3	00000-00	N2O4	00000-00
N2O5	00000-00	NH	00000-00	NH2	37951-13
NH3	10948-01	N2H2	50228-19	N2H4	99456-18
HN3	00000-00	HNO	00000-00	HNO2	00000-00
HNO3	00000-00	NH3O	00000-00	N2H2O2	00000-00
k*N2H4O3	00000-00	NS	13828-16	k*C	44098+02
C	00000-00	C2	00000-00	C3	00000-00
C4	00000-00	C5	00000-00	CO	58921+00
CO2	81501+00	C2O	00000-00	C3O2	26711-16
CH	00000-00	CH2	00000-00	CH3	77470-09
CH4	10175+02	C2H	00000-00	C2H2	28906-10
C2H3	12819-14	C2H4	14983-05	C2H5	30132-11
C2H6	12582-03	C3H	00000-00	C3H4	37995-19
C3H6	19251-12	C3H8	71142-08	C4H	00000-00
C4H2	18504-19	C4H4	00000-00	C4H6	35195-18
C4H8	32164-17	C4H10	50889-12	C5H6	41599-16
C5H8	23716-16	C5H10	13061-16	C5H12	26255-16
C6H6	14762-13	C6H8	00000-00	C6H10	00000-00
C6H12	00000-00	C6H14	00000-00	CHO	33874-12
CHO2	28739-13	CH2O	17810-06	CH2O2	23148-06
CH3O	20453-17	CH4O	00000-00	C2H4O2	76661-09
C2H6O	00000-00	C3H6O	71491-11	C4H8O	87296-15
C2H4O	12912-16	CS	88252-13	CS2	66562-08
COS	24647-03	CN	00000-00	CN2	00000-00
C2N	00000-00	C2N2	48704-17	NCO	00000-00
HCN	13102-05	HNC	25197-16	C2HN	00000-00
C3HN	17498-14	C5HN	00000-00	C7HN	00000-00
C9HN	00000-00	N2C	47004-17	O3	00000-00

Продовження Додатку Л

+1*O	00000-00	-1*O	00000-00	+1*O2	00000-00
-1*OH	00000-00	-1*HO2	00000-00	+1*H2O	00000-00

+1*H3O	00000-00	-1*S	00000-00	-1*S2	00000-00
-1*S3	00000-00	-1*SO	00000-00	-1*SO2	00000-00
-1*SH	00000-00	+1*N	00000-00	+1*N2	00000-00
+1*NO	00000-00	+1*NO2	00000-00	-1*NO2	00000-00
-1*NO3	00000-00	+1*N2O	00000-00	+1*NH	00000-00
+1*NH4	22198-18	+1*C	00000-00	-1*C	00000-00
+1*C2	00000-00	-1*C2	00000-00	+1*CO	00000-00
+1*CO2	00000-00	+1*CH	00000-00	+1*CHO	00000-00
+1*CN	00000-00	-1*CN	00000-00	эл.газ	00000-00

Характеристики равновесия - СИ

P= 10130+00	T= 83300+03	V= 27878+01	S= 93414+01	I=-12463+04
U=-15288+04	M= 85912+02	Cp= 25171+01	k= 11557+01	Cp"= 90317+01
k"= 12310+01	A= 56255+03	Mu= 28169-04	Lt= 19207+00	Lt"= 28010+01
MM= 11640+02	Ср.г= 35161+01	к.г= 12668+01	MM.г= 11229+02	R.г= 74046+03
Z= 54213+00	Пл= 00000-00	Vm= 74306-01		

Содержание компонентов - моль/кг

O	00000-00	O2	00000-00	H	31363-09
H2	20825+02	OH	37709-13	H02	00000-00
H2O	53301+01	k*H2O2	00000-00	H2O2	00000-00
k*S	00000-00	S	81615-14	S2	11415-08
S3	19911-14	S4	00000-00	S5	00000-00
S6	00000-00	S7	00000-00	S8	00000-00
SO	12667-12	SO2	52906-11	SO3	00000-00
S2O	23419-14	SH	18500-07	H2S	13734+00
HSO	52141-18	SOH	54129-15	H2SO	34250-15
H2SO4	00000-00	N	00000-00	N2	39325+01
N3	00000-00	NO	61586-17	NO2	00000-00
N2O	00000-00	N2O3	00000-00	N2O4	00000-00
N2O5	00000-00	NH	56881-19	NH2	12119-12
NH3	10225-01	N2H2	17321-18	N2H4	20489-17
HN3	00000-00	HNO	00000-00	HNO2	00000-00
HNO3	00000-00	NH3O	00000-00	N2H2O2	00000-00
k*N2H4O3	00000-00	NS	57361-16	k*C	45136+02
C	00000-00	C2	00000-00	C3	00000-00
C4	00000-00	C5	00000-00	CO	98456+00
CO2	85644+00	C2O	00000-00	C3O2	13918-15
CH	00000-00	CH2	00000-00	CH3	21086-08
CH4	86990+01	C2H	00000-00	C2H2	11676-09
C2H3	63420-14	C2H4	25460-05	C2H5	71673-11
C2H6	11299-03	C3H	00000-00	C3H4	21869-18
C3H6	36353-12	C3H8	63997-08	C4H	00000-00
C4H2	19499-18	C4H4	00000-00	C4H6	11617-17
C4H8	58334-17	C4H10	45570-12	C5H6	12032-15
C5H8	44277-16	C5H10	14608-16	C5H12	23470-16
C6H6	32716-13	C6H8	00000-00	C6H10	00000-00
C6H12	00000-00	C6H14	00000-00	CHO	13583-11
CHO2	84441-13	CH2O	33032-06	CH2O2	29328-06
CH3O	76664-17	CH4O	00000-00	C2H4O2	80366-09
C2H6O	00000-00	C3H6O	90649-11	C4H8O	11082-14
C2H4O	35930-16	CS	39934-12	CS2	12046-07
COS	33410-03	CN	00000-00	CN2	00000-00
C2N	00000-00	C2N2	26256-16	NCO	00000-00
HCN	29048-05	HNC	13935-15	C2HN	00000-00
C3HN	98612-14	C5HN	86611-19	C7HN	00000-00
C9HN	00000-00	N2C	24248-16	O3	00000-00
+1*O	00000-00	-1*O	00000-00	+1*O2	00000-00
-1*O2	00000-00	+1*H	00000-00	-1*H	00000-00
+1*H2	00000-00	+1*H3	00000-00	+1*OH	00000-00

Продовження Додатку Л

-1*OH	00000-00	-1*HO2	00000-00	+1*H2O	00000-00
+1*H3O	00000-00	-1*S	00000-00	-1*S2	00000-00
-1*S3	00000-00	-1*SO	00000-00	-1*SO2	00000-00

	+1*NO	00000-00	+1*NO2	00000-00	-1*NO2	00000-00
-1*NO3	00000-00	+1*N2O	00000-00	+1*NH	00000-00	
+1*NH4	21933-18	+1*C	00000-00	-1*C	00000-00	

Характеристики равновесия - СИ

P=	10130+00	T= 87300+03	V=	31148+01	S=	97827+01	I=-	86983+03	
U=-	11854+04	M=	89687+02	Cp=	25873+01	k=	11624+01	Cp"=	97336+01
k"=	12340+01	A=	59473+03	Mu=	29297-04	Lt=	21686+00	Lt"=	20333+01
MM=	11150+02	Ср.г=	36810+01	к.г=	12832+01	ММ.г=	10234+02	Р.г=	81244+03
Z=	55512+00	Пл=	00000-00	Вм=	64628-01				

Содержание компонентов - моль/кг

O	00000-00	O2	00000-00	H	15473-08
H2	25404+02	OH	19809-12	HO2	00000-00
H2O	45269+01	k*H2O2	00000-00	H2O2	00000-00
k*S	00000-00	S	53587-13	S2	26670-08
S3	49799-14	S4	12188-19	S5	00000-00
S6	00000-00	S7	00000-00	S8	00000-00
SO	47955-12	SO2	96555-11	SO3	00000-00
S2O	61729-14	SH	51523-07	H2S	13720+00
HSO	27695-17	SOH	20566-14	H2SO	99416-15
H2SO4	00000-00	N	00000-00	N2	39331+01
N3	00000-00	NO	41469-16	NO2	00000-00
N2O	00000-00	N2O3	00000-00	N2O4	00000-00
NH3	90334-02	N2H2	76864-18	N2H4	47025-17
HN3	00000-00	HNO	00000-00	HNO2	00000-00
HNO3	00000-00	NH3O	00000-00	N2H2O2	00000-00
k*N2H4O3	00000-00	NS	33690-15	k*C	46218+02
C	00000-00	C2	00000-00	C3	00000-00
C4	00000-00	C5	00000-00	CO	17929+01
CO2	85380+00	C2O	00000-00	C3O2	98776-15
CH	00000-00	CH2	90307-19	CH3	69324-08
CH4	68119+01	C2H	00000-00	C2H2	63208-09
C2H3	43352-13	C2H4	46289-05	C2H5	19395-10
C2H6	91351-04	C3H	00000-00	C3H4	17762-17
C4H2	34223-17	C4H4	00000-00	C4H6	46398-17
C4H8	10866-16	C4H10	34754-12	C5H6	40882-15
C5H8	85486-16	C5H10	14622-16	C5H12	17381-16
C6H12	00000-00	C6H14	00000-00	CHO	71358-11
CHO2	29293-12	CH2O	66453-06	CH2O2	35787-06
CH3O	36042-16	CH4O	23580-19	C2H4O2	75603-09
C2H6O	00000-00	C3H6O	10813-10	C4H8O	12879-14
C2H4O	11563-15	CS	26131-11	CS2	26236-07
COS	48206-03	CN	12467-19	CN2	00000-00
C2N	00000-00	C2N2	20737-15	NCO	00000-00
HCN	76231-05	HNC	11222-14	C2HN	00000-00
C3HN	81274-13	C5HN	17389-17	C7HN	00000-00
C9HN	00000-00	N2C	18165-15	O3	00000-00
+1*O	00000-00	-1*O	00000-00	+1*O2	00000-00
-1*O2	00000-00	+1*H	00000-00	-1*H	00000-00
+1*H2	00000-00	+1*H3	00000-00	+1*OH	00000-00
-1*OH	00000-00	-1*HO2	00000-00	+1*H2O	00000-00
+1*H3O	00000-00	-1*S	00000-00	-1*S2	00000-00
-1*S3	00000-00	-1*SO	00000-00	-1*SO2	00000-00
-1*SH	00000-00	+1*N	00000-00	+1*N2	00000-00
+1*NO	00000-00	+1*NO2	00000-00	-1*NO2	00000-00
-1*NO3	00000-00	+1*N2O	00000-00	+1*NH	00000-00
+1*NH4	21576-18	+1*C	00000-00	-1*C	00000-00
+1*C2	00000-00	-1*C2	00000-00	+1*CO	00000-00
+1*CO2	00000-00	+1*CH	00000-00	+1*CHO	00000-00
+1*CN	00000-00	-1*CN	00000-00	эл. газ	00000-00

Джерело: результати комп'ютерного моделювання деструктивних перетворень ЗАШ та ГТВ на основі програмного комплексу Астра 4.

ДОДАТОК М

Загальні властивості моторних палив

<i>Фізико-хімічні властивості</i>	Характеризують стан і склад палив
Елементний, фракційний і груповий вуглеводневий склади	Характеризує пускові властивості бензину
	Встановлює залежність між кількістю палива (% за об'ємом) і температурою, при якій воно переганяється
	Висока температура кінця перегонки призводить до зносу циліндрів і поршневої групи внаслідок
Сортність бензину	Збільшення потужності двигуна за рахунок збільшення наддуву в порівнянні з потужністю, одержуваної на еталонному ізооктані
Щільність	Для автомобільних бензинів не нормуються
	Визначається нафто-денсиметром при 20 °С
	Підвищення щільності збільшується кількість одного і того ж обсягу бензину, що надходить через жиклери
В'язкість	Збільшення в'язкості зменшує пропускну здатність жиклерів
	При недостатній в'язкості палива підвищується зношення плунжерних пар насоса високого тиску і голок форсунок
	Паливо занадто в'язке буде погано прокачуватися по системі живлення, недостатньо тонко розпилюватися і неповністю згоряти.
Температура застигання	Маркування дизельних палив: літне (t заст менш -10 ° С), зимове (t заст менш -35 ... 45 ° С) і арктичне (t заст менш -55 ° С).
<i>Експлуатаційні властивості</i>	Забезпечують надійність і економічність експлуатації ДВЗ, машин і механізмів, характеризують корисний ефект від їх використання
Випаровуваність	Характеризує пускові якості палива
	Тиск насичених парів бензину встановлюється з урахуванням попередження утворення парових пробкок в двигуні
Теплота згорання	Від теплоти згорання палива залежить потужність
Наявність води	В бензині недопустимо наявність води. Небезпечна при Т нижче 0 ° С. Сприяє осмоленню, викликає корозію паливних баків
Детонаційна стійкість	Характеризує здатність бензину згорати в ДВС з займанням від іскри без детонації Октанове число чисельно дорівнює 1 % (за об'ємом) вмісту ізооктану в суміші з гептаном

Займистість (для дизельного пального)	Здатність дизельного палива до самозаймання в середовищі розігрітого повітря від стиснення в циліндрі двигуна
	Характеризується цетановим числом (ЦЧ), рівний відсотковому змісту цетана в суміші з α -метилнафталіном
	В якості еталонних палив застосовують цетан (н-гексадекан $C_{16}H_{34}$), його займистість прийнята за 100 одиниць ЦЧ
<i>Технічні властивості</i>	Здатність протистояти хімічним змінам в процесах їх зберігання, транспортування і тривалої експлуатації
Фізична і хімічна стабільність	Оцінка хімічної стабільності нормується вмістом фактичних смол і індукційним періодом
	Характеризується вмістом за іодним та бромним числом
Токсичність	Найважливіша характеристика бензину
	Ні сам бензин, ні його пари і нагар не повинен містити токсичних компонентів
Пожежо- та вибухонебезпечність	Оцінюється по температурі спалаху в закритому тиглі. нормується не нижче 30-35 °С.
	застосування на кораблях, температура спалаху - не нижче 61 °С; в підводних човнах, не нижче 90 °С.
Корозійна активність	Оцінюється вмістом загальної сірки (> 0,2 і 0,4 ... 0,5% мас), меркаптанової сірки (>0,01% мас.); відсутністю сірководню, водорозчинних кислот і лугів; кислотністю (>5 мг/КОН/460 мл) і випробуванням на мідній пластинці
Екологічні властивості	У порівнянні з автобензином, дизельні палива характеризуються значно меншою пожежонебезпекою.

Джерело: Загальні властивості й вимоги до якості палив URL:

<https://infopedia.su/10x15f9.html>

ДОДАТОК Н

Вимоги щодо характеристик дизельного палива

Назва показника	Одиниця виміру	Значення норм за класами		
		Євро 3	Євро 4	Євро 5
Масова частка сірки, не більше	мг/кг	350	50	10
Температура спалаху в закритому тиглі,	°C	55	55	55
Фракційний склад – 95 % об., википає за температури, не вище	°C	360	360	360
Масова частка полі-циклічних ароматичних вуглеводнів, не більше	%	11	11	8,0
Цетанове число, не менше	од.	51	51	51
Гранична температура фільтрованості, не вище: - літнього дизельного палива	°C	5	5	5
- зимового дизельного палива		- 20	- 20	- 20
- арктичного дизельного палива		- 30	- 30	- 30
Змащувальна здатність: діаметр плями зносу за температури 60 °C, не більше	мкм	460	460	460
*Об'ємна частка метилових/етилових естерів жирних кислот, не більше:	%	5	5	5
- для дизельних палив В(5)		7	7	7
- для дизельних палив В(7)		7	7	7
*) Об'ємна частка метилових/етилових естерів жирних кислот визначається у разі їх додавання до дизельного палива. За температури довкілля нижче мінус 20 °C не рекомендовано використання в дизельному паливі метилових/етилових естерів жирних кислот.				

Джерело: Контроль якості паливно-мастильних матеріалів: навч. посіб. / С. В. Бойченко, Л. М. Черняк, В. Ф. Новікова та ін. Київ, 2012. 308 с.

ДОДАТОК П

Вимоги щодо характеристик палив котельних
(мазутів та пічного побутового палива)

Назва показника	Одиниця виміру	Значення норм	
		пічне побутове	мазут паливний
Масова частка сірки, не більше	%		
низькосірчистого		0,5	0,5
малосірчистого		-	1,0
сірчистого		1,1	2,0
високосірчистого			3,5
Температура спалаху у відкритому тиглі, не нижче	°С	45	90
В'язкість:			
умовна за температури 80 °С		-	16,0
кінематична за температури 20 °С	мм ² /с	8,0	-
Зольність, не більше	%		
малозольного		0,02	0,05
зольного		-	0,14
Густина за температури 20 °С, в межах	кг/м ³	830-900	870-1100
*) Температура застигання	°С	мінус 15	25
Теплота згоряння (нижча) в перерахунку на сухе паливо	кДж/кг	40 100	40 530
Масова частка води, не більше	%	сліди	1,0
*) В період з 1 квітня до 1 жовтня дозволяється вводити в обіг паливо пічне побутове з температурою застигання не вище, ніж мінус 5 °С			

Джерело: Тимошевский Б. Г., Ткач М. Р. Моторные топлива из полимерного сырья: производство и применение. Киев, 2011. С. 290.

ДОДАТОК Р

ПАТЕНТИ



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **110678** (13) **C2**

(51) МПК

F23G 5/24 (2006.01)**F23G 5/027** (2006.01)**C08J 11/04** (2006.01)**C10G 1/10** (2006.01)**C10B 53/07** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД(21) Номер заявки: **а 2014 10925**(22) Дата подання заявки: **06.10.2014**(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **25.01.2016**(41) Публікація відомостей про заявку: **10.06.2015, Бюл.№ 11**(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **25.01.2016, Бюл.№ 2**

(72) Винахідник(и):

**Маркіна Людмила Миколаївна (UA),
Рижков Сергій Сергійович (UA),
Рудюк Микола Васильович (UA),
Крива Маргарита Сергіївна (UA)**

(73) Власник(и):

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КОРАБЛЕБУДУВАННЯ ІМЕНІ АДМІРАЛА
МАКАРОВА,**

пр. Героїв Сталінграда, 9, м. Миколаїв,
54025 (UA),

Маркіна Людмила Миколаївна,

вул. 8 Березня, 39, кв. 135, м. Миколаїв,
54008 (UA),

Рижков Сергій Сергійович,

пров. Палубний, 42, м. Миколаїв, 54024
(UA),

Рудюк Микола Васильович,

пр-т Миру, 42, кв. 136, м. Миколаїв, 54058
(UA),

Крива Маргарита Сергіївна,

пр. Героїв Сталінграда, 11, к. 912, м.
Миколаїв, 54025 (UA)

(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:

UA 93427 C2, 10.02.2011

UA a201301595, 27.08.2013

RU 2191692 C2, 27.10.2002

RU 2471622 C2, 10.01.2013

RU 2078111 C1, 27.04.1997

US 5167772 A, 01.12.1992

GB 1481352 A, 27.07.1977

(54) УНІВЕРСАЛЬНА АВТОМАТИЗОВАНА УСТАНОВКА БЕЗПЕРЕРВНОГО ПІРОЛІЗУ ЦІЛИХ ЗНОШЕНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН

(57) Реферат:

Універсальна автоматизована установка безперервного піролізу цілих зношених автомобільних шин містить герметичний циліндричний корпус реактора піролізу з системою зовнішнього обігріву, бункер для завантаження реактора, бункер для розвантаження реактора у вигляді плунжерної системи, патрубок для відведення парогазової суміші із реактора та багатоконтурну циркуляційну систему з трубопроводами для повернення у реактор важкої рідкої фракції. Всередині вертикального корпусу реактора в верхній його частині розташований масивний рухомий циліндр, нижня і верхня частина якого виконана у вигляді конуса. Рухомий циліндр

UA 110678 C2



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **98287** (13) **U**

(51) МПК

F23G 5/027 (2006.01)**C08J 11/04** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2014 11652</p> <p>(22) Дата подання заявки: 27.10.2014</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 27.04.2015</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 27.04.2015, Бюл.№ 8</p>	<p>(72) Винахідник(и): Маркіна Людмила Миколаївна (UA), Рижков Сергій Сергійович (UA), Рудюк Микола Васильович (UA), Крива Маргарита Сергіївна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ КОРАБЛЕБУДУВАННЯ ІМЕНІ АДМІРАЛА МАКАРОВА, пр. Героїв Сталінграда, 9, м. Миколаїв, 54025 (UA), Маркіна Людмила Миколаївна, вул. 8 Березня, 39, кв. 135, м. Миколаїв, 54008 (UA), Рижков Сергій Сергійович, пров. Палубний, 42, м. Миколаїв, 54024 (UA), Рудюк Микола Васильович, пр. Миру, 42, кв. 136, м. Миколаїв, 54056 (UA), Крива Маргарита Сергіївна, пр. Героїв Сталінграда, 11, к. 912, м. Миколаїв, 54025 (UA)</p>
---	---

(54) УНІВЕРСАЛЬНА АВТОМАТИЗОВАНА УСТАНОВКА БЕЗПЕРЕРВНОГО ПІРОЛІЗУ ЦІЛИХ ЗНОШЕНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН**(57) Реферат:**

Універсальна автоматизована установка безперервного піролізу цілих зношених автомобільних шин містить герметичний циліндричний корпус реактора піролізу з системою зовнішнього обігріву, бункер для завантаження реактора, бункер для розвантаження реактора у вигляді плунжерної системи з технологічною пробкою, яка утворена твердим залишком, патрубок для відведення парогазової суміші із реактора та багатоконтурну циркуляційну систему з трубопроводами. Всередині вертикального корпусу реактора в верхній його частині розташований масивний рухомий циліндр, нижня і верхня частина якого виконана у вигляді конуса, рухомий циліндр підвішений через шток, який герметично вмонтований по центру верхньої кришки корпусу реактора, і трос до лебідки, яка встановлена зверху кришки реактора. Трос по довжині розділений на три секції. Вихід системи зовнішнього обігріву корпусу реактора послідовно з'єднаний з системою зовнішнього обігріву. Зверху встановлений витяжний зонт з вентилятором. Корпус реактора в місці виходу поршня плунжерної системи в патрубок утворення технологічної пробки оснащений зрізом. Патрубок для відведення парогазової суміші із реактора встановлений на початку третьої секції, а трубопровід повернення у реактор важкої рідкої фракції вмонтований на кришці корпусу реактора над верхнім конусом рухомого циліндра.

UA 98287 U

ДОДАТОК С

Акти впровадження результатів дисертаційного дослідження, листи підтримки та інші документи, що підтверджують практичну значимість роботи



УКРАЇНА

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ КОРАБЛЕБУДУВАННЯ
ІМЕНІ АДМІРАЛА МАКАРОВА

54025, м. Миколаїв, пр. Героїв України, 9, тел.(0512) 42-42-80, факс 42-46-52, e-mail: university@nuos.edu.ua



«Затверджено»

Ректор НУК

Грушляков С. І.

2018 р.

АКТ

впровадження результатів кандидатської дисертаційної роботи
Кривої М.С. „Наукові засади екологічно прийняттого технологічного
процесу утилізації зношених автомобільних шин і гумо-технічних відходів” в
навчальний процес

Наукові положення та результати досліджень викладача кафедри
“Техногенної та цивільної безпеки” Кривої М.С., що представлені в дисертаційній
роботі та опубліковані в наукових працях використані та впроваджені в
навчальний процес Національного університету кораблебудування при
викладанні дисциплін „Безпека життєдіяльності” кафедри.

Декан факультету
Екологічної та техногенної безпеки,
к.т.н., доцент

С.М. Літвак

Завідувач кафедрою Техногенної
та цивільної безпеки
к.т.н., доцент

Л. М. Маркіна





УКРАЇНА

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ КОРАБЛЕБУДУВАННЯ
 ІМЕНІ АДМІРАЛА МАКАРОВА**

54025, м. Миколаїв, пр. Героїв України, 9, тел.(0512) 42-42-80, факс 42-46-52, e-mail: university@nuos.edu.ua



АКТ

впровадження результатів кандидатської дисертаційної роботи
 Кривої М.С. „Наукові засади екологічно прийняттого технологічного
 процесу утилізації зношених автомобільних шин і гумо-технічних відходів” в
 навчальний процес

Результати дисертаційної роботи викладача кафедри “Техногенної та цивільної безпеки” Кривої М.С. впроваджено в навчальний процес Національного університету кораблебудування при викладанні дисциплін „Утилізації та рекуперация відходів” кафедри екології та природоохоронних технологій на факультеті Екологічної та техногенної безпеки.

Результати роботи у вигляді розробленого екологічно прийняттого процесу переробки зношених автомобільних шин та гумо-технічних відходів на основі багатоконтурного пролізу впроваджено при виконанні курсового, дипломного проектування, а також при підготовці магістерської роботи магістранта Нашкіна І.О. зі спеціальності 183 „Технології захисту навколишнього середовища”.

Декан факультету
 Екологічної та техногенної безпеки,
 к.т.н., доцент

С.М. Літвак

Завідувач кафедрою екології
 та природоохоронних технологій
 д.т.н., к.біол.н, професор НУК

Г. Г. Трохименко





УКРАЇНА

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ КОРАБЛЕБУДУВАННЯ
ІМЕНІ АДМІРАЛА МАКАРОВА**
54025, м. Миколаїв, пр. Героїв України, 9, тел.(0512) 42-42-80, факс 42-46-52, e-mail: university@nuos.edu.ua

«Затверджено»

Ректор НУК

Трушляков С. І.

2018 р.

АКТ

впровадження результатів кандидатської дисертаційної роботи
Кривої М.С. „Наукові засади екологічно прийняттого технологічного процесу
утилізації зношених автомобільних шин і гумо-технічних відходів” в наукову
роботу НДІ “Проблем екології та енергозбереження” НУК

Даним актом підтверджено, що впродовж 2012-2014 рр. в науковій роботі науково-дослідного інституту “Проблем екології та енергозбереження” НУК використовувались результати дисертаційного дослідження аспіранта Кривої М.С., а саме: дослідником було проведено дослідження глибоких термічних перетворень органічних відходів; встановлення особливостей фізико-хімічних процесів деструкції; проведення експериментального дослідження утилізації подрібнених гумо-технічних відходів (ГТВ) на установці ЕУ БЦП-14.

Результати дисертаційної роботи Кривої М.С. впроваджувалися при виконанні наукової теми «Розробка екологічно безпечної технології та створення експериментальної автоматизованої установки безперервного піролізу цілих зношених автошин з одержанням альтернативних палив» впродовж 2015-2016 рр. Аспірантом Кривою М.С., відповідно до плану науково-дослідних робіт «Лабораторії піролізних технологій» НУК, здійснено ряд досліджень щодо встановлення раціонального режиму проведення процесу термічної утилізації ГТВ за технологією Багатоконтрного циркуляційного піролізу.

Директор НДІ “Проблем екології та енергозбереження”

д.т.н., к.біол.н, професор НУК

Зав. Лабораторією піролізних технологій НДІ

«Проблем екології та енергозбереження»

к.т.н, доцент

Трохименко Г. Г.

Маркіна Л. М.

Савенков О.І.

В.О. начальника НДЧ НУК



АКТ

о практическом применении результатов диссертационного исследования Кривой М.С. на тему «Разработка экологически безопасной технологии и создание автоматизированного оборудования термической утилизации органических отходов с получением альтернативных топлив»

Настоящим Актом удостоверяется, что результаты диссертационного исследования Кривой М.С. на тему «Разработка экологически безопасной технологии и создание автоматизированного оборудования термической утилизации органических отходов с получением альтернативных топлив» обладают актуальностью, представляют практический интерес и были использованы при разработке экологично безопасной технологии и создания экспериментального оборудования для пиролиза органических отходов в том числе изношенных шин с получением альтернативных топлив.

Разработана и запатентована конструкция малогабаритного пиролизного реактора и оборудования, которые обеспечивают непрерывный процесс при влиянии повышенной температуры, что увеличивает производительность в 2,3 раза. Разработки в диссертационном исследовании Кривой М.С. послужили теоретическим фундаментом и, во многом, практическим руководством для создания элементов установки и отработки рациональных рабочих режимов утилизации органических отходов.

Директор ТОВ
«ERVO EnviTech s.r.o.»

30.01.2017

Мартинек Я.



Товариство з обмеженою
відповідальністю
«ТЕХНО АЛЪЯНС СЕРВІС»
54002, Україна, м. Миколаїв,
вул. Шнеерсона, 9
tel. +38 (050) 613-92-57, +38 (067) 959-83-58



Limited Liability Company
"TEHNO ALYANS SERVICE"
54002, str. Schneerson, 9,
Mykolaiv, Ukraine
E-mail: markserg@ukr.net

08.10 2018 р.

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи

Кривої Маргарити Сергіївни

на тему "Наукові засади екологічно прийнятнього технологічного процесу
утилізації зношених автомобільних шин і гумо-технічних відходів"

представленої на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

ТОВ «ТехноАльянсСервіс» впровадило в робочий процес результати наукових досліджень Кривої Маргарити Сергіївни, які використано на етапі проектування обладнання термічної утилізації гумо-технічних відходів та зношених автомобільних шин. На основі результатів вирішено проблему інтенсифікації хіміко-технологічного процесу на основі моделювання деструктивних перетворень гумо-технічних відходів, що дозволяє зменшити матеріальні та технологічні витрати за рахунок мінімального використання енергетичних ресурсів та часу, що необхідний для відпрацювання технологічних режимів.

Розроблено практичні рекомендації щодо вдосконалено технологічного обладнання БЦП на етапі складання технічного завдання установки продуктивністю 5 т/добу по сировині.


Генеральний директор



Рудюк М.В.







IV Всеукраїнський конкурс
«МОЛОДЬ І ПРОГРЕС
У РАЦІОНАЛЬНОМУ ПРИРОДОКОРИСТУВАННІ»

Київ, 6-7 грудня, 2018

СЕРТИФІКАТ

учасника майстер-класу
«Сучасні екологічні виклики.
Тенденції сталого розвитку
та раціональне природокористування»

Кривой Маргарити Сергіївни

Голова галузевої конкурсної комісії



Міністерство
навколишнього
природного
середовища
та лісів
України

С.В. Бойченко

171006