

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КРИВОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Кафедра хімії та методики її навчання

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО СПЕЦКУРСУ
«УТИЛІЗАЦІЯ УТОМЛЕНОЇ ГУМИ, ШЛЯХИ, ПРОДУКТИ ТА ЇХ
ЗАСТОСУВАННЯ»

Укладач:
студентка гр. ХІ-м-12
Борщова А. О.

Кривий Ріг

2017

УТИЛІЗАЦІЯ УТОМЛЕНОЇ ГУМИ: ШЛЯХИ, ПРОДУКТИ ТА ЇХ
ЗАСТОСУВАННЯ

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО СПЕЦКУРСУ

Для студентів IV курсу хімічних спеціальностей

Рецензент: асистент кафедри хімії та методики її навчання Нечипуренко П. П

Застверджено на засіданні кафедри хімії та методики її навчання 4.01.2017

ЗМІСТ

1	Пояснювальна записка	4
2	Навчально-тематичний план спецкурсу	6
3	Короткий зміст тем	7
4	Лекція 1. Гума, загальна характеристика, властивості, показники процесу утомлення гуми	9
5	Семінарське заняття №1. Гума, загальна характеристика, властивості, показники процесу утомлення гуми	15
6	Лекція №2. Проблема екологічної небезпеки зберігання утомлених гум. Способи утилізації гуми	21
7	Семінарське заняття №2. Проблема екологічної небезпеки зберігання утомлених гум. Способи утилізації гуми.	25
8	Практична робота. Піроліз утомленої гуми. Отримання синтетичної нафти	42
4	Запитання до заліку	44
5	Список рекомендованої літератури	45

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

Останнє сторіччя спостерігається активний розвиток транспорту, шинної та гумотехнічної промисловості, що є невід'ємними компонентами модернізації та індустріалізації світу. Технічний прогрес з кожним роком висуває все більше і більше вимог до властивостей гуми і гумових виробів. Вони мають бути працездатними в умовах агресивних середовищ, надвисоких і наднизьких температур, високих частот і швидкостей деформацій, надвисоких навантажень. Але це, в свою чергу, призводить до накопичення великої кількості зношених гумових виробів та промислових гумових відходів. Проблема їх утилізації гостро стоїть у всіх розвинених країнах. Необхідно відзначити, що гумові відходи, на відміну від деяких інших видів відходів (деревні, рослинні, відходи харчової промисловості тощо), майже не піддаються руйнуванню під впливом кліматичних чинників і в часі, а тому повинні перероблятися.

Екологічна та економічна доцільність і необхідність повторного й багаторазового використання природних ресурсів шляхом залучення частини відходів виробництва і споживання в господарський оборот в якості вторинної сировини доведена багаторічною практикою в багатьох країнах світу. Автомобільні шини, гумові вироби, що вийшли з експлуатації та відходи гумотехнічного і шинного виробництва є одними з найбільш багатотоннажних полімерних відходів. На момент виходу з експлуатації полімерна основа виробів зазнає незначних змін, внаслідок чого ці вироби можна розглядати як важливу сировину і джерело економії природних ресурсів.

У зв'язку з загостренням екологічних проблем перед сучасною педагогічною наукою і практикою постали невідкладні завдання щодо забезпечення підготовки молодого покоління, здатного вивести людство зі стану екологічної кризи, у якій воно опинилося через незнання або ігнорування законів взаємовідносин людини і природи, споживацьке ставлення до неї. Вища школа покликана дати студентам основи екологічних

знань, сформувати екологічний стиль мислення, навчити правил екологічно доцільної поведінки, тобто, виховувати екологічну культуру особистості.

Спецкурс розрахований на 20 годин, 4 години якого відводяться на лекційні заняття, 4 на семінарські, 4 на практичні, 8 годин на самостійну роботу студентів.

Мета спецкурсу: ознайомлення студентів з екологічними проблемами, пов'язаними із зберіганням утомленої гуми та шляхами її розв'язання у світі, ознайомлення із способами утилізації гуми і шляхами використання продуктів утилізації; ознайомлення з процесами піролізу гуми у процесі їх практичного здійснення, виховувати екологічну культуру, бережне ставлення до навколишнього середовища.

Завдання курсу наступні:

- ❖ отримання студентами уявлення про гуму, її склад, класифікацію, фізичні властивості;
- ❖ отримання уявлень про процес утомлення гуми
- ❖ ознайомлення з проблемами екологічної небезпеки зберігання утомленої гум;
- ❖ ознайомлення з шляхами розв'язання у світі проблемами екологічної небезпеки зберігання утомленої гум;
- ❖ ознайомлення зі способами утилізації утомленої гуми;
- ❖ виконання піролізу гуми в хімічній лабораторії;
- ❖ формування системних знань, навчання учнів самостійно мислити, замислюватись над сучасними екологічними проблемами, шукати шляхи їхнього розв'язання.

Навчально-тематичний план спецкурсу «Утилізація утомленої гуми, шляхи, продукти, способи їх застосування» представлено в таблиці 1.

НАВЧАЛЬНО – ТЕМАТИЧНИЙ ПЛАН СПЕЦКУРСУ «УТИЛІЗАЦІЯ
УТОМЛЕНОЇ ГУМИ, ШЛЯХИ, ПРОДУКТИ, ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ»

Таблиця 1.

Навчально-тематичний план спецкурсу «Утилізація утомленої гуми, шляхи,
продукти, їх застосування»

№	Назва модуля	Усього годин	Аудиторні			Самостійна робота
			Лекції	Семінари	Практичні	
1.	ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМ РІЗНИХ ТИПІВ, ПОКАЗНИКИ І ПРИЧИНИ УТОМЛЕННЯ ГУМ					
1.1.	Гума, загальна характеристика, властивості, показники процесу утомлення гуми	8	2	2	-	4
2.	ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ, ПОВ'ЯЗАНІ ІЗ НАКОПИЧЕННЯМ УТОМЛЕНОЇ ГУМИ, УТИЛІЗАЦІЯ УТОМЛЕНОЇ ГУМИ, ШЛЯХИ ЗАСТОСУВАННЯ ПРОДУКТІВ УТИЛІЗАЦІЇ					
2.1.	Шляхи розв'язання екологічної проблеми накопичення утомленої гуми, утилізація, продукти утилізації,	8	2	2	-	2
2.2.	Піроліз утомленої гуми, отримання синтетичної нафти	6	-	-	4	2

КОРОТКИЙ ЗМІСТ ТЕМ СПЕЦКУРСУ «УТИЛІЗАЦІЯ УТОМЛЕНОЇ ГУМИ, ШЛЯХИ, ПРОДУКТИ, ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ»

МОДУЛЬ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМ РІЗНИХ ТИПІВ, ПОКАЗНИКИ І ПРИЧИНИ УТОМЛЕННЯ ГУМ

Тема 1: Гума, загальна характеристика, властивості, показники процесу утомлення гуми

Лекція (2 год). Гума, загальна характеристика, властивості, показники процесу утомлення гуми

Означення гуми. Класифікація гум за вмістом каучуку. Класифікація гум за призначенням. Фізичні властивості гум. Склад гуми. Інгрідієнти гумових сумішей. Типи каучуків. Вулканізація гуми. Руйнування гуми. Стомлення гуми. Причини стомлення гуми. Утома гуми. Витривалість гуми. Динамічна довговічність гум.

Семінар (2 год.). Гума, загальна характеристика, властивості, показники процесу утомлення гуми

Гума як композиційний матеріал. Сфери використання гуми. Аналіз причин стомлення гуми, які ведуть до втоми.

МОДУЛЬ 2. ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ, ПОВ'ЯЗАНІ З УТОМЛЕНОЮ ГУМОЮ, УТИЛІЗАЦІЯ УТОМЛЕНОЇ ГУМИ, ШЛЯХИ ЗАСТОСУВАННЯ ПРОДУКТІВ УТИЛІЗАЦІЇ

Тема 1: Шляхи розв'язання екологічної проблеми накопичення утомленої гуми, утилізація, продукти утилізації

Лекція (2 год). Проблема екологічної небезпеки накопичення утомлених гум. Способи утилізації гуми.

Чинники небезпеки для людини і навколишнього середовища, які спричинені накопиченням утомленої гуми. Класифікація способів утилізації утомленої гуми. Механічне подрібнення гуми. Піроліз шинних покриттів.

Семінар (2 год.). Проблема екологічної небезпеки накопичення утомлених гум. Способи утилізації гуми.

Аналіз чинників небезпеки для людини і навколишнього середовища, які спричинені накопиченням утомленої гуми. Шляхи розв'язання проблеми накопичення утомленої гуми в світі. Аналіз та порівняння способів утилізації гуми. Аналіз шляхів застосування продуктів утилізації.

Тема 2: Піроліз утомленої гуми, отримання синтетичної нафти

Практична робота (4 год.). Піроліз утомленої гуми. Отримання синтетичної нафти.

Установка для проведення піролізу ГТВ в хімічній лабораторії, продукти піролізу, синтетична нафта, масові частки продуктів піролізу.

Лекція 1 (2 год)

ТЕМА: ГУМА, ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА, ВЛАСТИВОСТІ,
ПОКАЗНИКИ ПРОЦЕСУ УТОМЛЕННЯ ГУМИ

❖ *Навчальна:* розширити уявлення про гуму, її фізичні властивості, отримати уявлення про класифікацію гуми, області застосування гуми; ознайомитись із причинами стомлення гуми.

❖ *Розвивальна:* розвивати логічне, абстрактне мислення, увагу, пам'ять, розвивати вміння студентів аналізувати, порівнювати, робити висновки, розвивати наполегливість у навчальній роботі, розвивати інтерес студентів до предмету.

❖ *Виховна:* виховувати культуру спілкування, культуру ведення записів в конспекті, поважне ставлення до викладача і однолітків, самостійність, відповідальність.

ПЛАН:

1. Загальна характеристика та класифікація гуми.
2. Фізичні властивості гуми.
3. Виробництво гуми та інгредієнти гумових сумішей.
4. Причини і показники процесу утомлення гуми.

ХІД ЗАНЯТТЯ

1. Загальна характеристика та класифікація гуми.

Гума відноситься до композиційних матеріалів на полімерній основі. Її особливістю серед інших видів є здатність деформуватися під впливом навантажень певної сили і відновлювати свою форму після значних деформацій.

Гума, як композиційний матеріал складається з багатьох компонентів, а саме з полімерної основи та різноманітних хімічних домішок (інгредієнтів). Виготовляється гума із гумових сумішей на основі натурального або

синтетичних каучуків. В залежності від своєї будови каучуки, а також гуми на їх основі, мають різні властивості.

Таблиця 1.

Класифікація гум за призначенням

Тип гуми	Основа гуми	Область використання
Гуми загального призначення	Натуральний каучук, ізопренові, бутадієнові, бутадієн-стирольні каучуки,	Виробництво шин, конвеєрних стрічок, гумового взуття, побутових виробів
Теплостійкі	Силіконові каучуки, фторкаучуки, акрилатні каучуки	Електротехніка, області народного господарства, радіотехнічна, кабельна, будівна промисловість. Гуми на основі акрилатних каучуків використовуються в автомобільній промисловості (маслостійкі ущільнювачі для роботи при підвищених температурах)
Морозостійкі	Силіконові каучуки, фторсиліконові, стереорегулярний бутадієновий каучук, ізопреновий каучук	Електротехніка, області народного господарства (деталі машин), радіотехнічна та кабельна промисловість
Маслостійкі, бензостійкі	Хлорпреновий каучук, бутадієн-нітрильний каучук, уретанових, фторкаучук.	Виготовлення масло- та бензостійких <i>гумових технічних виробів</i> (ГТВ) — прокладок, рукавів, сальників, бензотари тощо.
Хімічно стійкі	Бутилкаучук, фторкаучук, хлоропреновий каучук	Виробництво гумового текстилю, виготовлення складних ємностей для зберігання хімічних речовин, рукава і шланги для горячих агресивних рідин та газів, ізоляція проводів та кабелів, які експлуатуються в умовах агресивних середовищ.
Електропровідні	Різні каучуки, в залежності від вимог до інших характеристик гум	Електротехніка, кабельна промисловість, радіотехнічна промисловість, лабораторна практика, виготовлення масло- та бензостійких ГТВ з електропровідними властивостями тощо.
Діелектричні	Силіконові каучуки, ізопреновий, етиленпропіленовий каучуки	Гумовий текстиль, кабельна промисловість, електротехнічна, радіотехнічна промисловість
Радіаційно-стійкі	Фторкаучуки, бутадієн-нітрильні каучуки (обов'язково включення в композиції оксидів свинцю чи барію)	Виготовлення захисних екранів рентгенівського обладнання, спецодяг, рукавички, прокладки атомних реакторів тощо.

2. Фізичні властивості гуми.

1. Висока еластичність (здатна витримувати багатократні розтягнення на 500–1000%) в широкому діапазоні температур.

2. Пружність. Модуль пружності гуми при кімнатній температурі знаходиться в межах 10–100 кгс/см² (тим часом модуль пружності сталі складає 2000000 кгс/см²). Гума не є ідеально пружним тілом, але при її деформації і наступному відновленні форми розсіюється велика кількість енергії (гістерезисні втрати). Завдяки цьому гума знайшла своє застосування як амортизуючий і звукопоглинаючий матеріал. Але в масивних гумових виробках (автомобільні покришки) гістерезисні втрати призводять до саморозігрівання виробу.

3. Релаксаційний характер деформацій.

4. Мала величина стисливості і високий коефіцієнт Пуассона, який сягає близько 0,4 – 0,5 (для сталі 0,25).

5. Мала твердість (порівняно із іншими твердими тілами) в поєднанні з локальними деформаціями пружного характеру.

6. Зносостійкість. Гуми мають високу стійкість до стирання, яка визначається втомлюваним руйнуванням поверхневого шару матеріалу при терті.

7. Високі показники міцності.

8. Висока водонепроникність.

9. Газонепроникність.

10. Бензостійкість і маслостійкість.

11. Діелектричні властивості.

Вказані вище фізичні властивості можуть відрізнитись в різних гумах, в залежності від їх типу (гуми загального або спеціального призначення).

3. Виробництво гуми та інгредієнти гумових сумішей

Першою стадією виробництва гуми є підготовка компонентів. Деякі каучуки перебувають в кристалічному стані, тому їх треба декристалізувати. А для надання необхідних технологічних властивостей для переробки каучуки потребують попередньої спеціальної обробки, або пластикації. Другий етап – змішування. Для отримання гуми з потрібним комплексом властивостей готують гумову суміш, яка включає в себе каучуки та інгредієнти в точно дозований кількості. В процесі змішування відбувається рівномірне розподілення інгредієнтів в середовищі полімеру і проходить ряд складних фізико-хімічних і хімічних явищ. Останній і основний процес отримання гуми — вулканізація каучуку. Під час нього відбувається зшивання макромолекул каучуку між собою за допомогою речовин-вулканізаторів. Вихідна сполука має назву вулканізація.

Інгредієнти гумових сумішей можна поділити на три групи. Перша включає інгредієнти, які входять до складу вулканізуючих систем. До них відносяться вулканізуючі агенти, прискорювачі вулканізації та активатори. Задача цих компонентів забезпечити переведення каучуку із пластичного стану у високоеластичний. До другої групи відносяться речовини, мета яких збільшити термін служби гуми, тобто, так звані стабілізатори. До них відносяться протистарювачі (антиоксиданти), антиозонати, протистомлювачі тощо. До третьої групи входять речовини, що забезпечують можливість технологічної переробки сумішей та покращення процесу виробництва. До інгредієнтів третьої групи відносяться прискорювачі пластифікації, інгібітори та прискорювачі підвулканізації. В складних гумових сумішах кількість інгредієнтів досягає 20.

Каучуки поділяються на натуральний та синтетичні. Джерелами НК є досить розповсюджені в природі рослини, а саме: бразильська гевея, кок-сагиз і тау-сагиз. Синтетичні каучуки отримуються в процесі реакцій полімеризації або поліконденсації. Сировиною є продукти нафтохімічної переробки.

Синтетичні каучуки, в залежності від властивостей і областей використання, поділяться на:

- Каучуки загального призначення — застосовуються в масовому виготовленні виробів (шини, гумові технологічні вироби, взуття тощо);
- Каучуки спеціального призначення — для виготовлення гум з певними специфічними властивостями (стійкість до різних середовищ, газонепроникність, морозостійкість тощо).

До каучуків загального призначення відносяться ізопренові, бутадієнові, бутадієн-стирольні каучуки. До каучуків спеціального призначення відносяться бутадієн-нітрильні, карбоксилатні, бутадієн-(метил)вінілпіридинові, хлоропренові, етиленпропіленові, бутилкаучук, поліізобутилен, акрилатні, епіхлоргідринні, полісульфідні, фторкаучуки, фторовмісні нітроеластомери (нітрокаучуки), силоксанові каучуки, хлорсульфований поліетилен.

4. Причини і показники утомлення гуми

В процесі експлуатації ряд гумових виробів (шини, транспортні стрічки, ремені, віброізолятори тощо) працюють в умовах багаторазових деформацій. Число таких деформацій може досягати 15–20 мільйонів. Внаслідок цього може спостерігатись явище стомлення матеріалів. **Стомлення** — процес зміни властивостей матеріалів, що виникає під дією довготривалих або багаторазових механічних навантажень, який в результаті призводить до руйнування матеріалу. У стані спокою в гумі повільно відбуваються процеси **старіння** (озонно-світлового, теплового). А у гумах, які знаходяться в напруженому стані ці процеси протікають набагато швидше. Причина цьому — зниження енергії активації цих процесів під дією механічних навантажень.

Вплив кисню повітря призводить до окислювальної деструкції молекул і їх структурування. Присутність озону навіть у невеликих концентраціях викликає розтріскування гум, причому швидкість утворення тріщин зростає зі

збільшенням деформації. Дія світла також негативно позначається на втомі гум. У присутності активних речовин, що запобігають старінню вплив навколишнього середовища на втомну міцність вулканізаторів істотно знижується. Підвищення температури призводить до зниження міцності в результаті зменшення міжмолекулярного впливу. У каучуках, що кристалізуються, крім того, міцність падає в зв'язку зі змінами кристалічної фази. При їх модифікації міцність додатково зростає.

При збільшенні швидкості деформації міцність гум підвищується. Це можна пояснити міжмолекулярною взаємодією, яка більш ефективно вирівнює місцеві напруги при великих швидкостях деформації, і зменшенням швидкості виникнення тріщин за часом аж до моменту утворення постійної кількості тріщин.

Стійкість гум до утворення тріщин не гарантує стійкості до їх розростання, оскільки виникнення осередків руйнування залежить переважно від хімічної стійкості гуми, а їх розростання пов'язано з фізичними властивостями.

Стомлення веде до **динамічної втоми гум**. Це явище полягає у змінах структури і властивостей матеріалу, що викликають погіршення експлуатаційних властивостей виробів аж до їх руйнування. Зовнішнім проявом втоми є утворення тріщин на виробі і їх розростання. При цьому осередком руйнування є місце концентрації найбільших напруг. Втома — часткове або повне руйнування гуми під дією довготривалих або багатократних механічних навантажень.

Динамічна втома гум тісно пов'язана з їх міцністю, хімічною стійкістю і стійкістю до старіння.

Під динамічною втомною міцністю розуміють амплітудне значення напруги, при якій в даних умовах матеріал може забезпечити задану витривалість. Витривалість — здатність матеріалу протидіяти руйнуванням при динамічному навантаженні.

Семінарське заняття №1

ТЕМА: ГУМА, ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА, ВЛАСТИВОСТІ, ПОКАЗНИКИ ПРОЦЕСУ УТОМЛЕННЯ ГУМИ

МЕТА:

❖ *Навчальна:* розширити уявлення про гуму, її фізичні властивості, закріпити знання про класифікацію гуми, області застосування гуми; проаналізувати причини стомлення гуми.

❖ *Розвивальна:* розвивати логічне, абстрактне мислення, увагу, пам'ять, розвивати вміння учнів аналізувати, порівнювати, робити висновки, розвивати наполегливість у навчальній роботі, розвивати інтерес студентів до предмету.

❖ *Виховна:* виховувати культуру спілкування, культуру ведення записів в конспекті, поважне ставлення до викладача і однолітків, самостійність, відповідальність.

ПЛАН СЕМІНАРСЬКОГО ЗАНЯТТЯ:

1. Гума як композиційний матеріал. Сфери використання гуми.
2. Склад і будова автомобільних покришок.
3. Аналіз причин стомлення гуми, які ведуть до втоми.

ХІД ЗАНЯТТЯ

1. Гума як композиційний матеріал.

Гума відноситься до композиційних матеріалів на полімерній основі. Її особливістю серед інших видів є здатність деформуватися під впливом навантажень певної сили і відновлювати свою форму після значних деформацій.

Чому вона є одним із найрозповсюджених конструкційних матеріалів?

По-перше, гума, як композиційний матеріал складається з багатьох компонентів, а саме з полімерної основи та різноманітних хімічних домішок (інгредієнтів). Виготовляється гума із гумових сумішей на основі натурального або синтетичних каучуків. В залежності від своєї будови

каучуки, а також гуми на їх основі, мають різні властивості. Гума дозволяє маніпулювати своїми властивостями (шляхом комбінування різних інгредієнтів) для забезпечення потрібної ефективності.

По-друге, гума має унікальні фізичні властивості.

1. Висока еластичність (здатна витримувати багатократні розтягнення на 500–1000%) в широкому діапазоні температур.

2. Пружність. Модуль пружності гуми при кімнатній температурі знаходиться в межах 10–100 кгс/см² (тим часом модуль пружності сталі складає 2000000 кгс/см²). Гума не є ідеально пружним тілом, але при її деформації і наступному відновленні форми розсіюється велика кількість енергії (гістерезисні втрати). Завдяки цьому гума знайшла своє застосування як амортизуючий і звукопоглинаючий матеріал. Але в масивних гумових виробках (автомобільні покришки) гістерезисні втрати призводять до саморозігрівання виробу.

3. Релаксаційний характер деформацій.

4. Мала величина стисливості і високий коефіцієнт Пуассона, який сягає близько 0,4 – 0,5 (для сталі 0,25).

5. Мала твердість (порівняно із іншими твердими тілами) в поєднанні з локальними деформаціями пружного характеру.

6. Зносостійкість. Гуми мають високу стійкість до стирання, яка визначається втомлюваним руйнуванням поверхневого шару матеріалу при терті.

7. Високі показники міцності.

8. Висока водонепроникність.

9. Газонепроникність.

10. Бензостійкість і маслостійкість.

11. Діелектричні властивості.

Сфери використання гуми.

- Заслуховування доповіді «Гума в машинобудуванні»
- Заслуховування доповіді «Гума в автомобілебудуванні»

- Заслуховування доповіді «Гума в медицині»
2. Склад і будова автомобільних покришок.

Виробництво гумових шин відноситься до хімічної промисловості та представлене в Україні трьома підприємствами: ПрАТ «Росава», ПрАТ «Інтер Мікро Дельта Інк.» та ТОВ «Український завод понадвеликогабаритних шин». Основними групами шин, що виготовляються в Україні, є легкові, вантажні та сільськогосподарські шини.

Обсяги виробництва шин в Україні приведені на рис. 1.

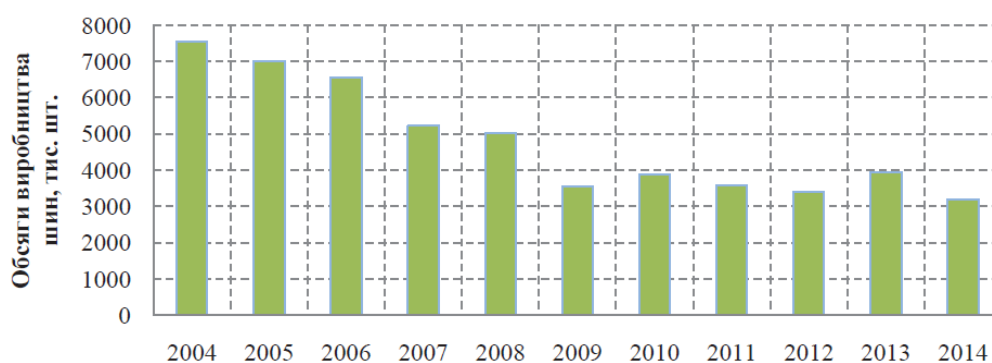


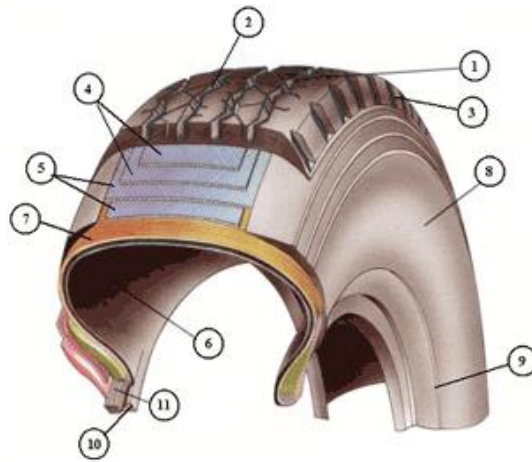
Рис. 1. Виробництво шин в Україні за 2004 – 2014 рр

Відмінною характеристикою українського ринку шинної продукції є високий рівень імпортової залежності, що свідчить про втрату конкурентних переваг на внутрішньому ринку вітчизняними виробниками у порівнянні з зарубіжними (рис. 2).



Рис. 2. Показники зовнішньоекономічної діяльності на ринку шин України за 2004–2014 рр

Складові елементи автомобільної покришки представлені на рис. 3.



1 – протектор; 2 – канавка протектора; 3 – боковина; 4,5 – шар прогумованих ниток корду; 6 – корд; 7 – каркас; 8 – ширина профілю; 9 – брекер (пояс); 10 – борт; 11 – ущільнюючий гумовий шар

Рис. 3. Складові елементи автомобільної шини:

Кордова тканина може бути виготовлена з металевих ниток (металокорд), полімерних і текстильних ниток. Шина складається з: каркаса, шарів брекера, протектора, борта і бічної частини.

Протектор — це потовщена частина покритки, що слугує для контакту з поверхнею ґрунту під час руху транспортного засобу. Для кращого контакту з ґрунтом, дорожнім покриттям на поверхні протектора є поглиблення у вигляді різноманітних малюнків. Протектор необхідний для забезпечення прийняттого коефіцієнта зчеплення шин з дорогою, а також для оберігання каркаса від пошкоджень. Шини високої прохідності мають більш глибокий малюнок протектора.

Брекер знаходиться між каркасом і протектором. Брекер складається з одного або двох шарів прогумованого корду і гумових прошарків (число яких залежить від призначення і конструкції покритки). Він пом'якшує поштовхи і удари, які передаються від протектора до каркасу, а також підсилює міцність зв'язку між ними. Також брекер оберігає каркас від механічних пошкоджень при наїзді шини на перешкоду і приймає частину ударного навантаження.

Бортом покритки називається її жорстка частина, яка забезпечує кріплення покритки в ободі колеса.

Бокова частина захищає шари корду каркасу від механічних пошкоджень, вологи і атмосферних впливів.

Заслуховування доповіді «Хімічний склад автомобільних покриттів».

Хімічний склад автомобільної шини наступний (рис. 4):

- Натуральний каучук 14 %.
- Синтетичний каучук 27 %.
- S, ZnO 3 %.
- Сталь 10 %.
- Текстиль 4 %.
- Пом'якшуючі масла 10 %.
- Інші нафтохімічні складові 4 %.
- Сажа 28 %.

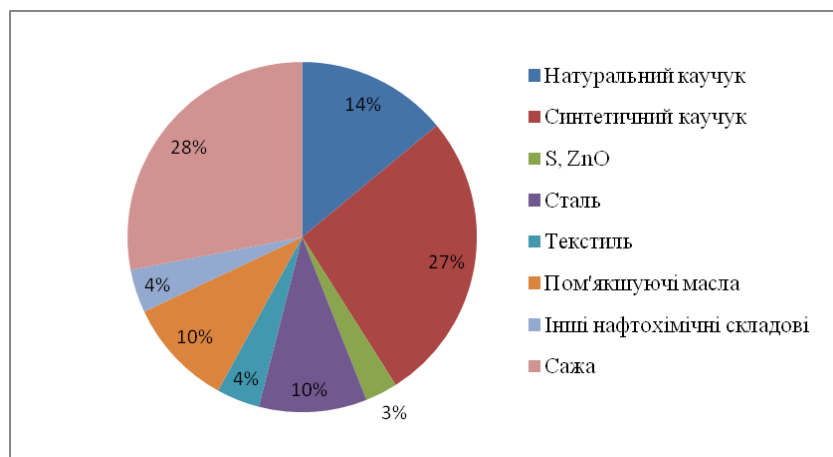


Рис. 4. Хімічний склад автомобільної шини

В залежності від призначення шин їх хімічний склад може відрізнятись.

3. Аналіз причин стомлення гуми, які ведуть до втоми.

Стомлення — процес зміни властивостей матеріалів, що виникає під дією довготривалих або багаторазових механічних навантажень, який в результаті призводить до руйнування матеріалу.

Утома — це стан матеріалу, коли він не здатен більше виконувати свої функції внаслідок стомлення.

Що веде до стомлення?

1. Багаторазові деформації. Число таких деформацій може досягати 15–20 мільйонів
2. Процеси старіння (озонно-світлового, теплового). А у гумах, які знаходяться в напруженому стані ці процеси протікають набагато швидше. Причина цьому — зниження енергії активації цих процесів під дією механічних навантажень.
3. Підвищені температури.
4. Виділення теплоти в результаті внутрішнього тертя

Вплив кисню повітря призводить до окислювальної деструкції молекул і їх структурування. Присутність озону навіть у невеликих концентраціях викликає розтріскування гум, причому швидкість утворення тріщин зростає зі збільшенням деформації. Дія світла також негативно позначається на втомі гум. У присутності активних речовин, що запобігають старінню вплив навколишнього середовища на втомну міцність вулканізаторів істотно знижується. Підвищення температури призводить до зниження міцності в результаті зменшення міжмолекулярного впливу. У каучуках, що кристалізуються, крім того, міцність падає в зв'язку зі змінами кристалічної фази. При їх модифікації міцність додатково зростає.

Працездатність гум при багаторазових деформаціях знаходиться в прямій залежності від гістерезисних втрат. при багаторазових деформаціях сприяє стомленню гум.

При стомленні спостерігаються орієнтація молекулярних ланцюгів каучуку, їх механічний розрив в місцях концентрації напружень, хімічна деструкція і зшивання ланцюгів. Переважання процесу деструкції або зшивання молекул залежить від властивостей каучуку.

Лекція №2

ТЕМА: ПРОБЛЕМА ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ЗБЕРІГАННЯ «УТОМЛЕНИХ» ГУМ. СПОСОБИ УТИЛІЗАЦІЇ ГУМИ.

План

1. Чинники небезпеки для людини і навколишнього середовища, які спричинені зберіганням утомленої гуми.

2. Способи утилізації утомленої гуми.

3. Продукти утилізації утомленої гуми.

1. Чинники небезпеки для людини і навколишнього середовища, які спричинені накопиченням утомленої гуми

Загроза небезпеки навколишньому середовищу, а, отже, і здоров'ю людей, від зношених шин складається з декількох чинників.

По-перше, під дією ультрафіолетового випромінювання, озону та інших сильних окислювачів відбувається повільна деструкція гуми і її компонентів, що призводить до утворення та вимивання природними водами цілого ряду небезпечних речовин.

По-друге, нагромадження шин можуть з тих чи інших причин загорятися, а загасити їх вельми важко — відомі випадки, коли депоновані шини горіли протягом декількох місяців. Це призводить до утворення щільного диму, що містить частинки сажі і численні шкідливі продукти горіння. З неорганічних речовин це, перш за все, сульфур (IV) оксид і нітроген оксиди, а з органічних — різноманітні вуглеводні і їх похідні, в тому числі такі надзвичайно шкідливі продукти, як поліхлоровані дибензодіоксини (ПХДД), поліхлоровані дибензофурані (ПХДФ) і поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ). Зазначені вище речовини є сильними канцерогенами і вважаються пріоритетними забруднювачами в списках Європейського союзу. Ці речовини не виробляються промисловістю і утворюються в результаті горіння полімерних матеріалів, в тому числі гуми.

По-третє, звалища автомобільних шин є сприятливим середовищем існування щурів, комарів, які є переносниками вірусів.

2. Способи утилізації утомленої гуми

Методи переробки гумових покришок можна поділити на: лінії переробки при низькій температурі (кріогенне подрібнення), лінії переробки при нормальній і підвищеній температурі (бародиструкційний метод, механічне подрібнення, озонне руйнування, руйнуванні під дією електричного струму), лінії переробки при високій температурі (піроліз, спалювання, зсувне подрібнення).

Процес кріогенного подрібнення складається з кількох стадій, що мають безперервний характер: дроблення шин, охолодження подрібнених шматків до температури, нижче температури склування, подрібнення охолоджених шматків з відділенням металевго або текстильного корду і подальшого дроблення при повторному охолодженні або при кімнатній температурі.

Бародиструкційний метод заснований на явищі «псевдозрідження» гуми при високих значеннях тиску в умовах інтенсивного об'ємного стиснення, з подальшим витіканням її через отвори спеціальної камери. Гума і текстильний корд при цьому відокремлюються від металевго корду і бортових кілець, подрібнюються і виходять з отворів у вигляді гумо-тканинної крихти.

Процес механічного подрібнення шин складається з послідовного подрібнення шматків гуми на кількох дробарних вальцях з рифленою поверхнею і різною частотою обертання, при проходженні через які гума зазнає стискання, зрізання і роздеру. На вібросівалці відділяється фракція гуми до 20 мм і корд. Крупні шматки гуми повертаються на валки, а потрібна фракція подрібнюється до частинок, розміром 3,5–5,0 мм.

При озонному руйнуванні першою стадією є створення деформованого стану матеріалу. Для цього продавлюють матеріал через формуючий інструмент, на виході з якого формуються випуклі утворення, на які діють озоновмістним газом.

При руйнуванні шини під дією електричного струму електричним розрядом (магнітним ударом) діють на металокорд, при цьому метал відділяється від гуми, яка затиснула його з усіх боків, після чого гума готова до подальшого подрібнення і остаточної переробки.

Піроліз шматків шин і гумової крихти здійснюється в середовищі з нестачею кисню. Шини завантажуються в реактор і під впливом температури (400–500°C) піддаються піролізу з утворенням парогазу, технічного вуглецю і відділенням металокорду. При повітряному охолодженні парогаз конденсується в рідку фракцію продуктів піролізу.

На лінії технології зсувного подрібнення високотемпературний зсувний вплив застосовується на двох основних етапах переробки: при відшаруванні шинної гуми від корду і при дрібному подрібненні гуми. Разом з подрібненням відбувається і відшарування металічного корду і текстилю від гуми.

3. Продукти утилізації утомленої гуми

Можна виділити 7 продуктів утилізації автомобільних покришок: регенерат, металевий корд, піролізний газ, гумова крихта, синтетична нафта, паливо для цементних заводів, технічний вуглець.

Регенерат використовується як сировина при виробництві нових ГТВ, в тому числі автомобільних покришок. Але його доцільно використовувати як добавку до основної сировини.

Гумова крихта використовується в дорожньому будівництві, в будівництві, для виготовлення покрівельних матеріалів, взуття, для виготовлення ГТВ та автомобільних покришок.

Ефективність використання зношених автомобільних покришок в якості палива при виробництві цементу базується на їх теплотворній здатності, за якої спалювання 1 т покришок замінює 250 кг кам'яного вугілля.

Синтетична нафта — піроконденсат, що має вигляд маслянистої рідини темно-коричневого кольору з різким агресивним запахом.

Застосувати піролізат (на думку Нікітченко Ю. С.) можна в якості альтернативного палива.

Пресований металокорд може бути використаний в металургійній промисловості, реалізовуватися як металобрухт, або як в'язальний дріт (за умови його додаткового відпалу).

Вуглець технічний придатний для використання в гумотехнічних сумішах різного призначення: в металургії, виробництві лакофарбових і будівельних матеріалів, паливних брикетів. На його основі можливе виробництво сорбентів для очищення води та газоочищення, збору нафтових плям з водних і ґрунтових поверхонь.

Піролізний газ частіше за все газ направляється на спалювання для обігрівання реактору і підтримання самого процесу піролізу, або опалення робочого приміщення.

Семінарське заняття №2

ТЕМА: ПРОБЛЕМА ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ЗБЕРІГАННЯ
«УТОМЛЕНИХ» ГУМ. СПОСОБИ УТИЛІЗАЦІЇ ГУМИ.

МЕТА:

❖ *Навчальна:* розширити уявлення про світові екологічні проблеми зберігання утомлених гум, проаналізувати небезпечні чинники зберігання утомлених гум, розглянути способи розв'язання даної проблеми у світі, розглянути способи утилізації утомленої гуми, ознайомитись із шляхами використання продуктів утилізації.

❖ *Розвивальна:* розвивати логічне, абстрактне мислення, увагу, пам'ять, розвивати вміння учнів аналізувати, порівнювати, робити висновки, розвивати наполегливість у навчальній роботі, розвивати інтерес студентів до предмету.

❖ *Виховна:* виховувати культуру спілкування, культуру ведення записів в конспекті, поважне ставлення до викладача і однолітків, самостійність, відповідальність.

ПЛАН СЕМІНАРСЬКОГО ЗАНЯТТЯ:

1. Аналіз чинників небезпеки для людини і навколишнього середовища, які спричинені зберіганням утомленої гуми.

2. Шляхи розв'язання проблеми накопичення утомленої гуми в світі.

3. Аналіз та порівняння способів утилізації гуми.

4. Аналіз шляхів застосування продуктів утилізації.

1. Аналіз чинників небезпеки для людини і навколишнього середовища, які спричинені зберіганням утомленої гуми.

Заслуховування доповіді «Канцерогенні речовини, що виділяються при довготривалому зберіганні утомленої гуми».

Серед хімічних речовин, що виділяються у великих кількостях з шинних гум при кімнатній і підвищеній температурах є продукти деструкції каучуків (мономери), ароматичні вуглеводні (бензен, ксилен, стирен, толуен), попередники канцерогенів (аліфатичні аміни), коканцерогени (метандитіон,

формальдегід, феноли), промотори канцерогенів (сульфур діоксид, вуглеводні неароматичного ряду).

Токсичні властивості мають всі перераховані в таблиці 1.2 хімічні сполуки, продукти їх перетворення і взаємодії, але найбільш небезпечними речовинами, що виділяються з шин, є канцерогени: бенз(а)пірен та інші поліароматичні вуглеводні (виявлено в шинах 15 сполук цього класу з 18 відомих), а також N-нітрозаміни (виявлено 4 види цих речовин з 12 відомих). Всі ці речовини входять до списку пріоритетних токсикантів, затвердженого Міжнародною організацією з дослідження раку (IARC) та Агентством з охорони навколишнього середовища (США).

Таблиця 1.

Групи хімічних сполук, що виділяються з шин,
та клас небезпеки, до яких вони належать

Найменування групи	Число речовин	Клас небезпеки
Бензпірени	14-15	1-3
N-нітрозаміни	3-4	1-3
Аміни аліфатичні и ароматичні	5-8	2-3
Вуглеводні алкілароматичні	20-25	2-3
Вуглеводні серковмісні	5-8	2-3
Вуглеводні галогенвмісні	3-5	2-3
Феноли	1-3	2
Альдегіди и кетони аліфатичні	10-15	2-4
Спирти и кислоти аліфатичні	3-6	2-4
Ефіри алкілароматичні	3-6	2-4
Олігомери	1-3	2-4
Вуглеводні циклоаліфатичні	15-20	3-4
Вуглеводні аліфатичні ненасичені	15-18	3-4
Вуглеводні аліфатичні насичені	25-30	4
Інші	5-10	2-4

2. Шляхи розв'язання проблеми накопичення утомленої гуми в світі

Заслуховування доповіді «Досвід розвинених країн в питаннях розв'язання проблеми накопичення утомленої гуми».

Таблиця 2.

Обсяги утворення та напрями використання зношених шин в розвинених країнах світу станом на 2011 рік

Країна	Обсяг зношених шин, тис. тон	Кількість шин, які вивозяться на звалище, %	Отримання енергії, %	Відновлення протектору, %	Отримання гумової крихти, %	Експорт, %	Інше, %
Германія	550	2	38	18	15	18	9
Великобританія	450	67	9	18	6	-	-
Франція	425	52	10	13	6	19	-
Італія	330	53	14	27	-	6	-
США	2800	59	22	9	9	3	1
Японія	840	8	43	9	12	25	3

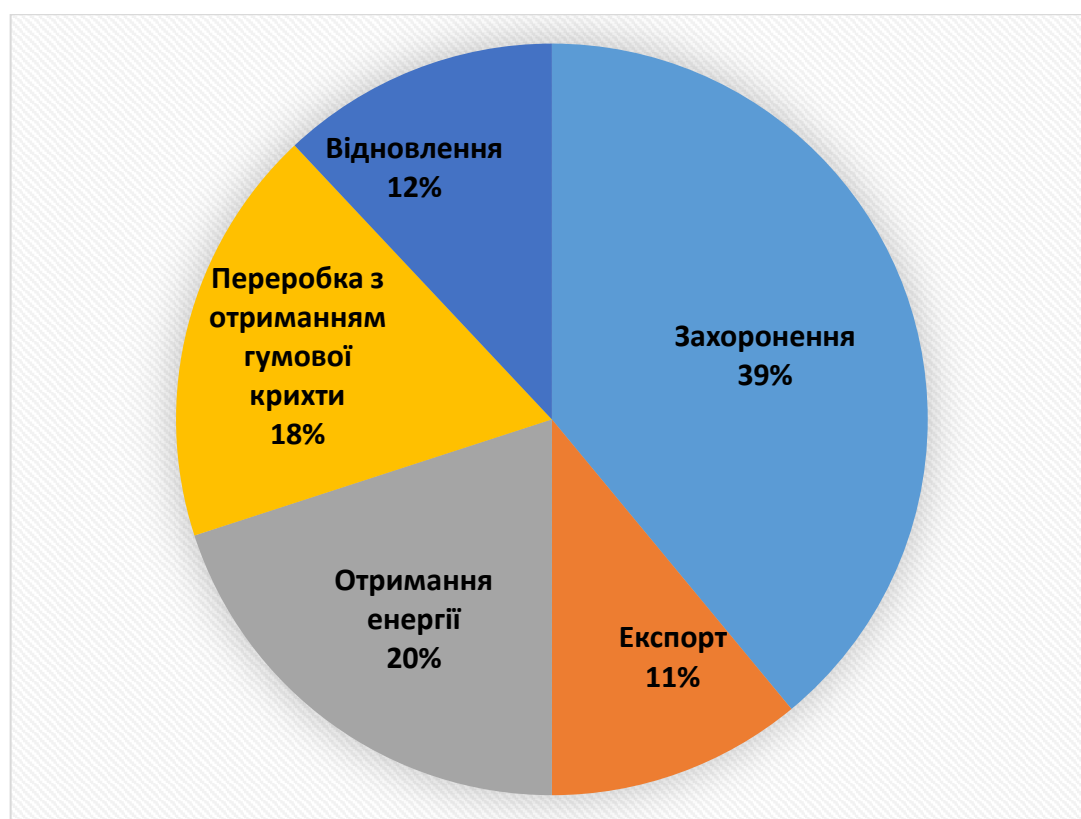


Рис. 1. Основні напрями використання зношених шин в країнах ЄС

3. Аналіз та порівняння способів утилізації гуми

Способи утилізації гуми можна умовно класифікувати за типом обробки гуми:

- Фізико-механічні:
 - ❖ Механічне подрібнення;
 - ❖ Механічне розрізання;
 - ❖ Бародиструкційна технологія
- Фізико-хімічні:
 - ❖ Озонне руйнування
 - ❖ Розчинення в органічних та неорганічних розчинниках;
 - ❖ Регенерація гуми (високотемпературна та низькотемпературна).
 - ❖ Відновлюючий ремонт шин.
- Термічні:
 - ❖ Піроліз;
 - ❖ Спалювання.

Всі відомі методи переробки гумових покришок можна поділити на:

- ❖ Лінії переробки при низькій температурі (кріогенне подрібнення);
- ❖ Лінії переробки при нормальній і підвищеній температурі (бародиструкційний метод, механічне подрібнення, озонне руйнування, руйнування під дією електричного струму);
- ❖ Лінії переробки при високій температурі (піроліз, сзувне подрібнення).

Заслуховування доповіді «Кріогенне подрібнення гуми: переваги і недоліки».

Подрібнення утомленої гуми.

Процес кріогенного подрібнення шин складається з кількох стадій, що мають безперервний характер: дроблення шин, охолодження подрібнених шматків до температури, нижче температури скловання, подрібнення

охолоджених шматків з одночасним відділенням металевого або текстильного корду. Металевий корд виводиться з технологічного циклу за допомогою магнітного сепаратора, а текстильний — пневмотранспортера. Після цього крихта зазнає подальшого дроблення при повторному охолодженні або за кімнатної температури, з використанням дискових млинів, вальців тощо. За допомогою кріогенного подрібнення отримують крихту, розміром від 0,5 до 1,6 мм. В якості холодоагенту для скловання гуми використовують рідкий азот, або холодне повітря.

Схематично технологічну лінію можна зобразити наступним чином (рис. 2).

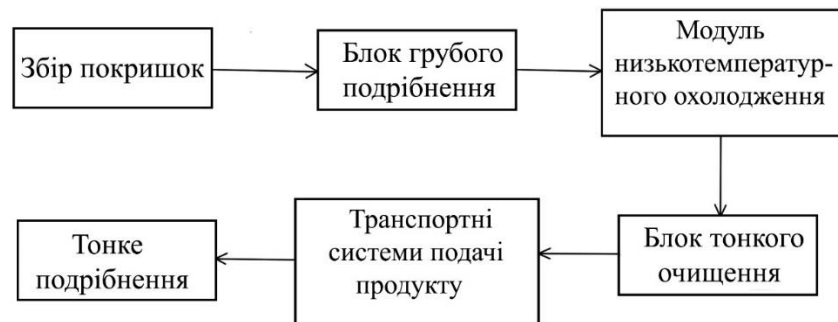


Рис. 2. Схема технологічної лінії переробки зношених шин способом кріогенного подрібнення

До переваг кріогенного подрібнення відносять отримання більш чистої крихти, більш високий вихід гуми, значне зниження витрат енергії на подрібнення (в 1,5–2 рази), менша пожежонебезпека та вибухонебезпека, менший механічний знос робочої поверхні подрібнюючого обладнання, зниження працезатрат, можливість отримання гумового порошку дуже тонкого помелу (наприклад з частинками, розміром до 100–150 мкм). До недоліків можна віднести високу вартість холодоагенту особливо при використанні рідкого азоту, необхідність створення складних систем охолодження, гладка поверхня частинок, що обмежує сферу їх використання, а саме в якості наповнювача в сумішах з еластомерами.

Заслуховування доповіді «Механічне подрібнення як метод утилізації гумових відходів».

Механічне подрібнення

Технологічний процес переробки шин з текстильним кордом складається з послідовного подрібнення шматків гуми на дробарних вальцях з рифленою поверхнею і різною частотою обертання, при проходженні через які гума зазнає стискання, зрізання і роздеру. При цьому відбувається часткове відділення текстильного корду та зменшення розміру частинок. Після цього матеріал поступає на вібросівалку, де відділяється фракція гуми до 20 мм і відсіюється текстильний корд. При цьому більш крупні шматки повертаються на валки, а потрібна фракція поступає на валки аналогічної конструкції, де гума подрібнюється до частинок, розміром 3,5–5,0 мм з наступним розсіюванням на вібросівалці і повторним відділенням текстильного корду. Крихта, розміром 3,5–5,0 мм подрібнюється до частинок, розміром 0,8–1,2 мм на розмелюючих валках, які відрізняються меншою нарізкою.

Один із основних недоліків ударних технологій є їх низький ККД, який часто не перевищує значення 1%. Це відбувається через те, що значна частина енергії припадає на тертя, що призводить до розігріву робочих органів. Істотним недоліком процесу дроблення покришок та відшарування неметалевого корду є інтенсивний абразивний знос робочих органів переробних машин, а також розігрів обладнання і неефективне відведення тепла від матеріалу, що переробляється.

Бародиструкційний метод.

Бародиструкційний метод заснований на явищі «псевдозрідження» гуми при високих значеннях тиску в умовах інтенсивного об'ємного стиснення, з подальшим витіканням її через отвори спеціальної камери. Гума і текстильний корд при цьому відокремлюються від металевого корду і бортових кілець, подрібнюються і виходять з отворів у вигляді первинної гумо-тканинної

крихти, яка піддається подальшій переробці: подрібненню і сепарації. Металокорд витягується з камери у вигляді спресованого брикету.

Отриману гумову крихту розділяють на віброситі на кілька фракцій. Для подрібнення грубої фракції і перетворення її в активний дискретно-девулканізований порошок використовується роторний диспергатор. На думку розробників основними перевагами бародеструкційної технології є компактність, мала питома енергоємність, екологічна безпека.

Недолік даної лінії — подрібнення відбувається не тільки гумової частини шини, але і корду, що призводить до зносу робочих органів машин.

Заслуховування доповіді «Озонне руйнування як метод утилізації гумових відходів».

Озонне руйнування

Гума здатна швидко руйнуватись під дією озону, що в комплексі з деформаціями лягло в основу масштабної переробки автомобільних покришок. При цьому на створення і підтримку деформованого стану потрібна незначна кількість енергії, а для руйнації гуми потрібна незначна порція озону. Армуючі елементи легко відділяються і не забруднюють її.

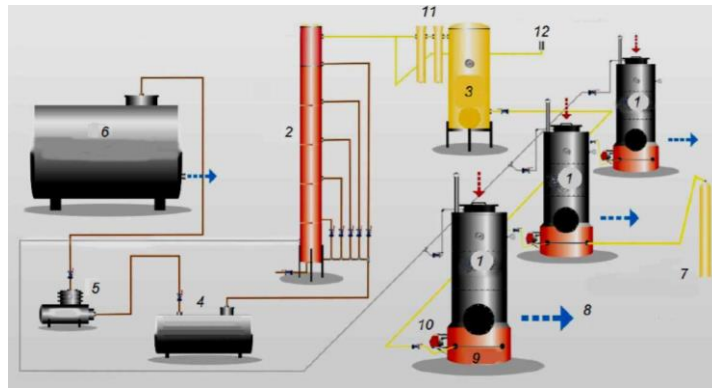
Для створення деформованого стану матеріалу використовують робочий зазор, що звужується, або продавлюють матеріал через формуючий інструмент. В модернізованому методі відходи продавлюються через формоутворювач, причому на виході з нього формуються випуклі утворення, на які діють агресивним середовищем, тобто, озоновмістним газом, та відділяються від формоутворювача. Крім того, потік газу підігрівають, а на гуму діють механічними коливаннями або світловим потоком.

Піроліз утомленої гуми.

Піроліз шматків шин і гумової крихти здійснюється в середовищі з нестачею кисню, в вакуумі, в атмосфері водню в присутності каталізаторів і

без них, в реакторах періодичної і безперервної дії, в псевдокиплячому шарі при різних температурах.

Схема піролізної установки для переробки автомобільних покришок та ГТВ в середовищі з нестачею кисню представлена на рис. 2.12.



1 – автоклав; 2 – колона-охолоджувач; 3 – газгольдер; 4 – проміжна ємність для збору рідких фракцій; 5 – насос; 6 – ємність для збору рідких фракцій; 7 – зріджений газ для попереднього розігріву; 8 – люк для вивантаження твердого вуглецевого залишку; 9 – газовий пальник; 10 – вентилятор; 11 – фільтри; 12 – факельний пальник

Рис. 3. Схема піролізної установки для переробки відходів ГТВ і автошин,

Шини завантажуються в реактор і під впливом температури піддаються піролізу з утворенням парогазу, технічного вуглецю і відділенням металокорду. При повітряному охолодженні парогаз конденсується в рідку фракцію продуктів піролізу. Основна перевага цієї технології — отримання більш ліквідних (в порівнянні з гумовою крихтою) продуктів.

Зазвичай процес піролізу проводиться в діапазоні температур 400-500°C. При термообробці цілих та подрібнених шин найбільш високий вихід синтетичної нафти спостерігається при 500°C, при 900°C відзначається найбільший вихід газу. При цьому вихід продуктів визначається тільки температурою, а не розмірами шматків шин.

В результаті піролізу ГТВ отримують синтетичну нафту (або піролізне паливо), технічний вуглець, металічний корд та піролізний газ.

Російська компанія «Железно» випустила на ринок установку для низькотемпературного піролізу «Піротекс» (рис. 2.15), а також обладнання для отримання комерційних продуктів переробки: піролізного вуглецю і рідкого палива. Дана установка має підвищене значення екологічності, тобто зводить кількість викидів до мінімуму. Устаткування максимально автоматизовано, що дозволяє звести людську працю до елементарних операцій — завантажити і вивантажити тигль з печі. Компанія представила установку «Піротекс» у різних комплектаціях, з різним значенням продуктивності та з різним ступенем автоматизації. Вартість таких установок коливається в межах від 91411,44 \$ до 659922,71 \$.

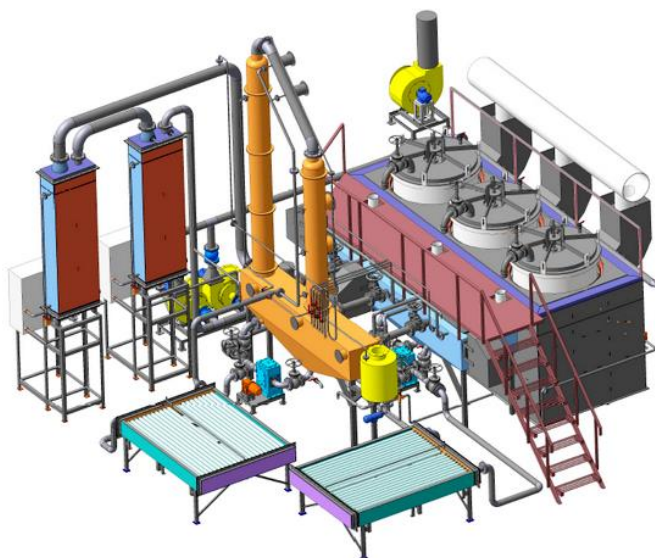


Рис. 4. Модель установки низькотемпературного піролізу гумовмісних і полімеровмісних відходів, нафтошламів і відпрацьованих масел "Піротекс"

В м. Дніпро в Індустріальному районі функціонує підприємство, що займається переробкою ГТВ методом піролізу. Підприємство знаходиться в оточенні промислової зони, найближча житлова забудова розташована на відстані 1,5 км. У складі виробництва знаходяться: складське приміщення, ділянка підготовки сировини, ділянка розвантаження реторт, ділянка остигання реторт, ділянка поділу і упаковки твердих відходів, резервуарний

парк рідкого палива і піролізної води, ремонтна ділянка. Виробництво працює в три зміни по 8 годин 330 діб на рік. Річний обсяг переробки сировини 1650 т.

Уся сировина сортується за типорозмірами і перед завантаженням у знімну реторту зважується. Після завантаження реторта закривається кришкою і може встановлюватися як в холодну так і в гарячу піч. Внутрішній простір печі герметично закривається. Потім реторту розміщують в піролізну піч і нагрівають без доступу кисню. Паливом є дрова і газ. Процес піролізу вважається завершеним, коли кількість газу, що виділяється, стає недостатнім для роботи пальника або тиск газу зменшується до 0,01 атм.

Модель установки FORTAN-2 зображено на рис. 5.

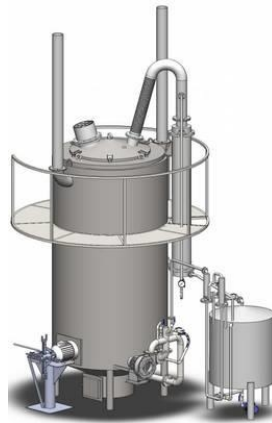


Рис. 5. Установка для піролізу FORTAN

Переваги низькотемпературного піролізу:

1. Низька потреба в електроенергії (приблизно 50кВт на добу, у той час на підприємствах дроблення гумових відходів це складає близько 200кВт на добу), замкнутість циклу та економічність, можливість використання для технологічних потреб різного виду палива: рідкого, твердого, газоподібного.
2. Одержання високоліквідної продукції, включаючи енергоносії.

Аналіз шляхів застосування продуктів утилізації.

Можна виділити 7 продуктів утилізації автомобільних покришок (рисунок 6).

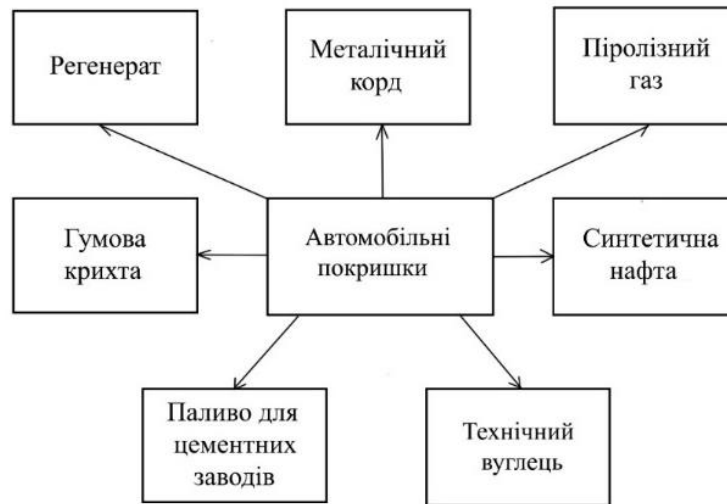


Рис. 6. Продукти утилізації утомлених автомобільних покришок

Багато галузей використання має гумова крихта (рис. 7).

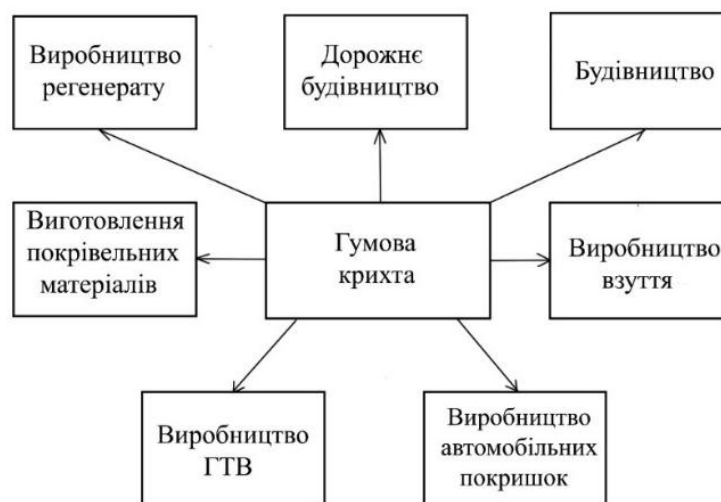


Рис. 7. Шляхи використання гумової крихти

В дорожньому будівництві гумова крихта використовується в якості добавки для модифікації нафтового бітуму в асфальтобетонних сумішах. Зазвичай для цих цілей використовується крихта розміром від 0,5 до 1,0 мм.

Модифікація бітумів різними добавками дозволяє змінити їх структуру так, щоб збільшити інтервал пластичності, тобто температурний інтервал, в якому зберігається в'язкість, необхідна для забезпечення стійкості асфальтобетону до дефектів і руйнувань крихкого характеру типу тріщин, вибоїн.

Порошкова гума з розмірами частинок від 0,2 до 0,45 мм використовується в якості добавки (від 5 до 20%) в гумові суміші для виготовлення нових автомобільних покришок, масивних шин та інших гумотехнічних виробів. Застосування гумового порошку з високорозвиненою питомою поверхнею частинок, яка одержується при його механічному подрібненні, підвищує стійкість шин до згинальних впливів і ударів, збільшуючи термін їх експлуатації.

Порошкова гума з розмірами частинок до 0,6 мм використовується в якості добавки (до 50–70%) при виготовленні гумового взуття та інших гумотехнічних виробів. При цьому властивості таких гум (міцність, деформованість) практично не відрізняються від властивостей звичайної гуми, виготовленої з сирих каучуків;

Порошкова гуму з розмірами частинок до 1,0 мм можна застосовувати для виготовлення композиційних покрівельних матеріалів (рулонної покрівлі і гумового шиферу), підкладок під рейки, гумово-бітумних мастик, вулканізованих і не вулканізованих рулонних гідроізоляційних матеріалів.

В процесі піролізу отримують різноманітні корисні речовини (рис. 6).

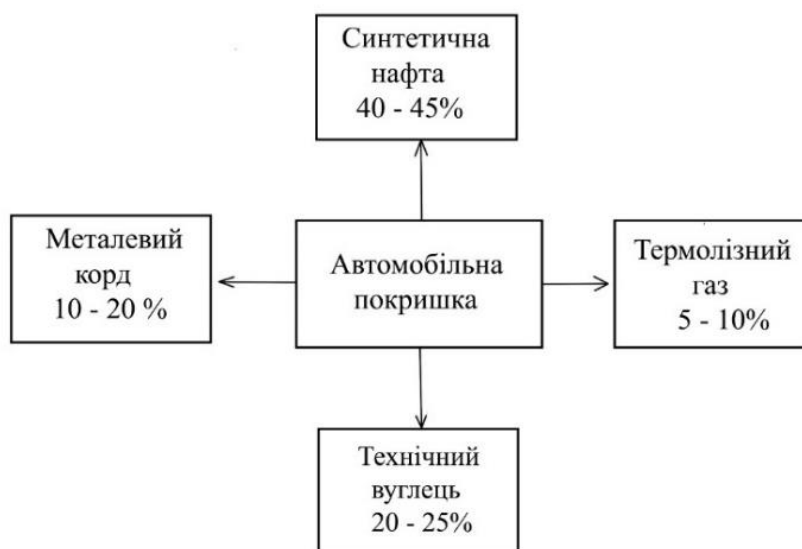


Рис. 6. Продукти піролізу автомобільних покришок

Кількість пресованого металокорду складає до 10–20% від загальної маси утворених продуктів. Отриманий метал потребує додаткового очищення. Він може бути використаний в металургійній промисловості, також він може реалізовуватися як металобрухт, або як в'язальний дріт (за умови його додаткового відпалу).

Рідка фракція вуглеводнів (синтетична нафта, піролізне паливо) — піроконденсат, що має вигляд маслянистої рідини темно-коричневого кольору з різким агресивним запахом. Це складна суміш індивідуальних вуглеводнів, композиційний склад якої залежить від умов протікання процесу термічної обробки. Його кількість складає 40–45% від загальної маси утворених продуктів. За умови очищення цей продукт здатний замінити велику кількість нафтопродуктів. Без додаткового очищення рідка фракція може використовувати як дизельне паливо.

Заслуховування доповіді «Склад та фізико-хімічні властивості піроконденсату».

Нікітченко Ю. С. та Запорожець О. І. провели аналіз піролізату з метою зв'язування фізико-хімічних властивостей продукту. Результати лабораторного дослідження зразку піролізної фракції вуглеводнів наведені в табл. 3.

Нікітченко Ю. С. та Запорожець О. І. дослідили особливості хімічної будови компонентів, що входять до складу рідкого продукту піролізу, що було можливе за рахунок його розділення на кілька вузьких фракцій методом рідкої адсорбційної хроматографії. Наступним етапом досліду було здійснення аналізу отриманих фракцій за допомогою методів ІЧ-спектроскопії та мас-спектрометрії. Композиційний склад фракції 38-180 °С досліджували методом газорідинної хроматографії з використанням приладу HP5890.

Таблиця 3

Фізико-хімічні властивості піроконденсату

Назва показників	Зразок піроконденсату	Метод дослідження
Зовнішній вигляд	Непрозора рідина темно-коричневого кольору із специфічним запахом	ГОСТ 2706.1-74
Густина при температурі 20. С, кг/м ³	925	ГОСТ 3900-85
Колір, од. ЦНТ	8,5	ГОСТ 20284-83
В'язкість кінематична за температури 20. С, мм ² /с	8,40	ГОСТ 33-2000
В'язкість кінематична за температури 100. С, мм ² /с	1,39	ГОСТ 33-2000
Температура спалаху в закритому тиглі, °С	-4	ГОСТ 6356
Температура застигання, °С	-29	ГОСТ 20 287-91
Вміст води, %	сліди	ГОСТ 2477-65
Вміст сірки, %	0,73	ГОСТ 2477-65
Кислотне число, мг КОН/100 мл	5,35	ГОСТ 13380-81
Йодне (бромне) число, г/100 мл	37,5	ГОСТ 2306.11-74
Зольність, % мас	0,05	ГОСТ 12417-73
Масова частка механічних домішок, % мас.	0,099	ГОСТ 6370-83
Фракційний склад	-	-
Температура початку перегонки, °С	38	ГОСТ 2177-99
10 % об. переганяється за температури, °С	96	
20 % об. переганяється за температури, °С	165	
30 % об. переганяється за температури, °С	180	
40 % об. переганяється за температури, °С	205	
50 % об. переганяється за температури, °С	225	
60 % об. переганяється за температури, °С	250	
70 % об. переганяється за температури, °С	267	
79 % об. переганяється за температури, °С	288	
Т кінця перегонки при атмосферному тиску, °С	350	
Залишок у колбі, % мас.	35,0	
Втрати, % мас.	1,05	

Результати дослідження піролізату мас-спектрометричним методом аналізу наведені в таблиці 4. Результати ідентифікації вуглеводнів методом піроконденсату наведені в таблицях 4 і 5.

Таблиця 4

Мас-спектрометричний аналіз визначення вмісту можливих типів вуглеводнів у фракціях 38-180 °С та 180-350 °С рідкого продукту піролізу шин (за ГОСТ 8489)

№ п/п	Найменування типів вуглеводневих структур	Вміст, % мас.	
		фр. 38-180 °С	фр. 180-350.°С
1.	Парафінові	10,4	3,8
2.	Нафтові та олефінові	47,8	32,9
2.1.	Нафтени моноциклічні та моноолефіни	16,4	5,7
2.2.	Нафтени біциклічні, цикломоноолефіни, дієни	31,4	12,0
2.3.	Нафтени трициклічні, циклодіолефіни, трієни	—	6,4
2.4.	Нафтени тетрациклічні	—	8,8
3.	Ароматичні	34,2	51,9
3.1.	Бензольні	34,2	48,4
3.1.1.	Алкібензоли	25,6	30,0
3.1.2.	Алкінілбензоли, мононафтенбензоли (тетраліни), індени	8,6	11,1
3.1.3.	Дінафтенбензоли	—	7,3
3.2.	Нафталінові	—	2,9
3.3.	Бензгіофени	—	0,6
4.	Кисневмісні аліфатичні сполуки, дібутилфталати	5,5	8,2
5.	Сірковмісні аліфатичні сполуки	2,1	3,2

Таблиця 5

Ідентифікація вуглеводнів методом газової хроматографії фракції 38–180 °С, отриманої при атмосферній розгонці піроконденсату

Найменування типів вуглеводнів (фракція 38–180 °С)	Вміст вуглеводнів, % мас.
Бензен	1,4
Толуен	9,7
Тіофен	2,2
Етилбензен	4,0
Ксилен	11,9
Стирен	0,5
Вінілбензен	—
Алкіл- та алкенілбензен C9	5,7
Індан	0,2
Інден	0,4
Дициклопентадієн	6,3

Застосувати піролізат (на думку Нікітченко Ю. С.) можна в якості альтернативного пічного палива, сировини для отримання високоякісного палива цикло-парафінової основи, сировини для отримання алкіл-бензенів, нафталіну, полімерів та інших видів хімічної сировини та напівпродуктів (фракція 180-350 °С), компоненту для отримання малосірчистого пічного

палива для теплогенераторів побутових опалювальних установок чи асфальтобетонних сумішей для дорожнього будівництва.

Пресований металокорд потребує додаткового очищення. Він може бути використаний в металургійній промисловості, реалізовуватися як металобрухт, або як в'язальний дріт (за умови його додаткового відпалу).

Вуглець технічний придатний для використання в гумотехнічних сумішах різного призначення: в металургії, виробництві лакофарбових і будівельних матеріалів, паливних брикетів. На його основі можливе виробництво сорбентів для очищення води та газоочищення, збору нафтових плям з водних і ґрунтових поверхонь.

Піролізний газ частіше за все газ направляється на спалювання для обігрівання реактору і підтримання самого процесу піролізу, або опалення робочого приміщення.

Заслуховування доповіді «Склад, властивості і шляхи застосування піролізного газу».

Познякова О. І. (доцент, к. хим. н ХНАДУ), з Шапарь О.А, Половинкою О.С. встановили склад піролізного газу. Результати визначення складу газоподібних продуктів піролізу підприємств з утилізації гуми в м. Горішні Плавні (піролізний газ № 1) та м. Кривого Рогу (піролізний газ № 2) за допомогою газоаналізатора ДАГ-500 і порівняння їх із складом природного газу Уренгойського родовища Росії і газу з родовищ Середньої Азії представлені в таблиці 6.

Таблиця 6.

Склад природного і піролізного газів

Речовина	Концентрація, %			
	Піролізний газ №1	Піролізний газ №2	Газ Уренгойського родовища Росії	Газ родовища Середньої Азії
NO _x	0,49	0,1	-	-
SO ₂	9,57	4,2	-	-
CO	36,48	5,2	-	-
Пил	6,15	1,2	-	-
C ₁ -C ₁₀	47,3	65,7	99,04	98,0
Фенол	0,01	-	-	-
CO ₂	-	5,9	0,06	1,0
N ₂	-	-	0,90	1,0
H ₂	-	17,7	-	-

Також в процесі піролізу утворюється значна кількість теплової енергії, близько 1,36 Гкал при переробці однієї тони сировини на годину.

Практична робота

ТЕМА: ПІРОЛІЗ УТОМЛЕНОЇ ГУМИ. ОТРИМАННЯ СИНТЕТИЧНОЇ НАФТИ

МЕТА: ознайомитись з процесами піролізу гуми у процесі їх практичного здійснення, порахувати масові частки утворених продуктів.

ОБЛАДНАННЯ: трубчаста піч, установка для піролізу, колба серцевидна з відводом для газу, газгольдер., електронні ваги.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Піроліз шматків шин і гумової крихти здійснюється в середовищі з нестачею кисню, в вакуумі, в атмосфері водню в присутності каталізаторів і без них, в реакторах періодичної і безперервної дії, в псевдокиплячому шарі при різних температурах.

Шини завантажуються в реактор і під впливом температури піддаються піролізу з утворенням парогазу, технічного вуглецю і відділенням металокорду. При повітряному охолодженні парогаз конденсується в рідку фракцію продуктів піролізу. Основна перевага цієї технології — отримання більш ліквідних (в порівнянні з гумовою крихтою) продуктів. Зазвичай процес піролізу проводиться в діапазоні температур 400-500°C. При термообробці цілих та подрібнених шин найбільш високий вихід синтетичної нафти спостерігається при 500°C, при 900°C відзначається найбільший вихід газу. При цьому вихід продуктів визначається тільки температурою, а не розмірами шматків шин.

В результаті піролізу ГТВ отримують синтетичну нафту (або піролізне паливо), технічний вуглець, металічний корд та піролізний газ.

Схема лабораторної установки для піролізу ГТВ зображено на рис. 3.2.

ХІД РОБОТИ

1. Розгвинтити реторту. Зважити її.

2. Зважити гуму.
3. Внести подрібнену гуму в реторту. Зважити реторту разом з гумою.
4. Загвинтити реторту.
5. Впевнитись в герметичності установки.
6. Зважити приймач рідини і під'єднати його до установки. В якості приймача використовується колба серцевидна з відводом для газу.
7. Відвід з серцевидної колби приєднати до газгольдера.
8. Ввімкнути піч, встановити температуру 400-500°C за допомогою реостату.
9. Спостерігати появу рідини коричневого кольору в приймачі.
10. Після закінчення процесу вимкнути піч, дати реторті охолонути, відгвинтити її та зважити.
11. Від'єднати приймач від системи та зважити його.
12. Порахувати масові частки продуктів (синтетичної нафти та технічного вуглецю) за формулою:

$$\omega = \frac{m \text{ (продукту)}}{m \text{ (гуми)}} \cdot 100\%$$

13. Зробити висновки.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ:

1. Що таке піроліз?
2. Назвіть основні елементи установок для піролізу.
3. Які продукти утворюються в результаті піролізу гуми?
4. Сфери застосування продуктів піролізу.

ЗАПИТАННЯ ДО ЗАЛІКУ.

1. Що таке гума. Класифікація гум.
2. Склад гуми. Типи каучуків.
3. Фізичні властивості гуми. Типи каучуків.
4. Фізичні властивості гуми. Склад гуми.
5. Фізичні властивості гуми. Руйнування гуми.
6. Причини руйнування гуми. Стомлення гуми. Склад гуми.
7. Чинники небезпеки для людини і навколишнього середовища, які спричинені зберіганням утомленої гуми.
8. Фізичні властивості гуми. Класифікація способів утилізації утомленої гуми.
9. Механічне подрібнення гуми. Піроліз шинних покриттів.
10. Класифікація способів утилізації утомленої гуми. Механічне подрібнення гуми.
11. Класифікація способів утилізації утомленої гуми. Піроліз шинних покриттів.
12. Продукти піролізу ГТВ.
13. Установка для проведення піролізу в промислових умовах та в хімічній лабораторії.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. / Григорий Михайлович Бартенев. — М.: Химия, 1984. 280с.
2. Бартенев Г. М., Зуев Е. С. Прочность и механизм разрушения полимеров. / Григорий Михайлович Бартенев. — М.: Химия, 1964. 320 с.
3. Бедюх А. Р. Комплексная утилизация отработанных автомобильных шин с использование методов магнитного удара и низкотемпературной деструкции (с. 130-132) / А. Р. Бедюх, В. И. Кашковский // Сотрудничество для решения проблемы отходов: Материалы VI Междунар. конф. (8–9 апреля 2009 г., г. Харьков. Украина). — Х., 2009. — 290 с.
4. Бергштейн Л. А. Лабораторный практикум по технологии резины: Учеб. пособие для техникумов. / Леонид Анатольевич Бергштейн — 2-е изд., —Л.: Химия, 1989. — 248 с.
5. Бобович Б. Б. Неметаллические конструкционные материалы: учеб. Пособие. / Борис Борисович Бобович — М. МГИУ, 2009. — 384 с.
6. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / Под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. — М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012 — 744 с.
7. Большой справочник резинщика. Ч. 2. Резины и технические изделия / Под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. — М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012 — 648 с.
8. Вольфсон С. И. Методы утилизации шин и резинотехнических изделий. / Е. А. Фафурина, А. В. Фафурин, С. И. Вольфсон — М.: Химия, 1978.—525 с
9. Восторкнутов Е. Г. Восстановительный ремонт шин / Е. Г. Восторкнутов, Б. З. Каменский, Х. Э. Малкина. — М.: Химия, 1965 г.
10. Голота В. И. Озоно-динамический метод переработки изношенных покрышек (с. 120-124) / Голота В. И., Дмитренко Л. И., Замуревич А. А., Пащенко И. А., Поляков А. В., Таран Г. В., Шулика А. Ю. //

Сотрудничество для решения проблемы отходов: Материалы VI Междунар. конф. (8–9 апреля 2009 г., г. Харьков. Украина). — Х., 2009. — 290 с.

11. Догадкин Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шешршнев. М.: Химия, 1981, 378 с.

12. Кошелев Ф. Ф. Общая технология резины. / Ф. Ф. Кошелев, А. М. Буканов, А. В. Корнев. — Изд. 4-е, переработанное и доп.— М.: Химия, 1978.— 528 с.

13. Марк Дж. Каучук и резина. Наука и технология. Монография. Пер. С англ.: Научное издание / Дж. Марк, Б. Ёрман, Ф. Ёйрич (ред.). — Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. — 768 с.

14. Новичков Ю. А. Разработка установки для утилизации резиновых шин методом пиролиза (с. 132-134)/ Сотрудничество для решения проблемы отходов: Материалы VI Междунар. конф. (8–9 апреля 2009 г., г. Харьков. Украина). — Х., 2009. — 290 с.

15. Справочник резинщика / Захарченко П.И, Яшунская Ф.И., Евстратов В.Ф., Орловский П.Н. — М.: «Химия», 1971.

16. Химическая энциклопедия. Том 4. Под ред. Зефирова И. С. — М.: «Большая российская энциклопедия», 1985.