

ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО ОБГРУНТОВАНОГО РЕГУЛЮВАННЯ УТВОРЕННЯМ НЕБЕЗПЕЧНИХ РЕЧОВИН ПІД ЧАС ТЕРМІЧНОЇ УТИЛІЗАЦІЇ ГУМОТЕХНІЧНИХ ВІДХОДІВ

Маркіна Л.М., Крива М.С.

Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова
пр. Героїв України, 9, 54025, м. Миколаїв
markserg@ukr.net, marharyta.kryva@nuos.edu.ua

Проведено аналіз зношених шин і гумових відходів як сировини для термічної деструкції. Проведено моделювання технологічних режимів рециркуляції парогазової суміші в багатоконтурній циркуляційній системі шляхом керування парорідиною рівновагою матеріальних потоків. Підвищення екологічної безпеки процесу утилізації гумових відходів за технологією багатоконтурного циркуляційного піролізу (БЦП) забезпечується завдяки збільшенню глибини деструкції сконденсованих фракцій. Адекватність запропонованої моделі підтверджено експериментальними дослідженнями, результати яких отримано під час використання лабораторного стенду БЦП для утилізації гумотехнічних відходів і методу газової хроматографії щодо вмісту гетероатомних з'єднань. *Ключові слова:* екологічна безпека, небезпечні речовини, термічна деструкція, багатоконтурна циркуляційна система, гумотехнічні відходи.

Обеспечение экологически обоснованного регулирования образования опасных веществ при термической утилизации резинотехнических отходов. Маркина Л.Н., Кривая М.С. Проведен анализ изношенных шин и резиновых отходов как сырья для термической деструкции. Проведено моделирование технологических режимов рециркуляции парогазовой смеси в многоконтурной циркуляционной системе путем управления парожидкостным равновесием материальных потоков. Повышение экологической безопасности процесса утилизации резиновых отходов по технологии многоконтурного циркуляционного пиролиза (МЦП) обеспечивается за счет увеличения глубины деструкции сконденсированных фракций. Адекватность предложенной модели подтверждено экспериментальными исследованиями, результаты которых были получены при использовании лабораторного стенда МЦП для утилизации резинотехнических отходов и метода газовой хроматографии по содержанию гетероатомных соединений. *Ключевые слова:* экологическая безопасность, опасные вещества, термическая деструкция, многоконтурная циркуляционная система, резинотехнические отходы.

Providing environmentally regulation of the formation of hazardous substances during the thermal utilization of rubber technical waste. Markina L., Kryva M. The analysis of worn tires and rubber wastes as raw material for thermal destruction is carried out. The simulation of technological modes of recirculation of a steam-and-gas mixture in the multi-circuit circulation system is carried out by controlling the vapor-liquid equilibrium of material flows. Improvement of environmental safety of the process of utilization of rubber waste on the technology of multi-circular circulatory pyrolysis (MCP) is provided by increasing the depth of destruction of condensed fractions. The approximation of the proposed model is confirmed by experimental studies, the results of which have been obtained with the use of the laboratory stand of MCP for utilization of rubber waste and the method of gas chromatography on the content of heteroatomic compounds. *Key words:* environmental safety, hazardous substances, thermal destruction, multi-circuit circulation system, rubber waste.

Постановка проблеми. Проблема вибору та впровадження екологічно безпечного методу утилізації гумотехнічних відходів (далі – ГТВ) в Україні сьогодні не є вирішеною. Зношені шини продовжують накопичуватися на звалищах і підвищувати екологічні ризики для довкілля та здоров'я населення [1] завдяки виділенню в навколишнє середовище різних небезпечних [2] хімічних сполук [3].

Гумотехнічні відходи та зношені шини є цінною вторинною вуглеводневою сировиною, використання якої в технологічні процеси утилізації є економічно вигідним та екологічно безпечнішим заходом, ніж неконтрольоване зберігання їх у довкіллі [4].

Відомі методи та способи переробки [5] мають свої переваги та недоліки, однак для запобігання

потраплянню небезпечних речовин перспективним порівняно з іншими є використання технологій термічної утилізації ГТВ [6].

Зношені шини загалом містять у своєму складі до 46% каучуку (натурального та синтетичного походження), 24% технічного вуглецю, до 20% металів і текстильних матеріалів як бортових, каркасних волокон, ще 10% становить вміст азоту, кисню, сірки та присадок різного призначення (до 40 видів хімічних речовин) [7].

Саме ці 10% від будь-якої маси ГТВ, що піддаються утилізації за допомогою термічних перетворень, будуть потрапляти у вихідні продукти піролізу. У поєднанні з молекулами вуглецю та водою здатні утворювати надзвичайно різноманітний перелік небезпечних хімічних речовин [3].

У разі використання в теплових агрегатах під час спалювання продуктів піролізу виділяються високоактивні, токсичні та леткі речовини, такі як SO_2 , HCN , CS_2 , NH_3 , H_2S , які становлять загрозу для навколишнього середовища та здоров'я людей [1].

Для запобігання потраплянню небезпечних речовин до кінцевих продуктів утилізації ГТВ, не перевищуючи гранично допустимі значення, необхідно застосування різних технологічних рішень, що призводять до подорожчання устаткування та технологічного процесу утилізації загалом.

Такі аспекти та прогнози є небажаними під час упровадження технології з утилізації гумотехнічних відходів у промислових масштабах. Тому виникає потреба щодо розв'язання цієї проблеми через встановлення впливу технологічних параметрів на якісні та кількісні характеристики продуктів утилізації ГТВ як наукового підґрунтя забезпечення екологічної безпеки технологій термічної утилізації та обладнання.

Актуальність дослідження. В Україні та світі не повною мірою досліджено глибокі процеси деструкції за термічного перетворення гумотехнічних відходів (далі – ГТВ) та механізм розподілення гетеромісних компонентів за продуктами деструкції. Актуальним завданням є встановлення раціональних форм управління технологічним процесом утилізації, що дасть змогу запобігти потраплянню небезпечних речовин у навколишнє середовище.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Напрями вдосконалення технологічних процесів під час зниження впливу на навколишнє середовище спрямовані на створення нових технологічних процесів утилізації ГТВ [8; 9] з ефективним використанням енергетичного потенціалу цінних вторинних ресурсів і забезпечення екологічної безпеки переробних виробництв термічної утилізації гумових відходів [10; 11].

Авторами наукової статті [12] запропонована утилізація автомобільних шин із використанням методу термолітичної деструкції. Встановлено склад рідких продуктів, їхні властивості. Вміст сірки в піролізній рідині досягає 0,72%.

У роботі [13] запропоновано спосіб покращити властивості піролізної рідини за допомогою хімічних реагентів, які дають можливість зменшити інтенсивність специфічного запаху, а також концентрацію сполук сірки.

У дослідженні [14] здійснено аналіз складу суміші продуктів термічної утилізації ГТВ та встановлено відповідність складу піролізної рідини до дизельного палива.

За результатами аналізу літературних джерел щодо отриманих піролізних продуктів ГТВ встановлено, що без додаткової хімічної обробки рідинні продукти піролізу неможливо застосовувати у промисловості [15]. Необхідно встановити газоочисні прилади для зменшення викидів сірки та золи [13].

Використання пірорідини як компонента малосірчистого пічного палива можливе тільки за умови доведення окремих показників до норм відповідного галузевого стандарту [14].

У статті [16] запропоновано видалення сірковмісних з'єднань методами абсорбції, а в роботі [17; 18] застосовуються гідродесульфуризаційні процеси.

Отже, для встановлення шляхів покращення якості отриманого палива та зменшення вмісту сіркоорганічних з'єднань необхідно здійснити аналіз авторських напрацювань щодо математичного моделювання процесу піролізу ГТВ відходів.

У дослідженні [19] побудована математична модель термолізу зношених шин у середовищі перегрітого пару на основі двовимірної системи рівнянь, що дала б змогу кількісно описати зміни в часі розкладання ГТВ, уточнити уявлення про процес, виявити фактори, що сповільнюють чи прискорюють процес.

У роботі [20] здійснено моделювання температурного стану реактора, спрямованого на зниження затрат у процесі утилізації ГТВ методом термохімічної деструкції, однак ці моделі не враховують визначення складу та якості отриманих продуктів піролізу.

Моделювання фазового стану вуглеводневих сумішей, вибір рівняння стану і програм в полі параметрів видобутку і переробки природних газів і нафти здійснено в статті [21]. Модель корелюється з високою точністю експериментальних і розрахункових значень та може бути основою для створення моделі фазового стану первинної парогазової суміші, отриманої внаслідок термічної утилізації ГТВ.

Дослідження [22] розкриває особливості математичного моделювання процесів термічної деструкції ГТВ та здійснює розрахунок компонентного складу отриманих продуктів. Сірковмісні компоненти у вихідному продукті становлять 1,1%.

Авторами [23] висвітлюються питання математичного опису поділу потоків газових сумішей під час використання технологічного процесу екологічно безпечної утилізації відходів. Розроблено математичну модель розрахунку теплообмінника-охолоджувача і ректифікаційної колони для отримання компонентного складу вихідного продукту, що входить у колону ректифікації, і компонентних складів вихідних із неї кінцевих продуктів. Дослідження має перспективні напрями розвитку, однак ректифікаційні колони – великі метало- та енергоємні апарати, використання яких є недоречним під час енергозбереження технологій переробки.

Дослідження щодо розділення піролізної рідини вуглеводневих фракцій з отриманням компонентів моторних палив представлені в роботі [24; 25]. Запропонована технологія первапораційного (мембранного) поділу піролізної рідини, заснована на конденсації та охолодженні парів, які циркулюють по замкнутому циклу з періодичним відбором бензинової фракції.

Однак під час здійснення такого методу отриману первинну піролізну рідину необхідно завантажувати в окреме обладнання для її розділення. Це може супроводжуватися викидами важких високомолекулярних компонентів суміші, а також виділенням сірковмісних з'єднань у великих концентраціях, що, без сумніву, буде впливати на здоров'я персоналу.

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується означена стаття, полягає в ідентифікації гетероатомних з'єднань, які можуть утворюватися на будь-якій стадії процесу термічної утилізації відходів і знаходження шляхів вирішення цієї проблеми.

Також суттєвим недоліком наявних методів на основі піролізу є неможливість підбору необхідних технологічних режимів процесу для екологічно безпечної переробки ГТВ. У зв'язку з цим неможливо забезпечити необхідну глибину деструкції ГТВ.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у розробленні наукового підходу дослідження забезпечення екологічної безпеки процесів термічної утилізації гумотехнічних відходів і встановлення особливостей технологічних режимів управління устаткуванням для зниження шкідливого впливу отриманих продуктів деструкції на навколишнє середовище та здоров'я людини.

Методологічне або загальнонаукове значення. Полягає у врахуванні впливу технології утилізації на навколишнє середовище, не допускаючи перевищення порогів стійкості екологічних систем, захист навколишнього середовища від викидів токсичних відходів піролізу для запобігання виникненню незворотних процесів у природі, здатних призвести до її деградації та загибелі всього живого на Землі.

Метою роботи є провести дослідження щодо розподілення гетероатомних з'єднань у фракціях БЦС, встановити їх масовий вміст, а також визначити механізм для запобігання потрапляння цих компонентів до кінцевих цільових фракцій, забезпечуючи екологічність процесу завдяки вторинній глибокій деструкції утворених компонентів.

Завдання дослідження:

1. Удосконалення технологічного процесу на основі визначення залежностей константи рівноваги від температури під час розподілу хімічних речовин за контурами циркуляційної системи та можливостей регулювання якісними та кількісними характеристиками отриманих продуктів;

2. За допомогою застосування методів математичного моделювання оцінити зменшення негативного впливу процесу термічної утилізації ГТВ на екологічну безпеку навколишнього середовища

Виклад основного матеріалу. Гумотехнічні відходи не віднесені до категорії небезпечних відходів, однак величезна частина ризику пов'язана з хімічним складом ГТВ, оскільки вони містять елементи та сполуки, перераховані в додатку Конференції Сторін Базельської конвенції [7], що підтверджує

актуальність дослідження. Різні сировинні матеріали, що використовуються під час виробництва шин і гумових виробів, несприятливо впливають на здоров'я людини і навколишнє середовище [5].

Найбільшу екологічну небезпеку під час застосування термічних технологій утилізації ГТВ становлять сірковмісні з'єднання, оскільки вміст сірки серед інших гетероатомних з'єднань у первинній масі гумових відходів найбільший [26], а отже, ймовірність утворення різних варіацій сірчаних сполук і, відповідно, їх кількість буде більшою.

Вищою формою активного вдосконалення технології виробництва є створення безвідходної технології на базі замкнутих технологічних процесів, за яких відходи кожного попереднього процесу є сировиною для подальшого. Впровадження на всіх етапах виробництва безвідходної технології радикально вирішить проблему забруднення навколишнього середовища.

Для забезпечення екологічної безпеки кінцевих альтернативних вуглеводневих фракцій, отриманих внаслідок термічної утилізації ГТВ за технологією багатоконтурного циркуляційного піролізу, запропоновано використання розрахункового методу визначення вмісту гетероатомних сполук. Це дасть можливість запобігти потраплянню небезпечних компонентів у кінцеві продукти, а також поліпшити їх якість через варіювання компонентним складом.

Фізична сутність багатоконтурного циркуляційного піролізу (далі – БЦП) проявляється в досягненні глибокого ступеня деструкції всієї суміші високомолекулярних відходів завдяки поступовому розкладанню важких фракцій проміжних продуктів, що утворилися в процесі первинного піролізу суміші відходів [27].

Завдяки наявності багатоконтурної циркуляційної системи (далі – БЦС) [28], що являє собою каскад послідовних контурів, можливо сконденсувати шкідливі речовини через варіювання температур охолодження контурів і повернути їх у потоці рециркуляції до реактора для вторинної глибокої деструкції. Забезпечення екологічної безпеки процесу здійснюється завдяки встановленню чіткого механізму розподілення сірковмісних, кисневмісних та азотовмісних компонентів за фракціями, утвореними на кожному контурі БЦС.

Розрахунок складу та якості кінцевих продуктів технологічного процесу конденсації та рециркуляції парогазової суміші на контурах БЦС здійснено на основі моделювання фазової парорідинної рівноваги [29].

Результатом моделювання є оптимізація технологічного процесу із встановленням максимального можливого значення константи рівноваги K_p та повного матеріального балансу фазових потоків ПГС щодо вмісту гетероатомних з'єднань на кожному контурі БЦС за здійснення різних температур охолодження контурів.

Для кількісного вимірювання компонентів і побудови матеріального балансу використовуються масові витрати компонентів потоку та масові доли ключового компонента щодо загального вмісту суми всіх компонентів.

Складання матеріального балансу починаємо з приходу первинної ПГС на перший контур БЦС, зважаючи на умову витрати первинної ПГС, що становить 50 кг/год (табл. 1).

Однак саме завдяки охолодженню контурів і розрахунку константи рівноваги [29] вміст гетерогенних з'єднань у кінцевій фракції, що представлена альтернативним паливом, вдалося мінімізувати. Це чітко простежується в даних таблиці 1, що демонструє динаміку вмісту небажаних компонентів у конденсованих фракціях на кожному контурі БЦС.

Для підтвердження адекватності моделі було проведено серію експериментальних досліджень щодо ідентифікації складу відібраних зразків сконденсованих рідких фракцій із кожного контуру за встановлених раціональних режимів здійснення температурного охолодження контурів [29].

Застосовано метод газорідної хроматографії на хроматографі «Neochrom» [30], який має необхідну здатність для розділення рідкої фракції. Ідентифікація окремих сполук проводиться за допомогою мас-спектрометричного детектора [14].

Матеріальний баланс рециркуляції парорідних потоків у багатоконтурній циркуляційній системі побудований щодо мольних витрат потоку та мольного вмісту компонента в потоці для якісного аналізу сконденсованих фракцій із встановленням механізму розподілу гетерогенних сполук за контурами (табл. 2–4).

У розподілі хімічних елементів за фракціями спостерігається певна *закономірність* – вони концентруються у висококиплячих фракціях. В середні та важкі фракції потрапляють найбільш стійкі з'єднання, які не руйнуються за температури википання фракції в умовах розділення ПГС на контурах.

Проведені розрахунки варіювання температур охолодження від зміни константи рівноваги показали, що саме за температури 367 °С на *першому контурі* конденсується фракція, що містить у своєму складі найбільшу кількість гетерогенних з'єднань.

Таблиця 1

Матеріальний баланс багатоконтурної циркуляційної системи щодо розподілення вмісту гетероорганічних з'єднань за фракціями

Температура контуру, T, °С БЦС	Поступає на контур			Виходить із контуру						Константа рівноваги, K_j
	G'_j кмоль/кг	G_p кг/г	y_{ij} , % мас	G'_j кмоль/кг	G_p кг/г	y_{ij} , % мас	F'_j кмоль/кг	F_p кг/г	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	2,52	0,57	572,56	1,44	0,32	431,9	1,08	0,25	0,298
Кисневмісні	502,25	1,12	0,26	286,70	0,64	0,14	215,55	0,48	0,11	
Азотовмісні	286,98	0,72	0,17	163,54	0,41	0,10	123,44	0,31	0,07	
Всього	1793,7	4,5	1,0		2,49			2,01		
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	1,44	0,32	280,5	0,706	0,15	292,0	0,734	0,16	6,161
Кисневмісні	286,70	0,64	0,14	140,48	0,31	0,07	146,22	0,33	0,07	
Азотовмісні	163,54	0,41	0,10	80,14	0,20	0,04	83,4	0,21	0,05	
Всього		2,49			1,216			1,274		
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	0,706	0,15	202,0	0,508	0,11	111,1	0,198	0,05	11,095
Кисневмісні	140,48	0,31	0,07	101,14	0,22	0,05	55,62	0,09	0,02	
Азотовмісні	80,14	0,20	0,04	57,71	0,14	0,02	31,75	0,06	0,02	
4 контур 60	G'_3	G_3	y_{i3} , %	G'_4	G_4	y_{i4} , %	F'_4	F_4	x_{i4} , %	K_{i4}
Сірковмісні	202,0	0,508	0,11	90,9	0,228	0,05	78,5	0,279	0,06	18,587
Кисневмісні	101,14	0,22	0,05	45,5	0,09	0,01	39,34	0,12	0,01	
Азотовмісні	57,71	0,14	0,02	25,96	0,06	0,01	22,43	0,08	0,01	
Всього		1,216			0,378	0,07		0,479	0,08	

Примітки: i – компонент; j – номер контуру; M – молекулярна маса ПГС, що потрапляє на контур; $G'_j=1793,7$ кмоль/г – мольна витрата парогазового потоку первинної ПГС в перерахунку на суму гетерогенних з'єднань; F'_j – мольна витрата сконденсованого потоку; G_p , кг/год – масова витрата компонентів у парогазовому потоці; y_{ij} – масова доля компонента в паровій фазі; e_j – масова доля відгону; F_p , кг/год – масова витрата компонентів у сконденсованому потоці; x_{ij} – масова доля компонента в рівноважній рідкій фазі; r_j – масова доля рециркулянта; N – загальне число молей компонентів 8 968 700 моль/кг; середня молярна маса – 1 115 000 г/моль.

Вміст сірковмісних сполук у фракції значний, представлені у вигляді сульфідів (50–70%) та у вигляді тіофенових кілець.

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

На третьому контурі конденсується фракція з невеликим вмістом сірчаних з'єднань, які представлені сульфідами, сірководнем, тіолами 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 (тіолами), сульфідами та тіофенами.

Вміст азоту у фракції першого контуру змінюється від 0,02 до 0,2%, частина з них розкладається в реакторі, а решта переходить до більш легких фракцій. Вміст кисневмісних сполук на першому контурі становить 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 з'єднання представлені карбоновими та аліфатичними кислотами C₆-C₁₆. Вміст з'єднань азоту малий, оскільки основна частина їх міститься в залишках і не перевищує 0,1%.

Вміст азоту та кисневмісних з'єднань на 3 та 4 контурах дуже малий, менше 0,02%.

Механізм розкладання сіркоорганічних з'єднань за технологією БЦП

Отримані рідкі сконденсовані фракції 1, 2, 3 контуру завдяки рециркуляції піддаються вторинній деструкції з розкладанням сіркоорганічних з'єднань на більш легкі, відповідно, зменшуючи небезпеку від потрапляння токсичних компонентів у кінцеву фракцію у великій концентрації.

Термічне розкладання здійснюється за такою схемою. Сконденсовані аліфатичні сульфідні (тіоєфіри) – нейтральні за низьких температур, однак термічно менш стійкі та розкладаються під час нагрівання вище 130–160 °С з утворенням сірководню та меркаптанів.

Розкладання сульфідів з утворенням меркаптанів та олефінів. За більш високих температур можлива повна дезагрегація молекули сульфиду з утворенням сірководню, водню, вуглецю та олефіну.

Під час термічного розкладання меркаптани виділяють сірководень, водень, вуглець та олефіни. Дисульфідні можуть розкладатися залежно від температурних умов з утворенням сульфідів і вільної сірки, меркаптанів, вільної сірки та олефіну, тіофенів, сірководню та водню.

Отож унаслідок деструкції висококиплячих сульфідів, тіофенів і дисульфідів, що містяться у скон-

Таблиця 2

Склад рідких сконденсованих фракцій продуктів термічної утилізації ГТВ щодо сірковмісних компонентів

Сірковмісні з'єднання	I контуру t=360 °C		II контуру t=245 °C		III контуру t=170 °C		IV контуру t=60 °C	
	z _p моль/г	x' _{ip} %	z _{2p} моль/г	x' _{i2p} %	z _{3p} моль/г	x' _{i3p} %	z _{4p} моль/г	x' _{i4p} %
Сульфідні	15,63	0,23	8,19	0,27	2,63	0,28	2,61	0,27
Меркаптани R-SH, дисульфідні 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
Тіофенові кільця	6,49	0,15	3,19	0,12	1,01	0,07	-	-
Тіофени, тіофани	5,56	0,13	2,41	0,03	2,09	0,18	0,58	0,19
Тіациклопентани	-	-	1,26	0,06	-	-	-	-
Тіабіциклоалкани	2,45	0,17	3,55	0,13	-	-	-	-
Тіатрициклани	-	-	4,36	0,15	-	-	-	-
Тіаіндани	-	-	2,23	0,06	-	-	-	-
Тіанафтени	-	-	1,62	0,03	-	-	-	-
Тіоалкани (діалкілсульфідні)	4,60	0,11	-	-	1,19	0,13	-	-
Тіоциклани (циклічні діалкілсульфідні)	3,23	0,08	-	-	1,32	0,07	-	-
Тіоли R-SH	1,41	0,03	-	-	1,01	0,06	1,43	0,15
Тіоєфіри 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

Примітки: z_p, моль/г – молярна масова концентрація компонента; x'_{ij} – мольна доля компонента, рівноважна рідкій фазі.

Таблиця 3

**Склад рідких сконденсованих фракцій продуктів термічної 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_p моль/г	x'_{ip} %	z_p моль/г	x'_{ip} %	z_p моль/г	x'_{ip} %	z_p моль/г	x'_{ip} %
Нафтові кислоти (C _n H _m COOH) 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) ₃ COOH	-	-	-	-	0,71	0,17	-	-
аренові кислоти	-	-	-	-	1,25	0,21	-	-
ізокапронова кислота C ₆ H ₁₁ COOH	-	-	-	-	-	-	1,63	0,36
Нафтові феноли фенол (C ₆ H ₅ OH),	3,54	0,16	2,42	0,15	-	-	-	-
етил- та диетилфенол	-	-	1,03	0,04	-	-	-	-
крезол (CH ₃ C ₆ H ₄ OH),	2,29	0,14	2,71	0,12	-	-	0,91	0,31
ксиленол ((CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ OH)	4,06	0,21	0,86	0,07	-	-	-	-
ацетон	-	-	-	-	1,34	0,20	-	-
циклічні кетони флуоренон	2,82	0,11	-	-	-	-	-	-
метилетил-, метилпропил-, метилізопропил-, метилбутил- етилізопропилкетони	-	-	-	-	1,39	0,23	-	-
складні ефіри	2,97	0,12	-	-	-	-	-	-
нафталін	-	-	1,31	0,03	-	-	-	-
Всього	21,55	1,0	14,622	1,0	5,562	1,0	3,934	1,0

Таблиця 4

**Склад рідких сконденсованих фракцій продуктів термічної утилізації ГТВ
щодо азотовмісних компонентів**

Азотовмісні з'єднання	I контуру t=360 °C		II контуру t=245 °C		III контуру t=170 °C		IV контуру t=60 °C	
	z_p моль/г	x'_{ip} %	z_p моль/г	x'_{ip} %	z_p моль/г	x'_{ip} %	z_p моль/г	x'_{ip} %
<i>Основні з'єднання азоту</i>								
Піридин		0,01	2,16	0,25	-	-	-	-
Хінолін		0,01	0,91	0,11	-	-	-	-
Ізохінолін		0,01	1,75	0,19	-	-	-	-
Метил-, ди- та триметилпіридини		-	-	-	0,75	0,31	1,022	0,49
<i>Нейтральні з'єднання 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

денсованих 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 і всього процесу загалом.

Кореляція експериментальних даних, отриманих під час проведення дослідження за допомогою газової хроматографії для визначення якісного та кількісного складу отриманих зразків, свідчить про достовірність висновків та адекватність запропонованої математичної моделі процесу рециркуляції парорідинних потоків на контурах БЦС.

Головні висновки. Отже, під час проведеного дослідження забезпечено запобігання потраплянню шкідливих компонентів як продуктів первинної деструкції в кінцеву фракцію, отриману за термічної утилізації ГТВ за технологією БЦП на основі застосування методів математичного моделювання процесів рециркуляції парорідинних потоків у багатоконтурній циркуляційній системі, що дає можливість встановити залежність долі сконденсованих речовин від температурних режимів роботи контурів.

Оптимальними температурами здійснення процесу для контурів охолодження БЦС встановлено такі: 360 °C для першого контуру, 245 °C для другого контуру, 170 °C для третього контуру та 60 °C для кінцевого контуру, що самостійно розділяє фракцію на газ і рідину.

Встановлено, що, на відміну від вмісту гетероатомних сполук у фракціях, отриманих під час традиційного піролізу ГТВ, вміст у фракціях, отриманих за термічної утилізації ГТВ за технологією БЦП, знижений: досягається зменшення сірковмісних компонентів на 95%; кисне- та азотовмісних речовин – на 99%.

Встановлено закономірність, що вміст сірки збільшується зі збільшенням температури охолодження фракції.

Розподілення кисневмісних сполук за фракціями нерівномірне, і основна їх маса (до 90–95%) концен-

трується у твердому залишку. Близько 10% його припадає на долю кислих (нафтоених кислот і фенолів) і нейтральних (складних ефірів, кетонів) кисневмісних сполук, що концентруються в сконденсованій фракції першого контуру.

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

За допомогою обчислювального експерименту доведено ефективність запропонованого методу математичного моделювання поділу багатокомпонентної ПГС в БЦС, що приводить до зменшення вмісту шкідливих компонентів в альтернативному паливі, забезпечуючи підвищення екологічної безпеки процесу утилізації ГТВ.

Отримані результати щодо вмісту ідентифікованих гетероатомних з'єднань у товарній фракції, отриманій на останньому контурі багатоконтурної циркуляційної системи, дають можливість для вибору конкретних методів і технологій очистки від небажаних компонентів отриманого продукту. Подальші дослідження будуть ґрунтуватися саме на підборі найбільш вигідного вдалого методу очистки товарного продукту, отриманого внаслідок утилізації гумотехнічних відходів за технологією БЦП.

Перспективи використання результатів дослідження полягають у тому, що застосування апарату математичного моделювання фазової рівноваги дає можливість обрати максимально оптимальну температуру охолодження для кожного контуру для отримання альтернативних фракцій з допустимим вмістом гетерогенних з'єднань, не перевищуючи граничних концентрацій і забезпечуючи екологічну безпеку отриманих продуктів і процесу загалом.

Література

1. 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.
2. 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.
3. Петрук В.Г., Прокопенко В.О., Турчик П.М. Оцінка впливу на навколишнє середовище шинної промисловості. *Екологічна оцінка методів утилізації відходів шинної промисловості*: зб. мат-лів II Всеукр. з'їзду екологів з міжнародною участю. Львів, 2010.
4. Нікітченко Ю.С. Еколого-економічний аналіз технологій переробки зношених автомобільних шин. *Вісник Київського національного університету ім. Т. Шевченка*. 2012. № 142. С. 58–62.
5. Шульдякова К.А. Воздействие автомобильных шин на окружающую среду и здоровье человека. *Молодой учёный*. 2016. № 20 (124).
6. 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.
7. Конференція Сторін Базельської конвенції про контроль за транскордонним перевезенням небезпечних відходів та їх видаленням (17–21 жовтня 2011 р.).
8. Гранкін О.О., Житницький А.О. Активізація утилізаційних виробництв автомобільних гумових шин в Україні. *Економічний нобелівський вісник*. 2014. № 1 (7). С. 128–132.

9. Попович В.В. Поводження із твердими побутовими відходами (вітчизняний та зарубіжний контекст). *Науково-технічний збірник*. 2012. № 105. С. 476–781/
10. Шмандий В.М., Вамболь В.В. Системний підхід к решению задачи управления экологической безопасностью при утилизации отходов жизнедеятельности. *Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства*: сб. тр. науч. экологич. конф. Краснодар, КубГАУ, 2015. С. 680–685.
11. 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.
12. Кашковский В.И. Жидкое топливо термоліза отработанных автошин как добавка к нефтепродуктам. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2011. № 1. С. 41–46.
13. Гриценко А.В., Внукова Н.В., Позднякова Е.И. Оценка возможности использования продуктов утилизации шин в качестве альтернативного топлива. *Автомобильный транспорт*. 2015. Вып. 36. С. 42–47.
14. Герцюк М.М., Ковальчук Т., Капрал К., 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.
15. Запорожець О.І., Нікітченко Ю.С. Фізико-хімічні властивості піроконденсату, отриманого шляхом переробки відпрацьованих автомобільних шин. *Науково-виробничий журнал «Нафтова і газова промисловість»*. 2011. № 1. С. 47–51.
16. Baran P., Krzak M., Zarębska K., Szczurowski J., Żmuda W.A. Adsorption of sulfur (IV) oxide on activated carbon from pyrolysis of waste tires. *Przemysł Chemiczny*. June 2016. DOI: 10.15199/62.2016.6.16.
17. Thanyaporn Tanchareernrat, Garry L. Rempel, Pattarapan Prasassarakich. Cleaner alternative liquid fuels derived from the hydrodesulfurization of waste tire pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management*, May 2015. DOI: 10.1016/j.enconman.2015.02.003.
18. Shahzad Ahmad. Oxidative desulfurization of tire pyrolysis / Shahzad Ahmad, Muhammad Imran Ahmad, Khawar Naeem, Muhammad Humayun, Sebt-E-Zaeem, Farrukh Faheem. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*. 2016. № 22 (3). P. 249–254. DOI 10.2298/CICEQ150609038A.
19. 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*: тез. доклад. И сообщ. (г. Минск, 19–23 мая 2008 г.), Минск, 2008.
20. 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.
21. Калашников О.В. Моделирование фазового поведения углеводородов: выбор уравнения состояния. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2003. № 1. С. 22–30.
22. 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. URL: <https://www.researchgate.net/publication/327944258>. DOI: 10.13140/RG.2.2.21191.96160.
23. 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.
24. Буртная И.А. Имплементация нанотехнологий в утилизации шин (ч. 1). *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2012. № 8. С. 14–16.
25. Буртная И.А., Гачечиладзе О.О. Имплементация нанотехнологий в утилизации шин. (ч. 2). *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2012. № 12. С. 50–52.
26. Зайцева Т.А. Полигон депонирования твердых бытовых отходов (тбо) как антропогенная экологическая система. *Научные исследования и инновации*. 2010. №4. С. 35–43.
27. Рижков С.С., Маркіна Л.М., Рудюк М.В. Інноваційні технології утилізації органічних відходів з отриманням альтернативного палива на основі багатоконтурного циркуляційного піролізу. *Збірник наукових праць НУК*. Миколаїв: НУК, 2010. № 2 (431). С. 133–142.
28. 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>.
29. Маркіна Л.М., Крива М.С. Забезпечення екологічної безпеки при термічній утилізації гумо-технічних відходів. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського*. 2019. Т. 30 (69). № 1. С. 222.
30. Рижков С.С., Маркіна Л.М., Рудюк М.В., Філатова М.І. Контроль та дослідження можливих модифікацій рідких вуглеводнів піролізного палива. *Збірник наукових праць НУК*. 2014. № 5. С. 117–125.
31. Закон України «Про альтернативні види палива» (Назва Закону в редакції Закону № 1391-VI (1391-17) від 21 травня 2009 р.) *Відомості Верховної Ради України (ВВР)*. 2000. № 12. Ст. 94.
32. Контроль якості паливно-мастильних матеріалів: навч. посіб. / С.В. Бойченко, Л.М. Черняк, В.Ф. Новікова та ін. К.: НАУ, 2012. 308 с.