УКРАЇНА

(19) UA (11) 107661 (13) C2

(51) МПК (2015.01)
C10B 53/07 (2006.01)
C10B 47/00
C09C 1/48 (2006.01)
C10G 1/10 (2006.01)
C08L 21/00
C08K 3/04 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **a 2011 15275**

(22) Дата подання заявки: **01.06.2010**

(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **10.02.2015**

(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **0953628**

(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **02.06.2009**

(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: **FR**

(41) Публікація відомостей про заявку: **10.04.2012, Бюл.№ 7**

(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **10.02.2015, Бюл.№ 3**

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору PCT **PCT/FR2010/051055, 01.06.2010**

(72) Винахідник(и):
Будзин Станіслав (PL),
Іваніцкі Віктор (PL),
Сумара Анджей (PL),
Змуда Вєслав (PL),
Д'емаль Крістіан (BE/FR)

(73) Власник(и):
АЛЬФІМА ЕНДУСТРІ,
17 avenue Christian Doppler, F-77700 Bailly-Romainvilliers, France (FR)

(74) Представник:
Слободянюк Тарас Олександрович, реєстр. №217

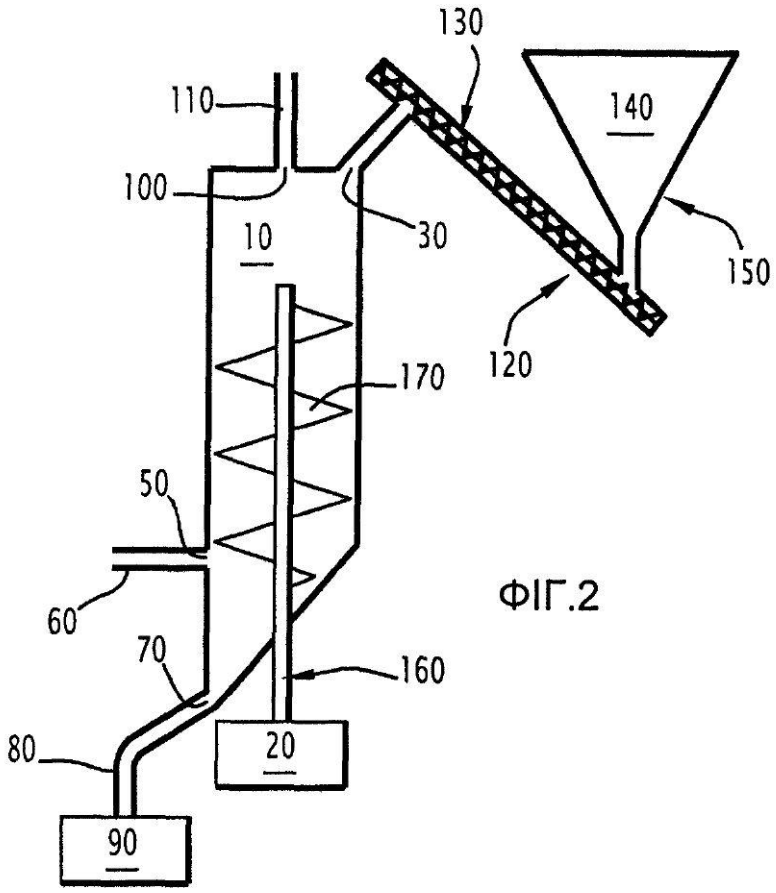
(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
US 5 229 099 A, 20.07.1993
WO 02/38658 A2, 16.05.2002
DE 35 23 645 A1, 12.02.1987
FR 2 402 475 A1, 06.04.1979
FR 2 721 692 A1, 29.12.1995

UA 107661 C2

(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ГРАНУЛЬОВАНОЇ ГУМИ ДЛЯ ОТРИМАННЯ НАПІВАКТИВНОЇ КАРБОНІЗОВАНОЇ РЕЧОВИНИ ТА ПЛАСТИФІКАТОРА

(57) Реферат:

Об'єктом винаходу є спосіб переробки гумових гранулятів в карбонізат, що містить наступні етапи:
a) здійснюють піроліз гумових гранулятів при температурі від 400 до 500 °C у присутності води для отримання карбонізату та газової фази,
b) збирають карбонізат, отриманий на попередньому етапі.



ФІГ.2

Винахід стосується способу переробки гранульованої гуми (гумових гранулятів), зокрема, отриманих при подрібненні зношених шин, для виробництва карбонізованої речовини (карбонізату) та, можливо, пластифікатора, які можна використовувати в сумішах, призначених для виготовлення гумових виробів.

У гумовій промисловості отримують велику кількість відходів виробництва та експлуатації. Кінцеву форму і експлуатаційні параметри вироби отримують під час необоротного процесу вулканізації. Тому утилізація гумових виробів вимагає здійснення дорогих операцій, пов'язаних з великими витратами часу та трудових ресурсів.

Як правило, утилізовані матеріали мають низькі фізичні та механічні властивості і не можуть складати конкуренцію по відношенню до початкової сировини для виробництва гуми. З цієї причини гумові відходи є серйозною проблемою з погляду як економіки, так і екології.

Масштаб цієї проблеми можна оцінити, виходячи з обсягів виробництва гуми, які досягають приблизно 35 мільйонів тонн на рік. Ось вже 150 років робляться спроби утилізації гумових відходів. Але до сьогоднішнього дня розробка відповідних технологій їх знищення залишається великою проблемою в області виробництва гуми. З погляду захисту навколишнього середовища утилізація шин є важливим моментом, оскільки вони складають 60-70% від всього виробництва гумових виробів.

Зношені шини можна спалювати (наприклад, в цементних заводах, целюлозно-паперових заводах, промислових казанах). їх можна також подрібнювати механічно для отримання відходів гуми, текстилю і металобрухту. Серед них гумові відходи залежно від їх гранулометричного розміру називають порошком або гранулятом, при цьому порошок має середній розмір менше 2 мм, а гранулят має середній розмір від 2 до 10 мм. Гумові грануляти можна використовувати, зокрема, для покриттів на спортивних спорудах, для звукоізоляції і таке інше. Порошок можна використовувати в дорожніх покриттях, ізоляційних бетонах і таке інше. Перевагою гумового грануляту є підвищений вміст гуми (залежно від специфікацій, наприклад, 98%). Використання гумового грануляту представляє особливий інтерес з урахуванням його невисокої продажної ціни, до того ж він поки не має високої пропозиції на ринку.

Піроліз шин є одним із методів, розроблених для обробки зношених шин. Продуктами піролізу є, з одного боку, високотемпературні гази (понад 600°С), які, як правило, спалюють для отримання енергії, та, з іншого боку, твердий залишок з високим вмістом вуглецю, який або вивозять на звалище, або використовують як вугілля.

У деяких недавно розроблених процесах частину піролізних газів конденсують для отримання піролітичних масел, які можна використовувати як паливо або змішувати з газойлем. Проте твердий залишок часто виявляється забрудненим компонентами (текстилем, металом, піском, мінеральними наповнювачами гуми), що знижує його цінність і знижує рентабельність процесу.

Піроліз гуми здійснюють при високих температурах, що як правило, набагато перевищують 500°С, як зазначено в документах US 4 588 477 або BE 820012. Піроліз при меншому тиску дозволяє понизити температуру піролізу, як зазначено, наприклад, в US 2003/0079664 або US 5 229 099. Проте ці способи піролізу гуми не дозволяють отримати твердий залишок, який можна відразу використовувати. Дійсно, отриманий твердий залишок має характеристики не активного вугілля, яке не володіє достатньою підсилюючою здатністю, якщо його використовувати як добавку в гумові суміші.

Існують способи піролізу, здійснювані з використанням гумових гранулятів як початкової сировини. Так, в міжнародній заявці WO 02/38658 описаний спосіб переробки гранулятів шин за допомогою піролізу в температурному діапазоні від 400 до 950°С, переважно від 500 до 750°С. Проте, хоча в описаному способі і застосовують гумові грануляти, в WO'658 не уточнено, що піроліз здійснюють у присутності води. Таким чином, твердий залишок, розкритий в WO 02/38658, не можна вважати придатним для прямого використання в гумовій промисловості.

Автори винаходу несподівано виявили, що, якщо піроліз гумових гранулятів здійснювати в спеціальних умовах, зокрема, при низькій температурі та у присутності води, всі продукти піролізу можна використовувати безпосередньо як сировину, зокрема, в гумовій промисловості.

Наскільки відомо авторам винаходу, тільки в міжнародній заявці WO 2003/91359 згадано використання як сировини твердого залишку, що отримується при піролізі. Цей твердий залишок можна використовувати як неактивний компонент сумішей для виготовлення гумових виробів. Проте в способі піролізу використовують відходи шин, і тому його продукти не представляють інтересу з точки зору використання як сировина, оскільки отриманий твердий залишок не має достатньої чистоти для використання в гумовій промисловості без попереднього очищення.

Винахід покликаний перш за все запропонувати спосіб переробки гумових гранулятів.

Таким чином, першим об'єктом даного винаходу є спосіб переробки гумових гранулятів в карбонізат, що містить наступні етапи:

a) здійснюють піроліз гумових гранулятів при температурі від 400 до 500°C, додаючи під час піролізу рідку воду, внаслідок чого отримують карбонізат та газову фазу,

b) збирають карбонізат, отриманий на етапі a).

Переважно спосіб дозволяє переробляти гумові грануляти в продукти, які можна використовувати безпосередньо як сировину. Під «прямим використанням» слід розуміти, що для використання продуктів, що отримують в результаті здійснення способу відповідно до даного винаходу, не потрібне ніяке очищення (окрім очищення, зазначеного в даній заявці, а саме, виділення з газової фази).

Термін «піроліз» використовується в своєму самому класичному значенні, тобто позначає хімічне розкладання гумових гранулятів під дією тепла в атмосфері з низьким вмістом кисню. На практиці, під час піролізу зводять до мінімуму додавання кисню, повітря або будь-якого газу, що містить кисень. Проте піроліз не обов'язково здійснюють в інертній атмосфері (наприклад, в атмосфері азоту, аргону). Досить просто обмежувати або не допускати попадання повітря під час піролізу для обмеження надходження кисню.

Під «гумовими гранулятами», як правило, розуміють фрагменти гуми розміром від 2 мм до 10 мм, зокрема, від 3 мм до 9 мм, переважно від 4 мм до 8 мм і з чистотою по гумі, що як правило, перевищує 95%, переважно перевищує 98%. Зокрема, гумовий гранулят, вживаний в рамках винаходу, не містить частинок заліза. Як правило, гумовий гранулят отримують після подрібнення шин, гумових транспортерних стрічок або гумових виробів.

Спосіб відповідно до даного винаходу здійснюють з додаванням рідкої води в ході піролізу. Таким чином, спосіб відрізняється від відомих способів, в яких тепловим носієм під час піролізу є нагріта водяна пара. Воду додають в піролізну камеру в рідкому вигляді при температурі менш 100°C. Оскільки під час піролізу температура знаходиться в межах від 400 до 500°C, вода перетворюється під час піролізу у водяну пару, при цьому зазначена водяна пара є одним з компонентів газової фази. Перетворення рідкої води у водяну пару вимагає витрати теплової енергії. В рамках винаходу воду додають не для того, щоб забезпечити тепло, необхідне для піролізу.

Автори винаходу несподівано виявили, що додавання рідкої води під час піролізу дозволяє отримувати продукти піролізу (карбонізат, важка олія) кращої якості і прямого використання. Зокрема, спосіб дозволяє отримувати карбонізат з необхідними властивостями, що, зокрема, володіє підсилюючою здатністю, яка дозволяє застосовувати його як добавку в гумові суміші, зокрема, при приготуванні маткових сумішей в гумовій промисловості.

Не вдаючись до окремих теоретичних міркувань, можна зазначити, що додавання рідкої води під час піролізу дозволяє:

- охолоджувати карбонізат в нижній частині піролізної камери, що, ймовірно, дозволяє отримувати карбонізат хорошої якості («гасіння» реакції),

- здійснювати піроліз при температурі нижче 500°C, що, ймовірно, дозволяє отримувати карбонізат хорошої якості та витрачати менше енергії (економічний виграш),

- поліпшити видалення піролізних газів та пари за межі реакційного середовища. Зокрема, вода, як правило, нагнітається в нижню частину піролізної камери, вмить випаровується і змішується з піролізними газами, що перешкоджає утворенню скупчень гумових гранулятів, що «прилипають» до верхньої частини піролізної камери унаслідок збурень.

Переважно в описаному вище способі масовий вміст води по відношенню до маси гумових гранулятів на етапі a) змінюється від 5% до 20%, зокрема, від 7% до 17%, переважно від 10% до 15%.

Піроліз на етапі a) здійснюють при температурі від 400 до 500°C, зокрема, від 425°C до 495°C і переважно від 450°C до 480°C.

Переважно спосіб переробки гумових гранулятів відповідно до даного винаходу здійснюють у безперервному режимі.

Переважно спосіб переробки гумових гранулятів відповідно до даного винаходу і, зокрема, етап a) здійснюють при атмосферному тиску, тобто без пониження або підвищення тиску.

Для здійснення піролізу на етапі a) немає необхідності в додаванні добавок, таких як каталізатор та/або органічний розчинник. Разом з тим, такі варіанти виконання теж не виключені. Зокрема, гумові грануляти можуть містити незначні кількості матеріалів у вигляді слідів (наприклад, забруднювачі), які в техніці попутно вважають каталізаторами. Згідно переважному варіанту виконання, єдиними компонентами, що вводяться в середовище, є гумові грануляти і вода. Цей варіант виконання призводить до отримання карбонізату, призначеного, зокрема, для використання як підсилюючий наповнювач у гумових сумішах.

У варіанті виконання вищезгаданий спосіб переробки гумових гранулятів здійснюють в циклічному режимі, в якому всю або частину води, присутньої в газовій фазі на етапі а), відокремлюють і отриману воду повторно використовують на етапі а).

Перевагою цього варіанту виконання є можливість рециклу води. На практиці під час піролізу воду додають у рідкому вигляді. Вода випаровується і є одним з компонентів газової фази, що отримується в результаті піролізу. При цьому воду відокремлюють від інших компонентів газової фази для її рециркуляції в піролізну камеру.

Другим об'єктом даного винаходу є також карбонізат, що отримують за допомогою описаного вище способу переробки гумових гранулятів.

Цей карбонізат має особливі характеристики і тому виділений як ще один об'єкт винаходу. Цей карбонізат містить:

- напівактивну сажу,
- один або декілька металевих оксидів, що містять діоксид титану або оксид цинку, та
- сірку.

Зокрема, карбонізат відповідно до даного винаходу містить і в основному має:

- напівактивну сажу, що утворюється під час піролізу,
- один або декілька оксидів металів, що містять діоксид титану або оксид цинку, які використовують як каталізатори вулканізацію, і
- сірку, що отримують в результаті розкладання дисульфідних містків гуми.

Як правило, карбонізат відповідно до даного винаходу містить:

- 80-95%, звичайно близько 90% напівактивної сажі,
- 4-8%, звичайно близько 6% діоксиду титану та/або оксиду цинку, і
- 0,5-3%, зазвичай 1-2,8% сірки.

Значення вмісту виражені в масових відсотках відносно загальної маси карбонізату.

Як правило, карбонізат відповідно до даного винаходу характеризується підвищеним вмістом зол, який складає, зокрема, від 8 до 16%, переважно приблизно 12%. Під «золами» слід розуміти залишок, що отримується при спалюванні карбонізату (що в основному призводить до видалення вуглецю та сірки). Зазвичай ці золи складаються з металевих оксидів. Приблизно половину цих зол складають діоксид титану та/або оксид цинку.

Сажа є аморфним вуглецевмісним матеріалом, який має вигляд кульок і скупчень цих кульок, при цьому розмір кульок, як правило, складає від 10 до 250 нм.

Сажа, присутня усередині карбонізату, отримуваного в результаті способу відповідно до даного винаходу, є «напівактивною» сажею, яка відповідає нормі ASTM D1765-00, зокрема, з урахуванням її питомої поверхні. Під «карбонізатом, що містить напівактивну сажу», або «напівактивним карбонізатом» слід розуміти карбонізат, який при введенні в гумову суміш перед вулканізацією поводиться як напівактивна сажа відповідно до норми ASTM D1765-00.

Як правило, карбонізат відповідно до даного винаходу має питому поверхню від 25 до 40 $м^2/г$.

Карбонізат відповідно до даного винаходу можна безпосередньо використовувати в технологічній виробничій схемі, зокрема, як підсилюючий наповнювач для виготовлення гумових сумішей.

Карбонізат відповідно до даного винаходу містить також діоксид титану та/або оксид цинку. Дійсно, весь діоксид титану та/або оксид цинку, який знаходився в початкових гумових гранулятах, виявляється в карбонізаті, що отримується в результаті реакції піролізу. Діоксид титану та/або оксид цинку є каталізатором вулканізації, який був використаний для вулканізації гуми, що входить до складу гранулятів. Оскільки оксид ZNO та/або TiO_2 є каталізаторами вулканізації, найчастіше використовуваними під час отримання гумових сумішей, то коли карбонізат відповідно до даного винаходу застосовують як підсилюючий наповнювач при виготовленні гумових сумішей, немає необхідності в додаванні додаткового оксиду цинку та/або діоксиду титану, що є перевагою не тільки з погляду простоти використання, але також і тому, що ці сполуки є дорогими.

Крім того, карбонізат відповідно до даного винаходу містить сірку. Сірка представляє інтерес для вулканізації гумових виробів. Дійсно, сірка дозволяє здійснювати поперечне зшивання між макромолекулярними ланцюжками еластомерів.

Отже, карбонізат відповідно до даного винаходу представляє особливий інтерес для використання як підсилюючий наповнювач при приготуванні гумових сумішей.

Під «підсилюючим наповнювачем» слід розуміти наповнювач, який при додаванні до суміші дозволяє після вулканізації цієї суміші отримувати вулканізат з високою механічною міцністю і, зокрема, з вищим опором розриву та з вищою стійкістю до стирання.

У варіанті виконання за першим об'єктом спосіб переробки гумових гранулятів в карбонізат здійснюють з можливістю подальшого використання також газової фази, що отримується під час піролізу. У цьому варіанті виконання спосіб додатково містить наступні етапи:

c) за допомогою дистиляції виділяють сполуки газової фази, отриманої на етапі a), які мають температуру кипіння вище 300°C, за рахунок чого отримують рідку композицію, звану важкою олією,

d) збирають важку олію, отриману під час етапу c).

У окремому варіанті, який застосовують найчастіше (зокрема, з практичних міркувань), спосіб містить наступні етапи:

c) за допомогою дистиляції виділяють сполуки газової фази, отриманої на етапі a), у вигляді трьох фракцій, а саме

- сполуки, які мають температуру кипіння вище 300°C, за рахунок чого отримують першу рідку композицію, звану важкою олією,

- сполуки, які мають температуру кипіння вище навколишньої температури, але нижче 300°C, за рахунок чого отримують другу рідку композицію, звану легкою олією,

- сполуки, які мають температуру кипіння нижче навколишньої температури, за рахунок чого отримують газоподібну композицію, звану збагаченим газом,

d) збирають важку олію, отриману під час етапу c),

e) у разі потреби, збирають збагачений газ і легку олію, отримані під час етапу c).

У цих варіантах виконання переважно отримують одночасно використовуваний надалі карбонізат і використовувану надалі важку олію.

«Збагачений газ» означає суміш, компоненти якої мають температуру кипіння нижче навколишньої температури і яка в основному містить наступні компоненти: метан, бутан, етан, етилен, пропілен, вуглеводні з C_4 (зокрема, C_4H_8, C_4H_{10}), водень, азот, кисень, моноксид та діоксид вуглецю і воду, вміст яких змінюється залежно від робочих умов.

«Легка олія» позначає рідку композицію, яку отримують з газової фази і компоненти якої мають температуру кипіння приблизно нижче 300°C.

«Важка олія» позначає рідку композицію, яку отримують з газової фази і компоненти якої мають температуру кипіння приблизно вище 300°C.

Під «навколишньою температурою» слід розуміти температуру, яка зазвичай складає від 5 до 35°C, зокрема, від 15 до 25°C.

Перевагою способу відповідно до даного винаходу є можливість отримувати продукти, які можна безпосередньо використовувати як сировину, зокрема, в гумовій промисловості.

Збагачений газ і легку олію можна збирати. У разі потреби, їх можна спалювати для отримання теплової енергії, наприклад, для нагрівання піролізної камери, яку застосовують для здійснення піролізу.

Третім об'єктом даного винаходу є також важка олія, яку можна отримувати за допомогою вищезазначеного способу.

Переважно важка олія має високу температуру займання, що перевищує зазвичай 210°C, наприклад, складає від 210 до 300°C (відповідно до норми ISO 2592), та одну або декілька переважних характеристик, зазначених в нижченаведеній таблиці.

Таблиця 1

Типові властивості важкої олії

Властивості	Інтервали значень
Щільність за температури 15°C, кг/м^3	700-1100, переважно 800-1000
Вміст сірки %	0,7-1,5, переважно 0,9-1,1
Вміст хлору %	0,005-0,1, переважно 0,01-0,06
Вміст механічних домішок %	0,1-0,2, переважно 0,13-0,15
Вміст води %	2-15, переважно 5-11
Вміст емульсій %	1-3, переважно 2,0-2,5
Температура займання, °C	30-50, переважно 34-40
Кінематична в'язкість за 40°C, мм^2/с	7-13, переважно 9-11
Кислотне число, мг КОН/г	3-6, переважно 4-5
Залишки спалювання %	0,01-0,05, переважно 0,02-0,04
Залишки обвуглювання %	1-3, переважно 1,9-2,1

Важку олію, отриману за допомогою способу відповідно до даного винаходу, можна використовувати як пластифікатор, зокрема, при виготовленні гумових виробів. Слід зазначити, що важка олія, отримана за допомогою способу, відповідає пластифікатору з низьким вмістом поліциклічного ароматичного вуглеводня (ПАВ), який найбільш відповідає останнім змінам в законодавстві, що відноситься до даної області.

Пластифікатори застосовують для полегшення застосування сумішей еластомерів при їх отриманні, зокрема, за рахунок поліпшення в'язкості та властивостей текучості. Вони покращують також механічні властивості еластомеру після вулканізації.

Четвертим об'єктом винаходу є композиція, яка містить:

- описаний вище карбонізат,
- принаймні, один еластомер,
- можливо, описану вище важку олію.

Винахід стосується також композиції, яка містить:

- описаний вище карбонізат
- принаймні, один еластомер.

Винахід стосується також композиції, яка містить:

- описаний вище карбонізат,
- принаймні, один еластомер,
- описану вище важку олію.

Ці композиції представляють інтерес для отримання маткових сумішей в гумовій промисловості.

Під «матковою сумішшю» слід розуміти суміш, яку можна використовувати саму по собі або як компонент кінцевого складу для виготовлення гумових виробів за допомогою вулканізації.

Під «еластомером» слід розуміти всі типи синтетичного каучуку та натурального каучуку. Придатними для використання еластомерами переважно є натуральний каучук, що здобувається з гевеї, та/або каучук SBR із стиролу та бутадієну.

Як було зазначено вище, карбонізат відповідно до даного винаходу містить сірку, яка, як правило, присутня в достатній кількості для реалізації вулканізації гуми. Разом з тим, слід зазначити, що під час піролізу частина сірки, що спочатку містилася в гумових гранулятах, виходить в газовій фазі у вигляді різних летючих органічних молекул і що тільки більш-менш значна частина сірки залишається в карбонізаті. В більшості випадків карбонізат містить достатньо сірки для здійснення вулканізації. У більш окремих випадках, коли вміст отриманої сірки виявляється недостатнім, його можна збільшити шляхом додавання сірки, зокрема, у вигляді очищеного порошку безпосередньо перед вулканізацією.

Переважно в маткові суміші із застосуванням карбонізату відповідно до відомої технології додають стеаринову кислоту, яка служить активатором вулканізації. Можна також ще додати сірку та/або оксид цинку або діоксид титану.

У переважному варіанті виконання композиція типу маткової суміші відповідно до даного винаходу містить:

- від 50 до 150 вагових частин карбонізату,
- від 80 до 120 вагових частин, принаймні, одного еластомеру, і
- можливо, від 25 до 75 вагових частин важкої олії.

У більш переважному варіанті виконання композиція типу маткової суміші відповідно до даного винаходу містить:

- від 50 до 150 вагових частин карбонізату,
- близько 100 вагових частин, принаймні, одного еластомеру.

У іншому переважному варіанті виконання композиція типу маткової суміші відповідно до даного винаходу містить:

- від 50 до 150 вагових частин карбонізату,
- близько 100 вагових частин, принаймні, одного еластомеру, і
- від 25 до 75 вагових частин важкої олії.

Еластомер може бути, наприклад, еластомером типу SBR ряду 1500 або ряду 1700.

Винахід стосується також використання вищезгаданого карбонізату, вищезгаданої важкої олії або вищезгаданої композиції для отримання маткової суміші.

П'ятим об'єктом даного винаходу є установки, виконані з можливістю переробки гумових гранулятів в карбонізат за допомогою описаних вище способів.

Винахід стосується установки для переробки гумових гранулятів в карбонізат, яка містить піролізну камеру, обладнану засобами нагрівання, що дозволяють нагрівати згадану камеру до температури 400-500°C, і яка містить:

- перший вхід, обладнаний засобами подачі гумових гранулятів,

- другий вхід, обладнаний засобами подачі води в рідкому стані, знаходиться після згаданого першого входу,

- перший вихід, обладнаний засобами видалення твердих продуктів піролізу, пов'язаними із засобами збирання твердих продуктів піролізу, та

- другий вихід, обладнаний засобами видалення газової фази, що отримується під час піролізу.

Під «піролізною камерою» слід розуміти замкнуте середовище, в якому відбувається піроліз. Переважно піролізна камера виконана вертикальною так, щоб другий вхід, обладнаний засобами подачі води в рідкому стані, знаходився нижче, ніж перший вхід, обладнаний засобами подачі гумових гранулятів. Таким чином, гумовий гранулят перетвориться, зокрема, в карбонізат під час піролізу, і карбонізат опускається уздовж реактора до рівня другого входу піролізної камери, де надходить рідка вода, що «гасить» реакцію піролізу.

Піролізна камера обладнана засобами зовнішнього нагрівання. Тепло отримують не від продуктів, що вводяться в камеру (гумових гранулятів і води).

Піролізну камеру нагрівають за допомогою зовнішнього нагрівання, яке дозволяє досягти температури піролізу. Як правило, піролізна камера містить центральний вал, який зазвичай теж нагрівається. Переважно центральний вал обладнаний лопатями для перемішування.

У окремому варіанті виконання нагрівання системи зовнішнього нагрівання відбувається, принаймні, частково від спалювання збагаченого газу та/або легкої олії, які отримують за допомогою способу відповідно до даного винаходу.

Переважно засоби подачі гумових гранулятів, якими обладнаний перший вхід піролізної камери, містять засоби подачі води одночасно з подачею гумових гранулятів (гумові грануляти, що вводяться, «змочують»). Під «одночасною подачею» слід розуміти подачу гумових гранулятів разом з водою. Зазвичай засоби подачі гумових гранулятів містять трубчасту частину, обладнану похилим шнеком, який дозволяє подавати суміш вода/грануляти в перший вхід.

Піролізна камера містить другий вхід, обладнаний засобом подачі води в рідкому стані. Як правило, основна частина води надходить через цей другий вхід.

Таким чином, воду вводять в піролізну камеру через два входи: з одного боку, через перший вхід і одночасно з гумовими гранулятами, які надходять в піролізну камеру в змоченому стані, з іншого боку, через другий вхід, призначений спеціально для води.

Піролізна камера не має спеціальних засобів для впускання та/або видалення нагрітої водяної пари. Дійсно, воду вводять в піролізну камеру в рідкому стані. Під час піролізу вода, яка перетворюється у водяну пару під дією тепла, виходить в газовій фазі, і водяна пара видаляється, таким чином, засобами видалення газової фази.

У варіанті виконання у вищезгаданій установці засоби подачі гумових гранулятів, якими обладнаний перший вхід піролізної камери, містять пристрій попереднього змішування гранулятів і води, що дозволяє отримати попередню суміш води і гумових гранулятів, яка по суті не містить повітря.

У окремому варіанті виконання у вищезгаданій установці засобу подачі гумових гранулятів, якими обладнаний перший вхід піролізної камери, містять пристрій попереднього змішування гранулятів і води, що дозволяє отримати попередню суміш, що не містить повітря.

Пристрій попереднього змішування може бути конусним баком, який містить гумові грануляти та воду і нижній кінець якого сполучений з похилим шнеком, який подає в піролізну камеру гранулят і воду, як показано на Фіг.2.

Цей пристрій переважно перешкоджає входу повітря і, отже, кисню в піролізну камеру, що дозволяє здійснювати піроліз в атмосфері з низьким вмістом кисню.

У іншому варіанті виконання вищезгадана установка виконана з можливістю переробки гумових гранулятів в карбонізат з одночасним отриманням важкої олії і додатково містить дистиляційну колону, що гідравлічно сполучається із засобами видалення газової фази, при цьому згадана дистиляційна колона виконана з можливістю відділення від згаданої газової фази сполук, які мають температуру кипіння нижче 300°C, і згадана дистиляційна колона містить вихід, обладнаний засобами збирання згаданої важкої олії.

У цьому варіанті виконання газову фазу, що виходить з піролізної камери, направляють в дистиляційну колону.

Таким чином, дистиляційна колона дозволяє відокремити важку олію від інших компонентів газової фази.

У переважному варіанті виконання дистиляційна колона виконана з можливістю виділення:

- сполук згаданої газової фази, які мають температуру кипіння вищу 300°C, за рахунок чого отримують першу рідку композицію, звану важкою олією,

- сполук згаданої газової фази, які мають температуру кипіння вище навколишньої температури і нижче 300°C, за рахунок чого отримують другу рідку композицію, звану легкою олією,

- сполук згаданої газової фази, які мають температуру кипіння нижче навколишньої температури, за рахунок чого отримують газову композицію, звану збагаченим газом, та

згадана дистиляційна колона містить перший вихід, обладнаний засобами збирання згаданої важкої олії, другий вихід, обладнаний засобами збирання згаданої легкої олії, і третій вихід, обладнаний засобами збирання згаданого збагаченого газу.

У цьому варіанті виконання дистиляційна колона дозволяє відокремлювати компоненти від газової фази і виділяти три фази: збагачений газ в головній частині колони, легку олію в середині колони і важку олію внизу колони. До використання збагачений газ, легку олію і важку олію можна зберігати в резервуарах-сховищах.

У переважному варіанті виконання установка містить водяний охолоджувач, що гідравлічно сполучається зі збагаченим газом, при цьому згаданий водяний охолоджувач виконаний з можливістю відділення води від інших компонентів збагаченого газу.

У переважнішому варіанті виконання установка додатково містить засоби збирання води у рідкому вигляді та засоби повторної подачі зібраної води в піролізну камеру.

Цей варіант виконання забезпечує рецикл води. Таким чином, вода надходить в піролізну камеру, в якій вона перетворюється в пару. Ця пара виходить з реактора разом з газовою фазою. Після розділення газової фази в дистиляційній колоні водяна пара є одним з компонентів збагаченого газу. Водяний охолоджувач дозволяє конденсувати воду і відокремлювати воду від інших компонентів збагаченого газу. При цьому вода повертається в піролізну камеру через водяний рециркулятор.

Під «дистиляційною колоною» слід розуміти сепараторну установку, яка дозволяє виділяти компоненти, що містяться в газовій фазі, за рахунок дистиляції.

Перевагою установки відповідно до даного винаходу є її енергетична самодостатність, тобто вона дозволяє проводити, принаймні, стільки енергії, скільки необхідно для її живлення (зокрема, для нагрівання піролізної камери).

Інші відмітні ознаки і варіанти виконання винаходу представлені нижче з посиланнями на креслення, що додаються, на яких:

Фіг. 1 і 2 - вигляд установки відповідно до даного винаходу.

Фіг. 3 - вигляд у розрізі пристрою, який застосовується для реалізації представлених нижче прикладів.

На Фіг. 1 показана установка, яка містить:

- піролізну камеру 10, обладнану засобами 20 зовнішнього нагрівання і яка містить:

- перший вхід 30, обладнаний засобами 40 подачі гумових гранулятів,

- другий вхід 50, обладнаний засобами 60 подачі води в рідкому стані, що знаходиться після згаданого першого входу,

- перший вихід 70, обладнаний засобами 80 видалення твердих продуктів піролізу, пов'язаними із засобами 90 збирання твердих продуктів піролізу, та

- другий вихід 100, обладнаний засобами 110 видалення газової фази, що отримується під час піролізу.

Засоби 20 зовнішнього нагрівання дозволяють нагрівати камеру 10 до температури 400-500°C.

Змочені грануляти надходять через перший вхід 30 камери, а вода надходить через другий вхід 50 камери. Другий вхід 50, обладнаний засобами подачі води, знаходиться після (нижче) першого входу 30, обладнаного засобами подачі гранулятів. Гумові грануляти піддаються реакції піролізу та перетворюються в карбонізат, переміщаючись вниз камери. При цьому реакція піролізу «гаситься» рідкою водою, що надходить через другий вхід.

Піроліз відбувається в піролізній камері.

Газову фазу, що отримується під час піролізу, видаляють лот через другий вихід 90, а тверді продукти (карбонізат) видаляють з камери через перший вихід 70, і вони потрапляють в засоби 90 збирання твердих продуктів піролізу, наприклад, в резервуар-сховище твердих продуктів піролізу.

На Фіг. 2 показана (у розрізі) установка, яка містить піролізну камеру 10, обладнану засобами 20 зовнішнього нагрівання, яка містить:

- перший вхід 30, обладнаний засобами 40 подачі гумових гранулятів і що містить:

• трубчасту частину 120, яка містить похилий шнек 130, та

• пристрій 140 попереднього змішування гранулятів і води, зокрема, конусний бак 150, нижній кінець якого сполучений з трубчастою частиною 120,

- другий вхід 50, обладнаний засобами 60 подачі води в рідкому стані, що знаходиться після згаданого першого входу,

- перший вихід 70, обладнаний засобами 80 видалення твердих продуктів піролізу, пов'язаними із засобами 90 збирання твердих продуктів піролізу, та

- другий вихід 100, обладнаний засобами 110 видалення газової фази, що отримується під час піролізу,

- центральний вал 160, обладнаний лопатями змішувачів 170.

Трубчаста частина 120, що містить похилий шнек 130, направляє суміш вода/грануляти на перший вхід 30.

Пристрій 140 попереднього змішування гранулятів і води містить гумові грануляти та воду і дозволяє отримати попередню суміш води і гумових гранулятів, що по суті не містить повітря.

На Фіг. 3 показана (у розрізі) установка, яка містить:

- бак-сховище 180, сполучений з піролізною камерою 10,

- піролізну камеру 10, обладнану засобами 20 зовнішнього нагрівання, яка містить:

• перший вхід 30, обладнаний засобами 40 подачі гумових гранулятів,

• другий вхід 50, обладнаний засобами 60 подачі води в рідкому стані, що знаходиться після згаданого першого входу,

• перший вихід 70, обладнаний засобами 80 видалення твердих продуктів піролізу, пов'язаними із засобами 90 збирання твердих продуктів піролізу, та

• другий вихід 100, обладнаний засобами 110 видалення газової фази, що отримується під час піролізу,

- дистиляційну колону 190, що гідравлічно сполучається із засобами 110 видалення газової фази, що отримується під час піролізу гумових гранулятів, на другому виході 100 піролізної камери, при цьому згадана дистиляційна колона 190 містить:

• перший вихід 200, обладнаний засобами 210 збирання важкої олії, зокрема, резервуар-сховище важкої олії,

• другий вихід 220, обладнаний засобами 230 збирання легкої олії, зокрема, резервуар-сховище легкої олії,

• третій вихід 240,

- засоби збирання води в рідкому вигляді, зокрема:

• водяний охолоджувач 250, що гідравлічно сполучається з головною частиною дистиляційної колони 190 через третій вихід 240 і обладнаний засобами 260 збирання збагаченого газу, зокрема, резервуаром-сховищем збагаченого газу

• водяний рециркулятор 270, та

- засоби 280 повторної подачі зібраної води в піролізну камеру.

Бак-сховище 180 містить гумові грануляти та воду.

Водяний охолоджувач 250 охолоджує збагачений газ, що надходить з головної частини дистиляційної колони 190.

Дистиляційна колона 190 розділяє сполуки газової фази, що отримуються в результаті піролізу, на три фази:

• сполуки згаданої газової фази, які мають температуру кипіння вище 300°C, за рахунок чого отримують першу рідку композицію, звану важкою олією, при цьому згадану важку олію видаляють з дистиляційної колони через перший вихід 200,

• сполуки згаданої газової фази, які мають температуру кипіння вище навколишньої температури і нижче 300°C, за рахунок чого отримують другу рідку композицію, звану легкою олією, при цьому згадану легку олію видаляють з дистиляційної колони через другий вихід 220,

• сполуки згаданої газової фази, які мають температуру кипіння нижче навколишньої температури, за рахунок чого отримують газову композицію, звану збагаченим газом, і цей збагачений газ видаляють з дистиляційної колони через третій вихід 240.

Водяний рециркулятор 270 повертає воду збагаченого газу в піролізну камеру 10.

Приклади

Приклад 1

2 кг/год гумових гранулятів (грануляти розміром 1,0-4,0 мм (% текстилю: ≤ 1,5% - пісок: 1% - метал ≤ 0,1%) - ABC RECYCLING®) та 0,25 літра води на годину вводять в піролізну камеру, нагріту до 495°C. Збирають 0,8 кг карбонізату на годину. Газову фазу, що утворюється під час піролізу, розділяють на збагачений газ (0,3 кг/год), важку олію (0,5 кг/год) і легку олію (0,4 кг/год).

У таблиці 2 представлені характеристики отриманого напівактивного карбонізату порівняно з характеристиками сажі N-330®, що характеризується за нормою ASTM, які надають їй якість напівактивної газової сажі.

Таблиця 2

Порівняння сажі N-330® і отриманого карбонізату

Випробування сажі	Норма			N-330®	Напівактивний карбонізат
Показник йоду (г/кг)	ASTM	D	1510	82,6	105,7
Абсорбція (дибутилфталат DBP) ($см^3$/100 г)	ASTM	D	2414	101,7	-
Адсорбція (цетилтриметил амоній бромід CTAB) ($м^2$/г)	ASTM	D	3765		84,7
Фарбувальна здатність (%)	ASTM	D	3265	102,1	59,2
Втрата маси під час сушки при 125°C (%)	ASTM	D	1509	0,15	0,75
Вміст золи (%)	ASTM	D	1506	0,31	12,0
Вміст сірки (%)	ASTM	D	1619	0,39	2,43

Наголошується, що отриманий карбонізат характеризується високим вмістом речовин, які можна використовувати повторно.

Карбонізат відповідно до даного винаходу містить велику кількість золи: 12%, майже половина якої складається з оксиду цинку (ZNO) (таблиця 3). Карбонізат відповідно до даного винаходу містить також значну кількість сірки.

Таблиця 3

Склад золи, що отримується при спалюванні карбонізату відповідно до даного винаходу

Компонент	Вміст (%)
Na_2O	0,486602
Li_2O	0,001213
K_2O	0,175399
ZNO	49,61224
Fe_2O_3	1,34167
As_2O_3	0,00225
CrO_3	0,032389
CdO	0,000218
PbO	0,022657
CoO	0,182031
NiO	0,009114
CuO	0,088711
HgO	6,55 E -05
SiO_2	29,9
CaO	6,124958
MgO	4,129356
Al_2O_3	2,886896

У таблиці 4 представлені технічні характеристики двох партій важкої олії, отриманих за допомогою способу відповідно до даного винаходу.

Таблиця 4

Технічні характеристики двох партій важкої олії, отриманих за допомогою заявленого способу

№	Характеристика	Випробування 1	Випробування 2
1.	Щільність при температурі 15°C, кг/м^3	917,2	920,5
2.	Вміст сірки, %	1,36	1,73
3.	Кінематична в'язкість при 40°C, мм^2/с (виміряна за допомогою скляного капілярного віскозиметра)	63,8 (80°C)	29,6 (90°C)
4.	Температура твердіння, °C	10	28

Приклад 2

Карбонізат, отриманий в прикладі 1, використовували як підсилюючий наповнювач для приготування гумових сумішей. Зокрема, в суміші 50% сажі N-330®, класично використовуваної виробниками гуми як підсилюючий наповнювач, замінили карбонізатом.

Для порівняння в таблиці 5 представлений склад сумішей 1 і 2, при цьому суміш 1 (контрольна) містить як підсилюючий наповнювач 100% сажі N-330®, і суміш 2 містить як підсилюючий наповнювач 50% сажі N-330® / 50% карбонізату з прикладу 1.

Таблиця 5

Склад сумішей 1 і 2

Сировина	Суміш 1	Суміш 2
Синтетичний каучук (KER®N-9 від Synthos Dwory®)	53,1	53,1
Синтетичний каучук (KER®8512 від Synthos Dwory®)	7,7	7,7
Сажа N-330® (Bydgovskie Zaklady Przemyslu Gumovego "STOMIL" S.A.)	22,4	11,2
Сажа N-539® (Bydgovskie Zaklady Przemyslu Gumovego "STOMIL" S.A.)	4,4	4,4
Карбонізат з прикладу 1	-	11,2
Оксид цинку (цинкові білила)	3,1	2,4
Стеаринова кислота	0,8	0,8
Прискорювач TMTD (дисульфід тетраметил тіураму)	0,1	0,1
Прискорювач CBS (n-циклогексил-2-бензотіазол сульфонамід)	1,3	1,3
Порошкоподібна сірка	0,7	0,7
Каніфоль	0,4	0,4
Олія Nytex® (пластифікатор)	6	6
Каолін	-	0,7

У таблиці 6 представлені фізичні і хімічні властивості отриманих гумових сумішей після вулканізації.

Таблиця 6

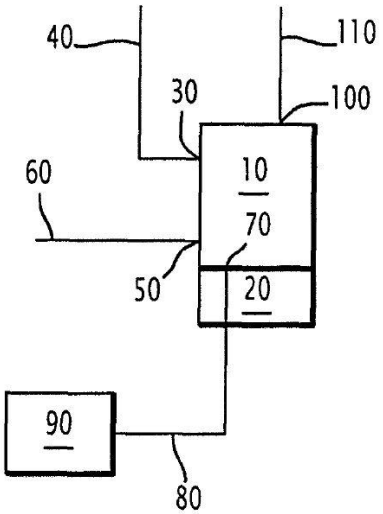
Результати фізичних і механічних випробувань сумішей 1 (контрольна) та 2

Тип випробування	Суміш 1 (контрольна)	Суміш 2
Твердість (+-5) [°Sh] (виміряна тестером динамічної твердості за Шором A ASTM D 2240)	70	67
Питома вага (тони/м^3) або щільність	1,10	1,11
Стираність (мм^3) (за нормою NFT 46012 під навантаженням 1 даН	111	124
Опір розриву (кН/м) (надрізані кутові зразки) (норма NFT 46-007)	10,7	11,3
Опір розтягуванню (МПа) (за нормою NFT 46002) (модуль 300%)	19,4	20,5
Відносне подовження (відносно первинної довжини зразка) або деформація при розриві (%)	547	700

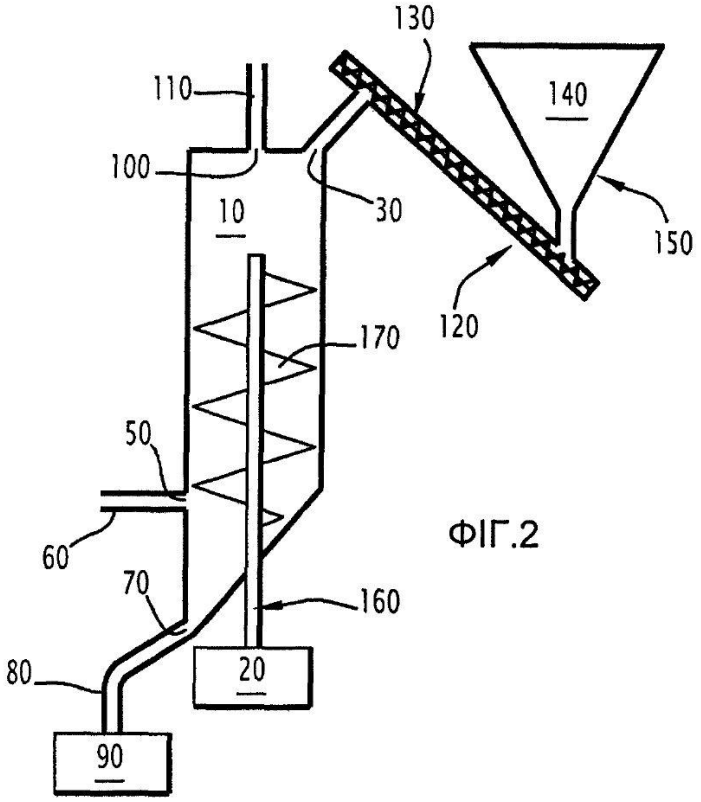
Гумова суміш, що містить 50% сажі N-330® і 50% карбонізату як підсилюючий наповнювач, має властивості, аналогічні гумовій суміші, отриманій з маткової суміші, що містить 100% сажі N-330®. Заміна всієї або частини сажі N-330® карбонізатом представляє інтерес з економічної точки зору, оскільки сажа N-330® є дорогим продуктом.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

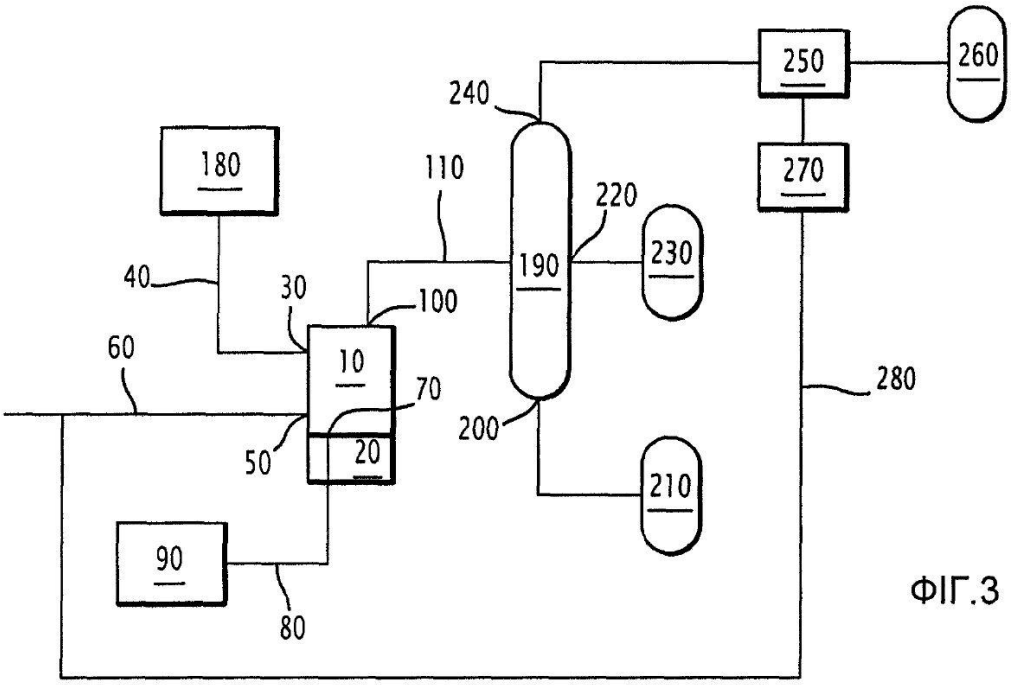
1. Спосіб переробки гумових гранулятів в карбонізат, який містить наступні етапи:
a) здійснюють піроліз гумових гранулятів при температурі від 400 до 500 °C, додаючи під час піролізу рідку воду, внаслідок чого отримують карбонізат і газову фазу,
b) збирають карбонізат, отриманий на етапі a).
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що етап a) здійснюють при атмосферному тиску.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що додатково містить наступні етапи:
c) за допомогою дистиляції виділяють сполуки газової фази, отриманої на етапі a), які мають температуру кипіння вище 300 °C, за рахунок чого отримують рідку композицію, звану важкою олією,
d) збирають важку олію, отриману під час етапу c).
4. Спосіб за одним з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що масовий вміст води відносно до маси гумових гранулятів на етапі a) змінюється в діапазоні від 5 % до 20 %.
5. Спосіб за одним з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що здійснюваний в циклічному режимі, в якому всю воду або частину води, присутньої в газовій фазі на етапі a), відокремлюють і отриману воду повторно використовують на етапі a).



ФІГ.1



ФІГ.2



ФІГ.3

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601