

**Экологические и экономические аспекты переработки
и использования изношенных автомобильных шин**

к.т.н. Стец А.А.¹, к.т.н. Чайкун А.М.²

¹Университет машиностроения

²ФГУП ВИАМ

+7(909)9810076, stez2012@mail.ru

Аннотация. В статье приведены сведения о возможных направлениях использования изношенных автомобильных шин, скопление и захоронение которых представляет значительные экологические проблемы. Основными направлениями использования изношенных шин являются следующие: использование целых шин и кусков покрышек, высокотемпературная деструкция изношенных шин, пиролиз, использование изношенных шин в качестве топлива в цементной промышленности и для получения энергии или тепла, производство регенерата, получение резиновой крошки.

Ключевые слова: изношенные автомобильные шины, основные направления использования.

В последнее время в связи с активным развитием полимерной индустрии количество полимерных отходов непрерывно возрастает. В резиновой промышленности наиболее массовым видом таких отходов являются изношенные шины. По оценке специалистов научно-исследовательского института шинной промышленности в России и странах СНГ каждый год образуется приблизительно 1 млн. тонн изношенных автомобильных шин [1]. Экономическое значение переработки и использования изношенных шин состоит в том, что они содержат большое количество ценных полимерных и армирующих материалов, в значительной мере сохранивших комплекс первоначальных свойств. Экологический аспект проблемы состоит в том, что изношенные шины, накопившиеся в местах их эксплуатации или вывозимые на свалки, загрязняют окружающую среду вследствие высокой стойкости к воздействию внешних факторов (солнечного света, кислорода, озона, влаги). При этом происходит отчуждение земель и загрязнение почвы и воды. При складировании они служат идеальным местом для размножения грызунов и кровососущих насекомых, являющихся переносчиками инфекционных заболеваний. Изношенные шины огнеопасны, и в случае возгорания погасить их достаточно трудно, а при горении в воздух выбрасываются вредные продукты сгорания и в том числе канцерогены, такие как диоксины, бенз (а) пирен, фураны [1, 2]. На сегодняшний день в ведущих странах мира (в том числе и в России) перерабатывается не более 20% изношенных автомобильных шин от ежегодно образующегося сырья, хотя прирост автомобильного парка оценивается от 3 до 7% ежегодно. Изношенные шины могут подвергаться захоронению или использоваться в том или ином виде. Захоронение шин является экономически ничем не оправданным и в перспективе должно быть полностью исключено.

Известные способы переработки и использования изношенных шин, в зависимости от изменений, которые при этом претерпевает структура резины, могут быть разделены на 5 групп [1]:

- способы, при которых используются изношенные шины без изменения их размеров и структуры;
- способы, приводящие к полному уничтожению исходной структуры резины;
- способы переработки, в результате которых происходит глубокая деструкция резины;
- способы переработки, приводящие к значительному изменению структуры резины, в результате которых эластичная резина перерабатывается в продукт с преобладающими пластическими свойствами (производство регенерата);
- способы, при которых не происходит существенного изменения структуры резины (производство резиновой крошки).

Рассмотрим способы переработки и использования изношенных шин, исходя из предложенной классификации.

Использование целых шин и кусков покрышек. Целые шины могут быть использованы в гидростроительстве, в качестве искусственных рифов (нерестилищ), для защиты склонов от эрозии, как звукозащитные барьеры, плавающие волнорезы и волноломы.

Различные конструкции берегозащитных и гидротехнических сооружений с использованием изношенных шин были разработаны Грузинским научно – исследовательским институтом гидротехники и мелиорации. Это устройство для предохранения откосов от размыва [3], элементы которого выполнены из половин покрышек; противофильтрационное покрытие, содержащее защитный грунтовый слой из разрезанных по периметру изношенных шин [4]; противоэррозионная запруда, представляющая собой шины, насыженные на сваи [5]; устройство для аккумуляции наносов и стабилизации русла, включающее дамбу из изношенных автопокрышек [6]; противоселевое устройство, включающее элементы из изношенных шин [7]; водосливная плотина с блоками из изношенных шин [8]. На базе предложенных конструктивных решений на реке Мачара близ г. Сухуми в 1983 г. был построен опытный участок крепления берега длиной 700 м, что позволило сэкономить 4000 м³ стройматериалов. Однако установлено, что в пресную воду из изношенных шин попадает больше вредных веществ, чем в соленую [9]. В 1990 г. вблизи Григорьевского лимана на Черном море была построена первая очередь берегозащитных сооружений, включающих двухъярусный армирующий ковер из изношенных шин и образующих волнолом прерывистого типа. Испытания такой конструкции показали ее высокие волногасящие свойства и устойчивость к волновым воздействиям.

В США, Австралии, Японии, Новой Зеландии и ряде других стран из изношенных покрышек с целью повышения биопродуктивности моря созданы сотни искусственных нерестилищ [10, 11]. Существенным достоинством таких нерестилищ является то, что не загрязняется морская вода и они очень долговечны. По некоторым данным, долговечность покрышек в морской воде составляет 150 – 200 лет. Поэтому из изношенных шин создают также волнорезы и волноломы. Однако им присущ ряд существенных недостатков: они не работоспособны при сильных волнениях, трудны для ухода за ними.

Для защиты склонов от эрозии их покрывают покрышками, засыпают землей и засевают травой. Фирма «Органикон» (Германия) [12] разработала конструкцию звукоизолирующих ограждений вдоль автострад. У изношенных шин удаляют одну боковину, после чего их соединяют и заполняют землей. В результате образуется наклонный спуск. Такая конструкция отражает, а не поглощает звуковые волны в особенно опасном нижнем диапазоне частот. Расход шин при этом составляет 5000 на 100 м. погонной длины ограждения. Изношенные шины используются при строительстве дорог с мягким торфяным грунтом [13].

Из изношенных шин можно строить мосты через малые реки, ручьи, овраги, прокладывать водопропускные трубы под авто- и железнодорожными насыпями, создавать фильтрующие насыпи [14]. Эти сооружения долговечны, затраты на их возведение значительно меньше аналогичных железобетонных сооружений. Потребность в целых изношенных шинах, используемых в различных инженерных сооружениях, в отдельных странах может колебаться от нескольких тысяч до нескольких десятков тысяч тонн в год в зависимости от величины страны и степени развитости ее экономики.

Высокотемпературная деструкция изношенных шин. Работы по высокотемпературной деструкции изношенных шин в тяжелых минеральных маслах велись в РФ и за рубежом. В процессе такой обработки получается суспензия растворенной резины, углеводородный конденсат, газ и металл. В зависимости от условий получения такая суспензия может быть использована для производства гидроизоляционных материалов, мастика, в качестве сырья для нефтехимии, котельного и печного топлива и битума. Так, Французский институт нефти и фирма «Мишлен» разработали технологию и аппаратное оформление процесса термиче-

ской деструкции шин в тяжелых маслах при температурах до 580 °C [15]. По данным румынского патента [16], покрышки набухают в течении 24-36 ч при 180 – 220 °C в смеси из ароматических, парафиновых и нафтеновых углеводородов. Затем материал продавливается под давлением 20 – 60 МПа через отверстие диаметром 2 мм. Полученная паста применяется для изготовления протекторных лент покрышек (40-60 масс.ч. пасты на 100-150 ч. протекторной смеси). Запатентован способ переработки предварительно нагретой шины в жидкой или газовой фазе при температуре 180 – 320 °C с последующим механическим отделением жидкой фазы от остатков металла и текстиля [17]. Полученный высоковязкий продукт используется аналогично битуму. Существенным недостатком таких процессов является их большая пожаро- и взрывоопасность. Кроме того, отсутствие экономического и экологического обоснования мешает оценить перспективы метода.

Пиролиз. В ряде стран (США, Япония, Германия, Швейцария и др.) длительное время эксплуатируются опытно-промышленные установки по пиролизу резины мощностью 7 - 15 тыс.т. Пиролизу могут быть подвергнуты целые шины, куски шин, резиновая крошка. Процесс осуществляется в среде с недостатком кислорода, в вакууме, в атмосфере водорода, в присутствии катализаторов или без них, в эвтектической смеси хлористого лития и хлористого натрия, в реакторах периодического и непрерывного действия, в псевдоожженном слое при температурах 400 – 1000 °C, преимущественно 700 - 800 °C. Большая часть установок работала в периодическом режиме, а получаемые продукты требовали дополнительной очистки перед использованием, т.к. не обладали достаточной химической чистотой. При этом затраты не покрывали стоимость готовых продуктов, существовала проблема сбыта полученных материалов, высокие температуры требовали дополнительных экологических мероприятий, т.к. не обеспечивалась достаточная защита окружающей среды. В последние годы был найден ряд технических решений, повысивших эффективность пиролиза изношенных шин. Фирма «Энерж Рисерт Интернейшонал» на усовершенствованной установке может перерабатывать 1000000 покрышек ежегодно, получая дизельное масло, высококачественный технический углерод и стальную проволоку [1]. Фирма «Америкн Тайр Реклемейшин» (США) запатентовала способ пиролиза изношенных шин, особенность которого заключается в улучшении качества получаемого технического углерода за счет очистки его от примесей [18 -20]. В Японии на фирме «Хебен Рисайклер» действует завод по переработке шин периодическим методом, в фирмах «Кобе Стил» и «Онахама смэлтинг энд рифайнинг» - непрерывным методом (загрузка 1т/ч и 4 т/ч соответственно) [14]. В Канаде построен завод по пиролизу шин под вакуумом мощностью 10000 т. в год. В этих условиях увеличивается выход масла. В Англии введен в эксплуатацию завод по переработке 50000 шин в год в виде кусков размером 20 мм методом пиролиза при 550 °C в бескислородной среде [21, 22].

В РФ также проводились работы по пиролизу шин. В результате работ, начатых в 70-е годы, был разработан среднетемпературный (350-550 °C) процесс пиролиза с получением двух основных продуктов смоляного пластификатора ФПР-240 и угля-заменителя древесных углей [21, 22]. В 90-е г. в ОАО «Татнефть» был разработан экологически чистый процесс пиролиза [23].

Из анализа работ по пиролизу, выполненных в РФ и за рубежом, в настоящее время нельзя сделать однозначного вывода о широкомасштабном применении данного метода для переработки изношенных шин.

В последнее время исследователи уделяют большое внимание процессу гидрогенезации изношенных шин с целью получения углеводородов, которые могут быть использованы в качестве сырья нефтеперегонными заводами [24, 25]. Основным преимуществом такого процесса является возможность его реализации на существующем оборудовании нефтеперегонных заводов.

Использование изношенных шин в качестве топлива в цементной промышленности и для получения энергии или тепла. Оба этих способа являются наименее эффектив-

ными и перспективными с экономической и экологической точек зрения способами переработки изношенных шин, поскольку при этом теряется ценное полимерное сырье, а образующиеся при сжигании газы и тяжелые металлы являются ядовитыми и загрязняют окружающую среду, что требует создания дорогих и технически сложных очистных сооружений. Если для изготовления легковой шины требуется около 35 л нефти, то ее сжигание эквивалентно способности 6-8 л [26]. По теплотворной способности шины занимают промежуточное положение между каменным углем и нефтью. Сжигание шин в цементных печах эффективно только при создании простых и недорогих загрузочных устройств. Несмотря на то, что степень загрязнения окружающей среды при сжигании шин в цементных печах снижается за счет высокого содержания кислорода в печи, в выбросах в атмосферу содержится больше токсичных веществ, чем при сжигании угля (таб. 1) [9].

Таблица 1.

Выбросы загрязняющих веществ при сжигании шин и угля

Величины выбросов		
Загрязнители	Уголь	Шины (сжигание в цементных печах)
Сера (%)	2.0	1.3-2.2
Зола (%)	11.3	12.5-18.6
Хлор (%)	0.14	0.20
Цинк (ч/млн ч. воздуха)	27.2	9300-20500
Хром (ч/млн ч. воздуха)	20.5	97
Никель (ч/млн ч. воздуха)	16.9	77
Свинец (ч/млн ч. воздуха)	8.3	60-760
Кадмий (ч/млн ч. воздуха)	0.91	5-10

Кадмий и цинк являются активными катализаторами образования диоксинов, хром и свинец менее активны. Кроме того, при сжигании шин образуется диоксид серы, который надо нейтрализовать и улавливать, т.к. показано, что загрязнение окружающей среды соединениями серы представляет опасность не только для ныне живущих людей, но и для будущих поколений за счет их токсичного влияния на репродуктивную функцию. Соединения серы либо непосредственно влияют на зачатие, либо воздействуют на материнский организм и изменяют функции гормонов [27]. В 1990 г. в Германии приняты нормы предельных значений содержания диоксинов и фуранов в дымовых газах менее 0,1 нг/м³. Нормы обязательны для всех вновь вводимых установок для сжигания топлива и отходов, а старые должны быть реконструированы в течение 3 лет [28].

Несмотря на указанные недостатки, сжигание шин с целью получения тепла и энергии достаточно широко распространено за рубежом [29–37]. В большинстве промышленно развитых стран считается перспективным применение изношенных шин в цементной промышленности [38-40].

Аналогичные работы велись также и в РФ. В 1983 г. была исследована возможность сжигания целых шин при производстве цемента во вращающихся печах сухим и мокрым способом и разработан проект соответствующей опытно-промышленной установки для Липецкого цементного завода. Промышленное внедрение не реализовано, поскольку цена топлива из изношенных шин была выше традиционных видов топлива, применяемых в цементной промышленности. В 1986 г. на Чеховском регенератном заводе была пущена в эксплуатацию установка конструкции Коммунарского горно-металлургического института для сжигания резиновых отходов, снабженная топочным устройством с цепной решеткой и колосниками из жаропрочной стали [41]. Тепло используется в котле-utiлизаторе для выработки 5-7 т/ч пара давлением 1,4 МПа, а также нагрева воздуха, идущего на горение. Выброс твердых веществ за счет установки батарейного циклона снизился с 400 мг/м³ до 60 мг/ м³.

Применение шин в качестве топлива представляет собой конъюнктурный, временный

этап, поскольку материалы, использующиеся в изношенных шинах, должны использоваться более эффективно, чем простая деградация ценного полимерного сырья.

Производство регенерата. В мире длительное время источником значительной экономии каучука в шинной промышленности, промышленности РТИ и резиновой обуви служило производство регенерата, производимого главным образом из изношенных шин. Однако за рубежом и в странах СНГ в последнее время происходит резкое сокращение производства регенерата и уровня его использования для замены каучука. Столь существенное изменение ситуации в области производства и применения регенерата обусловлено целым рядом причин [1]:

- снижением стоимости и увеличением ассортимента каучуков;
- непрерывно возрастающими требованиями к эксплуатационным свойствам резин;
- ростом объема производства покрышек радиальной конструкции, крупногабаритных шин с уменьшенной слойностью каркаса, бескамерных шин с облегченным герметизирующим слоем;
- вытеснением регенерата в ряде случаев тонкодисперсной резиновой крошкой вследствие меньших затрат на ее изготовление;
- увеличением объемов применения пластических масс вместо каучуков для производства некоторых видов РТИ и резиновой обуви;
- увеличением затрат на производство регенерата в связи с необходимостью переработки возрастающего количества покрышек с металлокордом и ужесточением требований к защите окружающей среды;
- сравнительно высокой трудоемкостью и энергоемкостью производства регенерата;
- недостаточно высоким качеством регенерата, особенно в странах СНГ.

Следует отметить, что технология производства регенерата экологически небезопасна. Использованные при выпуске регенерата активаторы являются токсичными, применяемые ароматические масла – канцерогенными. Наиболее распространенный в промышленности термомеханический метод производства регенерата проходит при высокой, во многом неконтролируемой температуре, что приводит к вредным выбросам соединений серы в окружающую среду.

В будущем можно ожидать, что регенерат будет находить применение при изготовлении малоответственных изделий, в производстве гидроизоляционных материалов, в качестве связующего в изделиях строительного и технического назначения [1, 14, 42].

Получение резиновой крошки. В последнее время все большее количество изношенных шин перерабатывается в резиновую крошку. Это связано с тем, что процесс ее получения менее энергоемок, чем производство регенерата. Кроме того, использование крошки не только в качестве добавки в резиновые смеси, но и как основы для выпуска ряда изделий строительного и технического назначения позволяет реализовать ценные свойства полимерных материалов. Такое использование отходов резин, во многом сохранивших ценные технические свойства, позволяет уменьшить загрязнение окружающей среды. Технология получения крошки по сравнению с вышеописанными методами переработки шин экологически безопасна и поэтому более привлекательна. Основные экологические проблемы получения крошки связаны с невозможностью полного улавливания тонкоизмельченных отходов текстильного корда, что приводит к образованию пыли. Резиновая крошка получается либо при положительных температурах, либо криогенным способом с использованием в качестве хладоагента жидкого азота. В зависимости от условий получения резиновая крошка отличается как размером, так и состоянием поверхности (развитая, рваная или гладкая), что во многом определяет ее свойства и возможные области применения.

Таким образом, использование разнообразных методов переработки изношенных шин дает возможность использовать ценные полимерные материалы. При выборе метода переработки следует ориентироваться не только на его технические и экономические стороны, но и учитывать его экологическую безопасность.

Литература

1. Дроздовский В.Ф., Разгон Д.Р. Переработка и использование изношенных шин (направления, экономика, экология). Международная конференция по каучуку и резине «Rubber – 94». Москва, 1994, т.1, с.215 -231.
2. Thompson T.S. et al., Organohalogen Compd., 1990, 3, 425 – 427 ; C.A., v. 117, 239056
3. А.с. СССР684096, 1975 г.
4. А.с. СССР 1105542, 1982 г.
5. А.с. СССР 859531, 1981 г.
6. А.с. СССР 1013551, 1981 г.
7. А.с. СССР 1108159, 1984 г.
8. А.с. СССР 829768, 1981 г.
9. Neue Reifenzeitung 2002, № 1, s. s. 20 -21, 24 -32
10. Enstorge Mag / 1989, Bd. 8, № 3, s. 14 – 19, 22 – 23.
11. Europ.Rubber J. 1990, V. 172, № 4, p. 24 -26.
12. Motor Serv. 1985, V. 32, №9, p. 5 – 6.
13. Утилизация изношенных шин в Австрии, ФРГ и Италии. Экспресс – информация. Шинная промышленность. М., ЦНИИТЭНефтехим, 1987, № 10, с. 24 -27.
14. Дроздовский В.Ф. Состояние и перспективы переработки и использования изношенных шин за рубежом. Каучук и резина, 1992, № 4, с. 23 -29.
15. Andribert F., Reafil J.P / / Energy Conserv. Ind. Proc. Int.Semth.(Dusseldorf, 13 -15, Fevr. 1984)., p. 38 – 46.
16. Пат. СРР 96604, 1989 г.
17. Заявка ФРГ 342069, 1983
18. Polym. News. 1989, V. 14, № 312, p. 376.
19. Tyre rev. 1989, V. 89, № 7, p. 35.
20. Elastomerics, 1989, V. 121, № 7, p. 15 – 16.
21. Богданов И.Ф., Гилязетдинов Л.П., Дроздовский В.Ф., Мищенко М.Л., Шохин И.А. Получение сажи из изношенных резиновых изделий. – Производство шин, РТИ и АТИ, 1976, № 8, с. 25 – 27.
22. Иванов Р.С., Оладов Б.Н., Гольдштейн Ю.М., Беляков Г.И. Исследование процесса пиролиза изношенных автопокрышек. – Производство шин, РТИ и АТИ. 1979, № 4, с. 20 -22.
23. Пат. РФ 2078/11, 2002 г.
24. Пат. ФРГ 253029, 1976 г.
25. Пат США 3704108, 1970 г.
26. Gumibereifung, 1990, Bd.62, №1, s. 70 -71.
27. Н.П. Сетко, О.Б. Гомонова, В.С. Делов. Гигиена и санитария, 1994, № 6, с. 14 -17
28. Gumibereifung, 1991, Bd.67, №1; Экспресс – информация «Шинная промышленность», 1992, № 1, с. 24 – 27.
29. Chemish Rundshau, 1985, Bd. 38, № 17, p.12.
30. Modern Tire Dealer, 1986, V.67, №7, p.55.
31. Утилизация изношенных шин. Экспресс – информация. Шинная промышленность. – М., ЦНИИТЭНефтехим, 1988, № 11, с. 29 – 30.
32. Tire Bisiness, 1987, V 7, № 2017, p. 14.
33. Rev.ges. cautch. et plast., 1986, V. 63, № 660, p. 35-36.
34. Gummibereifung, 1990, Bd. 66, № 9, s. 108.
35. Morioli D. Neue Reifenzeitung, 1990, № 11, s. 22 – 26.
36. Modern Tire Dealer, 1987, V. 68, № 8, p. 6.
37. Завод по переработке изношенных шин в Калифорнии. Экспресс – информация. Шинная промышленность. – М., ЦНИИТЭНефтехим, 1988, № 11, с. 29 -30.
38. Ibid, 1984, V. 1666, № 6, p. 29 – 33.

Серия 4. Химическое машиностроение и инженерная экология

39. Новый метод утилизации изношенных шин. – Экспресс – информация. Шинная промышленность. – М., ЦНИИТЭНефтехим, 1989, № 8, с. 22 – 24.
40. Gummibereifung, 1985, Bd. 61, № 5, s. 28.
41. Довженко И.В., Регищевская И.Д. Термическое обезвреживание кислородсодержащих отходов, пути совершенствования, экологическая оценка метода. – Тезисы докладов совещания «Состояние и перспективы использования изношенных шин и полученных из них продуктов» (Чехов 1989). - М., ЦНИИТЭНефтехим, 1989, с. 28 – 30.
42. Макаров В.М., Дроздовский В.Ф. Использование амортизованных шин и отходов производства резиновых изделий. – Л., «Химия», Ленинградское отделение, 1986 249 с.

Модификация метода последовательного симплексного планирования и ее применение к решению задач оптимизации

к.т.н. доц. Овсепян В.С., Дерцян А.С.

*Ванадзорский государственный педагогический институт им. Ованеса Туманяна
(Армения)*

vardges1937@mail.ru

Аннотация. Предложена модификация алгоритма Нелдера-Мида, при которой точка, определяющая направление отражения «наихудшей» вершины, выбирается с учетом значений минимизируемой функции в остальных вершинах симплекса. Исследована эффективность предложенной модификации на тестовых функциях.

Ключевые слова: симплекс, модификация, распределение, по времени, оптимизация.

Предлагаемая модификация

Метод симплексного планирования Нелдера-Мида является неградиентным методом нелинейной оптимизации для поиска минимума целевой функции $f(\bar{x})$, $\bar{x} \in R^n$, $f : R^n \rightarrow R$.

Симплексом в n -мерном евклидовом пространстве называется многогранник с количеством вершин $n+1$, не лежащих в одной гиперплоскости. Для случая $n=2$ – это треугольник, для случая $n=3$ – тетраэдр. Суть метода заключается в последовательном перемещении и деформировании симплекса вокруг точки экстремума с помощью процедур отражения, растяжения, сжатия и редукции симплекса [2-4]. Каждая итерация начинается с упорядочения вершин $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_{n+1}$ таким образом, чтобы было выполнено условие:

$$f(\bar{x}_1) \leq f(\bar{x}_2) \leq \dots \leq f(\bar{x}_{n+1}). \quad (1)$$

С точки зрения минимизации \bar{x}_1 считается наилучшей, а \bar{x}_{n+1} – наихудшей вершиной симплекса. Затем вычисляется центр тяжести \bar{x}_c первых n точек симплекса, где

$$\bar{x}_c = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \bar{x}_i.$$

На линии $\bar{x}_c + \alpha (\bar{x}_c - \bar{x}_{n+1})$, $\alpha \in R$, проходящий через точки \bar{x}_{n+1} и \bar{x}_c , рассматриваются точка отражения $\bar{x}_r \in R^n$, точки внутреннего и внешнего сжатия $\bar{x}_{ic} \in R^n$ и $\bar{x}_{oc} \in R^n$, точка растяжения $\bar{x}_e \in R^n$. Исходя из соответствующих проверок, \bar{x}_{n+1} вершина симплекса заменяется одной из точек $\bar{x}_r, \bar{x}_e, \bar{x}_{ic}, \bar{x}_{oc}$, для которой целевая функция уменьшает свое значение (рисунок 1).