



Научная статья

УДК 66.092-977.004.942

DOI: 10.52957/27821900_2023_01_70

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ РЕЗИН ПРИ ПИРОЛИЗЕ РЕЗИНОВЫХ ОТХОДОВ

М. Е. Соловьев¹, В. Ф. Каблов², С. Л. Балдаев³, М. О. Федорова³

Михаил Евгеньевич Соловьев, д-р физ.-мат. наук, профессор, Виктор Федорович Каблов, д-р техн. наук, профессор, Сергей Львович Балдаев, кандидат технических наук, Мария Олеговна Федорова

¹Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, soloviev56@gmail.com

²Волжский политехнический институт (филиал), Волгоградский государственный технический университет, Волжский, Россия, kablov@volpi.ru

³ООО «Технологические системы защитных покрытий», Москва, г. Щербинка, Россия, s.baldaev@tspc.ru, m.fedorova@tspc.ru

Ключевые слова:

изношенные шины; резино-
вые отходы; пиролиз; кине-
тическая модель, квантово-
химический расчет

Аннотация. Применительно к процессу пиролиза изношенных шин и отходов резинотехнических изделий в промышленном реакторе приведена кинетическая модель термодеструкции полимера. Выполнены квантово-химические расчеты изменения термодинамических функций при вероятных химических реакциях деструкции сетчатых эластомеров. В качестве продуктов реакции рассмотрена твердая фракция (технический углерод и отходы металла) и парогазовая смесь, разделяемая на три фракции углеводородов. При описании кинетики деструкции резин использована формальная кинетическая схема, отражающая механизм процесса как совокупность радикально-цепных реакций деструкции полимера. Каждой фракции углеводородов соответствует определенный набор кинетических констант, температурные зависимости которых приняты аррениусовскими. Удовлетворительное согласие полученных расчетных термогравиметрических зависимостей с экспериментальными данными различных авторов позволило аппроксимировать кривые термодеструкции резин кривыми, характеризующими каучуки общего назначения.

Для цитирования:

Соловьев М.Е., Каблов В.Ф., Балдаев С.Л., Федорова М.О. Моделирование кинетики термодеструкции резин при пиролизе резиновых отходов // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2023. Т. 4, вып. 1. С. 70-85. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>

Введение

Проблема переработки изношенных шин и резинотехнических изделий, а также отходов их производства имеет технико-экономический и экологический аспекты [1]. С технико-экономической точки зрения постоянный рост цен на ископаемые углеводороды приводит к необходимости поиска эффективных путей переработки изделий из



них, среди которых изделия на основе эластомеров составляют значительную часть. С точки зрения экологии данный вид отходов представляет существенную опасность ввиду малой скорости биоразложения и наличия в них опасных примесей тяжелых металлов, главным образом цинка. В результате жестких регуляторных норм, принятых в ЕС, вторичной переработке подвергается почти 100% данного вида отходов [2]. Однако в России объемы переработки изношенных шин существенно меньше.

Существует достаточно много способов переработки изношенных шин и амортизованных резиновых изделий [3]. Одним из таких способов является термический пиролиз данного вида отходов, проводимый при температурах выше 350 °С без доступа воздуха [4-6]. Выходом процесса является углеродная твердая фракция, которая после дальнейшей очистки и измельчения может быть переработана в технический углерод, отходы металла и парогазовая смесь углеводородов, которые могут быть разделены на фракции и использованы в качестве топлива. Тяжелые фракции углеводородов могут применяться в качестве пластификаторов в резиновой промышленности и при получении асфальтобетонов. Технологически процесс организуют по периодической или непрерывной схеме. Для ускорения процесса и увеличения выхода легких фракций могут применяться катализаторы [7-9].

Большое количество работ посвящено свойствам топлив, получаемых из жидких фракций пиролиза [10-13]. Поскольку состав резин изношенных шин зависит как от их производителя, так и от типоразмера, фракционный состав топлива, получаемого в результате пиролиза, также может изменяться [14]. Использование современных физико-химических методов анализа позволяет получить детальную характеристику этих продуктов. Так в работе [15] методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (GC-MS) был проанализирован состав жидких продуктов пиролиза изношенных шин, а также муниципальных полимерных отходов. Пиролиз проводили в замкнутом реакторе при температуре 400 °С и давлении 50 Па. Установлено, что в состав получаемых продуктов входило более трехсот индивидуальных соединений, основную долю которых составляли ароматические соединения (33,5%), далее нафтены (28,6%), олефины (19,2%) и парафины (7,0%). Авторы работы [16] исследовали продукты пиролиза изношенных шин, полученные в двухшнековом экструдере. Было проведено сравнение составов продуктов пиролиза при проведении процесса без катализатора и в присутствии СаО в качестве катализатора. Анализ состава углеводородной фракции проводили с использованием масс-анализатора ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием (FT-ICR MS) и спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . Согласно полученным данным, содержание углеводородов в продуктах пиролиза составило 74,9% при проведении процесса без катализатора и 78,6% в присутствии СаО. Содержание углеводородов с одним атомом серы составило 14,3 и 13,9% соответственно. Углеводородная фракция включала ароматические углеводороды (26%), тетра-ароматические (13 и 15%) и пента-ароматические (22 и 30%). Авторами работы [17] изучен процесс пиролиза резин из грузовых и автобусных шин с использованием в качестве катализатора цеолита ZSM-5. В качестве аппаратуры для пиролиза использовался лабораторный реактор закрытого типа с неподвижным слоем. Исследовано влияние температуры процесса в диапазоне 300–580 °С и концентрации катализатора на выход жидкой и газообразной фракций углеводородов,



их состав и физические свойства. Установлено, что с увеличением температуры процесса наблюдалось увеличение выхода газообразной фракции пиролиза с соответствующим уменьшением доли жидкой фракции. Использование катализатора позволило снизить температуру пиролиза и увеличить долю газообразной фракции. Анализ показал, что газообразная фракция, доля которой в зависимости от условий процесса составляла 5-30%, состоит из углеводородов C_1 - C_4 . Анализ жидкой фракции углеводородов методом GC-MS показал на наличие большого разнообразия соединений, основную долю которых составляли ароматические соединения, такие как бензол, толуол, *o*-ксилол, нафталин и *d*-лимонен.

В работе [18] предпринята попытка кинетического анализа образования изопрена и *dl*-лимонена при пиролизе резин на основе натурального каучука из изношенных шин. При этом использовались методы термогравиметрии в сочетании с масс-спектроскопическим методом. Согласно полученным оценкам, энергии активации реакций образования изопрена и *dl*-лимонена составили соответственно 131 и 115 кДж/моль. Оценки порядков реакций для данных продуктов составили соответственно значения 1,2 и 1,1.

Классическая периодическая технологическая схема пиролиза изношенных шин включает [19] их подготовку, в ходе которой может осуществляться извлечение бортовых колец и предварительное измельчение, загрузку в реактор и проведение процесса при заданной температуре. В ходе процесса из реактора отбирается парогазовая смесь, из которой газовая фракция частично расходуется на питание горелок для обогрева реактора и частично утилизируется, а жидкая фракция поступает в блок конденсации, где производится ее дальнейшее разделение на фракции. После окончания процесса происходит разгрузка реактора и разделение технического углерода и металла. В настоящее время широкое распространение получил вариант конструктивного оформления реактора в виде горизонтального вращающегося цилиндра. Вариант такой схемы приведен в работе [20]. В настоящей работе были изучены продукты пиролиза резин в этом варианте реактора.

Для моделирования и оптимизации процесса пиролиза резин в промышленных реакторах, прежде всего, необходимо иметь систему кинетических уравнений реакций, описывающих процесс термодеструкции полимерной части отходов. Цель работы – построение формальной кинетической схемы реакций, обеспечивающей моделирование кинетики термодеструкции полимеров в процессе пиролиза изношенных шин и резиновых отходов. Данная кинетическая схема, с одной стороны, должна быть обоснована как с точки зрения радикально-цепного механизма термодеструкции, так и с точки зрения характера продуктов, получаемых в реальном производственном процессе. С другой стороны, эта схема не должна быть слишком сложной, чтобы при моделировании работы производственного реактора путем решения связанной задачи теплопередачи и химической кинетики ее реализация не требовала чрезмерных компьютерных ресурсов. Для достижения поставленной цели исследования были решены следующие задачи: 1) исследование продуктов пиролиза резиновых отходов реального промышленного реактора с тем, чтобы определить их качественный состав; 2) квантово-химическое моделирование процесса термодеструкции модельных соединений, соответствующих по своей структуре



звеньям цепей полимерной части резиновых отходов для определения отдельных стадий схемы реакций.

Экспериментальная часть

Для построения формальной кинетической схемы был проанализирован состав продуктов пиролиза изношенных шин в промышленном реакторе периодического действия. Реактор имел цилиндрическую форму диаметром 2,5 м и длиной 9,2 м с толщиной стенки из нержавеющей стали 9 мм и располагался горизонтально на опорах в виде катков с возможностью медленного вращения на них. Обогрев реактора осуществлялся в нижней части тремя газовыми горелками мощностью 0,6 МВт и одной жидкостной горелкой мощностью 0,25 МВт. Жидкостная горелка использовалась для начального прогрева реактора, а после начала выделения газовой фракции пиролиза – для питания газовых горелок. Автоматизированная система управления подачей топлива горелок обеспечивала заданный режим нагрева и поддержания температуры. Дымовые газы проходили по всей поверхности цилиндра, чем достигался его равномерный нагрев. Температуры дымовых газов на выходе из реактора и парогазовой смеси на выходе из реактора регистрировались при помощи датчиков температуры с пределом измерения до 700 °С и погрешностью измерения не более 0,1 градуса. Загрузка реактора обезличенными грузовыми и легковыми автомобильными шинами без их предварительного измельчения осуществлялась через люк в переднем торце реактора. Через этот же люк после окончания процесса выгружались отходы металлической проволоки. Выход парогазовой смеси осуществлялся через отверстие в заднем торце реактора, расположенное соосно с ним. Через это же отверстие выгружался технический углерод после окончания процесса пиролиза. Выходящая из реактора парогазовая смесь поступала в блок конденсации, где разделялась на три жидких фракции, различающиеся температурой кипения и названные в дальнейшем, условно, легкая, средняя и тяжелая, и газовую фракцию, которая поступает на обогрев реактора, а ее избыток утилизируется. Масса загрузки материала в реактор составляла в среднем 6120 кг, доля грузовых шин – в среднем 88%. На выходе процесса доля жидкого топлива составляла в среднем 35%, доля технического углерода – 29%, доля металлических отходов – 21%, доля газообразной фракции – 15%.

Жидкие фракции подвергались исследованию с целью сравнения по составу с образцом жидкого печного топлива производства ОАО "ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева", которое производится согласно ТУ 38.101656-99 из дистиллярных фракций, получаемых прямой перегонкой нефти и вторичными процессами нефтепереработки.

Для анализа были взяты пробы трех фракций пиролиза, из которых в качестве топлива используются только легкая и средняя фракции, а тяжелая фракция предполагается к использованию в качестве пластификатора – мягчителя при производстве резиновых смесей. Плотность при 20 °С легкой фракции составляла в среднем 835 кг/м³, плотность средней фракции изменялась в диапазоне 850–950 кг/м³ в зависимости от условий технологического процесса и партии отходов шин.



В настоящей работе физико-химические свойства топлива исследовали методами ИК- и УФ-спектроскопии, а также методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Получение ИК-спектров осуществляли с использованием прибора ИК-Фурье RX-1, пробы готовили в виде микрослоя между стеклами KRS5. УФ-спектры снимали на приборе Spexord M40. Запись спектров осуществляли в кювете $d = 10$ мм. Анализы методом жидкостной хроматографии производили с использованием прибора UV-VIS LCD 2563, детектор UV - $\lambda = 210, 254$ нм. Условия записи спектров: колонка C-18, 5 мкм, длина 150 мм, $d = 5$ мм, подвижная фаза ацетонитрил - вода (70–30), скорость подвижной фазы 0,6 мл/мин. Для оценки потребительских свойств топлива был исследован характер горения с использованием жидкотопливной форсуночной горелки согласно ГОСТ 27824-2000.

Для анализа наиболее вероятных реакций, протекающих при пиролизе эластомеров, были проведены квантово-химические расчеты изменения термодинамических функций при соответствующих реакциях. Расчеты осуществлялись методом функционала плотности [21, 22] с гибридным обменно-корреляционным функционалом Беке, Ли, Янга и Парра (Becke, Lee, Yang & Parr) [23] на уровне теории DFT B3LYP/6-311G**. Вычисления выполнялись с использованием программного комплекса ORCA [24].

При проведении расчетов проводилась оптимизация геометрии молекулярных моделей. Поиск конформаций с минимальной энергией осуществлялся квазиньютоновским методом BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) [25-28]. Оптимизация производилась в системе внутренних координат молекулы в формате Z-матрицы. Критерием окончания поиска являлось достижение среднеквадратичной нормы градиента (RMS Gradient) полной электронной энергии молекулярной системы значения 0,00001 атомных единиц (Eh/bohr). Поскольку градиентный поиск не является достаточным для нахождения экстремума, оптимизация производилась из нескольких разных стартовых конформаций молекулы. Кроме того, при вычислении термодинамических функций осуществлялась проверка наличия экстремума на основании вибрационного анализа [29] – по отсутствию отрицательных собственных значений матрицы Гессе в точке предполагаемого экстремума. В конформации с минимальной энергией рассчитывались термодинамические функции (энтальпия и свободная энергия Гиббса) как сумма полной электронной энергии DFT в описанном выше приближении и термодинамической составляющей в приближении "жесткий ротатор-гармонический осциллятор" при стандартной температуре реакции, вычисленной на основе вибрационного анализа в состоянии идеального газа. Свободные энергии реакций вычисляли как разности соответствующих величин для продуктов реакций и реагентов при стандартных условиях. Ранее данную методику использовали в работе [30], при этом достигалось хорошее соответствие с экспериментальными данными.

Результаты и их обсуждение

В таблицах 1-3 приведены результаты анализа ИК-спектров поглощения исследованных образцов.

**Таблица 1.** Сравнительный анализ ИК-спектров образца жидкого топлива средней пиролизной фракции и образца топлива производства ОАО "ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева"

Параметры	Пиролиз резины, средняя фракция	ОАО "ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева"
Характер образца	Образец темного цвета с резким запахом	Образец светло-желтого цвета со слабым запахом
Вид колебаний	Частоты колебаний в ИК-спектре, см ⁻¹	
Валентные колебания (ν) -CH ₂ -, -CH ₃	2955, 2924, 2854, 2868	2946, 2924, 2855, 2867
Деформационные колебания (δ) -CH ₂ -	1460	1456
Маятниковые колебания (-CH ₂ -) _n ≥ 4	722	722
(-CH ₂ -) _n ≤ 4	756-746	740
Деформационные колебания (δ) -CH ₃	1376	1377
Карбонилсодержащие группы C=O	1706	-
Непредельные связи	1658,1641	-
C=C - <i>транс</i> -положение	966	-
-C=CH ₂ - винилиден	886	-
Ароматика	1603, 1513,1494	1607 возможно полиены
1,4-замещение	814	
1,2-замещение	756	
Содержание ароматики, %	6,6	~0,1
Содержание парафиновых углеводородов, % $\nu = 2855$ см ⁻¹	11,54	46,35

Таблица 2. Анализ ИК-спектров образца жидкого топлива легкой пиролизной фракции

Параметры	Пиролиз резины, легкая фракция
Характер образца	Образец светло-желтого цвета с запахом
Вид колебаний	Частоты колебаний в ИК-спектре, см ⁻¹
Валентные колебания (ν) -CH ₂ -, -CH ₃	2955, 2925, 2857, 2869
Деформационные колебания (δ) -CH ₂ -	1455
Маятниковые колебания (-CH ₂ -) _n ≥ 4	728
(-CH ₂ -) _n ≤ 4	756, 743
Деформационные колебания (δ) -CH ₃	1376
Карбонилсодержащие группы C=O	1748, 1720
Непредельные связи	1643
C=C - <i>транс</i> -положение	966
-C=CH ₂ - винилиден	887
-HC=CH ₂	909, 990
Ароматика	1602, 1516, 1494
1,4-замещение	814
1,2-замещение	756
монозамещение	756, 695
Содержание ароматики, %	15,15
Содержание парафиновых углеводородов, % $\nu = 2857$ см ⁻¹	12,6

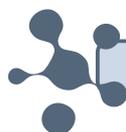


Таблица 3. Анализ ИК-спектров образца жидкого топлива тяжелой пиролизной фракции

Параметры	Пиролиз резины, тяжелая фракция
Характер образца	Образец темного цвета с резким запахом
Вид колебаний	Частоты колебаний в ИК-спектре, см ⁻¹
Валентные колебания (ν) -CH ₂ -, -CH ₃	2953, 2924, 2854, 2867
Деформационные колебания (δ) -CH ₂ -	1457
Маятниковые колебания (-CH ₂ -) _n ≥ 4	723
(-CH ₂ -) _n ≤ 4	753
Деформационные колебания (δ) -CH ₃	1376
Карбонилсодержащие группы C=O	1717, 1704
Непредельные связи	1607(полиен)
C=C – транс-положение	965
Ароматика	1601, 1514, 1496
1,4-замещение	813
1,2- замещение	753
Содержание ароматики, %	15,1
Содержание парафиновых углеводородов, % $\nu = 2855$ см ⁻¹	29,1

По результатам анализа ИК-спектров можно сделать заключение, что образец топлива ОАО "ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева" состоит главным образом из парафиновых фракций, тогда как пиролизное топливо имеет более сложный химический состав и помимо парафиновых углеводородов включает также ароматические углеводороды, непредельные углеводороды и некоторое количество кислородсодержащих (карбонильных) соединений. Содержание карбонильных соединений относительно невысоко и более заметно в легкой фракции продуктов пиролиза и в меньшей степени в средней и тяжелой. Относительное содержание парафиновых углеводородов в продуктах пиролиза наибольшим является в тяжелой фракции, а наименьшим в средней фракции. В легкой фракции содержание ароматических и парафиновых углеводородов является приблизительно одинаковым.

Анализ УФ-спектров образцов пиролиза резины позволил сделать следующие наблюдения:

легкая фракция имеет слабые поглощения при $\lambda_1 = 255,7$ нм (что соответствует ароматическим и нафтеновым углеводородам) и плечо в интервале 217–244 нм (что соответствует сопряженным кратным связям и монозамещенным ароматическим соединениям с длинным углеводородным радикалом). Кроме того, имеет место интенсивное поглощение при $\lambda_1 = 200$ –210 нм, что соответствует монозамещению в ароматическом кольце. Поглощение в этой области закрыто растворителем.

средняя фракция имеет интенсивное поглощение при $\lambda_1 = 257,7$ нм (что соответствует ароматическим и нафтеновым углеводородам) и плечо в интервале 215–244 нм (что соответствует сопряженным кратным связям и монозамещенным ароматическим соединениям с длинным углеводородным радикалом).

тяжелая фракция имеет интенсивное поглощение при $\lambda_1 = 259,7$ нм (что соответствует ароматическим и нафтеновым углеводородам) и плечо в интервале 213–244 нм



(что соответствует сопряженным кратным связям и монодизамещенным ароматическим соединениям с длинным углеводородным радикалом).

Образец топлива ОАО "ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева" имеет интенсивное поглощение при $\lambda_1 = 224$ нм (что соответствует сопряженным кратным связям), поглощение при $\lambda_2 = 255$ нм – имеет слабо выраженный характер.

Спектры ВЭЖХ легкой и средней фракций пиролизного топлива приведены на рис. 1 и 2.

По результатам анализа методом ВЭЖХ можно сделать вывод, что все образцы характеризуются сложным составом, при этом образцы пиролиза резины содержат легкие и тяжелые ароматические (для легкой фракции в основном монозамещенные) и нафтенновые компоненты.

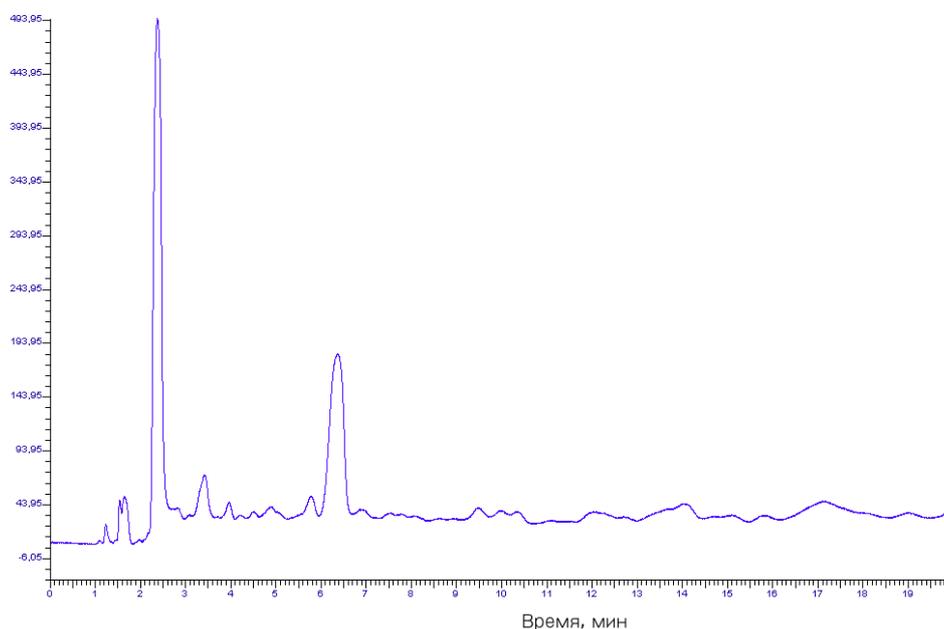


Рис. 1. ВЭЖХ спектр легкой фракции пиролизного топлива

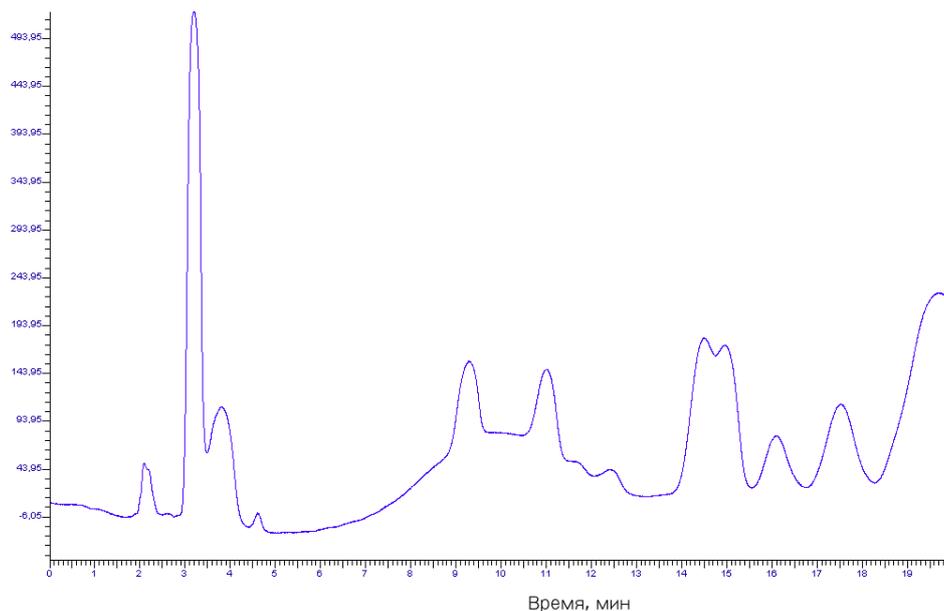


Рис. 2. ВЭЖХ спектр средней фракции пиролизного топлива



На основании проведенного анализа можно сделать вывод, что исследованное пиролизное топливо в целом по составу согласуется с составами топлив, опубликованных в работах [16, 17], но характеризуется меньшим содержанием ароматических углеводородов.

Оценка характера горения с использованием жидкотопливной форсуночной горелки производилась для образцов легкой и средней фракции продуктов пиролиза и образца топлива ОАО "ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева". Все три исследованных образца характеризовались устойчивым характером горения. При этом наиболее интенсивным горением характеризовался образец легкой фракции продукта пиролиза, пламя которого имело голубоватый характер, тогда как для двух других образцов цвет пламени был красно-оранжевым. Температура диффузора горелки в зоне факела, измеренная с помощью пирометра, составила соответственно для легкой фракции пиролиза 440 °С, для средней фракции пиролиза 350 °С и для образца топлива ОАО "ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева" 340 °С.

Подводя итог проведенному исследованию можно заключить, что, несмотря на отличающийся химический состав пиролизного топлива по сравнению с серийным нефтяным топливом, оно не уступает ему по потребительским свойствам и даже превосходит, если рассматривать легкую фракцию пиролиза.

Как показано выше, в процессе пиролиза отходов резин образуется большое количество разнообразных химических соединений в результате соответствующих реакций. Вместе с тем для целей моделирования достаточно формальной схемы, в рамках которой можно было бы записать систему кинетических уравнений, пригодную для решения практических задач. Для обоснования такой схемы были проведены квантово-химические расчеты изменения термодинамических функций при реакциях деструкции по радикально-цепному механизму соединений, представляющих собой низкомолекулярные модели эластомеров, входящих в состав шинных резин. В табл. 4 представлены химические формулы исследованных соединений и радикальных интермедиатов, их сокращенные обозначения и пояснения. Резины для производства шин изготавливают на основе трех видов каучуков общего назначения: изопренового (натурального и синтетического), бутадиенового, бутадиен-(метил)стирольного. Соотношение каучуков варьируется в зависимости от типа шины и производителя, но основную долю составляет изопреновый каучук, а бутадиеновый и бутадиен-стирольный (метилстирольный) составляют в сумме менее 40%. Низкомолекулярные модели этих каучуков обозначены соответственно I-I, B B, mSt-B. Поскольку эти резины вулканизуют серными вулканизирующими системами, в качестве модели серной поперечной связи было рассмотрено соединение, обозначенное B-S-S-B. Радикалы B·-B, I-I, mSt-B моделировали интермедиаты, образующиеся при отрыве атома водорода по α -углеродному атому соответствующих звеньев, I·, B·, mSt· моделировали интермедиаты, образующиеся при разрыве цепей, а B-S· – при разрыве серных поперечных связей. Соединения I, B, Bd моделировали продукты реакции деструкции.



Таблица 4. Химические формулы и обозначения молекулярных моделей каучуков, радикальных интермедиатов и продуктов реакций пиролиза, использовавшиеся при квантово-химическом моделировании

Химическая формула	Обозначение	Пояснение
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$	B-B	Модель двух звеньев цепи полибутадиена
$\text{CH}_3\text{-CH}\cdot\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$	B·-B	Радикал, образующийся при отрыве водорода по α -углеродному атому бутадиенового звена
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$	B	Бутен-2, образующийся при отрыве концевой звена полибутадиена
$\text{CH}_2\text{=CH-CH}\cdot\text{-CH}_3$	B·	Радикал бутена, образующийся при отрыве звена
$\text{CH}_2\text{=C=CH-CH}_3$	Bd	Диен, образующийся при обрыве кинетической цепи
$\text{CH}_3\text{-CH=C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_3$	I-I	Модель двух звеньев цепи полиизопрена
$\text{CH}_3\text{-CH}\cdot\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$	I·-I	Радикал, образующийся при отрыве водорода по α -углеродному атому изопренового звена
$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_3$	I	2-метил-бутен-2, образующийся при отрыве концевой звена полиизопрена
$\text{CH}_2\text{=C(CH}_3\text{)-CH}\cdot\text{-CH}_3$	I·	Радикал 2-метил-бутена-2, образующийся при отрыве звена
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$	B-S-S-B	Модель серной поперечной связи
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-S}\cdot$	B-S·	Радикал, образующийся при разрыве серной поперечной связи
$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$	mSt-B	Модель бутадиен-метилстирольного сополимера
$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-CH}\cdot\text{-CH=CH-CH}_3$	mSt-B·	Радикал бутадиен-стирольного сополимера
$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\cdot$	mSt·	Радикал метилстирольного звена

В табл. 5 приведены результаты квантово-химического расчета изменений полной электронной энергии (ΔE) и свободной энергии в стандартных условиях (ΔG) при реакциях радикально-цепной деструкции эластомеров. В том числе: инициирование путем разрыва цепи (1)–(3), разрыва поперечной связи (4); инициирование путем отрыва водорода по α -углеродному атому (5)–(7), передачи цепи на полимер (8), (9), линейного обрыва цепей с образованием водорода (10), квадратичного обрыва цепей по реакции диспропорционирования (11).



Таблица 5. Изменения полной электронной энергии и свободной энергии Гиббса в стандартных условиях при реакциях радикально-цепной деструкции эластомеров по данным квантово-химического расчета на уровне теории DFT B3LYP/6-311G**

Номер	Схема реакции	ΔE , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
1	$B-B \rightarrow 2B\cdot$	439,2	142,1
2	$I-I \rightarrow 2I\cdot$	422,8	141,9
3	$mSt-B \rightarrow mSt\cdot + B\cdot$	440,1	199,4
4	$B-S-S-B \rightarrow 2B\cdot-S\cdot$	222,8	357,4
5	$B-B \rightarrow B\cdot-B + H$	435,3	300,9
6	$I-I \rightarrow I\cdot-I + H$	343,9	307,9
7	$mSt-B \rightarrow mSt\cdot-B + H$	356,8	297,9
8	$B-B + B\cdot \rightarrow B\cdot-B + B$	-48,9	-16,6
9	$I-I + I\cdot \rightarrow I\cdot-I + I$	-146,9	-13,0
10	$B\cdot \rightarrow Bd + 1/2H_2$	79,1	13,0
11	$2B\cdot \rightarrow Bd + B$	-176,3	-98,8

По результатам квантово-химического расчета можно сделать вывод, что основным механизмом иницирования при пиролизе является разрыв полиизопреновых и полибутадиеновых цепей. Звенья бутадиен-метилстирольного сополимера будут разрываться с меньшей скоростью, поскольку требуют больших затрат энергии. Это согласуется с известным из практики фактом более высокой теплостойкости бутадиен-стирольных сополимеров. Иницирование с отрывом водорода менее вероятно, поскольку требует больших энергетических затрат. Что касается разрыва серных поперечных связей, то хотя они и менее прочны по сравнению с углерод-углеродными, но образование сульфидных радикалов сопровождается большим увеличением свободной энергии по сравнению с другими видами иницирования. Поэтому при практических расчетах иницирование деструкции цепей разрывом сульфидных связей можно не учитывать. Эти связи быстро разрушаются, но в целом на ход радикально-цепного механизма не должны оказывать существенного влияния. Реакции передачи цепей на полимер (8), (9) характеризуются отрицательными значениями ΔE и ΔG и будут обеспечивать рост кинетических цепей деструкции. Из сравнения изменения термодинамических функций при реакциях (10), (11) можно сделать вывод, что основным механизмом обрыва будет квадратичный обрыв цепей.

Кинетику термодеструкции полимеров обычно описывают с помощью дифференциальных уравнений следующего вида:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = (1 - \alpha_i)^{n_i} A_i \exp(-E_i/RT), \quad (1)$$

где α_i - степень конверсии i -й реакции; n_i - порядки реакций; A_i и E_i - параметры уравнения Аррениуса температурных зависимостей констант скоростей реакций.



Недостаток такого подхода состоит в отсутствии связи данных эмпирических зависимостей с механизмом процесса термодеструкции. Это приводит к тому, что параметры, полученные при аппроксимации экспериментальных термогравиметрических кривых, у разных авторов сильно различаются, а иногда вообще не соответствуют физическому смыслу кинетического уравнения реакции. Так, в частности, авторы работы [31] проанализировали данные одиннадцати публикаций, в которых приводились оценки кинетических параметров термодеструкции резин на основе полибутадиена, бутадиен-стирольного сополимера, а также изношенных шин. При этом значения порядков реакций в аппроксимационных зависимостях варьировались от 1 до 2, а значения энергий активации E_i у разных авторов варьировались в диапазоне 60–600 кДж/моль. Для одного и того же полимера, при разных скоростях нагревания кинетические параметры простых уравнений оказываются разными, что не позволяет использовать такие схемы при моделировании реальных производственных реакторов.

В настоящей работе для описания кинетики деструкции резин использована формальная кинетическая схема, отражающая общий физический смысл процесса как совокупности радикально-цепных реакций деструкции полимера. Предлагаемая схема имеет вид, представленный в табл. 6.

Таблица 6. Формальная схема кинетики реакций деструкции полимерной части изношенных шин

Номер стадии	Схема реакции	Пояснение
1	$R-R \rightarrow 2R^{\cdot}$	Инициирование, k_{oi}
2	$R-R + R^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot}-R + R$	Передача цепи на полимер, k_{1i}
3	$R^{\cdot}-R \rightarrow R^{\cdot} + R$	Изомеризация срединного радикала с разрывом цепи, k_{2i}
4	$2R^{\cdot} \rightarrow 2R$	Квадратичный обрыв цепей диспропорционированием, k_{3i}

Стадия (1) символизирует все реакции инициирования (1)–(4), представленные в табл. 5. Стадия (2) относится к реакциям передачи цепи на полимер типа (8), (9) в табл. 5, а стадия (3) символизирует изомеризацию образовавшихся радикалов путем диспропорционирования с разрывом цепи. Стадия (4) символизирует квадратичный обрыв кинетических цепей по реакции диспропорционирования типа (11) в табл. 5.

В данной схеме под $R-R$ понимается любая полимерная цепь, а под R любой не радикальный продукт ее распада. Таким образом, усредняются все типы мономерных звеньев и типы низкомолекулярных продуктов, образующихся в результате распада цепей. Поскольку в производственном процессе парогазовая смесь разделяется на три фракции – газовую, легкую и среднюю (тяжелая фракция не используется и возвращается в рецикл), то предусматривается для описания всего процесса деструкции три таких схемы, отвечающих трем группам соединений. Для каждой группы имеется свой набор констант скоростей: k_{oi} , k_{1i} , k_{2i} , k_{3i} , $i = 1, 2, 3$. Температурные зависимости констант скоростей были приняты аррениусовскими, так что всего для идентификации одной термогравиметрической кривой было необходимо три пары параметров A_i и E_i для каждой константы



скорости. Кинетика реакций, отвечающих трем кинетическим схемам, описывается набором из трех систем дифференциальных уравнений:

$$\frac{dRR}{dt} = -k_{0i} * RR - k_{1i} * RR * Ra; \quad (2)$$

$$\frac{dRaR}{dt} = k_{1i} * RR * Ra - k_{2i} * RaR; \quad (3)$$

$$\frac{dRa}{dt} = 2k_{0i} * RR - k_{1i} * RR * Ra + k_{2i} * RaR - 2k_{3i} * Ra * Ra; \quad (4)$$

$$\frac{dR}{dt} = k_{1i} * RR * Ra + k_{2i} * RaR + 2k_{3i} * Ra * Ra. \quad (5)$$

Во избежание путаницы здесь R-R обозначен как RR, R обозначен как Ra, R'-R обозначен как RaR и для знака умножения использован символ «*».

При переменной во времени температуре константы скорости реакций в соответствии с уравнениями Аррениуса также становятся функциями времени. Системы уравнений (2)–(5) для $i = 1, 2, 3$ интегрировали численно с учетом заданных зависимостей температуры от времени. Общую зависимость от времени массы деструктируемого полимера в относительных единицах $Y(t)$ описывали как взвешенную сумму функций $RR_i(t)$ трех групп соединений:

$$Y(t) = \sum_i b_i RR_i(t), \quad (6)$$

где b_i - относительная доля каждой группы ($\sum_i b_i = 1$).

Данный подход позволяет аппроксимировать кривые термодеструкции резин на основе каучуков общего назначения. В качестве примера на рис. 3 приведены экспериментальные данные по термодеструкции резин, опубликованные разными авторами и аппроксимации их функциями, в соответствии с изложенной методикой.

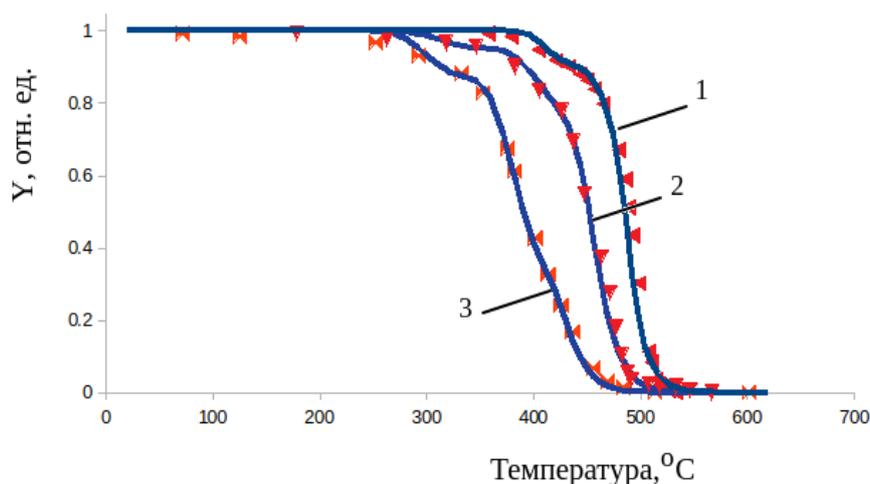


Рис. 3. Зависимость относительной доли массы полимера от температуры по данным термогравиметрического анализа и аппроксимирующие кривые (сплошные) по предложенной математической модели. Точки – эксперимент: 1 – по экспериментальным данным [32]: 1,4-цис-полибутадиен, скорость нагревания $dT/dt = 10$ К/мин; 2 – по экспериментальным данным [31]: полибутадиен, $dT/dt = 5$ К/мин; 3 – по экспериментальным данным [18]: резина из изношенных шин, $dT/dt = 15$ К/мин. Экспериментальные данные нормированы на начальную массу полимера



Как видно, предложенная математическая модель кинетики деструкции позволяет описать термогравиметрические кривые, относящиеся к разным типам резин и разным скоростям нагревания. Это позволяет использовать предложенный подход для построения математической модели производственного реактора в виде связанной задачи нестационарной теплопроводности и химической кинетики.

Выводы и рекомендации

В настоящей работе представлена формальная кинетическая схема и соответствующая ей модель процесса термодеструкции резин при пиролизе изношенных автомобильных шин и резиновых отходов в промышленном реакторе. Параметры модели выбраны на основе анализа продуктов пиролиза изношенных шин в реальном промышленном реакторе и проведенных квантово-химических расчетов термодинамики реакций для соединений, моделирующих структуру полимерной части материала отходов. В качестве продуктов реакции рассматривается твердая фракция (технический углерод и отходы металла) и парогазовая смесь, разделяемая на три фракции углеводородов. Предложенная формальная кинетическая схема отражает общий физический смысл процесса как совокупности радикально-цепных реакций деструкции полимера. Для каждой фракции углеводородов используется свой набор кинетических констант, температурные зависимости которых приняты аррениусовскими. Данный подход позволяет аппроксимировать кривые термодеструкции резин на основе каучуков общего назначения, что подтверждается сравнением расчетных термогравиметрических кривых с экспериментальными данными, опубликованными разными авторами для разных типов резиновых отходов. Предлагаемый подход может быть использован в процессе моделирования и оптимизации работы промышленного реактора пиролиза резиновых отходов путем решения связанной задачи нестационарной теплопроводности и химической кинетики.

Список источников

1. **Bandyopadhyay S., Agrawal S.L., Ameta R., Dasgupta S., Mukhopadhyay R., Deuri A.S., Suresh C.** An Overview of Rubber Recycling // *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*. 2008. Vol. 24, no. 2. P. 73-112. URL: <https://doi.org/10.1177/147776060802400201>
2. **Sienkiewicz M., Kucinska-Lipka J., Janik H., Balas A.** Progress in used tyres management in the European Union: A review // *Waste Management*. 2012. Vol. 32, no. 10. P. 1742-1751. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.010>
3. **Myhre M., Saiwari S., Dierkes W., Noordermeer J.** Rubber recycling: chemistry, processing, and applications // *Rubber Chemistry and Technology*. 2012. Vol. 85, no. 3. P. 408-449. URL: <https://doi.org/10.5254/rct.12.87973>
4. **Roy C., Chaala A., Darmstadt H.** The vacuum pyrolysis of used tires: End-uses for oil and carbon black products // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1999. Vol. 51, no. 1-2. P. 201-221. URL: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00017-0](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00017-0)
5. **Kaminsky W., Mennerich C., Zhang Z.** Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in a fluidized bed // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009. Vol. 85, no. 1-2. P. 334-337. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.012>
6. **Czajczyńska D., Czajka K., Krzyżyńska R., Jouhara H.** Waste tyre pyrolysis – Impact of the process and its products on the environment // *Thermal Science and Engineering Progress*. 2020. Vol. 20. 100690. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100690>



7. **Khalil U., Vongsvivut J., Shahabuddin M., Samudrala S.P., Srivatsa S.C., Bhattacharya S.** A study on the performance of coke resistive cerium modified zeolite Y catalyst for the pyrolysis of scrap tyres in a two-stage fixed bed reactor // *Waste Management*. 2020. Vol. 102. P. 139-148. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.029>
8. **Hijazi A., Al-Muhtaseb A.H., Aouad S., Ahmad M.N., Zeaiter J.** Pyrolysis of Waste Rubber Tires with Palladium Doped Zeolite // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019. Vol. 7, no. 6. 103451. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103451>
9. **Wang F., Gao N., Quan C., López G.** Investigation of Hot Char Catalytic Role in the Pyrolysis of Waste Tires in a Two-step Process // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019. Vol. 146. 104770. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104770>
10. **Islam M.R., Parveen M., Haniu H., Sarker M.R.I.** Innovation in Pyrolysis Technology for Management of Scrap Tire: a Solution of Energy and Environment // *International Journal of Environmental Science and Development*. 2010. Vol. 1, no. 1. P. 89-96. DOI: 10.7763/IJESD.2010.V1.18.
11. **Yaqoob H., Teoh Y.H., Ahmad M., Gulzar M.** Potential of tire pyrolysis oil as an alternate fuel for diesel engines: A review // *Journal of the Energy Institute*. 2021. Vol. 96. P. 205-221. URL: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.03.002>
12. **Mikulski M., Ambrosewicz-Walacik M., Hunicz J., Nitkiewicz S.** Combustion engine applications of waste tyre pyrolytic oil // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2021. Vol. 85. 100915. URL: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100915>
13. **Yaqoob H., Teoh Y.H., Sher F., Jamil M.A., Nuhanović M., Razmkhah O., Erten B.** Tribological Behaviour and Lubricating Mechanism of Tire Pyrolysis Oil // *Coatings*. 2021. Vol. 11, 386. P. 1-13. <https://doi.org/10.3390/coatings11040386>
14. **Kyari M., Cunliffe A., Williams P.T.** Characterization of Oils, Gases, and Char in Relation to the Pyrolysis of Different Brands of Scrap Automotive Tires // *Energy & Fuels*. 2005. Vol. 19. P. 1165-1173. URL: <https://doi.org/10.1021/ef049686x>
15. **Pavlova A., Stratiev D., Mitkova M., Stanulov K., Dishovsky N., Georgiev K.** Gas Chromatography-Mass Spectrometry for Characterization of Liquid Products from Pyrolysis of Municipal Waste and Spent Tyres // *Acta Chromatographica*. 2015. Vol. 1. P. 1-19. URL: <https://doi.org/10.1556/achrom.27.2015.4.5>
16. **Campuzano F., Jameel A.G.A., Zhang W., Emwas A.-H., Agudelo A.F., Martínez J.D., Mani Sarathy S.M.** Fuel and Chemical Properties of Waste Tire Pyrolysis Oil Derived from a Continuous Twin-Auger Reactor // *Energy & Fuels*. 2020. Vol. 34, no. 10. P. 12688-12702. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02271>
17. **Abdedeen A., Hossain M.S., Som U., Moniruzzaman MD.** Catalytic cracking of scrap tire-generated fuel oil from pyrolysis of waste tires with zeolite ZSM-5 // *International journal of sustainable engineering*. 2021. Vol. 14, no. 6. P. 2025-2040. URL: <https://doi.org/10.1080/19397038.2021.1951883>
18. **Mkhize N.M., Danon B., van der Gryp P., Görgens J.F.** Kinetic study of the effect of the heating rate on the waste tyre pyrolysis to maximise limonene production // *Chemical Engineering Research and Design*. 2019. Vol. 152. P. 363-371. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.09.036>
19. **Nkosi N., Muzenda E., Mamvura T.A., Belaid M., Patel B.** The Development of a Waste Tyre Pyrolysis Production Plant Business Model for the Gauteng Region, South Africa // *Processes*. 2020. Vol. 8, no. 7. P. 766-774. URL: <https://doi.org/10.3390/pr8070766>
20. **Rani S., Agnihotri R.** Recycling of scrap tyres // *International Journal of Materials Science and Applications*. 2014. Vol. 3, no. 5. P. 164-167. URL: <https://doi.org/10.11648/j.ijmsa.20140305.16>
21. **Hohenberg P., Kohn W.** Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136, 3B. P. B864-B871. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
22. **Kohn W., Sham L.J.** Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* 1965. Vol. 140, 4A. P. A1133-A1138. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
23. **Becke A.D.** Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98, no. 7. P. 5648-5652. URL: <https://doi.org/10.1063/1.462066>
24. **Neese F.** Software update: the ORCA program system, version 4.0 // *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* 2017 Sci., Vol. 8, e1327. URL: <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>



25. **Broyden C.G.** The convergence of a class of double-rank minimization algorithms // *Journal of Applied Mathematics*. 1970. Vol. 6. P. 76–90. URL: <https://doi:10.1093/imamat/6.1.76>
26. **Fletcher R.A.** New Approach to Variable Metric Algorithms // *Computer Journal*. 1970. Vol. 13 (3). P. 317-322. URL: <https://doi:10.1093/comjnl/13.3.317>
27. **Goldfarb D.A.** Family of Variable-metric methods Updates Derived by Variational Means // *Mathematics of Computation*. 1970. Vol. 24 (109). P. 23–26. URL: <https://doi:10.1090/S0025-5718-1970-0258249-6>
28. **Shanno D.F.** Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization // *Mathematics of Computation*. 1970. Vol. 24 (111). P. 647–656. URL: <https://doi:10.1090/S0025-5718-1970-0274029-X>
29. **Mueller M.** Fundamentals of Quantum Chemistry. Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computation. New York (NY): Kluwer Academic publisher, 2002. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1535013>
30. **Варваркин С.В., Соловьев М.Е., Герасимова Н.П.** Квантово-химическое исследование реакции карбоксилирования 4-аминофенола, 4- ацетиламинофенола и их солей в синтезе 5-аминосалициловой кислоты // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, № 3. С. 27-33. https://doi:10.52957/27821900_2022_03_27. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no3>
31. **Lin J.-P., ChipYuan Chang C., Wu C.-H., Shih S.-M.** Thermal degradation kinetics of polybutadiene rubber // *Polymer Degradation and Stability*. 1996. Vol. 53. P. 295-300. URL: [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(96\)00098-5](https://doi.org/10.1016/0141-3910(96)00098-5)
32. **McCreey K., Keskkula H.** Effect of thermal crosslinking on decomposition of polybutadiene // *Polymer*. 1979. Vol. 20. P. 1155-1159. URL: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(79\)90309-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(79)90309-4)

Поступила в редакцию 12.01.2023

Одобрена после рецензирования 17.03.2023

Принята к опубликованию 22.03.2023