

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет  
«Дніпровська політехніка»

Навчально-науковий інститут природокористування  
Кафедра екології та технологій захисту навколишнього середовища

**ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА**  
кваліфікаційної роботи ступеня бакалавр

студентки Павлик Дар'ї Сергіївни  
(ПІБ)  
академічної групи 183-18-1  
(шифр)  
спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища»  
(код і назва спеціальності)  
за освітньо-професійною програмою – «Технології захисту навколишнього середовища»  
(офіційна назва)  
на тему Обґрунтування екологічно безпечної технології переробки відпрацьованих автомобільних шин  
(назва за наказом ректора)

<b>Керівники:</b>	<b>Прізвище, ініціали</b>	<b>Оцінка</b>	<b>Підпис</b>
кваліфікаційної роботи	Бучавий Ю.В		
<b>розділів:</b>			
Теоретичного	Бучавий Ю.В		
Технологічного	Бучавий Ю.В		
Охорони праці	Чеберячко Ю.І.		
<b>Рецензент</b>			
<b>Нормоконтролер</b>	Грунтова В.Ю.		

Дніпро  
2022

**Міністерство освіти і науки України**  
**Національний технічний університет**  
**«Дніпровська політехніка»**

ЗАТВЕРДЖЕНО:  
 завідувач кафедри ЕТЗНС  
Борисовська О.О.  
 «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 року

**ЗАВДАННЯ**  
**на кваліфікаційну роботу ступеня бакалавра**

студентці Павлик Д.С. академічної групи 183-18-1  
 (прізвище та ініціали) (шифр)  
**спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища»**  
**за освітньо-професійною програмою – Технології захисту навколишнього**  
 (офіційна назва)  
середовища

**на тему «Обґрунтування екологічно безпечної технології переробки**  
відпрацьованих автомобільних шин», затверджену наказом ректора НТУ  
 «Дніпровська політехніка» № 234-с від 03.05.2022

Розділ	Зміст	Термін виконання
Теоретичний	Дослідити екологічну небезпеку відпрацьованих автомобільних шин і проаналізувати їхній вплив на стан довкілля. Проаналізувати поняття вулканізація гуми. Проаналізувати визначення та види піролізу.	13.04.2022 – 27.04. 2022
Технологічний	Дослідити технологічний процес переробки відпрацьованих шин методом піролізу та процес регенерації шин та гумотехнічних виробів. Обґрунтувати екологічно безпечну технологію утилізації відпрацьованих шин.	28.04.2022– 22.05 .2022
Охорона праці	Розробити заходи з охорони праці при переробці автомобільних покришок.	23.05.2022 – 05.06.2022

Завдання видано \_\_\_\_\_ Бучавий Ю.В.  
 (підпис керівника) (прізвище, ініціали)

Дата видачі \_\_\_\_\_

Дата подання до екзаменаційної комісії \_\_\_\_\_

Прийнято до виконання \_\_\_\_\_ Павлик Д.С.  
 (підпис студента) (прізвище, ініціали)

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 61 с., 9 рис., 6 таблиць, 23 літературних джерел, 4 додатки.

**Мета роботи:** дослідження та обґрунтування екологічно безпечної технології утилізації відпрацьованих автомобільних шин.

У вступі аналізується актуальність проблеми переробки зношених автомобільних шин, наведені об'єкт, мета та задачі роботи.

Теоретичний розділ містить аналіз екологічної небезпеки відпрацьованих автомобільних шин, а також аналіз їх впливу на стан довкілля, поняття вулканізація гуми, визначення та види піролізу.

У технологічному розділі наведено обґрунтування екологічно безпечної технології утилізації відпрацьованих шин, досліджено технологічний процес переробки відпрацьованих шин методом піролізу та процес регенерації шин та гумотехнічних виробів.

У розділі «Охорона праці» обґрунтовані заходи щодо безпечної переробки зношених автомобільних шин.

У висновках наведені основні результати кваліфікаційної роботи.

НЕБЕЗПЕКА ЗНОШЕНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН, УТИЛІЗАЦІЯ  
ЗНОШЕНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН, МЕТОД  
НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПІРОЛІЗУ, МЕТОД РЕГЕНЕРАЦІЇ  
ГУМОТЕХНІЧНИХ ВІДХОДІВ

## ЗМІСТ

РЕФЕРАТ .....	3
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1 ОБГРУНТОВАННЯ ОСНОВНИХ ПОНЯТЬ .....	8
1.1 Небезпека відпрацьованих автомобільних шин.....	8
1.1.1 Постановка проблеми гумових відходів в Україні .....	10
1.2 Визначення поняття вулканізація.....	14
1.3 Продукти, які виробляють із шин .....	16
1.4 Визначення та види піролізу .....	20
1.5 Характеристика продукції, що утворюється після переробки.....	23
2 ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ВІДПРАЦЬОВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН .....	25
2.1 Опис технологічного процесу переробки відпрацьованих шин методом піролізу з отриманням енергоресурсів.....	26
2.1.2 Підготовка вторинної сировини (зношені шини і відходи ГТВ).....	26
2.1.3 Підготовка установки до запуску .....	26
2.1.4 Запуск установки реактора .....	27
2.1.5 Зупинка установки реактора.....	28
2.1.6 Пакування та відвантаження кінцевих продуктів .....	29
2.1.7 Обладнання, пристрої та механізми .....	30
2.1.8 Вимоги до упаковки, маркування, транспортування і зберігання продукції .....	31
2.2 Регенерація шин і гумотехнічних виробів .....	32
2.2.1 Опис процесу регенерації .....	33
2.2.2 Готовий продукт.....	34
2.2.3 Обладнання, пристрої та механізми .....	36
2.2.4 Процес девулканізації гуми .....	36
2.2.5 Опис методів девулканізації гуми .....	38
2.3. Інші методи утилізації гумових відходів .....	40
2.4. Порівняння методів утилізації зношених автомобільних шин.....	44

### 3 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРИ ПЕРЕРОБЦІ

АВТОМОБІЛЬНИХ ПОКРИШЕК ..... **Ошибка! Закладка не определена.**

3.1 Способи захисту від шкідливих та небезпечних факторів **Ошибка! Закладка не определена.**

3.2 Вимоги безпеки на робочому місці ..... **Ошибка! Закладка не определена.**

3.3 Технічні заходи з охорони праці ..... **Ошибка! Закладка не определена.**

3.3.1 Заходи по боротьбі з шкідливими факторами при роботі з комп'ютерним або лабораторним обладнанням ..... **Ошибка! Закладка не определена.**

3.3.2 Заходи щодо забезпечення санітарно-гігієнічних вимог ..... **Ошибка! Закладка не определена.**

3.3.3 Заходи щодо забезпечення електробезпеки ..... **Ошибка! Закладка не определена.**

3.4 Протипожежна безпека ..... **Ошибка! Закладка не определена.**

ВИСНОВКИ ..... 47

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ ..... 49

Додаток А Відгук на кваліфікаційну роботу бакалавра..... **Ошибка! Закладка не определена.**

Додаток Б Рецензія на кваліфікаційну роботу бакалавра . **Ошибка! Закладка не определена.**

Додаток В Довідка про результати перевірки тексту кваліфікаційної роботи бакалавра ..... **Ошибка! Закладка не определена.**

Додаток Г Відгук керівника розділу з охорони праці та нормоконтролера ..... **Ошибка! Закладка не определена.**

## ВСТУП

**Актуальність теми.** З кожним роком кількість автомобільних транспортних засобів безупинно зростає, також зростає кількість транспорту яка потребує утилізації. Згідно статистичних даних на 2014 рік у світі зареєстровано понад 1,2 мільярда машин (в це число навіть не входить будівельна техніка та важкий транспорт). Гумові шини, які є у складі транспортних засобів, є небезпечними для навколишнього середовища, тому різко постає питання екологічної переробки таких відходів. При тому максимальний термін експлуатації шин становить 10 років, після закінчення цього терміну люди просто складують шини у себе в гаражі або надворі і не замислюються над безпекою цих відходів. Проблема переробки зношених автомобільних шин і гумотехнічних виробів має велике екологічне і економічне значення для всіх розвинених країн світу. А невідновлюваність природної нафтової сировини диктує необхідність використання вторинних ресурсів з максимальною ефективністю. З липня 2006 р. Європейський Союз законодавчо заборонив спалювати і закопувати в землю використані автопокришки.

Розміщення шин на звалищах може призвести до багатьох небезпек для навколишнього середовища. Вони є пожежонебезпечними, забруднюють ґрунтові води та стають середовищем для розмноження комарів. Шини можуть розкладатися сотні років вивільняючи багато канцерогенних хімічних речовин і важких металів в навколишній ґрунт через вилуговування. Хоча деякі з цих хімічних речовин залишаються в ґрунті, інші потрапляють у місцеві джерела підземних вод, де вони також можуть забруднювати воду.

Коли шини зберігаються, вони стають небезпечними для пожежі. У разі запалювання шини можуть утворювати токсичний дим і масла, які можуть призвести до забруднення землі, води та повітря [1]. Шини являють собою цінну сировину, в результаті їх переробки методом низькотемпературного піролізу (до 500 °С), виходять рідкі фракції вуглеводнів (синтетична нафта), вуглецевий залишок (технічний вуглець), металококорд і горючий газ. У той же час, якщо спалити 1 т шин звичайним способом, то в атмосферу буде викинуто 270 кг сажі та 450 кг токсичних газів.

**Мета роботи та завдання кваліфікаційної роботи.** Метою роботи є дослідження та обґрунтування екологічно безпечної технології утилізації відпрацьованих автомобільних шин.

Для досягнення зазначеної мети були поставлені такі задачі:

1. Проаналізувати літературні дані щодо впливу відпрацьованих автомобільних шин на навколишнє середовище та здоров'я людей.
2. Дослідити структуру та хімічний склад шин.
3. Провести аналіз вторинної сировини та продуктів які виробляють з відпрацьованих автомобільних шин.
4. Визначити характеристики продукції яка утворюється в результаті здійснення технологічних операцій переробки автомобільних шин з отриманням енергоресурсів.
5. Дослідити технологічний процес переробки відпрацьованих шин методом піролізу та процес регенерації шин та гумотехнічних виробів.

## РОЗДІЛ 1 ОБҐРУНТУВАННЯ ОСНОВНИХ ПОНЯТЬ

### 1.1 Небезпека відпрацьованих автомобільних шин

Основний вплив шин на навколишнє середовище і здоров'я людини – це деградація природних ресурсів, погіршення довкілля та погіршення стану людини здоров'я.

Життєвий цикл автомобільних шин наведено в табл.1.1

Таблиця 1.1 – Життєвий цикл автомобільних шин

Цикли	
Виробництво	Процес виготовлення будівельних матеріалів
	Процес отримання палива
	Переробка сировини
	Виробництво енергії
	Виробництво деталей і комплектуючих для автомобільних шин
	Підготовка автомобільних шин
Період експлуатації	Використання автомобільних шин
	Поточний ремонт
	Відновлення
Переробка	Розбір автомобільних шин
	Повторне використання матеріалів
	Утилізація шин

Перша фаза технічного життєвого циклу починається з виробництва сировини. Основною сировиною для виробництва є нафта. Видобуток, транспортування та переробка нафти призведе до забруднення навколишнього середовища. Основне забруднення при видобутку нафти лежить у ґрунтових і водних басейнах і потрапляє в повітря під час переробки. Щорічно в світові водні



басейни (океани) перекачується приблизно 10 млн. тонн нафти. Аерофотографії з супутників показали, що понад 30% дна океану вкрито нафтовими гранулами. В основному постраждали Середземне море, Атлантичний океан та їх береги.

Багато джерел нафти виявлено в океанських, морських і прісноводних басейнах.

Один літр олії позбавляє 40 літрів морської води кисню, необхідного для життя. Одна тонна нафти забруднює дно океану площею 12 км<sup>2</sup>. На великій території водойми живе багато молодих рибалок, для яких нафтове забруднення дуже небезпечно.

Якщо олійні гранули потраплять у воду, близько 100 мільйонів риб можуть загинути на гектарі води. Для цього достатньо 1 л масла.

У результаті згоряння рідкого, твердого і газоподібного палива для отримання енергії виділяється велика кількість вуглекислого газу, чадного газу, сполук сірки, оксидів азоту, вуглеводів тощо.

Так само, як і в результаті згоряння різних видів палива, кількість вуглекислого газу за півстоліття перевищила 288 мільйонів тонн, а кисню було використано 300 тонн. Зниження надходження кисню і збільшення кількості вуглекислого газу призводить до зміни клімату. Забруднення атмосфери вуглекислим газом призводить до задишки людей у містах.

Оксид сірки і азоту з'єднується з атмосферною вологою і в свою чергу викликає кислотні опади, вуглеводневі сполуки шкідливі для флори і фауни [2].

Відпрацьовані автомобільні шини відносяться до четвертого класу небезпеки. Вони являють собою з'єднання поліароматичних вуглеводнів і канцерогенних речовин, що володіють високим рівнем токсичності.

Головним матеріалом для шини є гума. Вона буває різною і може виготовлятися як з синтетичного, так і з натурального каучуку. Другий за кількісними показниками елемент складу шини – вуглець технічний. На його частку припадає приблизно 30% всієї суміші. Досить часто замість технічного вуглецю використовується сірка або кремнієва кислота. В якості добавок для

приготування компаундів застосовуються різні олії і смоли. Склад відпрацьованих автомобільних покришок наведений в табл.1.2

Таблиця 1.2 – Склад відпрацьованих автомобільних покришок

№ п/п	Елемент	Кількість, %
1	Вуглець технічний	35
2	Каучукова матриця	45
3	Металокорд або полімеркорд	11,5
4	Пластифікатор	6
5	Сірка	2,5

При зношуванні автомобільні шини виділяють високотоксичний пил, вдихання якого сприяє розвитку ракових захворювань. У шинному пилі у великій кількості присутній дуже шкідливий канцероген – бензопірен. Вміст хімічних речовин в поширюваних мікрочастках набагато вище, ніж у вихлопних газах автомобільного двигуна. Використані і викинуті покришки розкладаються в землі більше ста років, при цьому відбувається забруднення ґрунту, вимивання токсинів і канцерогенних речовин ґрунтовими водами. При високій температурі повітря так само відбувається виділення високотоксичних сполук. Під час горіння покришок виділяється кіптява і сірчиста кислота. Використання шин на дитячих майданчиках – шкода для здоров'я малечі. При нагріванні на сонці у повітря випаровуються небезпечні канцерогени.

### **1.1.1 Постановка проблеми гумових відходів в Україні**

Утилізація покришок, шин та іншої гуми в Україні набуває все більшої актуальності, враховуючи тенденцію до постійного збільшення кількості автомобілів на дорогах країни і як наслідок – зростає кількість непридатних до використання автомобільних шин.

Довгий час гума через свій складний хімічний склад вважалася матеріалом,

який не підлягає переробці. Однак сучасні методи утилізації дозволяють переробляти автомобільні шини, покришки, інші типи гуми в кінцевий продукт, джерело енергії, вторинну сировину [3].

В Україні основним способом поводження з відпрацьованими автомобільними шинами є накопичення їх на звалищах. Відпрацьовані шини легально і нелегально зберігаються, як на змішаних звалищах поряд з іншими відходами, так і на звалищах, призначених виключно для відпрацьованих шин. Внаслідок захоронення шин на звалищах, вони не використовуються для подальшої переробки і таким чином вилучаються з економічного обігу. Даний спосіб утилізації може бути прирівняний до знищення ресурсів [4].

На полігонах шини не бажані, оскільки 75% їхнього об'єму це порожнина, яка швидко заповнює цінний простір звалища. Шини можуть збирати метановий газ, і в результаті стають плавучими, або підіймаються до поверхні, як бульбашки. Через подібний ефект бульбашок, шини можуть пошкоджувати ізоляційний матеріал між горизонтами відходів, які встановлюють, щоб утримувати стоки зі звалищ від забруднення ними місцевих поверхневих і ґрунтових вод.

Автомобільні покришки, які використали вже свій ресурс можуть відновлюватися за допомогою вулканізації декілька разів. За даними французьких вчених до 90% шин можна відновлювати, і це обходиться на 20% дешевше, ніж виробництво нових шин. Більшість методів утилізації відпрацьованих автомобільних шин передбачає використання гумової крихти, але при переробці шин із металокордом проблема одержання гумової крихти не вирішена. Технології криоґенного подрібнення дороги, вимагають складного обладнання і значної кількості азоту, тому при відносно невеликих обсягах нерентабельні. Перспективним методом утилізації шин із металокордом є метод низькотемпературного піролізу, який не вимагає тонкого подрібнення сировини. Таке виробництво характеризується невеликим навантаженням на довкілля, в той же час найбільш повно вирішується проблема використання відпрацьованого матеріалу [5]. Гумова крихта з автомобільних покришок знаходить застосування

у виробництві покрівельних матеріалів, що випускаються у вигляді мастик, рулонів і плит. Також вона може застосовуватися при випуску біостійкого теплоізоляційного матеріалу для ізоляції підлог, салонів автомобілів, тракторів.

Гумова крихта цінна сировина для виготовлення різноманітних будівельних матеріалів і широко використовується для приготування резиноасфальтових сумішей у будівництві доріг. Застосування гумової крихти в дорожньому будівництві підвищує довговічність доріг, знижує рівень шуму, підвищує їхню еластичність, стійкість до коливань температури, збільшує силу зчеплення автомобіля з поверхнею дороги, знижує можливість зледеніння поверхні, чутливість до розтріскування і механічної руйнації. Додаток 15% крихти до складу асфальту збільшує довговічність дорожніх покриттів в на 15 – 20 років.

У дорожньому будівництві гумова крихта застосовується у верхньому асфальтовому прошарку, а також у нижньому прошарку в якості пружної основи під асфальтовим покриттям, для устрою основ доріг при високому рівні ґрунтових вод.

Також гумова крихта використовується у виробництві кольорових покриттів для відкритих і закритих спортивних і ігрових площадок, покриттів підлог сільськогосподарських будівель. Промислове виробництво покриттів для спортивних площадок із застосуванням гумової крихти здійснюється в США, Японії, Великій Британії, Нідерландах, ФРН. Покриття для підлог сільськогосподарських будівель випускають в Італії і Нідерландах.

Останнім часом зношені покришки все більше стали використовуватися як джерело одержання нафтової сировини і палива. В результаті термічної переробки відпрацьованих покришок одержують паливні олії, гази і вуглецевий залишок. Цей метод утилізації шин економічний, потребує порівняно невеликих капіталовкладень.

Зношені покришки мають високу теплотворну спроможність і їхнє згоряння в цементних печах замість частини палива є одним із найкращих напрямків утилізації. При цьому заощаджується високоякісне природне паливо

за рахунок високого енергетичного потенціалу гуми. Теплотворна спроможність покришок близька до теплотворної спроможності природного газу.

Відпрацьовані покришки можуть використовуватися для одержання абсорбуючих і іонообмінних матеріалів. Іонообмінні матеріали із подрібненої гуми придатні для очищення стічних вод від іонів деяких металів із 99,5%-ою ефективністю, а абсорбенти – для збору з поверхні води розлитої нафти й очищення відпрацьованих мастил.

Подрібнена гума може застосовуватися й у якості підстелюючого шару при вирощуванні рослин методом гідропоніки або в суміші з землею для підвищення родючості ґрунту. З усього вищенаведеного можна зробити висновок, що переробка шин в Україні є пріоритетним методом утилізації відпрацьованих автомобільних шин.

Гумові відходи являють собою досить широкий спектр відходів від відходів виробництва гумотехнічних виробів до гумових виробів, в тому числі предметів побутового користування, які втратили свої споживчі властивості. Виробництво гумотехнічних виробів представлено гумоазбестовою та шинною промисловістю, асортимент продукції яких перевищує 50 тисяч різноманітних виробів.

Основні підприємства з виробництва гумотехнічних виробів знаходяться у Львові ТЗОВ «Завод гумових виробів», Луцьку (ВАТ «Завод «ПОЛІМЕР»»), Білій Церкві (ПрАТ «Росава», ТОВ «Інтер-ГТВ», ТОВВФ «РУБІКОН», ПрАТ «Білоцерківський завод гумотехнічних виробів»), Києві (ТОВ «КИЇВГУМА», ТЗОВ «Резинпромсервіс», Запоріжжі (ТЗОВ «Запорізький завод гумотехнічних виробів»), Дніпрі (ТЗОВ НВП «ТЕХСЕРВІС») та Бердянську (Бердянський завод гумотехнічних виробів ПрАТ «БЕРТІ»). Також в Україні діють 6 шиноремонтних заводів: Запорізький ШРЗ, Івано-Франківський ШРЗ, Миколаївський ШРЗ, Броворський ШРЗ (Київська область), Гніванський ШРЗ (Вінницька область), ТОВ «ПРОФІЛЬПЛАСТ» (Львівська область).

Основною сировиною для виробництва продукції є природний та

синтетичний каучук, вміст якого у гумовій суміші може досягати 98%. Саме каучук впливає на якість гумових виробів та їх фізико-механічні властивості. Також для покращення властивостей гуми, стійкості до впливу природних факторів, збільшення терміну використання гумовотехнічних виробів та зниження їх собівартості використовують різноманітні добавки: пом'якшувачі, пластифікатори, активатори, наповнювачі, антиоксиданти, барвники та інші речовини. До основних добавок належать сірка, оксиди цинку, кадмію, магнію та свинцю каніфоль, дибутилфталат, оцтова, бензойна, бурштинова, саліцилова, молочна, та щавлева кислоти, карбонат амонію, гідрокарбонат натрію.

За даними Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України щорічно утворюється до 3 тис.т гумових відходів. Це незначний відсоток відходів у загальному обсязі відходів, але більшість цих відходів не утилізується.

## **1.2 Визначення поняття вулканізація**

Натуральний каучук отримують з латексу, емульсії, яка виділяється з внутрішньої кори багатьох дерев. Коагульований каучук при сепарації та висушуванні дає неочищений каучук. Це полімер ізопрену (2-метил-1,3-бутадієну) з молекулярною масою в діапазоні 300 000. Сьогодні також відомі синтетичні каучуки, отримані полімеризацією 1,3-бутадієну, хлоропрену, ізобутену та ін.

Гума на цьому етапі м'яка, липка і термопластична. Має низьку міцність на розрив і низьку еластичність. Легко зрозуміти молекулярне структурне походження цих властивостей. Речовина являє собою суміш полімерних ланцюгів різної довжини. Найголовніше, що перехресних зв'язків немає взагалі. В результаті матеріал, хоча і відомий кілька століть, не знайшов істотного застосування.

Властивості каучуку можуть бути різко змінені шляхом зшивання полімерних ланцюгів. Цей процес, який здійснюється за допомогою сірки,

відомий як вулканізація. Чарльз Гудієр відкрив процес вулканізації в 1839 році випадково. Проводячи експеримент, він розлив суміш каучуку та сірки з іншими інгредієнтами на гарячу плиту. Ось каучук перетворився на міцний і міцний матеріал. Ключова хімічна модифікація полягає в тому, що між сусідніми ланцюгами створюються сульфідні містки (рис.1.1). Зшивання робить гуму нелипким і покращує її міцність на розрив. Матеріал більше не є термопластичним. Ці привабливі фізичні властивості вулканізованої гуми зробили революцію в її застосуванні. Типовий рецепт вулканізації наведений в табл. 1.3.

Таблиця 1.3 – Типовий рецепт вулканізації

Температура	140 -180°C
Сірка	2-3 частини на 100 частин каучуку (phr*)
Прискорювач	0,5-1,0 phr
ZnO	3-5 phr

\* PHR (Parts per Hundred Rubber) – частини на сотню каучуку, показник, який використовують хіміки з каучуку, щоб відобразити необхідну кількість певних інгредієнтів, особливо перед вулканізацією [6].

Щоб процес вулканізації був корисним і успішним, його слід контролювати. Він повинен починати, коли потрібно, прискорюватися, коли потрібно, і повинен зупинитися в потрібний час. На жаргоні гумових технологів вони називаються стійкістю до вигорання, прискоренням і часом затвердіння відповідно. Стійкість до опіку – це час, що минув до початку вулканізації. Необхідно мати відповідну стійкість до опіку, щоб було достатньо часу для змішування, зберігання та формування гумової суміші в потрібну форму та розмір. Передчасна вулканізація призводить до розвитку тріщин на гумі, що робить отримані вироби непридатними.

Після початку вулканізації її слід завершити якомога швидше, щоб мати практичний цикл. Бажано коротший час затвердіння. Таким чином, нам потрібно контролювати, як молекули взаємодіють одна з одною на різних етапах, щоб досягти бажаної фізичної властивості.

Тобто, для виготовлення різних виробів у сирому вигляді каучук непридатний, тому що сирий каучук має низьку міцність і дуже липкий, особливо при нагріванні, а на морозі стає твердим і ламким. Свої цінні властивості каучук набуває при вулканізації.

Вулканізація – процес перетворення сирого каучуку на гуму шляхом нагрівання його з сіркою. Вулканізований каучук називають гумою [7].

При процесі вулканізації з каучуку, сірки і наповнювача (переважно сажі) виготовляють суміш, якою наповнюють відповідні форми і під тиском нагрівають. При 145–160°C каучук взаємодіє з сіркою і його молекули зв'язуються між собою атомами сірки. Частково вони зв'язуються між собою і безпосередньо. Зв'язок між ними здійснюється за рахунок вільних валентностей, які виникають при розриві подвійних зв'язків.

Вміст сірки у вулканізованому каучуку становить 1–3 %. Вулканізований каучук значно більш еластичний і міцний, ніж сирий. Сирий каучук розчиняється в органічних розчинниках, зокрема в бензині (каучуковий клей), а вулканізований не розчиняється, а лише набухає.

### **1.3 Продукти, які виробляють із шин**

Шини можна повторно використовувати для багатьох цілей, хоча у більшості випадків їх спалюють для отримання тепла [8].

Один із варіантів перероблення шин передбачає виробництво альтернативних продуктів для продажу. Нові продукти, отримані з використаних шин створюють більшу економічну активність, ніж при спалюванні, при цьому зменшується потік відходів, без утворення надмірного забруднення та викидів



від утилізації. Повторне використання зношених шин в якості стіни представлено на рис. 1.1.



**Рисунок 1.1 – Повторне використання зношених шин в якості стіни [9]**

Зношені шини можна використовувати як будівельні матеріали. Будинки повністю можуть бути побудовані з цілих шин, заповнюючи їх повністю землею і покриваючи бетоном. Вони також мають інженерні застосування, такі як закріплення насипів і набережних, зворотна засипка стін і опор мостів, підвид ізоляції для дороги, у проєктах звалищ, і септики дренажу полів. Також зв'язані шини використовуються як різні типи бар'єрів, таких як: пом'якшення від зіткнень, у боротьбі з ерозією, у водостічних системах, як вибухові килимки, захист від впливу хвиль на береги та пірси, і як звуковий бар'єр між шосе і житловими будинками. Використання зношених шин як будівельного матеріалу представлено на рис. 1.2.



**Рисунок 1.2 – Використання зношених шин як будівельного матеріалу**

Штучні рифи можуть створюватися за допомогою шин, які скріплені між собою у групи. Хоча стосовно даного рішення тривають суперечки, наскільки ефективно використовувати шини для створення систем штучних рифів. Негативним прикладом може бути проект Рифу Осборн, який став екологічним кошмаром, на виправлення якого буде необхідно витратити мільйони доларів.

Процес штампування і різання шин використовується для виготовлення деяких товарів. Наприклад, на виготовлення сандалів або додаткового шару основи дорожнього покриття, з'єднуючи разом вирізані бічні стінки для утворення гнучкої сітки.

Подрібнені шини, широко використовуються у цивільному будівництві. Їх можна використовувати як заповнювач для підпірних стін, засипки для колекторних колодязів звалищного газу, зворотна засипка зсувів проїжджої частини під час ремонтних робіт, а також як матеріал для гасіння вібрацій залізничних колій.

Використання зношених автомобільних шин в якості елементів інтер'єру

представлене на рис. 1.3 и на рис. 1.4.



**Рисунок 1.3 – Використання відпрацьованих автомобільних шин в дизайні інтер'єру**



**Рисунок 1.4 – Використання зношених автомобільних шин в якості меблів**

Подрібнені шини, широко використовуються у цивільному будівництві. Їх можна використовувати як заповнювач для підірних стін, засипки для колекторних колодязів звалищного газу, зворотна засипка зсувів проїжджої частини під час ремонтних робіт, а також як матеріал для гасіння вібрацій

залізничних колій.

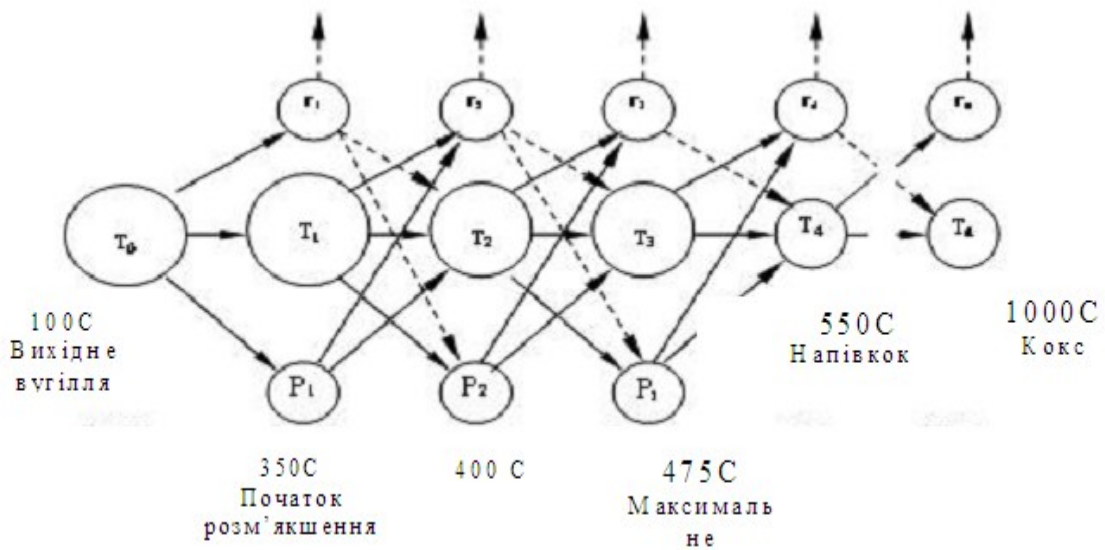
Дрібно подрібнена гумова крихта, може бути використаною для проєктів мощення і подібних цілей. Типи продукції для мощення: каучук, модифікований асфальт, бетон модифікований гумою, і в якості заміни в цілому. Прикладами гумових формованих продуктів є килимове покриття або підкладка, бампери стикування, палуби, відбійники, блоки на залізничних переїздах, покриття для утримання худоби, гумова цегла для тротуарів, переміщувані лежачі поліцейські. Гуму можна сплавляти із пластиком для таких виробів, як піддони та залізничні шпали. Спортивні та рекреаційні зони також можуть бути вимощені амортизувальними гумово-формовими матеріалами. Гуму від покришок, подрібнену до середніх розмірів можна безпосередньо використовувати як гумове покриття. Гумова крихта також може бути використаною як наповнювач, самостійно або в суміші з грубим піском, у покриттях типу синтетичного газону.

Металургійні комбінати можуть використовувати шини як джерело вуглецю, заміна вугілля або коксу у виробництві сталі [10].

Шини також часто переробляють на покриття для баскетбольних майданчиків і нову взуттєву продукцію.

#### **1.4 Визначення та види піролізу**

Піроліз, або теплова деградація – хімічна реакція, під час якої органічні сполуки розпадаються (рис.1.5). У вузькому сенсі, піроліз – розкладання органічних природних сполук (деревини, нафтопродуктів тощо) за нестачі кисню. Піроліз може визначатися як високотемпературний (750–800 °C) термоліз вуглеводнів, що проводиться за низького тиску і малої тривалості [11]. У широкому сенсі під піролізом розуміють високотемпературний термоліз органічних сполук [12]. В найширшому розумінні – розкладання будь-яких сполук на складові легші молекули або хімічні елементи під дією підвищеної температури [13]. Так, наприклад, телуроводень розкладається на водень і телур вже при температурі близько 0 °C.



**Рисунок 1.5 – Структурна схема процесу піролізу**

Всі складні органічні тіла складаються з ланцюгів молекул (полімерів, наприклад, пластмаси, гума, дерево, папір тощо). Тепло допомагає зруйнувати цей ланцюжок і створюються менші органічні молекули.

Коли тіла тверді, наприклад, дрова, це часто відбувається таким чином:

- Можливе випаровування вологи (зневоднення).
- Тепло полум'я зменшує молекули і матеріал стає легшим.
- Метан спалюється з киснем повітря.

Насправді, в цьому прикладі описано поєднання і піролізу і згоряння газу. Піроліз підтримує горіння до зникнення органічного тіла. Велику частину часу займає сам піроліз – розкладання матеріалу теплом полум'я, але не в полум'ї.

#### Види піролізу

Окислювальний піроліз – процес термічного розкладання промислових відходів при їх частковому спалюванні чи безпосередньому контакті з продуктами згоряння палива. Даний метод можна застосовувати для знешкодження багатьох відходів, в тому числі «незручних» для спалювання чи газифікації: в'язких, пастоподібних відходів, вологих опадів, пластмас, шламів з

великим вмістом золи, забруднену мазутом, маслами та іншими сполуками землю, пилоутворюючих відходів.

Крім цього, окислювальному піролізу можуть піддаватися відходи, що містять метали та їх солі, які плавляться і загоряються при нормальних температурах спалювання, відпрацьовані шини, кабелі в подрібненому стані, автомобільний скрап і ін. Метод окисного піролізу є найперспективнішим напрямом ліквідації твердих промислових відходів і стічних вод.

Сухий піроліз – метод термічної обробки відходів забезпечує їх високоефективне знешкодження і використання в якості палива і хімічної сировини, що сприяє створенню маловідходних і безвідходних технологій і раціонального використання природних ресурсів. Сухий піроліз – процес термічного розкладання без доступу кисню. В результаті утворюється піролізний газ з високою теплотою згоряння, рідкий продукт і твердий вуглецевий залишок.

Залежно від температури, при якій протікає піроліз, різняться:

1. Низькотемпературний піроліз чи напівкоксування (450 – 550°C). Для даного виду піролізу характерний максимальний вихід рідких і твердих (напівкокс) залишків і мінімальний вихід піролізного газу з максимальною теплотою згоряння. Метод підходить для отримання первинної смоли - цінного рідкого палива, і для переробки некондиційного каучуку в мономери, є сировиною для вторинного створення каучуку. Напівкокс можна використовувати в якості енергетичного та побутового палива.

2. Середньотемпературний піроліз або середньотемпературне коксування (до 800°C) дає вихід великої кількості газу з меншою теплотою згоряння і меншої кількості рідкого залишку і коксу.

3. Високотемпературний піроліз або коксування (900 – 1050°C). Тут спостерігається мінімальний вихід рідких і твердих продуктів і максимальне вироблення газу з мінімальною теплотою згоряння – високоякісного пального, придатного для далеких транспортувань. В результаті зменшується кількість смоли і вміст у ній цінних легких фракцій [14].

## 1.5 Характеристика продукції, що утворюється після переробки

Шини являють собою цінну сировину, в результаті їх переробки методом низькотемпературного піролізу (до 500 °С), виходять корисні енергоресурси які в подальшому або продаються, або використовуються в подальших в технологічних процесах

В результаті здійснення технологічних операцій переробки автомобільних шин з отриманням енергоресурсів утворюється така продукція:

➤ піролізне рідке паливо – темна прозора рідина з коричневим відтінком; щільність – 926 кг/м<sup>3</sup>; теплота згорання – 39300 кДж/кг; температура спалаху у закритому тиглі – 48°С; температура застигання – 17°С;

➤ вуглецевий твердий залишок – продукт чорного кольору, з сіруватим відтінком; щільність – 430 кг/м<sup>3</sup>; теплота згорання – 29000 кДж/кг; зольність – 14%; вуглець на сухий беззольний стан – 96%; вологість – не більше 2,4%; піролізний газ – безбарвний газ; щільність – 1,146 кг/м<sup>3</sup>; теплота згорання – не менше 48100 кДж/кг; склад газу – метан (1,53%), етилен (0,7%), етан (1,0%), пропілен (0,003%), пропан (1,55%), бутилен (0,18%), н-бутан (2,04%), гексан (2,0%), кисень (0,12%), азот (2,9%), вуглецю діоксид (0,76%), водень (0,15%), пентан (1,8 %), сірководень (0,16%), вода (0,08%);

➤ металокорд (рис. 1.6) – кордна проволока відповідно до ГОСТ 2787-7 [15].

Готовою продукцією підприємства, що може відпускатися споживачам, є:

- піролізне рідке паливо, що використовується в якості котельного пічного палива;

- вуглецевий твердий залишок (технічний вуглець), який може знайти застосування в якості сорбенту (активованого вугілля), у виробництві високочистого вуглецю, надходить як наповнювач на заводи, що виготовляють гумотехнічну продукцію, або використовуватися як висококалорійне паливо (по калорійності близький до коксу) (рис. 1.7);

- високоякісний метал у вигляді металокорду, розрізаного на шматки,

здається на вторинну переробку.



**Рисунок 1.6 – Металокорд, який утворюється в результаті утилізації зношених автомобільних шин метолом піролізу**



**Рисунок 1.7 – Вуглецевий твердий залишок**

Обсяги і призначення вихідної сировини та продукції наведені в табл. 1.4

Таблиця 1.4 – Обсяги і призначення вихідної сировини та продукції



Витрачено	Одиниці вимірювання	Кількість	Утворено	Одиниці вимірювання	Кількість	Призначення
Відпрацьовані автопокришки	кг	500	Піролізне рідке паливо	кг	125	Пічне паливо
			Вуглецевий твердий залишок	кг	175	Пічне паливо
			Піролізний газ	кг	75	Робота піролізної установки
			Металокорд	кг	115	Підприємства вторинної сировини
			Піролізна вода	кг	10	На спеціалізовані підприємства
Всього	кг	500	Всього	кг	500	-

Таким чином, відпрацьовані покришки можуть слугувати ціною сировиною для отримання корисної продукції на підприємствах різних галузей, при застосуванні певних технологій та устаткування.

## **2 ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ВІДПРАЦЬОВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН**

## **2.1 Опис технологічного процесу переробки відпрацьованих шин методом піролізу з отриманням енергоресурсів**

Технологічний процес складається з наступних етапів:

2.1.1. Підготовка вторинної сировини (зношені шини і відходи ГТВ).

2.1.2. Підготовка реактора (піролізної печі) до запуску.

2.1.3. Запуск процесу піролізу.

2.1.4. Зупинка процесу піролізу.

2.1.5. Пакування та відвантаження кінцевих продуктів.

2.1.6. Обладнання, пристрої та машини, що необхідні для виконання техпроцесу.

2.1.7. Вимоги до упаковки, маркування, транспортування і зберігання продукції.

Річний об'єм сировини, що може перероблятися – 1650 тонн.

### **2.1.2 Підготовка вторинної сировини (зношені шини і відходи ГТВ)**

Сировина для виробництва поступає на підприємство автомобільним транспортом (самоскидом) і зберігається на складі сировини – відкритий майданчик з твердим покриттям.

Зношені шини і відходи ГТВ, що доставляються на склад, сортуються за типорозмірами.

Цілі автомобільні покришки спрямовуються на ділянку підготовки сировини, де їх ріжуть алігаторними (гільйотинними) ножицями.

### **2.1.3 Підготовка установки до запуску**

Гумовмісні відходи перед завантаженням в реактор зважуються на платформних вагах і завантажуються в знімну реторту. Після завантаження

реторта закривається кришкою і може встановлюватися як в гарячу піч, так і в холодну (при запуску). Затвор по периметру поверхонь реторти і печі, що сполучаються, забезпечує герметизацію внутрішнього простору печі. Потім реторта за допомогою козлового крану поміщається у піролізну піч і нагрівається без доступу кисню.

Піч реторти є вертикальним циліндричним апаратом з високотемпературною ізоляцією. У нижній частині шахти печі встановлені колосники для спалювання твердого палива і пристрій пальника для спалювання горючих газів. Інтенсифікація горіння і перемішування топкових газів досягається повітряним наддуванням. Первинний розпал печі робиться за допомогою твердого палива (дров), по мірі виділення парогазової суміші, включаються газові пальники.

#### **2.1.4 Запуск установки реактора**

Конструктивне рішення установки реактора забезпечує рівномірний перерозподіл тепла за усім обсягом трубчастого корпусу. Після підняття температури в котлі-утилізаторі до 200°C починається процес термічного розкладання початкової сировини, внаслідок чого відбувається виділення парогазової суміші, що поступає на колону ректифікації. Максимальний температурний режим котла-автоклава складає 450°C, максимальний тиск 0,07 атм. У колоні ректифікації відбувається конденсація рідких фракцій і піролізної води. У печі відбувається нагрів і термічна деструкція полімерних молекул каучуків гуми з утворенням парів цих фрагментів – органічних сполук і залишку сажі з металокордом. Пари, що утворюються, безперервно відводяться по ізольованому трубопроводу (температура близько 450°C) в систему охолодження і конденсації.

Конденсат і газы, що не сконденсувалися, які несуть в собі механічні домішки рідких вуглеводнів, відводяться по трубопроводу у збірник – сепаратор для збору рідких продуктів піролізу і часткового уловлювання бризок рідких

продуктів з газового потоку. Остаточне очищення газу здійснюється в сепараторі. Газ, що утворився, по трубопроводу відводиться або в камеру допалу, або в газгольдер для його подальшого використання.

Процес піролізу вважається завершеним, коли кількість газу, що виділяється, недостатня для роботи пальника або тиск газу складає 0,01 атм.

Розпал другої печі робиться після появи достатньої кількості газу від першої печі. Експлуатація другої печі робиться аналогічним чином.

### **2.1.5 Зупинка установки реактора**

Зупинка установки реактора робиться в наступному порядку:

- припиняється подання палива на пальники, фіксується час відключення пальників;
- охолодження реторти в печі до 200°C з включеним вентилятором;
- виймається реторта і ставиться на охолодження;
- по мірі охолодження твердого залишку, він вивантажується (вручну або за допомогою додаткових механізмів) в підскляник і спрямовується на ділянку його переробки і зберігання.

Перед витяганням реторти слід зменшити температуру в печі. Витягання реторти при температурі видимого розжарювання – неприпустиме. Скидання температури печі здійснюється шляхом охолодження повітрям під природною тягою. Для цього необхідно після згасання полум'я пальника, закрити дверці золотника, трохи відкрити двері печі і витримати піч біля 45 хвилин.

Після охолодження печі необхідно від'єднати парогазовий трубопровід реторти від холодильника.

За допомогою козлового крану реторта витягається з печі і встановлюється вертикально в зоні охолодження реторт на майданчику козлового крану.

Далі здійснюється операція кантування реторти і за допомогою спеціальних пристосувань козовим краном витягається залишок сажі з металокордом. Залишок сажі з металокордом спрямовується на додаткове подрібнення на

кульковому млині, а потім транспортером подається в завантажувальний мішок через магнітний барабан.

### **2.1.6 Пакування та відвантаження кінцевих продуктів**

Технічний вуглець упаковується в тару (мішки) і відвантажується споживачеві. Металокорд завантажується в контейнери і козловим краном перевозиться на майданчик зберігання металобрухту.

Пічне паливо зі збірника насосом перекачується в резервуар для відстою, потім насосом перекачується в резервуар об'ємом 20 м<sup>3</sup> – сховище пічного палива.

Резервуари розташовані в резервуарному парку. Резервуарний парк має бетонну огорожу заввишки 0,5 м на випадок аварійного розливу рідин, що зберігаються в резервуарах. Крім того, за огорожу встановлено аварійну ємність для зливу пічного палива у разі аварії.

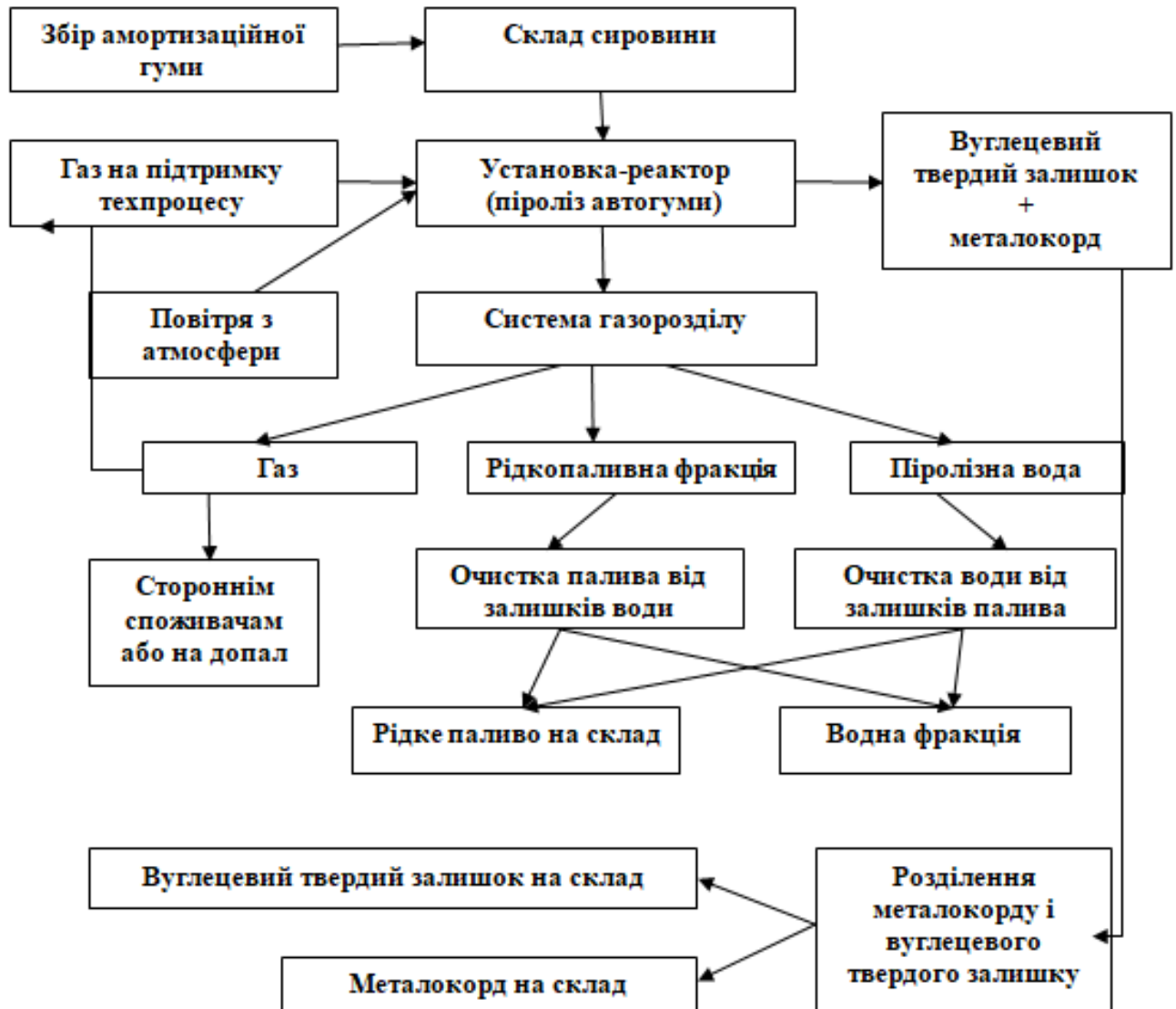
Для відвантаження споживачеві пічне паливо насосом подається до автоналивного стояка для завантаження в автоцистерну.

Усі етапи технологічного процесу представлені на рис. 2.1.

Водопостачання на господарчо-побутові та виробничу потреби – не передбачено.

Виробничі та господарчо-побутові стоки – відсутні.

Електропостачання – напругою розподільної мережі 380 В и 220 В, споживча потужність виробничої забудови – 210 кВт/добу.



**Рисунок 2.1 – Принципова технологічна схема переробки зношеної автогуми методом піролізу**

### 2.1.7 Обладнання, пристрої та механізми

В технологічному процесі задіяні:

- автомобіль КамАЗ – вантажопідйомністю 20 т;
- установка піролізу FORTAN-4: роторна піч; реторта; холодильник (теплообмінник); збірник-сепаратор; система наддування; борторіз зі встановленою потужністю 0,75 кВт; колона охолоджувач;
- насос шестерінчастий продуктивністю 4 м<sup>3</sup>/годину;

- ножиці гільйотинні (алігаторні);
- кульовий млин;
- сито вібраційне з приймальним лотком;
- механічний фільтр;
- кран козловий електричний з електроталлю вантажопідйомністю 5т;
- автоцистерна для нафтопродуктів ємністю 20 м<sup>3</sup>;
- автоцистерна для нафтопродуктів ємністю 5 м<sup>3</sup>;
- резервуар горизонтальний циліндричний сталевий ємністю 20 м<sup>3</sup>
- насос шестерінчастий продуктивністю 10 м<sup>3</sup>/годину;
- стояк автоналивний ;
- сходи автоналивання;
- ваги платформені;
- візок гідравлічний.

### **2.1.8 Вимоги до упаковки, маркування, транспортування і зберігання продукції**

➤ Піролізне рідке паливо – відповідно до ГОСТ 1510-84 «Нафта і нафтопродукти. Маркування, транспортування і зберігання». Зберігання рекомендований в горизонтальних або вертикальних резервуарах по ГОСТ 17032-71. Транспортування усіма видами обладнаних транспортними засобами для транспортування мазуту;

➤ Вуглецевий твердий залишок – для упаковки продукції високої якості застосовувати мішки паперові по ГОСТ 2226, з наклеєним маркуванням. У маркуванні вказується найменування продукту, посилання на ТУ, дата випуску, теплота згорання, клас пожеже небезпечності. Зберігання фасованої продукції в сухому, провітрюваному місці, захищеному від опадів і ґрунтових вод. Транспортування фасованої продукції високої якості – в контейнерах тих, що оберігають від опадів. Продукція низької якості поставляється в навалювання, за умови забезпечення захисту від опадів;

➤ Піролізний газ – по фактичному утворенню використовується у технологічному процесі.

➤ Металокорд – для зберігання рекомендується бетонований майданчик, накритий легким дахом для захисту від атмосферних опадів. Пакується у брикети згідно ГОСТ 2787-75 пунктів (12А), (13А).

## 2.2 Регенерація шин і гумотехнічних виробів

Регенерат – це продукт переробки гумових відходів, що характеризується здатністю змішуватися з каучуком та інгредієнтами та піддаватися повторній вулканізації. Відомо, що зношені шини можуть бути джерелом дешевої полімерної сировини при отриманні регенерату. За структурою, складом і властивостями регенерат подібний до гумових сумішей, що використовуються для виготовлення нових виробів. При регенерації відбувається термічна деструкція зв'язків сірки, у результаті їх вміст у регенераті зменшується. Багато новостворених зв'язків у регенераті є вуглець-вуглецевими. Прискорювачі регенерації гум забезпечують зниження тривалості або температури процесу, зменшення витрати пом'якшувача, покращення технічних якостей регенерату та гум з його добавками. Технологічні властивості гумових сумішей, що містять регенерат, покращуються. Тому при розподілі регенерату на технічні марки враховуються обидва ці фактори [16].

Основний процес виробництва регенерату – девулканізація.

Девулканізація – це процес, у якому відходи вулканізованої гуми перетворюються завдяки механічній, тепловій та (або) хімічній енергії до стану, в якому вони можуть змішуватися, перероблятися та вулканізуватися знову [17]. Нині широко поширений безперервний термомеханічний метод регенерації гуми. Він включає кілька основних стадій, таких як підготовка гумової крихти (дроблення шин наприклад), змішування крихти з хімічними компонентами, безпосередня переробка на обладнанні. Відомо, що менше розміри частинок крихти, тим швидше і рівномірно відбувається набухання гуми



в пом'якшувачах і нагрівання її до заданої температури. Це призводить до отримання більш рівномірно деструктованого матеріалу, зменшення вмісту в девулканізаті недостатньо девулканізованих частинок гуми ("круп") і, як наслідок цього, - отримання більш однорідного за якістю регенерату, зниження кількості відходів рафінування та підвищення продуктивності обладнання для рафінування. Однак у міру зменшення розмірів частинок гумової крихти зростають витрати на її виробництво. У зв'язку з цим при існуючих в даний час способах отримання гумової крихти застосування для отримання регенерату гумової шинної крихти з розмірами частинок 0,5 мм і менше, як правило, економічно недоцільно [18].

### **2.2.1 Опис процесу регенерації**

При комплексному використанні гумово-каучукових матеріалів та металу, що містяться у зношених шинах, з 1 т цих відходів можна виділити для повторного використання близько 750 кг гуми, 150 кг хімічних волокон та 30–40 кг сталі. Внаслідок термомеханічної обробки з додаванням пластифікуючих матеріалів зношена гума може бути девулканізована. Як пластифікуючі матеріали використовуються нафтові гудрони або малов'язкі бітуми, важкі екстракти селективного очищення масляних фракцій, кам'яновугільні важкі олії, смоли, дорожні дьогті. При оптимальних технологічних параметрах на основі зношеної гуми отримують гумово-бітумні та гумово-дьюгтові в'язучі високої якості. Застосування 1 тонни регенерату здатне заощадити близько 500 кг синтетичного каучуку. Регенерат отримують методом очищення непридатних для подальшого використання гумових виробів за допомогою кислот і лугів, нагрівання та введення добавок пом'якшувачів. Стару гуму зазвичай подрібнюють у крихту з частинками до 1,5 мм або дрібніше.

Процес регенерації гуми ґрунтується на термомеханічному методі. Його можна поділити на кілька етапів.

Етап 1 – Переробка шин у крихту.

Автомобільні та інші покришки сортуються на групи за типом каучуків, що містяться в них. Потім шини відправляють на відділення металевого корда від каркаса шини, так як жорстка гума, а також щільний дріт, часто одягнений в тканину, не піддається процесу девулканізації. Після цього шини нарізаються в сегменти розміром 30-100мм і подаються в такому вигляді на вібростол, за якими неодноразово циркулюють через шредерну установку для доведення гумових чіпсів до необхідної фракції гумової крихти (як правило – до 3–5 мм). Весь процес супроводжується відділенням металу за допомогою магнітного сепаратора та текстилю за допомогою текстильного сепаратора.

Етап 2 – Девулканізація.

З бункера гумова крихта надходить через дозатор змішувач. Одночасно з гумовою крихтою змішувач подають розчин активатора в пом'якшувачі. Робоча суміш, що виходить із змішувача, проходить у загальний шнек, з якого вона розподіляється в черв'ячні девулканізатори. Конструктивні особливості машини забезпечують такі умови обробки, за яких гума, перебуваючи у стані тонкої плівки, піддається впливу великих механічних сил. Деструкуюча дія механічної енергії на вулканізатор у черв'ячному девулканізаторі посилюється дією тепла, що виділяється безпосередньо в масі гуми. Тривалість перебування гуми в девулканізаторі не перевищує 6–8 хв, температура суміші в робочій камері – близько 200 °С. При виході з черв'ячного девулканізатора девулканізатор швидко охолоджується і надходить на підготовчі рафінувальні вальці.

Етап 3 – Механічна обробка девулканізату.

На рафінувальних вальцях полотно, що отримується, товщиною не більше 0,17 мм, згортається в рулони масою не більше 15 кг.

### **2.2.2 Готовий продукт**

Матеріали випускаються у вигляді полотен товщиною до 10 мм, шириною до 1,2 м і довжиною більше 10 м і плиток розміром 600х600 мм. Полотна товщиною близько 8 мм використовуються як теплоізоляційні, вібро-,

шумопоглинаючі, декоративні та підлогові покриття на дитячих майданчиках і спортивних стадіонах. Регенератні суміші мають меншу усадку і мають хорошу каркасність. При вулканізації виробів, що містять регенерат, без застосування форм деформація заготівлі незначна. При повторному вальцюванні регенератні суміші пластицюються меншою мірою, ніж суміші, приготовані з урахуванням каучуку, тобто. вони менш чутливі до перепластикації. Регенератні суміші бажано застосовувати у виробництві формових виробів, особливо великих розмірів, так як вони повільно розтікаються і краще витісняють повітря з форм, що запобігає утворенню бульбашок та недопресування.

При використанні регенерату може бути скорочена витрата прискорювачів та оксиду цинку. Регенерат перешкоджає реверсії вулканізації. При виготовленні гумових сумішей, що містять регенерат, спочатку окремо пластицирують каучук та регенерат, а потім їх змішують. Сірку та прискорювач вводять у суміш з розрахунку на загальний вміст полімеру (каучуку та каучукової речовини регенерату). Якщо гума повинна володіти підвищеним опором старінню, вміст сірки знижують на 20–30% в порівнянні з звичайно прийнятим для сумішей на основі каучуку. Антиоксиданти та наповнювачі вводять лише з розрахунку на вміст каучуку. Це тим, що вони практично розподіляються в каучуку; в частках регенерату містяться тільки ті наповнювачі, які були у вихідній гумі, що регенерується. Властивості гум, що містять регенерат, можуть бути значно покращені введенням у суміші активних підсилювачів (тонкодисперсного технічного вуглецю, високомолекулярних смол). Регенерат застосовують у виробництві шин, гумових технічних виробів (транспортних стрічок, рукавів, прокладок, акумуляторних баків), у виробництві гумового взуття. При використанні регенерату в губчастих гумах знижується еластичне відновлення сумішей і зменшуються коливання в розмірі пор при вулканізації. З розчинниками (зазвичай у присутності смол) регенерат пропонує цінні клеї з високим вмістом каучукової речовини. З одного регенерату переважно готують лише невідповідні вироби: килими, побутові доріжки, напівтверді трубки для ізоляції, садові рукави та інших.

Відпрацьовану гуму застосовують також у виробництві гідроізоляційних будівельних матеріалів, матеріалів для підлоги, клеїв, мастик та герметиків.

Ефективним напрямом є переведення гуми в розчинний стан і застосування як в'язучого для виробництва ущільнюючих, гідроізоляційних та покрівельних мастик, дорожніх сумішей.

### 2.2.3 Обладнання, пристрої та механізми

Потрібне приміщення: 200 – 250 м<sup>2</sup>.

Загальна потужність лінії: 200 кВт, за годину – близько 120 кВт.

Обладнання необхідне для проведення процесу регенерації гуми зображено в таблиці 2.2

Таблиця 2.1 – Обладнання необхідне для проведення процесу регенерації гуми

№ п/п	Обладнання	Кількість, шт
1	Пальник (Електричний/газовий)	1
2	Девулканізуюча ємність, бм <sup>3</sup>	1
3	Установки попередньої рафінації	2
4	Рафінуюча установка кінцева	1

### 2.2.4 Процес девулканізації гуми

Девулканізація гуми є основною стадією регенерації (рис.2.2). Тут під дією механічної, теплової, а також хімічної енергії окислення полімерної речовини вулканізатора відбувається перетворення гуми на пластичний продукт. Процес девулканізації здійснюється шляхом нагрівання подрібненої гуми з пом'якшувачами протягом декількох годин при температурі 160 – 190 ° С. У процесі девулканізації вулканізований каучук деструктується, внаслідок чого просторова структура вулканізату «розпушується», тобто зменшується густина

просторової сітки за рахунок руйнування частини поперечних сірчаних зв'язків і деякої частини основних молекулярних ланцюгів, що призводить до утворення розчинної фракції з середньою молекулярною масою 6000 – 12000 [19].



**Рисунок 2.2 – Процес девулканізації гуми**

Таким чином, каучукова речовина в регенераті знаходиться у вигляді маси «розм'якшеного» і набряклого в пом'якшувачі гелю (нерозчинна частина) і розподілених у ній частинок золю (розчинна частина). Процес руйнування просторової сітки полегшується набуханням гуми в пом'якшувачах. В результаті деякого руйнування сітчастої структури вулканізату утворюється девулканізація набуває пластичності, здатності до часткового розчинення, міцність його при розтягуванні стає значно нижчою за міцність при розтягуванні вихідної гуми.

У продукті девулканізації так само як і в м'якому вулканізаті, більшість подвійних зв'язків залишається ненасиченою, чим пояснюється здатність регенерату вулканізуватися. Девулканізацію гум з натурального каучуку та гум із синтетичного каучуку ВКВ або СКС-30 проводять у різних умовах. Гума з натурального каучуку, що містить невелику кількість сірки, може бути девулканізована шляхом нагрівання без добавки пом'якшувача.

При регенерації гум з натрій-бутадієнових каучуків, схильних до структуровання та зниженого вмісту подвійних зв'язків у головних ланцюгах порівняно з натуральним каучуком, необхідно застосовувати значну кількість

пом'якшувачів.

Для успішного проведення девулканізації гум із синтетичних каучуків потрібно більш тонке подрібнення гуми для збільшення поверхні та полегшення взаємодії з пом'якшувачами. Сприятливий вплив робить також на девулканізацію цих каучуків зниження температури та зменшення тривалості нагрівання при девулканізації, що призводить до уповільнення структурування каучуку. Тривале нагрівання може вплинути на пластичність регенерату із синтетичного каучуку СКБ або СКС.

Роль пом'якшувачів при девулканізації зводиться до того, що молекули пом'якшувачів каучуку збільшують міжмолекулярні відстані та зменшують міжмолекулярні взаємодії у каучуку і тим самим зменшують ймовірність процесу структурування; рухливість окремих елементів структури у своїй збільшується. Пом'якшувачі не лише беруть участь у процесі регенерації, а й входять до складу регенерату, підвищуючи його пластичність. Крім того, ненасичені сполуки, що містяться в пом'якшувачах, можуть взаємодіяти як з вільною сіркою, що міститься в вулканізаті, так і з сіркою, що виділяється при тепловій обробці при розпаді полісульфідних зв'язків; завдяки цьому також зменшується можливість структурування каучуку. У присутності пом'якшувачів, що мають у своєму складі ненасичені сполуки, схильні до окислення або утворення перекисів, відбувається пов'язане окислення пом'якшувача та вулканізату. Такі пом'якшувачі в умовах регенерації утворюють нестійкі перекисні сполуки, що розпадаються на радикали, які ініціюють окисну деструкцію вулканізованого каучуку [20].

### **2.2.5 Опис методів девулканізації гуми**

Застосовуються три основні методи девулканізації: водонейтральний, термомеханічний та паровий.

При водонейтральному методі девулканізації гумової крихти розміром 2,5–3,5 мм проводиться у вертикальних автоклавах при надлишку рідкої фази. В низх

гумова пульпа з додаванням 25–30 % пом'якшувача безперервно перемішується мішалкою. Процес проводиться в дві стадії: на першій гума набухає в пом'якшувачах 1,0–1,5 год при 80–150 °С, на другій температура піднімається до  $180 \pm 5$  °С, створюється тиск близько 1,1 МПа і девулканізація триває ще 4–5 год для гумових відходів, що не містять текстиль, та 5–8 год для відходів з кордним волокном. По закінченні процесу девулканізат прямує на зневоднення. Водонейтральний метод періодичний, багатоступінчастий, утворює велику кількість забруднених стоків, що підлягають очищенню [21]. Термомеханічний метод краще внаслідок своєї безперервності, повної механізації та автоматизації, нетривалості. При цьому не утворюються стічні води, що також знижує вартість регенерації. Однак у цьому способі необхідне чітке дотримання технологічних параметрів.

Термомеханічний метод краще внаслідок своєї безперервності, повної механізації та автоматизації, нетривалості. При цьому не утворюються стічні води, що також знижує вартість регенерації. Однак у цьому способі необхідне чітке дотримання технологічних параметрів. При термомеханічному методі використовується крихта розміром не більше 0,8 мм при вмісті текстильних волокон не менше ніж 5 %. Вона безперервно подається у змішувач, де змішується з пом'якшувачем та активатором. У тонкому зазорі між шнеком і корпусом за рахунок тепла, що виділяється при деформації гуми, впливу кисню та пом'якшувача вона частково девулканізується. Середня тривалість перебування гуми в змішувачі трохи більше 7 хв. Температура продукту не повинна перевищувати 190 °С, для чого корпус змішувача охолоджується водою. При подальшому проходженні через черв'ячний девулканізатор продукт охолоджується до температури 70–80 °С і в такому вигляді надходить на два рафінувальні вальці, де йому надається товарний вигляд: плівка, згорнута в рулон масою до 75 кг з товщиною полотна не більше 25 мм. При цьому відбувається гомогенізація регенерату, остаточне зневоднення, очищення від сторонніх включень і недостатньо деструктурованих частинок гуми [21].

При паровому методі дозовані пропорції знеструмленої гумової крихти

змішують з пом'якшувачами завантажують в девулканізаційний котел, де обробляють гострою парою під тиском 0,8–1,0 МПа при температурі 175–185 С протягом 7-8 год. Отриманий шляхом такої обробки девулканізація з метою гомогенізації та пластифікації суміші послідовно переробляють на вальцях (регенеративно-змішувальних та підготовчих рафінувальних) та пропускають через черв'яковий фільтр-прес (стейнер). Остаточну обробку гумової маси з видачею готового продукту (регенерату) проводять на випускних рафінувальних вальцях.

Основним недоліком парового методу є відсутність перемішування девулканізованої маси, що є головною причиною отримання неоднорідного за рівнем пластичності регенерату. Значно якісніший регенерат отримують водонейтральним методом, але технічно найбільш досконалим методом регенерації гуми є термомеханічний метод, що дозволяє значно прискорити технологічний процес, зробивши його безперервним, і забезпечити зниження собівартості регенерату за рахунок максимальної механізації та автоматизації виробництва.

### **2.3. Інші методи утилізації гумових відходів**

Для утилізації відходів гуми важливим є процес вулканізації, тому гумові відходи класифікуються на два види – гумові невулканізовані відходи і гумові вулканізовані відходи (гумотканні та гумометалеві відходи, шини). Оскільки основним компонентом гуми є каучук, то його вміст у гумових невулканізованих відходах може досягати 90%, а у гумових вулканізованих відходах – 50%. Тому невулканізовані гумові відходи можуть бути поверненні назад у виробничий процес без значної їх обробки. Як правило, до 60% таких відходів використовують у виробництві товарів широкого вжитку. Що стосується вулканізованих гумових відходів, то їх використовують не більше 30%.

Оскільки відходи мають різний каучук та різні наповнювачі, що впливає на подальшу їх утилізацію, і тому необхідно розділяти відходи за їх видами. В



той же час залишається низький рівень утилізації відходів. Саме з цими відходами щорічно втрачаються мільйони тон каучуку. Найбільш поширеним видом гумових відходів є шини, які утилізують на шиноремонтних заводах. Проте значний обсяг даних відходів від звичайних мешканців так і залишається неутілізованими. Термін розкладання шин понад 120 років, а хімічні їх компоненти є небезпечними для природних об'єктів.

Основною фізичною властивістю вулканізованих гумових відходів є їх еластичність, що ускладнює процес їх подрібнення. Тому для утилізації гумових відходів використовують фізичні та фізико-хімічні методи. До фізичних методів відноситься різні способи подрібнення, спалювання та піроліз.

До фізико-хімічних методів – регенерація, озонне руйнування. Саме на цих методах розробляються різні способи утилізації відходів, кожний з яких має свої переваги та недоліки [22].

До фізико-механічних методів належить різні методи подрібнення гуми: криогенне та механічне подрібнення, бародеструкція, а до термічних методів належать – спалювання та піроліз. Подрібнення – основний напрямок утилізації гумових відходів, який дозволяє зберегти фізико-технічні властивості гуми і не приводить до забруднення атмосферного повітря. Проте механічне подрібнення та бародеструкція приводить до інтенсивного зносу механічних деталей подрібнювачів, а криогенне подрібнення вимагає використання холодагенту (як правило, це рідкий азот), що збільшує собівартість продукту. Також метод криогенного подрібнення дозволяє відокремлювати металевий корд в одну стадію. Продуктом подрібнення є гумова крихта різного розміру та гумовий порошок. Теплотворна здатність гуми становить 32–34ГДж/кг, що дозволяє спалювати гумові відходи з метою отримання енергії. Проте під час спалювання утворюються небезпечні канцерогенні органічні речовини, що вимагає додаткового очищення викидів. Процес піролізу може проводитись у трьох температурних режимах: 400–500°C, 600–800°C і 900–1200°C. На кожному з цих етапів можна одержати готову продукцію або сировину для інших галузей промисловості (відповідно): гумове масло, яке можна використовувати як

пом'якшувач та як добавка до гумових сумішей; паливо (рідкі вуглеводні) і твердий осад (вуглецевий залишок), який можна використовувати в якості сажі в гумовотехнічному виробництві; сажа, шинний кокс з високою адсорбційною здатністю і горючий газ. Як і всі методи, кожний з фізичних методів має свої як переваги, так і недоліки (табл. 2.2).

Фізико-хімічні методи можуть бути застосовані як для отримання регенерату, так і для подрібнення гумових відходів. Регенерат отримують з гумової крихти. Завдяки своїм властивостям регенерат дозволяє замінити частину каучуку в гумовій суміші, покращуючи фізико-технічні характеристики гуми. Введення регенерату в суміш дозволяє також знизити енерговитрати на виробництво гумотехнічних виробів.

Отже використання регенерату зменшує собівартість готової продукції.

До основних методів регенерації належать паровий, який є найменш поширеним, водонейтральний і термомеханічний, який дозволяє отримати найбільш якісний регенерат.

Озонне руйнування використовується для подрібнення вулканізованої гуми в озонвмісному середовищі, що дозволяє отримувати високоякісну гумову крихту.

Даний метод також дозволяє відокремлювати металевий та тканинний корд в одну стадію.

Проведений аналіз двох методів утилізації гумових відходів свідчить про необхідність обґрунтованого підходу до їх вибору, базуючись на еколого-економічній ефективності.

Таблиця 2.2 – Переваги та недоліки різних фізичних та фізико-хімічних методів утилізації гумових відходів

Назва методу	Переваги	Недоліки
Фізичні методи		
Подрібнення (в цілому)	Широкий спектр використання	Складність подрібнення

	гумової крихти.	вулканізованих гумових відходів.
Кріогенне подрібнення	Отримання чистої крихти. Отримання гумового порошку тонкого помелу до 100–150 мкм. Зниження енерговитрат в 1,5–2 рази порівняно з механічним подрібненням.	Висока вартість холодоагенту. Складні системи охолодження. Рекуперація відпрацьованого озону. Обмеження сфери використання крихти через її гладку поверхню.
Механічне подрібнення	Зберігається активна поверхня гумового порошку. Можлива переробка шин з металевим кордом і текстильним, а також комбінованих шин. Низький рівень енерговитрат.	Абразивний знос механічних деталей подрібнювачів. Низька продуктивність. Висока собівартість гумової крихти.
Бародеструкція	Компактність обладнання. Невисока енергоємність.	Подрібнення металокорду приводить частого зношення механічних деталей подрібнювачів.
Спалювання	Низька вартість отримання енергії	Значне забруднення атмосферного повітря, що вимагає додаткової очистки
Піроліз	Одержання гумового масла, паливо та сажі	Необхідність додаткового очищення одержаних в процесі утилізації продуктів перед їх використанням
Високотемпературний піроліз	Одержання сажі, шинного коксу з високою адсорбційною здатністю, горючого газу	Температура до 1200°C  <i>Закінчення табл.2.2</i>
Фізико-хімічні методи		
Паровий метод регенерації гуми	Температура процесу девулканізації до 1850С	Подача пару під тиском 1МПа.Отримання неоднорідного за пластичністю регенерату через

		відсутність перемішування девулканізованої маси
Термомеханічний метод регенерації гуми	Регенерат характеризується більшою однорідністю та пластичністю	Температура процесу девулканізації до 210°C
Водонейтральний метод регенерації гуми	Температура процесу девулканізації до 1850С. Час девулканізації можна зменшити до 5 годин. Безперервне перемішування сприяє кращому набряканню гуми. Використання смол хвойної деревини сприяє руйнуванню залишків текстильних волокон	Необхідність використання води у значних об'ємах, яку необхідно відокремлювати та очищати після процесу девулканізації
Озонне руйнування	Висока якість гумової крихти. Простота технічного відокремлення гуми від інших матеріалів.	Зміна властивостей гумової крихти через її окиснення.

Важливим є врахування не тільки виду гуми у складі гумових відходів, а також врахування рівня негативного впливу на атмосферне повітря. Не менш важливим є економічність самого процесу утилізації відходів. Тому, до питання утилізації гумових відходів необхідно підходити окремо до кожного їх виду.

#### **2.4. Порівняння методів утилізації зношених автомобільних шин**

Всі існуючі методи переробки відпрацьованих шин та гумотехнічних виробів за типом процесів, які лежать в їх основі, можна поділити на хімічні, фізичні і фізико-хімічні.

Найбільш поширеними серед хімічних методів є спалювання і піроліз. Метод спалювання шин неперспективний з енергетичної точки зору: з урахуванням ККД при спалюванні легкової шини кількість енергії приблизно

дорівнює одержуваній від спалювання 3 л нафти, а енергія, накопичена в шині, дорівнює енергії, одержуваної при спалюванні 27-30 літрів нафти. Крім того спалювання шин в печах ускладнюється тим, що до складу шин входять металеві елементи – бортові кільця, металокорд, шипи [22].

Оцінка енергоємності піролізу показує, що енергетично більш доцільно його проведення в області низьких температур. Крім того, при цьому відбувається трансформація хімічної структури гуми в більш м'яких умовах, що призводить до збільшення виходу у вигляді цільового продукту, рідких вуглеводнів [23]. Недоліком піролізу шин є, у більшості випадків, періодичність дії установок та необхідність додаткової обробки отриманих продуктів.

Фізико-хімічні процеси сполучають протікання хімічних процесів деструкції з дією механічної енергії.

Найбільш поширеним методами в цій групі є регенерація і девулканізація гуми. Регенерат, отриманий таким методом має дуже високу якість, проте експлуатація таких установок є достатньо витратною.

Після переробки зношених автомобільних шин цими двома методами отримуються зовсім різні продукти. Наприклад, в результаті утилізації шин методом низькотемпературного піролізу отримуються готова продукція яка може бути продана або використана як енергоресурс. Піролізне рідке паливо використовується в якості котельного пічного палива, вуглецевий твердий залишок (технічний вуглець) застосовується в якості сорбенту (активованого вугілля), у виробництві високочистого вуглецю, надходить як наповнювач на заводи, що виготовляють гумотехнічну продукцію, або використовується як висококалорійне паливо (по калорійності близький до коксу), металокорд здається на вторинну переробку, піролізний газ використовується на технологічні потреби (підтримка техпроцесу піролізу).

А ось в результаті утилізації шин методом регенерації і девулканізації гуми регенерат використовується як матеріал, який можна застосувати у різних сферах. Наприклад, у виробництві шин, гумових технічних виробів (транспортних стрічок, рукавів, прокладок, акумуляторних баків), у

виробництві гумового взуття. З розчинниками (зазвичай у присутності смол) регенерат має цінні клеї з високим вмістом каучукової речовини. Відпрацьовану гуму застосовують також у виробництві гідроізоляційних будівельних матеріалів, матеріалів для підлоги, клеїв, мастик та герметиків. Також, якщо перевести гуму в розчинний стан можна знайти застосування як в'язучого для виробництва ущільнюючих, гідроізоляційних та покрівельних мастик, дорожніх сумішей.

## ВИСНОВКИ

У роботі вирішена актуальна практична задача зі зниження ступеня екологічної небезпеки зношених автомобільних шин за рахунок імплементації екологічно безпечних технологій утилізації відпрацьованих автомобільних шин.

Основні результати роботи:

В результаті обстеження виявлено, що гумові шини, які є у складі транспортних засобів, є небезпечними для навколишнього середовища, у зв'язку з цим різко постає питання екологічної переробки таких відходів.

Встановлено, що відпрацьовані автомобільні шини відносяться до четвертого класу небезпеки. При зношуванні автомобільні шини виділяють високотоксичний пил у складі якого є небезпечний канцероген – бензопірен. Під час горіння покришок виділяється сажа і сірчиста кислота. Шини розкладаються в землі більше ста років, при цьому відбувається забруднення ґрунту, вимивання токсинів і канцерогенних речовин ґрунтовими водами.

Склад відпрацьованих автомобільних покришок містить вуглець технічний (35%), каучукова матриця (45%), металокард або полімер кард (12%) та інші. Через свій складний хімічний склад вважалася матеріалом, який не підлягає переробці. Однак сучасні методи утилізації дозволяють переробляти автомобільні шини, покришки, інші типи гуми в кінцевий продукт, джерело енергії, вторинну сировину.

За результатами аналізу було обґрунтовано пріоритетні напрямки поводження з відпрацьованими шинами. Найбільш доцільно використовувати їх у якості вторинної сировини, якщо вони зберігають свою форму. А для пошкоджених шин варто застосовувати піролізну установку з метою отримання корисних компонентів. В Україні переробка є пріоритетним методом утилізації відпрацьованих автомобільних шин.

В результаті переробки шин можна отримати наступні вироби: меблі, покриття для баскетбольних майданчиків і нову взуттєву продукцію, елементи інтер'єру тощо.

А також застосовувати їх в будівельній галузі. Способом регенерації є можливість повторно використовувати відпрацьовані автомобільні шини внаслідок термомеханічної обробки з додаванням пластифікуючих матеріалів. Отримані матеріали використовуються як теплоізоляційні, вібро-, шумопоглинаючі, декоративні та підлогові покриття на дитячих майданчиках і спортивних стадіонах.

Аналіз результатів переробки відпрацьованих автомобільних шин методом низькотемпературного піролізу свідчить про можливість утилізації шин без викидів або з мінімальними викидами забруднюючих речовин та отримання корисних енергоресурсів, які в подальшому або продаються, або використовуються в подальших технологічних процесах. Наприклад, піролізне рідке паливо, що використовується в якості котельного пічного палива; вуглецевий твердий залишок, який може застосовуватись в якості сорбенту (активованого вугілля) у виробництві високочистого вуглецю або використовуватися як висококалорійне паливо; високоякісний метал у вигляді металокорду, розрізаного на шматки, здається на вторинну переробку; піролізний газ використовується на технологічні потреби.



## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Waste management [Електроний ресурс]. – URL: <https://tristatedisposal.com/>
2. Ismayilov Kubaymurat, Karimova Kamola Gulomovna, – The Impact of Automobile Tires on the Environment from the Period of Raw Materials to the Disposal of Them. International Journal of Recent Technology and Engineering (IJRTE) ISSN: 2277-3878, Volume-8 Issue-3, September 2019
3. Плящук Л.Д. Утилізація гумових відходів /Л.Д.Плящук, Л.Л.Гурець, О.П.Будьонний //Вісник КДПУ ім. М.Остроградського. Випуск 5/2007 (46). Ч.1 – С.152 – 154.
4. Сергієнко М.І. Проблема утилізації автомобільних шин та шляхи її вирішення. /М.І.Сергієнко, А.І.Васильченко, М.П.Веремєнко// Збірник наукових праць. НТК «Енергетика. Екологія. Людина». Розділ «Інженерна екологія». – К., 2009. – С.338-341.
5. Спосіб утилізації автомобільних шин «Магнітний удар». – [Електроний ресурс] – URL: <http://www.dt.ua /3000/3100/31479> ]
6. Ch. S. S. R. Kumar and Avinash M. Nijasure, - Vulcanization of Rubber How to Alter Molecular Structure and Influence Physical Properties. Resonance, April 1997
7. Вулканізація [Електроний ресурс]. – URL: <https://uk.wikipedia.org/wiki/>
8. Bandyopadhyay, S.; Agrawal, S.L.; Ameta, R.; Dasgupta, S.; Mukhopadhyay, R.; Deuri, A.S.; Ameta, Suresh C.; Ameta, Rakshit (2008). An overview of rubber recycling. Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology 24: 73–112.
9. Awesome Uses For Old Tires [Електроний ресурс]. – URL: <https://autowise.com/7-uses-for-your-old-used-tires/>
10. ‘Green steel’ from old rubber tyres produces no waste or toxic fumes – CRC Association.
11. Ахметов С.А. Гл. 7 Теоретичні основи та технологія процесів первинної переробки нафти та газів // Фізико-хімічна технологія глибокої переробки нафти та газу. – УГНТУ, 1997. – Т. 2.

12. Термоліз // Велика радянська енциклопедія / гол. ред. А. М. Прохоров. – 3 вид. – Тому 1–30. – М.: «Радянська енциклопедія», 1969–1978.
13. Гірнична енциклопедія в 2 томах. Том 1 М.: «Радянська енциклопедія» 1984.
14. [Електронний ресурс]. – URL: <http://greenpower.com.ua/>
15. ГОСТ 2787-75
16. Шеин В. С., Основні процеси гумового виробництва: Навч. посібник для вузів / В. С. Шеин, Ю. Ф. Шутилин, А. П. Гриб. – Л.: Хімія, 1988. – 160 с., ил.
17. Садан К.Д. Довідник технолога з виготовлення ГТВ/ Садан К. Д., Джим Р. Уайт. – Рапра Текнолоджи Лимитед: Шобери, Шрусбери, Шропшир, Великобритания, 2001. – 576 с.
18. Клинков А.С. Утилізація та вторинна переробка полімерних матеріалів / Клинков А.С., Беляев П.С., Соколов М.В. – Тамбов: изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. – 80 с.
19. Механізм процесу девулканізації РТІ [Електронний ресурс]. – URL: [http://www.domrezin.ru/articles\\_15.html](http://www.domrezin.ru/articles_15.html)
20. Відходи шинної промисловості. [Електронний ресурс]. – URL: <http://megalektsii.ru/s63828t3.html>
21. Сербінова Л.А. Дослідження проблем поводження з відходами зношених автомобільних шин в Україні. Проблем охорони праці в Україні. 2019. №35(1). с.15–19.
22. Пляцук Л.Д., Гурець Л.Л., Будьонний О.П Утилізація гумових відходів // Вісник КДПУ ім. М. Остроградського. Випуск 5/2007 (46). Ч. 1 – С. 152 - 154.
23. Иванов К.С., Сурикова Т.Б. Сучасні екологічні та економічні проблеми утилізації відпрацьованих автомобільних шин // Матеріали МНТК ААИ. Книга 10, МГТУ «МАМИ», 2010 г. – С. 54 – 58.