

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

II тур Всеукраїнського конкурсу студентських наукових робіт 2020/2021 за напрямом «Експлуатація та ремонт засобів транспорту»

**РОЗРОБКА СПОСОБУ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ ГУМО-МАСТИЛЬНИХ
МАТЕРІАЛІВ У ВУГЛЕВОДНЕ ПАЛИВО**

Девіз “Паливо”

ЗМІСТ

	Вступ.....	3
1.	Державні програми по використанню альтернативних видів палива.....	4
2.	Негативний вплив зношених автопокришок на навколишнє середовище. Утилізація шин.....	5
3.	Технологія і устаткування для утилізації відпрацьованих шин.....	8
4.	Негативний вплив відпрацьованої олії на навколишнє середовище. Утилізація відпрацьованих олій.....	21
5.	Розробка системи переробки гумо-мастильних відходів для отримання палива.....	26
	Висновки.....	32
	Література.....	33

ВСТУП

Значні науково-технічні дослідження пропонують багаточисельні, альтернативні методи отримання палива, але виробництво і застосування тих або інших видів альтернативного палива в окремо взятій країні пов'язане з цілим рядом обмежень таких як географічних, кліматичних, економічних і інших. Наприклад, в нашій країні сировинна база для отримання етанолу і біодизельного палива на основі харчових культур як потенційна сировина в Україні виключаються з балансу, оскільки є не менш дефіцитними. Технічні сільськогосподарські культури в Україні, на відміну від екваторіальних країн, - сезонна сировина. Їхнє вирощування вимагає більших земельних площ.

Майже усі альтернативні джерела палива потребують отримання речовини для її переробки в паливо, що потребує значних затрат. У зв'язку з чим, в роботі розглянутий спосіб отримання палива з відпрацьованих матеріалів, покупка яких здійснюється за дуже низькими цінами або збирається безкоштовно, очищуючи при цьому навколишнє середовище.

Адже залежно від розміру одна автомобільна покришка вимагає від $0,5 \text{ м}^2$ до 2 м^2 площі зберігання, тобто утворення складів покришок не є рішенням проблеми утилізації.

Що ж стосується відпрацьованої олії, то реальний масштаб збитку, який наноситься економіці, природному середовищу і здоров'ю населення такими безвідповідальними діями з відпрацьованими оліями можна оцінити, лише усвідомивши той факт, що в Україні щорічно утвориться як мінімум 500 тис. т цих небезпечних відходів. По самих скромних підрахунках, тільки в українській столиці щорічно зливається не менш 20 тис. т відпрацьованої олії і це тільки на автомобільному транспорті.

Тому вкрай важливо створення виробництва по отриманню палива саме з цих матеріалів.

1 ДЕРЖАВНА ПРОГРАМА ПО ВИКОРИСТАННЮ АЛЬТЕРНАТИВНИХ ВИДІВ ПАЛИВА

В нашій країні рядом фахівців пропонувалося розробити програму з концепцією прискорення розширення паливної бази автотранспорту України, екологічно сприятливими видами нетрадиційних палив.

З погляду економіки потрібно розглядати питання впровадження альтернативних видів палива і екологію. У такому мегаполісі, як Київ, де достатньо фінансів, на перше місце слід поставити питання екології. Пріоритет в ліцензуванні на перевезення людей автотранспортом повинен належати тим компаніям, які працюють на альтернативних видах палива. В країні є можливість довести споживання альтернативних видів палива до 6,6 – 6,8 %. В основному можна зробити це за рахунок природного газу – 4,3 – 4,5 % і 2,3 % – за рахунок біопалива. В подальшому – збільшити використання природного газу на автомобільному транспорті до 12 – 13 %, щоб загальна кількість альтернативних видів палива в балансі складала 23 – 24 %, тобто вийти на європейський рівень.

Першочергово повинні переобладнатися спецавтомобілі, комунальний транспорт, які мають невеликий ресурс пробігу, де дуже ефективно використовувати газове паливо.

Вже зараз в системі транспорту України створена мережа з 150 підприємств, які переобладнали дорожньо–транспортні засоби для роботи на стислому природному газі і зрідженому нафтовому газі.

У Україні приводами компресорів АГНКС приблизно на 99 % є електромотори. З іншого боку, щоб станція була автономна і не залежала від централізованої подачі електроенергії на привід компресора, слід будувати станції, з газовими двигунами [1].

2 НЕГАТИВНИЙ ВПЛИВ ЗНОШЕНИХ АВТОПОРИШЕК НА НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ. УТИЛІЗАЦІЯ ШИН

Динамічне зростання парку автомобілів у всіх розвинених країнах приводить до постійного накопичення зношених автомобільних шин. За даними Європейської Асоціації по вторинній переробці шин (ЕТРА) загальна вага зношених, але неперероблених шин досягла: у Європі-2,5 млн. тонн; у США-2,8 млн. тонн; у Японії-1,0 млн. тонн.

Проблема переробки зношених автомобільних шин і гумотехнічних виробів, що вийшли з експлуатації, має велике екологічне і економічне значення для всіх розвинених країн світу. А невосповнимість природної нафтової сировини диктує необхідність використання вторинних ресурсів з максимальною ефективністю. Шини, що вийшли з експлуатації, накопичуються в місцях їх експлуатації (у автогосподарствах, на аеродромах, промислових і сільськогосподарських підприємствах, гірничозбагачувальних комбінатах і т.д.). Шини, що вивозяться на звалища або розсіяні на навколишніх територіях, тривалий час забруднюють навколишнє середовище унаслідок високої стійкості до дії зовнішніх чинників (сонячного світла, кисню, озону, мікробіологічних дій). Місця їх скупчення, особливо в регіонах з жарким кліматом, служать сприятливим місцем існування і розмноження ряду гризунів і комах, що є рознощиками різних захворювань. Крім того, шини володіють високою пожежонебезпечністю, а продукти їх неконтрольованого спалювання роблять украй шкідливий вплив на навколишнє середовище (грунти, води, повітряний басейн).

У табл. 1.1 наводяться дані про кількість утилізованих шин і способи їх вторинного використання у ряді країн Європи, США і Японії (Rapra Review Report. № 99, 1997, Rapra Technology Ltd.).

Проблема використання зношених шин має також істотне економічне значення, оскільки потреби господарства в природних ресурсах безперервно ростуть, а їх вартість постійно підвищується.

Необхідність постійно утилізувати промислові відходи, зокрема зношені автопокришки, затьмарює існування сучасного суспільства. У західних країнах змогли част-

ково організувати цей процес і зробити його прибутковими. По різних даним, в Європі переробляється до 80% відпрацьованих шин. Україна не дотягує і до 10%.

*Таблиця 1.1 - Кількість утилізованих шин в Європі, США і Японії
і способи їх переробки*

Країна	Об'єм утворення, тис. т	Вивезено на звалище, %	Отримання енергії, %	Відтворення протектору %	Отримання гумової крихти, %	Експорт %	Інше %
Німеччина	550	2	38	18	15	18	9
Великобританія	450	67	9	18	6	-	-
Франція	425	52	10	13	6	19	-
Італія	330	53	14	27	-	6	-
США	2800	59	22	9	9	3	1
Японія	840	8	43	9	12	25	3
СНД	800	96	-	1	3		

Використання зношених шин, що містять окрім гуми, технічні властивості якої близькі до первинних, велику кількість армуючих, текстильних і металевих матеріалів є джерелом економії природних ресурсів.

Крім того, ліквідація звалищ зношених шин дозволить звільнити для використання за призначенням значні площі займаних ними земель.

При згоранні шин утворюється такі хімічні сполуки, які, потрапляючи в атмосферне повітря, стають джерелом підвищеної небезпеки, для людини це: - бифеніл; - антрацен; - флуорентан; - пирен; - бенз(а) пирен.

Два з'єднання з перерахованих – бифеніл і бенз(а) пирен відноситься до сильних канцерогенів. Не випадково Європейська Рада прийняла спеціальну Директиву «Про

звалища», по якій вводиться заборона на їх спалювання.

Викинуті на звалища або закопані шини розкладаються в природних умовах не менше 100 років. Контакт шин з дощовими осіданнями і ґрунтовими водами супроводжується вимиванням ряду токсичних органічних сполук: дифеніламіна, дибутилфталата, фенантрена і т.д. Всі ці з'єднання потрапляють в ґрунт. А гума, що є високомолекулярним матеріалом, відноситься до термореактивних полімерів, які на відміну від термопластичних не можуть перероблятися при високій температурі, що створює серйозні проблеми при вторинному використанні гумових відходів.

Багато розвинених країн готові оплачувати сам факт утилізації автомобільних покришок з розрахунку: 150-200 EUR за тону.

Зношені шини, що вийшли з експлуатації, є джерелом тривалого забруднення навколишнього середовища:

- шини не піддаються біологічному розкладанню;
- шини вогнебезпечні і, у разі спалаху, погасити їх досить складно;
- при складуванні вони є ідеальним місцем розмноження гризунів, кровосасальних комах і служать джерелом інфекційних захворювань.

Разом з тим, амортизовані автомобільні шини містять в собі цінну сировину: каучук, метал, текстильний корд.

Проблема переробки зношених автомобільних шин і гумо-технічних виробів, що вийшли з експлуатації, має велике екологічне і економічне значення для всіх розвинених країн світу. Не відновлення природної нафтової сировини диктує необхідність використання вторинних ресурсів з максимальною ефективністю.

3 ТЕХНОЛОГІЯ І УСТАТКУВАННЯ ДЛЯ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ШИН

Гума відноситься до високомолекулярних матеріалів – реактопластам, які не можуть, на відміну від термопластов (наприклад, поліетилену) перероблятися з отриманням вторинних гранул, придатних для випуску товарних виробів. До традиційних способів переробки зношених покришок відносяться відновний ремонт накладенням нового протектора, регенерація гуми, подрібнення гумових відходів з витяганням крихти і порошку (рис. 3.1); спалювання відпрацьованих шин з отримання енергії; виробництво з гумових відходів і автошин регенованого матеріалу, а також піроліз гуми, який є одним з найбільш перспективних напрямів утилізації автомобільних шин, що дозволяє отримати продукти необхідні для народного господарства.



а)



б)

Рис. 3.1. Метод попереднього подрібнення відпрацьованих шин (а - стаціонарний шредер, загальний вигляд; б – шредер, що безпосередньо подрібнює шини)

На АТП і підприємствах інших галузей, за кордоном накопичений досвід використання зношених покришок в цілому вигляді. Відсутність в даний час ефективних способів переробки таких покришок викликає необхідність створення місць зберігання їх на підприємствах, на що відволікаються виробничі площі, що не передбачаються проектами.

У гірській справі, будівництві широко застосовуються пересувні опори ліній електропередач, які встановлюють на металеві сани (санчата), виготовлені з швелера, куточка або металевих листів. Як підстава під опори замість саней використовуються зношені покришки великих діаметрів (3— 3,5 м). Верхня стійка виконується у вигляді металевої ферми, звареної в жорсткий каркас, що встановлюється на покришку за до-

помогою металевих розкосів. Для стійкості внутрішня порожнина покоришки забиваються буровим штибом. Опори транспортуються за допомогою зчіпного пристрою. Підстава з великогабаритних покоришок має необхідну міцність на стиснення і на стирання. Виключається виникнення жорстких ударів при пересуванні опор по уступах місцевості. Економія металопрокату на одну опору лінії електропередачі складає 1,8 т.

Покоришки невеликих діаметрів можуть застосовуватися в конструкції стрічкових транспортерів замість несучих металевих роликів. Здатність покоришок пом'якшувати удари використовується для оберігання бічних частин судів від ударів при швартуванні, як підстава при розвантаженні вантажів або фундамент для кріплення установок, що створюють вібрацію в процесі роботи.

Покоришки, що розрізають по радіусу на сектори застосовуються в пристроях для очищення трубопроводів великих діаметрів від піску, будівельного сміття і інших відкладень. Ефективним технічним рішенням є застосування відпрацьованих покоришок для виготовлення йоржів-поршнів, які дозволяють в 8 разів прискорити очищення водопровідних труб діаметром 400 — 1400 мм [1]. Покоришки, що розрізають на впіл, стягують тросами в єдину гнучку конструкцію, яка утворює йорж-поршень. Його вводять в ділянку водопроводу, воду подають під тиском з напірного боку. Під дією тиску йорж-поршень пересувається в трубопроводі, здійснюючи очищення. На промивці однієї ділянки трубопроводу діаметром до 1400 мм і протяжністю в 1 км зекономлюється 80 тис. м³ питної води. Характерною особливістю конструкції є те, що вона здатна проходити повороти трубопроводу.

При проведенні вибухових робіт зношені покоришки можуть використовуватися для пристрою загород. Ними обладнали квіткові клумби, контейнери для зберігання кріплення і інших дрібних виробів. З покоришок отримують амортизаційні прокладки для залізничних і трамвайних колій.

Одним з ефективних рішень є використання відпрацьованих покоришок як будівельні блоки для стін гаражів, майстерень, складів і т.п. У ряді зарубіжних країн (Англія, Канада, США) застосовуються конструкції стінок для гаражів, в яких покоришки з'єднуються між собою болтами і гайками. Така збірка вимагає багато часу і точної підгонки елементів конструкції.

Простішим рішенням є конструкція стінок, в якій зношені покришки однакового розміру збираються в блоки. Кожна покришка зміщена по відношенню до іншої (за принципом кладки цеглини). Покришки кріпляться один до одного за допомогою вертикальних металевих стійок-стягувань. Останні у верхній і нижній частинах стінок з'єднуються з поперечиною різьбовим з'єднанням. Зведення споруд у такий спосіб одночасно є і складуванням відпрацьованих покришок. Дах такої споруди може бути виконаний з віконних рам списаних автобусів. У деяких зарубіжних країнах (Японія, Німеччина) армовані металокордом зношені покришки використовують як паливо в цементних печах, що обертаються. Теплотворна здатність покришок складає 33—35 МДж/кг проти 27...30 МДж для вугілля. Вони завантажуються в груби нерозрізаними, що дозволяє уникнути великих витрат, пов'язаних з їх розрізанням, зберіганням і транспортуванням. Проте спалювання покришок для отримання теплової енергії вважається тимчасовою мірою. Одним з головних недоліків переробки спалюванням є знищення хімічно цінних речовин і негативна дія на навколишнє середовище.

Відновлення шин. 1:2 - таке співвідношення продажів нових і відновлених покришок в країнах Західної і Центральної Європи і Скандинавії.

Так **компанія Marangoni (Італія)** окрім виробництва покришок для вантажних і легкових автомобілів і автобусів випускає устаткування і матеріали не тільки для відновлення покришок, але і для їх безвідходної утилізації.

Marangoni успішно реалізує технологію відновлення покришок за допомогою готових протекторів кільцеподібної форми. Спеціальний верстат розтягує гумове кільце і надягає його на підготовлений бреккер (рис. 3.2).



Рис. 3.2. Установка для відновлення шин

Регенерація зношених покришок є найбільш поширеним способом переробки. При регенерації гума піддається комплексу складних хімічних, фізико-хімічних і механічних процесів. Собівартість регенерата в 4 – 6 разів нижче за собівартість синтетичних каучуків. Окрім традиційного застосування регенерата в шинних сумішах він знаходить все більше використання для виготовлення виробів невідповідального призначення і в дорожньому будівництві. Введення регенерата в дорожнє покриття збільшує термін його служби в 4 – 5 разів.

Спектр використання гумової крихти достатньо широкий. Подрібнена гума (рис. 3.3), очищена від корду, застосовується також для виробництва будівельних і технічних матеріалів — рулонних гідроізоляційних матеріалів (ізол, релін, бризол), гумобитумной мастики, полов для тваринницьких і виробничих приміщень замість дерев'яних і бетонних, для виготовлення спортивних споруд, хімічно стійкої тари і ін.

При низькотемпературній обробці зношених шин (розробник і устаткування ЗАТ "ALMAS ENGINEERING") дроблення проводиться при температурах $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$, коли гума знаходиться в псевдокрихкому стані. Дроблення при низьких температурах значно зменшує енерговитрати на дроблення, покращує відділення металу і текстиля від гуми, підвищує вихід гуми.



Рис. 3.3. Гумовий порошок з дисперсністю 50 – 200 мкм очищається від залишків металу і текстильного корду

У всіх відомих установках для охолодження гуми використовується рідкий азот. Але складність його доставки, зберігання, висока вартість і високі енерговитрати на його виробництво є основними причинами, стримуючими в даний час впровадження низькотемпературної технології.

Технологічна лінія переробки шин (рис. 3.4) низькотемпературною обробкою по-

лягає в подачі в машину для видалення бортових кілець зношених автомобільних шин. Після цього шини поступають в шиноріз і далі в ножову роторну дробарку. Потім слідує магнітний сепаратор і аеросепаратор. Для охолодження порізані і заздалегідь очищені шматки гуми подаються в холодильну камеру, де охолоджуються до температури -50°C – -90°C . Холодне повітря для охолодження гуми подається від генератора холоду повітряної турбоохолодильної машини. Далі охолоджена гума потрапляє в подрібнення роторної лопатки, звідки вона прямує на повторне очищення в магнітному сепараторі і аеросепараторі, де відбирається гумова крихта менше 1 мм ... 0,5 мм, а також більша і завантажується в мішки і відправляється до замовника.



Рис. 3.4. Низькотемпературна обробка шин

Бародеструкційна технологія переробки покриттів заснована на явищі "псевдо-зріджування" гуми при високому тиску і витікання її через отвори спеціальної камери. Гума і текстильний корд при цьому відділяються від металевих бортових кілець, подрібнюються і виходять з отворів у вигляді первинної гумо-тканинної крихти, яка піддається подальшій переробці: доподрібнюванню і сепарації. Металокорд витягується з камери у вигляді спресованого брикета. Продуктивність лінії 6000 т/год. Схема лінії представлена на рисунку 3.5.

В установці високого тиску шина завантажується в робочу камеру, де відбува-

ється екструзія гуми у вигляді шматків розмірами 20-80 мм і відділення металокорду.

Після установки високого тиску гумовотканинна крихта і метал подаються в апарат очищення брикетів для відділення металокорду (поступає в контейнер) від гуми і текстильного корду, виділення бортових кілець. Далі решта маси подається в магнітного сепаратора, де уловлюється основна частина брекерного металокорда. Маса, що залишилася, подається в роторну дробарку, де гума подрібнюється до 10 мм.

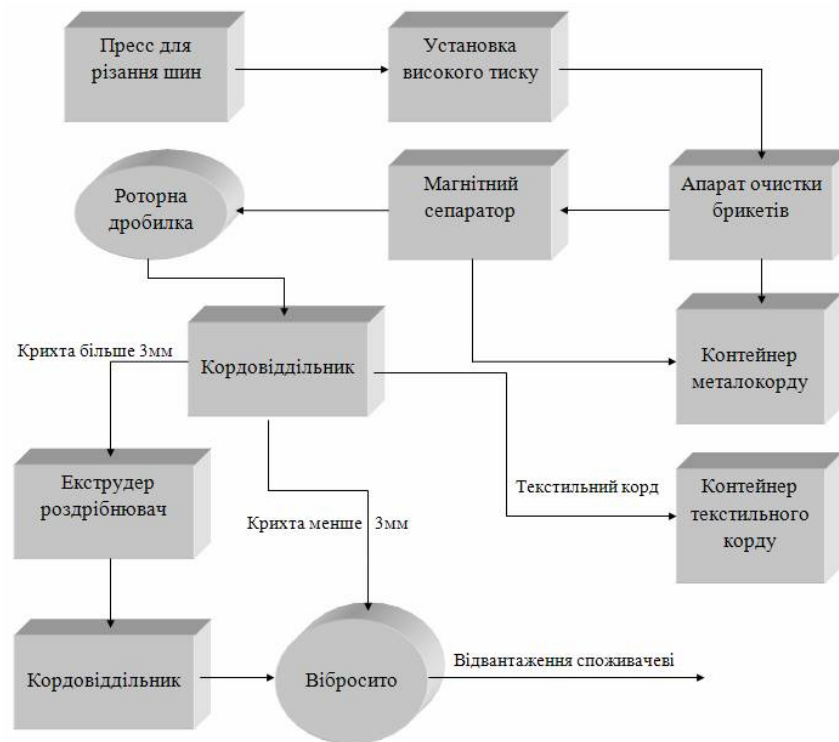


Рис. 3.5. Бародеструкційна технологія переробки покришок

Далі знов в кордовіддільник, де відбувається відділення гуми від текстильного корду і розділення гумової крихти на дві фракції: · менше 3 мм; · від 3 до 10 мм.

Текстильний корд, що відокремився від гуми, поступає в контейнер.

Після подрібнення знов в кордоотделитель. Текстильний корд - в контейнер, а гумова крихта - у вібросито, де відбувається подальше її розділення на три фракції: I - від 0,3 до 1,0 мм; II - від 1,0 до 3,0 мм; III - понад 3,0 мм.

Фракція гумової крихти більше 3 мм повертається в екструдер-подрібнення, а гумова крихта I і II фракції відвантажується покупцеві.

У основу технології переробки повністю механічною переробка шин закладено механічне подрібнення шин до невеликих шматків з подальшим механічним відділенням металевих і текстильного корду, заснованому на принципі "підвищення крихкос-

ті" гуми при високих швидкостях зіткнень, і отримання тонкодисперсних гумових порошків розміром до 0,2 мм шляхом екструзійного подрібнення отриманої гумової крихти. Технологічний процес (рис. 3.6) включає три етапи: попереднє різання шин на шматки; дроблення шматків гуми і відділення металевго і текстильного корду; тримання тонкодисперсного гумового порошку.

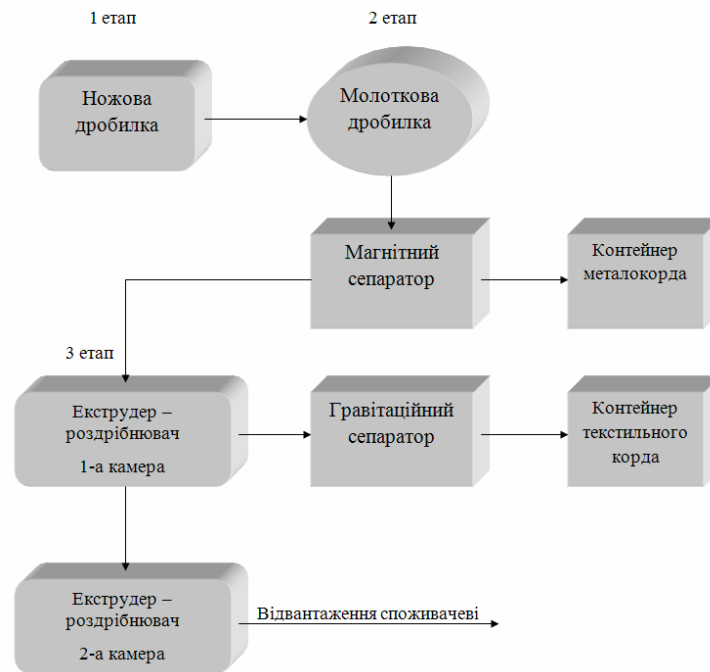


Рис. 3.6. Технологія переробки повністю механічною переробка шин

По виходу з екструдера - у вібросито, і де здійснюється розсівання порошку на 3 фракції: 1-а фракція -0,5.0,8 мм; 2-а фракція - 0,8.1,6 мм; 3-а додаткова фракція - 0,2.0,45 мм (постачання за замовленням)

На рис. 3.7 представлено порівняння деяких технологічних ліній за витратами електроенергії і по виходу товарного продукту. Новим напрямом використання подрібненої гуми покришок є отримання іонообмінних матеріалів, які придатні для очищення стічних вод від іонів алюмінію, міді, заліза, марганцю, ртуті, нікелю, свинцю з ефективністю очищення до 99 %. Адсорбенти з подрібненої гуми застосовуються для збору з поверхні води нафти, для очищення відпрацьованих масел, у фільтрах очищення води, для уловлювання токсичних матеріалів [1.1].

Перераховані можливості вторинного використання відпрацьованих покришок в цілому вигляді не можуть бути визнані задовільними, оскільки в період зростаючого дефіциту і дорожчання енергії і сировини особливого значення набувають способи

отримання з покришок сировинних і енергетичних ресурсів. Тому актуальними є способи переробки покришок, пов'язані з їх руйнуванням. Вони включають термічний і каталітичний крекінг і піроліз, регенерацію, подрібнення, розкладання гуми під дією кисню, водню і інших хімічних реагентів. Всі ці способи переробки вимагають витрат енергії для перетворення відходів в сировині, цінність якої повинна відшкодовувати всі витрати на переробку.

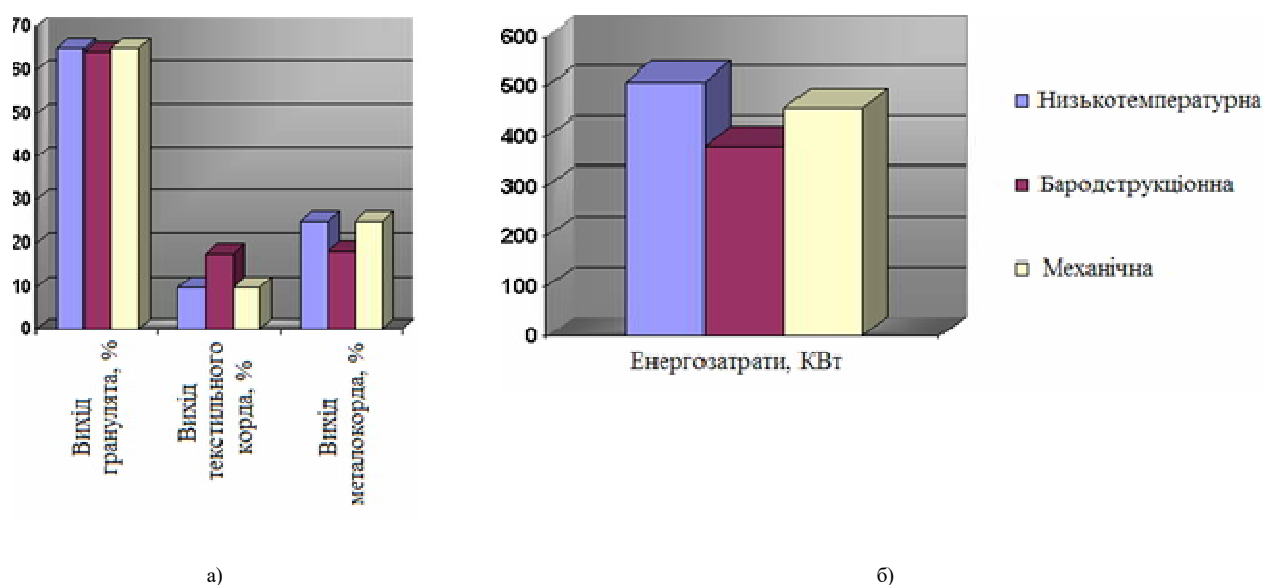


Рис. 3.7. Графіки порівняння технологічних ліній по а - виходу товарного продукту; б - витратам електроенергії

Піролізуємі шини не уніфіковані і використовуються як вітчизняні, так і імпорتنі марки з метало- і текстильним кордом. Згідно даним матеріальний баланс по стадіях процесу склав: газ піролізу - 5%; рідка фракція піролізу – 50 %; твердий залишок продуктів піролізу з металокордом – 45 %. Твердий залишок автомобільних шин є відносно крихким, жирним на дотик чорним продуктом. Його характеристики порівняно з антрацитом представлені в таблиці 3.1 [3].

Таблиця 3.1 - Порівняльна характеристика

Параметр	Твердий залишок піролізу автошин	Антрацит
Масова частка води, %	13,0	0,7 – 3
Зольність, %	13,2	---
Масова частка сіри, %	2,31	---
Сіра на сухий стан, %	2,36	---
Вихід летючих речовин, %	4,0	---
Вища теплота згорання (кДж/кг)	34131	33520 – 35615

Утилізація автошин низькотемпературним піролізом.

Рідкий паливний продукт виходить як дистилат при газифікуючій перегонці утилізації гумотехнічних виробів з конденсацією газоподібного продукту в поверхневому теплообміннику-охолоджувачі. Відсутній каталізатор. Вода не використовується. Сам процес розкладання б/в автошин відбувається без контакту з повітрям взагалі. Відсутній надмірний тиск і обертаються елементи, що труться, невибухонебезпечно.

Не потрібне використання яких-небудь додаткових хімічних реагентів (розчинники і т.п.). Радикальна відмінність від традиційних піролізних установок (технологія Фішера – Тропша) середньотемпературних, високотемпературних (зокрема низькотемпературної плазми), – революційне зниження експлуатаційних витрат. При утилізації автошин, дроблення (подрібнення) не потрібне взагалі.

Технологія переробки автошин шляхом розчинення в органічному розчиннику.

У основу технології покладений метод деструкції полімерних матеріалів під впливом помірних температур в середовищі органічних розчинників. В результаті термоожиження виходить густа рухома маса, що є суспензією сажа в рідких вуглеводнях. Температура початку процесу складає 240-250 °C, але не більше 280-290 °C, тиск – не вище 6,1 МПа.

У реакторі у присутності розчинника відбувається розчинення гуми з розділенням отриманої маси в первинній стадії на три складові: синтетична нафта 50 % ; технічний вуглець 30 % ; брукхт, металокард 20 % . На колоні ректифікації синтетична нафта розгониться на дві складові (%): - бензинова фракція 65, - мазут 35.

Спосіб термічної переробки зношених шин.

Дозволяє підвищити ефективність переробки при зниженні енергетичних витрат і отримувати якісні продукти, придатні для вторинного використання.

Переработка отходов здійснюється шляхом піролізу. У пропонованому способі новим є те, що частина газоподібних продуктів піролізу, що виходить з піролітичного реактора, з парами рідких вуглеводнів подають в генератор відновних газів і тепловий агрегат, і, щонайменше, частину димових газів, що виходять з теплового агрегату, подають в генератор відновних газів і реактор. Переважно при цьому проводити піролізу при сумарному співвідношенні відновного газу до матеріалу 0,8-1,1:1.

Так само доцільно частина димових газів в кількості до матеріалу 0,25-0,50:1 подавати безпосередньо в реактор при температурі 120-180 °C. Установка повинна бути оснащена системою виділення рідкопаливній фракції, встановленій з можливістю підключення до системи відведення газів, що утворюються в реакторі. Доцільно забезпечити установку засобами контролю температури заданих зон реактора, а також забезпечити її керованими засобами заданого регулювання витрати газів [4].

В результаті піролізу отримують 68 % газоподібних і пароподібних вуглеводнів і 32 % твердого залишку від ваги завантажуваного матеріалу. Вихід рідкої фази з газоподібних і пароподібних вуглеводнів складає 59,5 %.

Виробництво рідкого палива.

Виробництво може складатися з ділянок:

- склад сировини (зношені автопокришки і пластмас);
- ділянка підготовки сировини (оброблення шин на шматки);
- ділянка переробки автопокришок і пластмас;
- склади готової продукції: склад рідкого палива, склад технічного вуглецю, ділянка складування металобрухту (металокорд).

Початкова сировина збирається і звозиться автотранспортом на склад сировини. Далі автогума оглядається на предмет наявності в ній металевих дисків, кілець і прямує на оброблення. Після оброблення подрібнена сировина подається в приймальний бункер реактора (рис. 3.8).

Сировина в реакторі піддається розкладанню при температурі приблизно 450 °C, в процесі якого виходять напівпродукти: газ, рідкопаливна фракція, вуглеводомістий залишок і металокорд. Газ частково повертається в топку реактора для підтримки процесу. Частина газу, що залишилася, викидається через трубу (на вигляд і кількості газу на виході порівнянна з вихлопами вантажівки). Вуглеводомістий залишок після гасіння і охолодження піддається магнітній сепарації (або просівається через сито) з метою відділення дроту металокорда [5].

Переробка автошин в топковий мазут. У комплекс по переробці зношених автопокришок входить: установка-реактор, ножиці для подрібнення автопокришок і 3 тигеля для вивантаження. Дана установка-реактор здатна переробити початкової сиро-

вини (зношені автопокришки) - 5 тонн/доб.

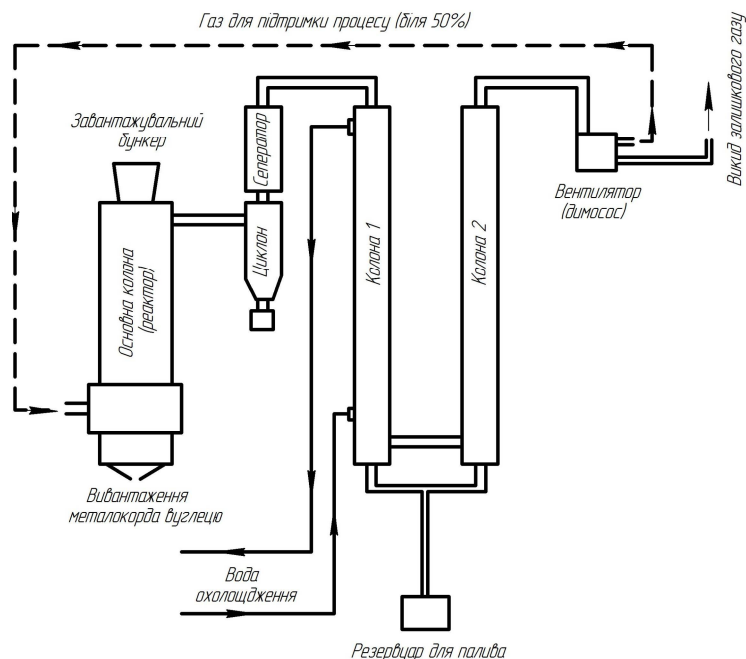


Рис. 3.8. Схема виробництва отримання рідкого палива

Продуктивність установки (у добу) складає:

- по рідкому паливу - 2,0 тонн/добу;
- по углеродосодержащему твердому залишку - 1,5 тонн/добу;
- по металокорду - 0,5 тонн/добу;
- по газу - 1,0 тонн/добу;

Вихід рідкого палива складає 40 % від маси завантаженої гуми.

Установка працює безперервно, тобто у міру додавання сировини. Вона працює на власному газі, який виробляється в процесі переробки автопокришок. Нафтова фракція (суміш вуглеводнів, близька по своїх властивостях мазуту мазкі М40) 42 %. Газ піролізу (висококалорійний горючий газ, що має теплоту згорання 32-38 МДж/куб.м що складається в основному з водню, метану, етану, пропана, бутанов, оксидів вуглецю) 12 %, металевий корд 8 %, кокс (технічне вугілля до 85 % техвуглероду) 35 %.

Характеристика отриманого коксу на установці ППРОЛ: масова частка вологи 13 %; зольність 13,2 %; масова частка сірі 2,31 %; вихід летючих речовин 4 %; вуглець на сухий бензоловий стан 95,5 %; вища теплота згорання 34131 кДж/кг.

Отже, можна використовувати тверді продукти піролізу як хороше паливо.

4 НЕГАТИВНИЙ ВПЛИВ ВІДПРАЦЬОВАНОЇ ОЛІЇ НА НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ. УТИЛІЗАЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ОЛІЙ

Відпрацьовані нафтопродукти є небезпечними забруднювачами практично усіх компонентів природного середовища - поверхневих і підземних вод, ґрунтово-рослинного покриву, атмосферного повітря. При оцінці такого забруднення не завжди вдається визначити можливість повернення екосистеми до стійкого стану або необоротній деградації. Олія, особливо моторна, – екологічно шкідливий продукт. Речовини, що утримуються в ньому, накопичуючи в ґрунті й атмосфері, можуть негативно впливати на імунну систему людини, роботу печінки і почок, а також репродуктивних органів. Один літр відпрацьованої олії може зіпсувати, зробивши непридатними для питва, до мільйона літрів ґрунтової води. Спалювання олії в топках, з погляду екологічності, виправдано лише за умови використання сертифікованих обігрівачів промислового виробництва, що забезпечують більш повне згоряння палива [6, 7].

Відповідно до положення Базельської конвенції про охорону здоров'я населення і навколишнього природного середовища, до групи "відходи" і "небезпечні відходи" відносяться різні речовини і предмети, у перелік яких увійшли і відпрацьовані олії.

До проблеми його утилізації можна підійти з декількох позицій [8, 9].

Для відновлення відпрацьованих олій застосовуються різноманітні технологічні операції, засновані на фізичних, фізико-хімічних і хімічних процесах. Як технологічні процеси звичайно дотримується наступна послідовність методів: механічний, для видалення з олії вільної води і твердих забруднень; теплофізичний (випарювання, вакуумна перегонка); фізико-хімічний (коагуляція, адсорбція). Якщо їх недостатньо, використовуються хімічні способи регенерації олій, зв'язані з застосуванням більш складного устаткування і великих витрат.

Фізичні методи дозволяють видаляти з олій тверді частки забруднень, мікрокраплі води і частково -смолисті і коксообразні речовини, а за допомогою випарювання – легкокипящі домішки. Олії обробляються в силовому полі з використанням гравітаційних, відцентрових і рідше електричних, магнітних і вібраційних сил, а також фільтрування, водне промивання, випарювання і вакуумна дистиляція. До фізичних мето-

дів очищення відпрацьованих олій відносяться також різні масо- і теплообмінні процеси, що застосовуються для видалення з олії продуктів окислювання вуглеводнів, води і легкокипятих фракцій.

Відстоювання є найбільш простим методом, він заснований на процесі природного осадження механічних часток і води під дією гравітаційних сил.

У залежності від ступеня забруднення палива або олії і часу, відведеного на очищення, відстоювання застосовується або як самостійно, або як попередній метод, що передує фільтрації або відцентровому очищенню. Основним недоліком цього методу є велика тривалість процесу осідання часток до повного очищення, видалення тільки найбільш великих часток розміром 50-100 мкм.

Фільтрація – процес видалення часток механічних домішок і смолистих з'єднань шляхом пропущення олії через сітчасті або пористі перегородки фільтрів. Як фільтраційні матеріали використовують металеві і пластмасові сітки, повсть, тканини, папір, композиційні матеріали і кераміку. У багатьох організаціях експлуатуючих СДМ реалізований наступний метод підвищення якості очищення моторних олій – збільшується кількість фільтрів грубого очищення і вводиться в технологічний процес друга ступінь – тонке очищення олії.

Відцентрове очищення здійснюється за допомогою центрифуг і є найбільш ефективним і високопродуктивним методом видалення механічних домішок і води. Цей метод заснований на поділі різних фракцій неоднорідних сумішей під дією відцентрової сили. Застосування центрифуг забезпечує очищення олій від механічних домішок до 0,005% по масі, що відповідає 13 класові чистоти за ДСТ 17216-71 і зневоднювання до 0,6% по масі.

Фізико-хімічні методи знайшли широке застосування, до них відносяться коагуляція, адсорбція і селективне розчинення забруднень, що утримуються в олії, різновидом адсорбційного очищення є іонно-обмінне очищення.

Коагуляція, тобто укрупнення часток забруднень, що знаходяться в олії в колоїдному або дрібнодисперсному стані, здійснюється за допомогою спеціальних речовин – коагулянтів, до яких відносяться електроліти неорганічного й органічного походження, поверхово активні речовини (УПАВШІ), що не володіють електролітичними

властивостями, колоїдні розчини ПАВ і гідрофільні високомолекулярні з'єднання. Процес коагуляції залежить від кількості коагулянту, що вводиться, тривалості його контакту з олією, температури, ефективності перемішування і т.д.

Адсорбційне очищення відпрацьованих олій полягає у використанні здатності речовин, що служать адсорбентами, утримувати забруднюючу олію продукти на зовнішній поверхні гранул і на внутрішній поверхні пронизуючі гранули капілярів. Як адсорбенти застосовують речовини природного походження (відбілюючі глини, боксити, природні цеоліти) і отримані штучним шляхом (силікагель, окис алюмінію, алюмосилікатні з'єднання, синтетичні цеоліти).

Іонно-обмінне очищення засноване на здатності іонітів (іонно-обмінних смол) затримувати забруднення, дисоціюючи в розчиненому стані на іони. Іоніти являють собою тверді гігроскопічні гелі, одержувані шляхом полімеризації і поліконденсації органічних речовин і не розчиняються у воді і вуглеводнях. Процес очищення можна здійснити контактним методом при перемішуванні відпрацьованої олії з зернами іоніту розміром 0,3-2,0мм або преколяційним методом при пропусненні олії через заповнену іонітом колону. У результаті іонообміну рухливі іони в просторових ґратах іоніту замінюються іонами забруднень. Відновлення властивостей іонітів здійснюється шляхом їхнього промивання розчинником, сушіння й активації 5%-ним розчином їдкого натру. Іонно-обмінне очищення дозволяє видаляти з олії кислотні забруднення, але не забезпечує затримки смолистих речовин.

Селективне очищення відпрацьованих олій засновані на виборчому розчиненні окремих речовин, що забруднюють олію: кисневих, сірчистих і азотних з'єднань, а також при необхідності поліциклічних вуглеводнів з короткими бічними ланцюгами, що погіршують вязкістно-температурні властивості олій.

Як селективні розчинники застосовуються фурфурол, фенол і його суміш із крезолом, нітробензол, різні спирти, ацетон, мітив етиловий кетон і інші рідини. Селективне очищення може проводитися в апаратах типу "змішувач - відстійник" у сполученні з випарниками для відгону розчинника (східчаста екстракція) або в двох колонах екстракційної для видалення з олії забруднень і ректифікаційної для відгону розчинника (безперервна екстракція). Другий спосіб економічніше й одержав більш широке

застосування.

Хімічні методи очищення засновані на взаємодії речовин, що забруднюють відпрацьовані олії, і вводимих у ці олії реагентів. При цьому в результаті хімічних реакцій утворюються з'єднання, видаляються легко з олії. До хімічних методів очищення відносяться кислотне і лужне очищення, окислювання киснем, гідрогенізація, а також осушка й очищення від забруднень за допомогою окислів, карбідів і гідридів металів. Найбільше часто використовуються:

Сірчаноокислотне очищення. По кількості установок і обсягові сировини, що переробляється, на першому місці у світі знаходяться процеси з застосуванням сірчаної кислоти. У результаті сірчаноокислотного очищення утвориться велика кількість кислого гудрону - важко утилізуємого й екологічно небезпечного відходу. Крім того, сірчаноокислотне очищення не забезпечує видалення з відпрацьованих олій поліциклічних аренов і високотоксичних з'єднань хлору.

Гідроочищення. Гідрогенізаційні процеси усе ширше застосовуються при переробці відпрацьованих олій. Це зв'язано як із широкими можливостями одержання високоякісних олій, збільшення їхнього виходу, так і з великою екологічною чистотою цього процесу в порівнянні із сірчаноокислотним і адсорбційним очищеннями.

Процеси з застосуванням натрію і його з'єднань. Для очищення відпрацьованих олій від поліциклічних з'єднань (смоли), високотоксичних з'єднань хлору, продуктів окислювання і присадок застосовуються процеси з використанням металевого натрію. При цьому утворюються полімери і солі натрію з високою температурою кипіння, що дозволяє відігнати олію. Вихід очищеної олії перевищує 80 %.

Не зважаючи на те, що існують різні способи регенерації олій, в кінці кінців її все ж таки потрібно або знищувати, або використовувати в енергозберігаючих технологіях, таких як отримання альтернативного виду палива.

Однієї з проблем, що різко знижує економічна ефективність утилізації відпрацьованих моторних олій, є великі витрати, зв'язані з їх збором, збереженням і транспортуванням до місця переробки.

Проблеми використання цих небезпечних відходів, як енергозберігаючого ресурсу для забезпечення економічної вигоди, екологічної чистоти є основною перевагою да-

ного рішення для України. Відпрацьована олія – стабільне джерело сировини для отримання альтернативного палива [10].

Найбільш перспективним засобом утилізації олії, в умовах вичерпання природних ресурсів отримання палива, підвищення цін на енергоносії, є використання її при одержанні альтернативного вуглеводного палива, спосіб отримання якого розроблений авторами.

5 ОТРИМАННЯ ПАЛИВА МЕТОДОМ ПЕРЕРОБКИ ГУМОМАСТИЛЬНИХ ВІДХОДІВ

Розробка технічних рішень основана на енергозберігаючих технологіях. Паливо, отримане на основі запропонованих способів [11, 12, 13], може бути використане у теплоенергетичних установках та на транспортних засобах, які працюють на рідкому вуглеводному та газоподібному паливі. Технологія отримання палива запатентованими способами відрізняється:

- простотою технологічного процесу (незначна тривалість процесу здрібнювання відходів гумо – мастильних матеріалів транспортних засобів та безпосередньо одержання палива);
- високою якістю одержуваного рідкого вуглеводного палива;
- не потребує використання значної кількості різних каталізаторів;
- не енергоємна (незначні енерговитрати на підігрів під час процесу);
- не матеріалоємна.

Перше технічне рішення полягає у наступному.

Проблемні гумові матеріали завантажують до піролізного апарату через живильник, туди ж, для розчину гуми, додають низькосортне вуглеводне середовище (наприклад, бензин типу «Калоша») за пропорцією 1:1. Далі перемішують та підігрівають до температури 60 – 70⁰С. До одержаного продукту додають відпрацьоване мастило у пропорції 1:1. На завершальній стадії процесу виконується адсорбування та перегонка одержаного продукту на фракції бензину та дизельного палива в установці каталітичного крекінга.

Другий спосіб одержання рідкого вуглеводного палива з відходів гумо-мастильних матеріалів транспортних засобів.

До піролізного апарату крізь живильник завантажують гумові матеріали. Для розчину гуми додають низькосортний бензин (типу «Калоша») за пропорцією 1:1. Отриману суміш перемішують за допомогою мішалки. До одержаного продукту додають відпрацьоване мастило у пропорції 1:1. Для прискорення процесу здрібнювання відходів гумо – мастильних матеріалів транспортних засобів та утворення суміші вклю-

чають по черзі електромагніти, які створюють електромагнітне поле. Металевий корд (входить до складу гуми) по черзі рухається від одного магніту до іншого. Електромагніти активізують рух вуглеводної суміші з відходів гумових виробів, низькосортного вуглеводного середовища та відпрацьованого мастила.

Встановлення електромагнітів на поверхні піролізного апарату дозволяє прискорити процес здрібнювання відходів гумових виробів, сприяє кращому здрібнюванню та розчину гуми, поліпшити якість одержаного вуглеводного палива.

Наступний спосіб одержання рідкого вуглеводного палива з відходів гумо - мас-тильних матеріалів транспортних засобів.

Проблемні гумові матеріали завантажують до піролізного апарату через живильник, куди потім, для розчину гуми, додають низькосортний бензин (типу «Калоша») за пропорцією 1:1 суміш перемішують. До одержаного продукту додають відпрацьоване мастило у пропорції 1:1. Крізь отриману суміш з відходів гумових виробів, низькосортного вуглеводного середовища та відпрацьованого мастила, пропускають водяну пару. Водяна пара підігріває вуглеводну суміш з відходів гумових виробів, низькосортного вуглеводного середовища та відпрацьованого мастила, омиває молекули суміші, додатково переміщує суміш у процесі борботажу, чим прискорюється процес розчину гуми та утворення вуглеводного палива (як рідкого, так і газоподібного).

Даний спосіб дозволяє прискорити процес розчину гуми, зменшити енерговитрати, поліпшити якість одержаного рідкого вуглеводного палива, отримання газоподібного палива.

Основною складністю при отриманні палива наведеним чином є визначення гуми на послідовне змішування її з іншими продуктами (відпрацьовані мастила).

На основі експертної системи було запропоновано в способі використовувати:

- ✦ збудженням ультразвукових коливань для руйнування гумових відходів;
- ✦ розігрів металевих корд наведенням току високої частоти;
- ✦ збудження електромагнітних коливань корду;
- ✦ озон в піролізній камері для покращення розчину гуми та утворення однорідної суміші.

Останній варіант способу отримання рідкого та газоподібного палива з відходів

гумо-мастильних матеріалів (рис. 5.1), в якому заключні усі технічні рішення розглянуті авторами працює наступним чином.

Гумові матеріали завантажують до піролізного апарату крізь живильник. Для розчину гуми додають низькопробний бензин (типу «Калоша») за пропорцією 1:1, суміш перемішують. До одержаного продукту додають відпрацьоване мастило у пропорції 1:1. Для зм'якшення гумових відходів піролізний апарат підключають до току високої частоти, що сприяє підвищенню температури у апараті та розм'якшенню гумо-мастильної суміші. На наступному етапі знімається ток високої частоти й до камери через насос подається озон та включається апарат, що створює ультразвукові коливання в камері з сумішшю.

Під дією озону відбувається швидке окислення гумових відходів (рис. 5.2, 5.3) у зв'язку із руйнуванням міжмолекулярних та внутрішньомолекулярних зв'язків [14]. Тому, при наявності на поверхні гуми мікро тріщин (кількість яких значна для відпрацьованих шин), насамперед починається атака озоном тих молекул, які розташовані у вершинах тріщин. Це приводить до швидкого розростання тріщин і розпаду матеріалу на шматки з порівняно гладкими поверхнями. Ситуація схожа на низькотемпературне криогенне руйнування. Однак, у випадку озонної атаки, поверхня шматків, що утворилися, окислена, тобто на поверхнях знижується молекулярна маса й з'являються киснево-містящі продукти окислювання гуми.

У ході озонного розтріскування протікає тільки одна хімічна реакція: озон реагує зі зв'язками макромолекул. В реакції беруть участь тільки зв'язки $C = C$, розташовані на поверхні (через велику швидкість реакції): озон попросту не встигає проникнути вглиб. Приєднання озону до подвійного зв'язку супроводжується її розривом з утворенням двох фрагментів. Передумови для виникнення тріщин створюються саме на цій стадії. Розтягнуті й нерозтягнуті елементи гумових відходів по-різному й поглинають озон. Нерозтягнутий гумовий матеріал здатний швидко приєднати один-два еквівалента озону (з розрахунку на зміст зв'язків $C = C$ у поверхневому моношарі), потім швидкість поглинання озону зменшується в десятки разів. Якщо ж зразок був попередньо розтягнутий, то він при тій же швидкості реакції поглинає озону в кілька разів більше.

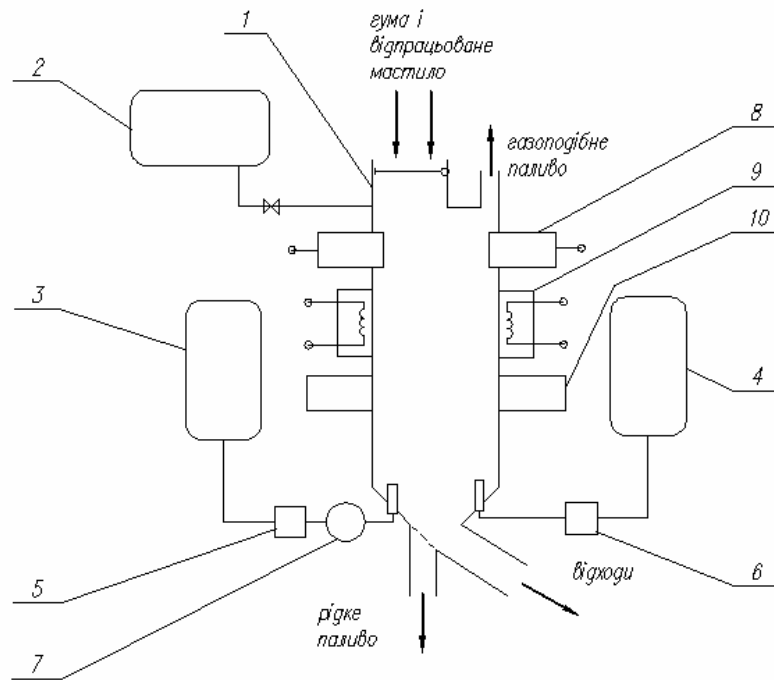


Рис. 5.1. Спосіб одержання рідкого та газоподібного вуглеводного палива з відходів гумо-мастильних матеріалів транспортних засобів

1 – корпус піролізного апарату; 2 – резервуар з низькоякісним вуглеводним паливом; 3 – резервуар з водою; 4 – озонатор; 5 – насос; 6 – насос; 7 – випаровувач; 8 – електрод струму високої частоти; 9 – електромагніт; 10 – джерело ультразвукових коливань



Рис. 5.2. Зразок а - розтріскування гумових відходів під дією озону;
б - деформації гумових відходів під дією озону

Реакція протікає при дуже низьких енерговитратах. Можна сказати, що озонне руйнування на частки певного розміру вимагає енерговитрат в 5-10 разів менше, ніж криогенне руйнування. Коли руйнування йде до дуже малих часток (менше 0,5-1 мм), те ефект окислювання в середньому виражений досить сильно. Якщо ж руйнування завершується утворенням часток 2-10 мм, то окислювання в середньому можна розглядати як слабе.

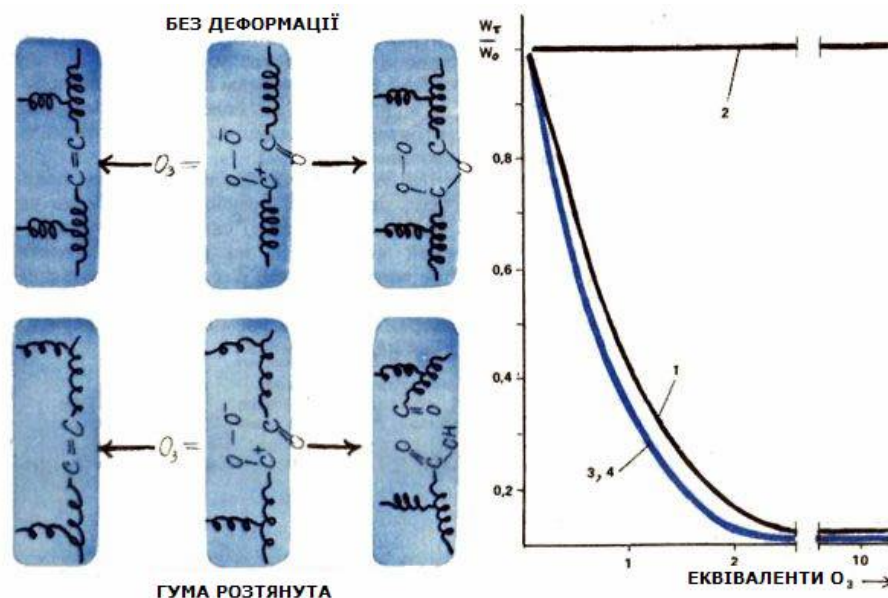


Рис. 5.3. Механізм реакції озону з подвійними зв'язками еластомеру – а б – графік, кінетики поглинання озону (в еквівалентах), W_0 і W_t - швидкості поглинання озону вулканізованими еластомерами: 1 - нерозтягнутий поліізопрен; 2 - поліізопрен, розтягнутий на 20 %; 3 і 4 - відповідно, розтягнутий і нерозтягнутий поліхлоропрен

Паралельно з поданням озону та ультразвуку включають по черзі електромагніти, які створюють електромагнітне поле; металевий корд (входить до складу гуми) по черзі рухається від одного магніта до іншого. Електромагніти активізують рух суміші. Таким чином досягається розчинення гуми, відділення її від металевої частини та високоефективне перемішування. На останньому етапі крізь суміш з відходів гумових виробів, низькосортного вуглеводного середовища та відпрацьованого мастила, пропускають водяну пару. Остання підігріває та омиває молекули суміші, на молекулярному рівні перевищують суміш у процесі борбатажу, що в свою чергу прискорює процес розчину гуми та утворення вуглеводного палива (як рідкого, так і газоподібного).

Застосування такого способу прискорює процес розчинення, переробки та сумішоутворення, підвищує якість отриманого пального.

Даним способом припускається переробляти 6 тон на добу у відношенні 3 тони гумових матеріалів до 3 тон відпрацьованого мастила. Продуктивність способу за добу складає: по рідкому паливу – 4,2 тони/добу; по газу – 0,3 тони/добу; по вуглеводмістящему твердому залишку - 1,2 тони/добу; по металокорду - 0,3 тони/добу.

Вихід рідкого палива складає 70% від маси завантажених гумо-мастильної відходів, газу – 5 %; вуглеводмістящему твердому залишку – 20 %, металу – 5 %.

ВИСНОВКИ

Отримання палива з альтернативних джерел – це складне та багатогранне виробництво, яке потребує значних ресурсів пов'язаних з видобуттям самих альтернативних джерел. На основі системи експертних оцінок встановлено, що для отримання палива з альтернативних джерел необхідно використовувати ресурси які не потребують видобування. В проєкті даними ресурсами є відпрацьовані гумо-мастильні матеріали.

З огляду на те, що в процесі експлуатації шини на машинах міняють у середньому раз в 2-3 роки, масштаби осідаючих на смітниках шин більш ніж істотні.

Якщо переробити розробленим в процесі науково-дослідної роботи тільки деяку частину цих відходів, наприклад 6 тис. т гумо-мастильних відходів (з відношенням 3 тис. т відпрацьованих шин к 3 тис. т відпрацьованого мастила), отримуємо вихід рідкого палива - 70% від загальної маси завантажених гумо-мастильних відходів, газу – 5 %; вуглеродомістящего твердого залишку – 20 %, металу – 5 %.

ЛІТЕРАТУРА

1. Альтернативные виды топлива// URL: [http:// www.rokf.ru/oddities/3950.html](http://www.rokf.ru/oddities/3950.html)
2. Ефанов А. А. Улучшение характеристик дизеля регулированием смесевого биотоплива: Автореф. дис...канд. техн. наук / Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана. – М., 2008. – 19 с.
3. Биодизель- все новости о топливе //URL: [http:// www.biodiesel.com.ua](http://www.biodiesel.com.ua)
4. Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей // URL: [http:// www.xumuk.ru/encyklopedian/174.html](http://www.xumuk.ru/encyklopedian/174.html)
5. Ерохов В. Грамотная эксплуатация – резерв экономии / Автомоб. Трансп. – 1985. - №3. – С. 28 -30.
6. Анискин В.Н., Голубкович А.В. Перспективы использования растительных отходов в качестве биотоплив // Теплоэнергетика. 2004., №5. С 60-65.
7. Вісник Східноукраїнського Національного Університету імені Володимира Даля № 6 (88), 2005.
8. Фёдоров М.П., Елистратов В.В. Использование ресурсов малой и нетрадиционной энергетики в Ленинградской области // Научно-технические ведомости СПбГТУ. 1998. №4(14).
9. Утилизация и переработка ТБО с целью получения биогаза // URL: [http:// www.solidwaste.ru/dictionary/2.html&view=A](http://www.solidwaste.ru/dictionary/2.html&view=A)
10. Кириллов Н.Г. Моторное топливо XXI века // Энергия. 2007. №8. С 2-5.
11. [http:// www.globalomsk.ru/news](http://www.globalomsk.ru/news)
12. Орлов П. Без бензина // Огонёк. 2006. №4. С. 22-23
13. Диденко А.Н. Методика получения жидкого топлива из углей // Известия РАН. Энергетика. 2002., №5. С 115-117.
14. Голубенко О.Л., Горбунов М.І., Могила В.І., Аптекарь М.Д., Кравченко О.П., Малахова Г.І., Кіп्राх О.О., Карпукін А.Ю. Спосіб одержання рідкого та газоподібного вуглеводного палива з відходів гумо мастильних матеріалів транспортних засобів. Деклараційний патент на корисну модель №45116А від 15.03.2002, бюл. №3. 0973873992