

УДК 261.039.7:533

Плазмохимические технологии переработки отходов: численный анализ и эксперимент. Часть 3. Резина использованных автопокрышек*

**В.Е. Мессерле¹⁻⁴, О.А. Лаврищев³, А.Б. Устименко^{1,3,4},
М.Н. Орынбасар^{1,3,4}**

¹*Институт проблем горения, Алматы, Казахстан*

²*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск*

³*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы,
Казахстан*

⁴*Научный производственно-технический центр «Жалын», Алматы,
Казахстан*

E-mail: ust@physics.kz

Представлены результаты термодинамических, кинетических расчетов и экспериментальных исследований плазменной переработки резинового порошка из использованных автопокрышек, продемонстрировавшие перспективность использования плазмохимической технологии газификации этого порошка с получением энергетического газа. Выполнено сопоставление результатов эксперимента и расчетов, показавшее хорошую согласованность.

Ключевые слова: отходы, резиновый порошок, плазмохимическая переработка, газификация, синтез-газ, эксперимент, термодинамический расчет, кинетический расчет.

Введение

Проблема переработки и уничтожения твердых и жидких промышленных и бытовых отходов остается весьма актуальной [1 – 7]. Количество автомобилей в мире постоянно растет, что сопровождается все большим количеством отходов в виде использованных автопокрышек [3, 4]. Утилизация шин является одной из ключевых проблем в мире при переработке отходов потребления. Объем мирового рынка шин в 2016 г. составил 2,9 млрд штук. За последние два года рост в натуральном выражении приблизился к 16 %.

* Термодинамические исследования плазменной переработки РП выполнены за счет грантового финансирования МНВО РК (AP14870548), кинетическое моделирование плазменной переработки РП — за счет грантового финансирования МНВО РК (AP14869881), экспериментальные исследования плазменной переработки РП — за счет грантового финансирования МНВО РК (AP19674754), физико-химические исследования продуктов плазменной переработки РП — за счет грантового финансирования МНВО РК (BR18574084); разработка реактора для плазмохимической переработки РП выполнена в рамках государственного задания ИТ СО РАН (номер гос. регистрации 121031800229-1).

© Мессерле В.Е., Лаврищев О.А., Устименко А.Б., Орынбасар М.Н., 2023

К настоящему времени объем продаж зафиксирован на уровне более 3,3 млрд автопокрышек. Объем накопленных в мире шинных отходов составляет более 80 млн тонн. Средний мировой уровень переработки шин (включая экспорт в другие страны, сжигание с целью получения энергии, механическое измельчение и др.) не превышает 20–25 % [4]. Изношенные автомобильные шины являются источником длительного загрязнения окружающей среды. Они огнеопасны и относятся к 4-му классу опасности, а кроме того, не поддаются биологическому разложению, по крайней мере, в течение 100 лет.

В мире применяются следующие виды утилизации использованных автопокрышек: захоронение, сжигание, измельчение, восстановление. Все они оказывают негативное влияние на окружающую среду. При захоронении дополнительно отчуждается земля, в том числе лесные и сельскохозяйственные угодья, возрастает опасность пожаров на объекте размещения отходов, а контакт шин с фильтратом и даже просто с осадками ведет к вымыванию ряда токсичных органических соединений. При сжигании шин в атмосферу выделяется большое число токсичных веществ, представляющих собой сильные канцерогены (диоксины, фураны, бенз(а)пирен), и углекислого газа. С экологической точки зрения наиболее предпочтительными способами переработки шин являются их восстановление и измельчение. В России утилизируется не более 17 % покрышек, то есть порядка 272 тыс. тонн, тогда как в Эстонии в крошку перерабатывается 100 % шин, в Дании — 97 %, в США — 87 %, в Финляндии — 82 % [4]. Альтернативным методом утилизации резинового порошка является его высокотемпературная плазменная газификация и пиролиз, как и в случае переработки других отходов [8, 9]. В результате плазменной газификации углерода резинового порошка (РП) образуется монооксид углерода (CO) и водород (H_2), сера переводится в сероводород (H_2S), очистка от которого, в отличие от оксидов серы, освоена в промышленном масштабе по технологии очистки природного газа от меркаптанов. Полученный синтез-газ ($CO + H_2$) является востребованным и ценным химическим сырьем для проведения органического синтеза. Основные преимущества плазменной переработки заключаются в высоких температурах процесса, существенно ускоряющих химические реакции, в расширении возможности управления процессом, в увеличении энергетической эффективности процесса и в снижении концентрации разбавляющих синтез-газ негорючих компонентов (CO_2 , N_2 , H_2O). Получаемый синтез-газ также может быть использован в качестве рабочего тела высокоэффективных электрогенераторов нового поколения, включая твердооксидные топливные элементы [10]. В настоящей статье представлены результаты экспериментальных исследований, термодинамического и кинетического анализа плазменной переработки изношенных автопокрышек в виде резинового порошка.

Описание экспериментов и сравнение их результатов с расчетными данными

При утилизации изношенных автомобильных покрышек резину отделяют от кордового каркаса и измельчают до мелкодисперсного состояния — резинового порошка. В качестве РП рассматривается смесь из 98,5 % каучука (C_5H_8) и 1,5 % серы (S), являющихся основными компонентами при их производстве автомобильных покрышек [11]. Для выбора оптимальных технологических характеристик плазменной установки для переработки РП, к которым относятся состав продуктов переработки отходов, оптимальные температуры реагентов, степень конверсии отходов и удельные энергозатраты на процесс, необходимо выполнение термодинамического моделирования.

Эксперименты проводились на установке для плазменной переработки твердых топлив, адаптированной для плазменной газификации РП. Установка представляет собой плазменный реактор совмещенного типа с системами электро-, водо-, паро-, газо- и пылеснабжения [10, 12], который состоит из водоохлажденного цилиндра с крышкой. Мощность реактора регулируется от 30 до 100 кВт. На крышке установлены графитовый электрод и патрубки для подачи РП и окислителя. Камера реактора футерована изнутри графитом (толщиной 0,02 м). Внутренний диаметр камеры — 0,15 м, высота — 0,3 м. Снаружи камера охвачена электромагнитной катушкой, обеспечивающей вращение дуги в магнитном поле, а снизу установлена графитовая диафрагма. Электрическая дуга зажигается между графитовыми стержневым (диаметром 0,04 м) и кольцевым (диаметром 0,15 м) электродами. Расстояние между стержневым и кольцевым электродами составляет 0,055 м. Дуга локализована в электродуговой зоне реактора на расстоянии 0,15 м от крышки. Система подачи РП состоит из его бункеров, соединенных питателями РП, из которых РП по кварцевым трубкам подается в реактор. Полученные в процессе плазмохимической переработки конденсированные продукты собираются в накопителе конденсированного материала. Он представляет собой футерованный графитом водоохлаждаемый цилиндр высотой 0,56 м и внутренним диаметром 0,22 м. Система отвода горючего газа состоит из футерованных графитом камер охлаждения и отбора синтез-газа в виде отдельных секций и системы вывода газа.

Эксперименты по плазменной газификации РП проводились по следующей методике. После запуска реактора из бункеров через установленные на крышке реактора эжекторы подается РП, затем в электродуговую зону подается воздух, с помощью которого порошок распыляется в зоне горения дуги. В реакторе РП нагревается до высоких температур, образуя двухфазный плазменный поток, где в основном и проходят процессы нагрева и газификации порошка. Полученные в процессе газификации твердые продукты удаляются в накопитель конденсированного материала. Газообразные продукты подаются через камеру разделения газовой и конденсированной фаз в камеру охлаждения газа. Далее газообразные продукты выводятся в вентиляционную систему.

Параметры двух экспериментов представлены в табл. 1. Отбор газовых проб осуществлялся из секций охлаждения отходящего газа. Доля углерода в отбираемых из накопителя конденсированных продуктах плазменной газификации РП определялась абсорбционно-гравиметрическим методом. Из таблицы видно, что снижение удельных энергозатрат (Q_{SP}) приводит к снижению степени газификации углерода РП (табл. 2). В табл. 2 приведены измеренные значения концентраций газообразных продуктов плазменно-воздушной газификации РП, степени газификации его углерода X_C и среднемассовые

Таблица 1
Параметры экспериментов по плазменной газификации РП

№ опыта	Расход, кг/ч		I , А	U , В	P , кВт	Q_{SP} , кВтч/кг
	РП	Воздух				
1	4,0	20,0	150	295	44,3	1,85
2	4,7	24,0	149	270	40,1	1,4

Таблица 2
Результаты физико-химических исследований
продуктов плазменной газификации РП

№ опыта	T_{mass} , К	Состав синтез-газа, об. %				X_C , %
		H ₂	CO	N ₂	O ₂	
1	1750	19,1	25,5	55,2	0,2	95,6
2	1700	17,8	26,4	55,5	0,3	93,7

температуры T_{mass} . Видно, что при газификации РП основными компонентами газовой фазы являются монооксид углерода (СО) с концентрацией 25,5–26,4 %, водород с концентрацией 18,8–19,1 % и азот с концентрацией 55,2–55,5 %, что обеспечивает значительный выход синтез-газа: 44,2–44,6 %. В экспериментах по плазменно-воздушной газификации РП концентрация кислорода на выходе из реактора не превышала 0,3 %, что свидетельствует о правильном выборе массового отношения РП : воздух. Степень газификации РП достигала высоких значений — 93,7–95,6 % при среднemasсовой температуре в реакторе 1700–1750 К.

Для проведения термодинамического анализа плазменной переработки РП использовалась универсальная программа расчета многокомпонентных гетерогенных систем TERRA [12]. Для газификации 1 кг РП в воздушной плазме необходимо 5 кг воздуха, при плазменном пиролизе РП для его конверсии в количестве 1 кг добавляется 1 кг плазмообразующего азота. Расчеты плазменной переработки РП выполнялись для интервала температур 300–3000 К при давлении 0,1 МПа. Для расчетов газификации РП в плазмохимическом реакторе использовалась программа кинетических расчетов Plasma-Waste [13].

Исходные данные, найденные на основе термодинамических расчетов и технических характеристик плазмохимического реактора для газификации РП, приведены в табл. 3. КПД реактора принят равным 76 % [14]. Мощность реактора определялась на основе удельных энергозатрат на процесс газификации РП, рассчитанных по программе TERRA. Длина участка тепловыделения от плазменного источника составляла 0,3 м. Длина плазмохимического реактора определялась из условия достижения максимальной концентрации синтез-газа, динамического и теплового равновесия газа и частиц. Задаваемый в программе Plasma-Waste состав РП (масс. %) был следующим: С — 45, CH_4 — 42, C_6H_6 — 13. Плотность РП составляла 920 кг/м^3 , а средний размер частиц — 100 мкм.

Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными представлено в табл. 4. Отметим, что в термодинамическом расчете значение температуры задавалось равным экспериментальному значению (1750 К), тогда как в кинетическом расчете температура реагентов определялась из уравнения энергии для газа и частиц при заданных значениях электрической мощности реактора и теплопотерь в стенку. При этих условиях

Таблица 3
Исходные данные для кинетического расчета
газификации РП в плазмохимическом реакторе

Параметр	Значение
Мощность плазмохимического реактора, кВт	40,1
Начальная температура РП, К	300
Расход РП, кг/ч	4
Расход плазмообразующего воздуха, кг/ч	20
Диаметр плазмохимического реактора, м	0,15

Таблица 4
Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными

Метод	T , К	Q_{sp}^* , кВтч/кг	Состав газа, об. %			X_C , %
			СО	H_2	N_2	
Опыт № 1 (табл. 2)	1750	1,85	25,5	19,1	55,2	95,6
Термодинамический расчет	1750	1,26	27,0	21,2	51,2	100
Кинетический расчет	1855	1,67	26,7	19,3	52,3	100

* — с учетом теплопотерь плазмохимического реактора (24 %).

среднемассовая температура реагентов составила 1855 К, а расхождение с экспериментом и термодинамическим расчетом — 6 %. Расхождение по степени газификации в расчетах и эксперименте не превышало 4,4 %, а по выходу синтез-газа — 8 %.

Заключение

В рамках настоящей статьи представлены результаты термодинамических и кинетических расчетов и экспериментальных исследований плазмохимической переработки резинового порошка из изношенных автопокрышек, показавшие перспективность применения плазмохимической технологии их переработки с получением высококалорийного топливного газа.

При плазменно-воздушной газификации резинового порошка выход синтез-газа составил 44,6 % (H_2 – 19,1, CO – 25,5 %). Степень газификации РП достигла 95,6 % при среднемассовой температуре в плазмохимическом реакторе 1750 К.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных по плазмохимической переработке РП показало их удовлетворительное согласование. Вредных примесей в продуктах плазменно-воздушной газификации РП в расчетах и экспериментах обнаружено не было.

Список литературы

1. Davidson G. Waste management practices: literature review. Dalhousie University, Office of Sustainability, 2011. 59 p.
2. Heberlein J., Murphy A.B. Topical review: thermal plasma waste treatment // J. of Physics D: Applied Physics. 2008. Vol. 41, No. 5. P. 053001-1–053001-20.
3. Miller C. Scrap tires. Scrap tire stockpiles have been reduced by 87 percent since 1990. 2010. Режим доступа: https://www.waste360.com/Recycling_And_Processing/scrap-tires-201003.
4. Переработка шин в России и мире // Твердые бытовые отходы. 2018. № 6. С. 32–36.
5. Surov A.V., Popov S.D., Popov V.E., Subbotin D.I., Serba E.O., Spodobin V.A., Nakonechny G.V., Pavlov A.V. Multi-gas AC plasma torches for gasification of organic substances // Fuel. 2017. Vol. 203. P. 1007–1014.
6. Аньшаков А.С., Фалеев В.А., Даниленко А.А., Урбах Э.К., Урбах А.Э. Исследование плазменной газификации углеродсодержащих техногенных отходов // Теплофизика и аэромеханика. 2007. Т. 14, № 4. С. 639–650.
7. Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б. Плазменная газификация углеродсодержащих отходов: термодинамический анализ и эксперимент // Теплофизика и аэромеханика. 2016. Т. 23, № 4. С. 637–644.
8. Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б., Бодыкбаева М.К. Плазмохимическая переработка отходов: численный анализ и эксперимент. Часть 1. Медико-биологические отходы и топливная биомасса // Теплофизика и аэромеханика. 2022. Т. 30, № 1. С. 195–204.
9. Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б., Бодыкбаева М.К. Плазмохимическая переработка отходов: численный анализ и эксперимент. Часть 2. Горюче-смазочные материалы // Теплофизика и аэромеханика. 2022. Т. 30, № 2. С. 409–415.
10. Galvita V., Messerle V.E., Ustimenko A.B. Hydrogen production by coal plasma gasification for fuel cell technology // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32, No. 16. P. 3899–3906.
11. Клищенко В.П., Пославский А.П., Сорокин В.В. Методы комплексной утилизации отработанных изделий транспортных средств из резины и резиносодержащих отходов // Прогрессивные технологии в транспортных системах. 2011. No. 1. С. 135–141.
12. Gorokhovskiy M., Karpenko E.I., Lockwood F.C., Messerle V.E., Trusov B.G., Ustimenko A.B. Plasma technologies for solid fuels: experiment and theory // J. of the Energy Institute. 2005. Vol. 78, No. 4. P. 157–171.
13. Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Моделирование плазменной переработки органических отходов с учетом кинетики их термохимических превращений // Теплофизика и аэромеханика. 2017. Т. 24, № 4. С. 623–632.
14. Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Никончук А.Н., Устименко А.Б. Плазмохимическая переработка медико-биологических отходов // Инж.-физ. журн. 2015. Т. 88, № 6. С. 1420–1424.

*Статья поступила в редакцию 21 января 2022 г.,
после переработки — 6 декабря 2022 г.,
принята к публикации 8 декабря 2022 г.*