

УДК 536.246.2

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ТЕРМОЛИЗ ТВЕРДЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В СРЕДЕ ПЕРЕГРЕТОГО ВОДЯНОГО ПАРА

А.С. Матвейчук

По данным Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь, в нашей стране ежегодно образуется свыше 26 млн. т отходов производства и потребления, в том числе 60 тыс. т использованных автомобильных шин, 2.4 млн. т отходов древесины и до 50 тыс. т вторичного полиэтиленового сырья. При этом, для производства продукции или энергии используется только 16% всей массы отходов, а остальная часть накапливается на территории республики, занимая под отвалами и свалками более 3 тыс. га земельных угодий [1].

Широкий спектр углеродсодержащих материалов и их разнообразие по физико-химическим свойствам не позволяют создать универсальную технологию переработки образующихся органических отходов. К настоящему времени разработаны и используются различные способы их утилизации: механические, термические, химические, биологические, физико-химические, электрокинетические, электромагнитные и т.д. Каждый из этих способов может с наибольшей эффективностью применяться лишь для обезвреживания определенного вида отходов, а их сочетание позволяет достигать более полного уничтожения, наименьшего экологического ущерба и максимальной экономической эффективности.

Анализируя технологии использования твердых органических отходов, можно сделать вывод о том, что особенно перспективным при создании высокоэффективных и экологически чистых методов их переработки является направление, связанное с термическими методами утилизации, которые различаются как по технологическим параметрам, так и по аппаратному оформлению.

Вашему вниманию предлагается новая паротермическая технология переработки (термолиз) широкого спектра твердых углеродсодержащих отходов: использованных автомобильных шин и других резинотехнических отходов, твердых бытовых и промышленных отходов, отходов древесины и пластика, отходов химических производств и др. В основу данной технологии положены закономерности разложения высокомолекулярных органических соединений при нагревании в среде перегретого водяного пара. Технологическая схема паротермической деструкции отходов представлена на рис. 1.

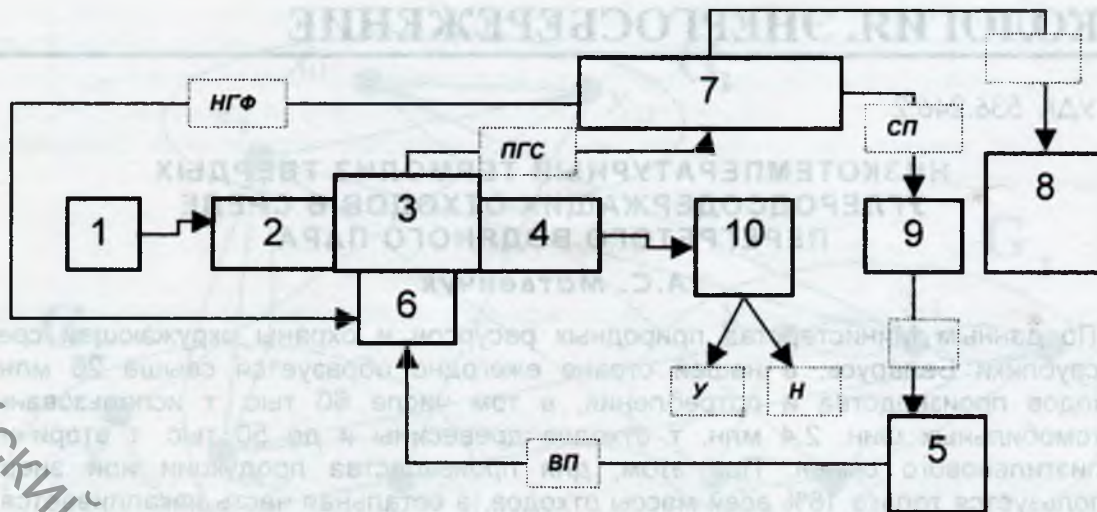


Рисунок 1 - Технологическая схема паротермической деструкции отходов

Условные обозначения: В – вода; ВП – водяной пар; ЖУФ – жидкая углеводородная фракция; Н – неорганический наполнитель; НГФ – не сконденсировавшаяся газовая фракция; ПГС – парогазовая смесь; СП – сконденсировавшийся водяной пар; У – твердый углеродный остаток.

Твердые углеродсодержащие отходы из бункера 1 загружаются на технологические тележки и затем последовательно проходят камеру предварительного нагрева 2, камеру термоллиза 3 и камеру остывания 4. Из парогенератора 5 в камеру термоллиза 3 дополнительно подается перегретый в пароперегревателе водяной пар, который благодаря паровым коллекторам равномерно распределяется по всему объему камеры. Пароперегреватель совмещен с топочным устройством установки 6. Процесс разложения отходов в камере термоллиза осуществляется, в зависимости от вида перерабатываемого сырья, при температуре 300-700°C и давлении 1-1,2 атм.

Парогазовая смесь, содержащая газообразные продукты деструкции отходов, отводится в систему конденсации 7, где жидкая углеводородная фракция (20–45 мас.% от массы загрузки) отделяется от сконденсировавшегося водяного пара и поступает в бак сбора жидкой фракции 8. Вода после дополнительной очистки 9 возвращается в парогенератор 5 для получения технологического пара, подаваемого в камеру термоллиза 3. Не сконденсировавшаяся газовая фракция (8–40 мас.%) сжигается в топочном устройстве установки 6 с целью получения тепла на поддержание температуры в камере термоллиза 3 и перегрева водяного пара. Полученный твердый углеродный остаток (25–40 мас.%) и неорганическая часть отходов остается на технологических тележках, охлаждается в 4 и разделяется в системе сепарации 10. После выгрузки твердых продуктов деструкции, технологические тележки возвращаются на стадию загрузки.

Исследование процесса парового термоллиза отходов показало, что повышение температуры в зоне термического разложения приводит к резкому увеличению выхода жидких и газообразных продуктов и существенному уменьшению количества образующегося углеродного остатка [2].

Процессу деструкции органических материалов в среде перегретого водяного пара были подвергнуты различные виды твердых углеродсодержащих отходов (использованные автомобильные шины, отходы древесины твердых и мягких древесных пород, отходы пластмасс, твердые бытовые отходы и др.). Амортизированная шина представляет собой ценное вторичное сырье, содержащее 45-55% резины (каучук), 25-35% технического углерода и 10-15% металла.

При паротермической деструкции использованных автомобильных шин в диапазоне температур от 400 до 600°C конечными продуктами разложения

являются: жидкая углеводородная фракция (35-45% в зависимости от вида шинной резины), твердый углеродный остаток (35-40%), не сконденсировавшиеся газообразные продукты (8-20%) и металлический корд (до 15%).

Жидкая углеводородная фракция представляет собой вязкую маслянистую жидкость темно-коричневого цвета с характерным для продуктов переработки нефти запахом.

Согласно результатам анализа, проведенного специалистами Научно-исследовательского института по переработке нефти «ВНИИ НП» (Россия), жидкая углеводородная фракция по показателям качества соответствует мазуту марки 40 ГОСТ 10855 «Топливо нефтяное. Мазут» и может быть маркирована как топочный мазут 40 малозольный с содержанием серы до 1,0% (фактическое содержание серы в образце 0,83%). Кроме этого, данные по возможности применения жидких углеводородных продуктов парового термоллиза шин, представленные кафедрой химии и технологии переработки эластомеров украинского химико-технологического университета, позволяют сделать вывод о том, что они могут быть использованы не только в качестве топлива, но и как ингредиенты композиционных материалов. По заключению специалистов НПП «ТАДАР» (Россия), жидкая фракция может быть отнесена к группе каучукообразных эластомеров, способных улучшать качество дорожных битумов, что показывает перспективность его применения в качестве модифицированной добавки к нефтяным дорожным битумам.

Твердый углеродный остаток процесса парового термоллиза использованных автомобильных шин представляет собой твердое вещество черного цвета, обладающее адсорбционными и гидрофобными свойствами. По данным ИК-спектроскопии он представляет собой смесь углерода (80-85%) и минеральных окислов, включающих оксиды цинка, кальция, железа и др. Причем содержание оксида цинка в исследуемом образце составляет 2,82% или 28200 мг/кг. При сжигании твердых продуктов разложения, ZnO концентрируется в золе и может быть выделен с чистотой до 93% для использования в качестве белого пигмента для красок, активатора вулканизации и наполнителя в резиновой промышленности. Кроме этого в состав твердого углеродного продукта входит около 4,8% кислорода, 3,5% водорода, 0,7% азота и 0,5% серы.

По заключению специалистов кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов Белорусского государственного технологического университета, углеродный остаток имеет плотность 1780 кг/м<sup>3</sup> и при введении в каучук характеризуется хорошей совместимостью и распределением в полимерной массе. Он может быть априорно отнесен к разряду малоактивных углеродных наполнителей, используемых в качестве ингредиентов для изготовления различных резинотехнических изделий. Кроме того, интерес вызывает заключение отдела гигиены и токсико-эпидемиологической экспертизы продовольственных продуктов и товаров широкого применения «ЭКОГИНТОКС» (Украина), согласно которому твердый углеродный продукт паротермической деструкции автомобильных шин может быть использован для приготовления резиновых смесей, предназначенных для изготовления изделий, контактирующих с продовольственными продуктами, изделиями детского, бытового и медицинского назначения.

Не сконденсировавшаяся газообразная фракция содержит в основном (до 60%) мономеры каучука, оксид и диоксид углерода, ароматические углеводороды. В составе газа отсутствуют высокотоксичные продукты: диоксины, фураны, бензопирены и др. Смесь газов имеет теплоту сгорания 10-12 МДж/кг и одним из вариантов ее использования является сжигание (без подачи дополнительного топлива) в топочном устройстве установки или в топке парогенератора.

Состав и свойства отделенного металлического корда зависят от требований, предъявляемых производителями автомобильных шин к материалу, из которого он изготавливается. Металл по окончании паротермической деструкции сохраняет свою структуру и свойства, что обусловлено условиями проведения процесса.

В последнее время в связи с постоянным ростом потребностей народного хозяйства в лесотехническом сырье и истощением лесных ресурсов особую актуальность приобретают проблемы наиболее полного использования древесины и других видов растительной биомассы. Современные деревообрабатывающие производства используют древесину только на 30-35%, а остальные 60% – это малоиспользуемые отходы.

При паротермической деструкции отходов древесины сосны в диапазоне температур от 400 до 500°C конечными продуктами разложения являются: жидкая фракция (30-40%), твердый углеродный остаток (30-40%) и не сконденсировавшиеся газообразные продукты (до 20%).

Согласно спектральному анализу, основными веществами жидкой фракции термической деструкции древесины сосны являются: уксусная кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); фурфурол ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ ); пирокатехин ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ); ванилин (3- $\text{CH}_3\text{O}$ -4- $\text{HOC}_6\text{H}_3\text{CHO}$ ); изоэвгенол ( $\text{HO}(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{CH CH}_3$ ). После дополнительного разделения, вещества жидкой фракции паротермической деструкции отходов древесины могут быть использованы в качестве сырья для химической и парфюмерной промышленности, а также как пластификаторы или растворители смол и восков.

Твердые продукты (древесный уголь) термической деструкции отходов древесины сосны в среде перегретого водяного пара – хрупкий макропористый углеродный материал, по свойствам приближающийся к активированному углю. Он в основном состоит из углерода (80-85%), водорода (4,0-4,8%), кислорода и азота (8,0-15,0%), а также содержит 1-3% минеральных примесей (золы), главным образом карбонатов и оксидов калия, натрия, кальция, магния, кремния, алюминия и железа. Теплотворная способность твердого углеродного продукта находится в пределах от 30-33 МДж/кг.

Согласно результатам хроматографического анализа, в состав не сконденсировавшихся газов процесса паротермической деструкции древесины сосны входят: этан (42,4%), метан (10,3%), бутан и изобутан (15,7%), пропан (10,9%), пентан (7,4%) и гексан (6,9%). Не сконденсировавшаяся газовая фракция также содержит оксид углерода (около 2% от массы загрузки) и диоксид углерода (2-3% от массы загрузки).

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что в отличие от существующих технологий переработки органических отходов, обладающих высокой энергоемкостью, требующих сложного оборудования и обладающих взрывоопасностью, технология термической деструкции материалов в среде перегретого водяного пара позволяет наряду с утилизацией различных видов углеродсодержащих отходов, получать ценные сырьевые и энергетические ресурсы. Кроме этого, замкнутая технологическая схема процесса позволяет практически полностью исключить выбросы и сбросы загрязняющих веществ в окружающую среду.

#### Список использованных источников

1. Состояние природной среды Беларуси. Экологический бюллетень. / Национальная академия наук Беларуси, Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Беларуси. Минск., 2003.
2. Аристархов Д.В., Егоров Н.Н., Журавский Г.И., Полесский Э.П., Шаранда Н.С. Паровой термолиз органических отходов. Минск., Институт тепло- и массообмена им А. В. Лыкова НАНБ, 2001.

#### SUMMARY

Is developed and the trial installation on realization low temperature prolix C-containing waste in environment high temperature water pair is created. The experiments on thermal decomposition of a wide spectrum firm organic waste are carried out. The process of decomposition is investigated and the received results are analyses with the purpose of further use of products of decomposition. Is established, that the offered technological

circuit is perspective from a point of sight of ecological safety, and enables technically rather simply to process any firm C-containing waste without their preliminary preparation.

УДК 536.246.2

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАРОВОГО ТЕРМОЛИЗА ИСПОЛЬЗОВАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН

Г.И. Журавский, А.С. Матвейчук

Одним из видов отходов, которые накапливаются в огромных количествах на территории многих государств, являются отработавшие свой ресурс автомобильные шины, ежегодный мировой прирост которых оценивается в 7 млн. т. (например, США – около 1 млн. 725 тыс. т/год, Россия – 1 млн. т/год, Германия – 450 тыс. т/год, Беларусь – 60 тыс. т/год) [1]. С другой стороны, автомобильные шины представляют собой ценное вторичное сырье, эффективное использование которого позволит не только решить экологические проблемы, но и обеспечит высокую рентабельность перерабатывающих производств. В развитых странах мира прилагаются значительные усилия к разработке экологически чистых технологий и оборудования для переработки шин, основными из которых являются: складирование, сжигание с целью получением энергии, переработка в резиновую крошку и порошки, применение в качестве строительных материалов для различных инженерных сооружений, пиролиз, термическая деструкция в растворителях и др. Но, не смотря на разнообразие методов утилизации, в мире только 23% отработавших шин находят применение, а остальные 77% никак не используются ввиду отсутствия рентабельного способа утилизации, различного компонентного химического состава, механической прочности и биохимической стойкости.

В научном плане технология парового термолитза твердых органических отходов делает первые шаги. Найдены некоторые кинетические закономерности термической деструкции резины в среде перегретого водяного пара; установлено, что термолитз резины является типичным для твердых органических материалов диффузионным процессом, скорость которого лимитируется (ограничивается) скоростью подвода теплоты и скоростью диффузии летучих продуктов деструкции [2]. На основании экспериментальных данных сформулирована физическая модель деструкции, позволяющая рассчитать такие параметры, как температура, время проведения процесса, выход продуктов и др.

Ниже представлен расчет возможности увеличения производительности термокамеры установки паротермической деструкции отходов от 600 до 1000 кг/ч по использованным автомобильным шинам. Дымовые газы вдоль камеры термолитза движутся в трубе кольцевого сечения при наружной теплоизоляции.

Произведем расчет теплоотдачи конвекцией при турбулентном течении дымовых газов. Определим число Нуссельта по формуле:

$$Nu = Nu_{tr} \left[ 1 - \frac{0,45}{24 + Pr} \right] \cdot \left( \frac{d_1}{d_2} \right)^{-n} \quad (1)$$

$Pr$  – число Прандтля (для многоатомных газов  $Pr = 1$ );

$d_1$  – наружный диаметр внутренней трубы ( $d_1 = 1640$  мм);

$d_2$  – внутренний диаметр наружной трубы ( $d_2 = 1820$  мм);

$Nu_{tr}$  – число Нуссельта для круглой трубы:

$$Nu_{tr} = 0,021 Re^{0,8} Pr^{0,4}, \quad (2)$$

$Re$  – число Рейнольдса.