

ПИРОЛИЗА НА ОТПАДНИ ГУМИ И ОТПАДНИ ПРОДУКТИ ОТ СЕЛСКОТО СТОПАНСТВО

Даниела Чакърова, Андрей Андреев

Технически университет- Варна

Корабостроителен факултет, Катедра Топлотехника

e-mails: chakyrova_d@abv.bg; andreev_andrey@abv.bg

PYROLYSIS OF WASTE TIRES AND WASTE PRODUCTS FROM AGRICULTURE

Daniela Chakyrova, Andrey Andreev

Technical University of Varna

Shipbuilding faculty, Department of Thermodynamics Engineering

e-mails: chakyrova_d@abv.bg; andreev_andrey@abv.bg

ABSTRACT

The present work is presented a model of pyrolysis process . Also are presented preliminary results of experiments related to the processing of waste tires and waste products from agriculture by process of pyrolysis . The experiments were conducted under various conditions in order to obtain gaseous and liquid products. Presented is also a description of the prepared experimental pyrolysis pilot instalation . The results of the experiments were compared with results of other authors.

Keywords: pyrolysis , waste tires , biomass , gas and liquid products, biogas

ВЪВЕДЕНИЕ

В момента светът е изправен пред значителни проблеми като недостиг на изкопаеми горива и замърсяване на околната среда. Проблемите непрекъснато се изострят поради увеличаващото се население и съответно увеличаващото се потребление на енергия на глава от населението.

За да се преодолеят проблемите, все повече внимание се обръща на възобновяемите енергийни източници, които носят икономически и социални ползи.

Биогоривата от първо поколение (етанол от захар и биодизел от растителни масла) са вече на пазара, а второто поколение горива от нехранителни вещества и отпадъци са в процес на разработка.

В световен мащаб се произвеждат и получават по естествен път големи количества полимери, като производството и потреблението всяка година постоянно нараства. Независимо от ценните си качества, много от излезлите от употреба полимери са просто изхвърлени на различни места, и са един от основните замърсители на околната среда. Голяма част от тях не са биологично разградими, устойчиви са на действието на влагата, химични реагенти, слънчева светлина и микроорганизми. Изхвърлени на сметищата техният "живот" продължава и при неправилното им съхранение е възможно да възникнат пожари и заразни болести. Влиянието на тези отпадъци върху околната среда може да бъде сведено до минимум, чрез тяхното рециклиране или оползотворяването им като енергия.

МЕТОДИ ЗА РЕЦИКЛИРАНЕ НА ОТПАДНИ ГУМИ

Възстановяване и повторно използване- регенерация.

При този процес протектора на старите гумите се отделя от основата на гумата и се поставя нов, който се слива с тялото на гумата чрез вулканизация . Икономически този процес има голямо предимство, тъй както се запазва над 90% от старата гума и не се налага да

се изхвърля, а нейната себестойност е около 20% от новата. Много голям недостатък на тези продукти е тяхното качество.

Рециклиране на отпадни гуми с цел използване за други приложения.

Чрез механично смилане или смилане съпътствано с охлаждане на каучука (температури в границите от -60 до -100 °C) могат да се получат материали които да се използват за други приложения. Например: компонент в асфалт и настилки на спортни съоръжения и детски площадки. С тази технология е възможно да се получи много фин прах, който може да се използва за усилване на нови каучукови изделия. Запазването на някои свойства на каучуковите материали е основното предимство, но високата консумация на енергия, течен азот в процеса и ограниченият пазар на продуктите, са основните недостатъци.

Изгаряне

Полимерните отпадъци могат да бъдат използвани директно като гориво в инсталации за изгаряне тъй като имат висока калоричност. Голямото предимство на директното изгаряне са ниските производствени разходи за транспорт и непосредствена подготовка за изгаряне. Недостатъците са: няма оползотворяване на материали, големи капиталови инвестиции необходими за очистване на димни газове и емисии на парникови газове).

Пиролиза

Пиролизата е сложен термохимичен процес, при който полимерите се нагряват в инертна атмосфера. Топлинната енергия, която се подава към въгледородните вериги, разрушава част от химичните връзки при което се получават твърди, течни и газообразни продукти [2, 5, 6].

Твърдият продукт се състои предимно от въглерод, водород и кислород заедно с малък процент на метални елементи . Може да се използва за пълнители в каучуковата промишленост, като активен въглен или бездимни горива.

Течният продукт (пиролизно масло) е много сложна смес от органични съединения, като карбоксилни киселини, алкохоли, кетони, алдехиди, наситени въгледороди, и т.н. Намира приложение директно като гориво, суровина в нефтопреработвателните инсталации или като източник на химикали [2, 5, 6].

Газообразният продукт (пиролизен газ) се състои от H_2 , CO , CO_2 , CH_4 и други леки въгледороди, които не кондензират. Получения газ може да се използва като гориво за процеса на пиролиза или да се използва за гориво на двигател и да се получава работа.

Количеството на получените пиролизни продукти зависи от условията при които протича процесът - работната температура, скорост на загряване и времето на престой в реактора на участващите в процеса полимери [1, 2, 3, 5, 6].

При работна температура 300-400°C и дълго време на престой на полимерните съединения (до час) се получава до 35 % твърд продукт (бавна пиролиза). При по-висока температура на работа, напр. 800-900 °C и достатъчно дълго време на престой, количеството на газа се увеличава до 85 % (табл. 1).

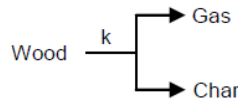
За да се получи по голямо количество пиролизно масло, полученият пиролизен газ трябва да престоява кратко време (до няколко секунди) в реактора, след което се подлага на бързо охлаждане (кондензация) и основният продукт при тези условия е течен.

Табл.1 Разпределение на продуктите от процеса пиролиза на твърди вещества при различни температури

	Температура [°C]	Течност [wt%]	Твърдо [wt%]	Газ [wt%]
Бавна пиролиза	300-400	30	35	35
Бърза пиролиза	450-600	75	12	13
Високотемпературна пиролиза	800-900	5	10	85

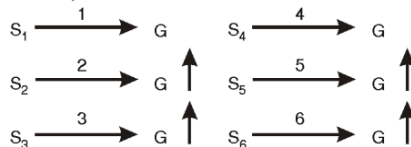
МОДЕЛ НА ПРОЦЕСА ПИРОЛИЗА

Кинетичният модел на процеса пиролиза на твърди отпадъци, които са съставени от полимерни съединения е разработен през седемдесетте години на 20-ти век. През 1972г. [8]е предложен едностадийен модел, при който се получава газ и пепел (въглен), като в него не се вземат под внимание протичащите реакции и получаваните H_2 , CO_2 , CO , CH_4 и H_2O . Също така предложеният модел не е сравнен с експериментални резултати. Според модела получаваните продукти са постоянни.



Фиг.1 Едностадийен модел на процеса пиролиза

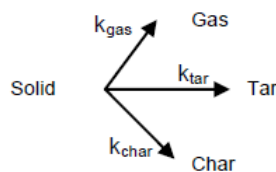
Други автори [1] след проучване състава на растителни отпадъци са определили, че в дървесните растения има шест основни полимерни съединения (хемицелулоза, целулоза, лигнин и още три различни форми на лигнин) и са предложили също едностадийен модел, който има шест паралелни реакции в следствие, на които се получава газ и пепел. Тук отново продуктите на процеса са постоянни.



Фиг.2 Едностадийен модел на пиролиза с паралелни реакции

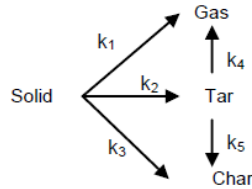
Този и други подобни едностадийни модели, които са предложени не разглеждат вторичните реакции, които протичат с получените продукти от процеса пиролиза.

Друга група автори [11] са използвали по-реалистичен подход през 1981г. като са разгледали отново едностадийен модел, но има три паралелни реакции. Изследванията на процеса са проведени в температурен интервал 300-400°C, като за суровина е използвана отпадна дървесина. При този модел вторичните реакции са включени в кинетичните зависимости на едностадийния модел. Тук вече добива на газ, пиролизно масло и пепел зависят от условията, при които протича процеса.



Фиг.3 Едностадийен модел на пиролиза с паралелни реакции.

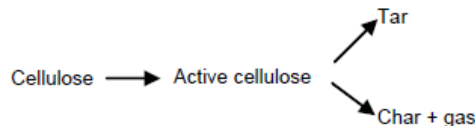
В работата на [7] е разгледан процеса пиролиза в два етапа. Първият етап разглежда разграждането на твърдите вещества до течност, а вторият етап разглежда разлагането на течността образувана от първия етап. Процесите, които протичат са паралелни и зависят от условията.



Фиг.4 Двустадийен модел на процеса пиролиза с паралелни реакции

Експерименталната работа [4] показва, че пиролизата на дървесина протича чрез многоетапен процес на разлагане, при който се получават няколко продукта. По-късно, като се вземат предвид резултати от работата на други изследователи [3], е предложен опростен модел за пиролиза на целулоза който се нарича "Broido - Shafizadeh".

Моделът се описва от два етапа (фиг. 5). Предполага се, че със започване на реакцията се образува така наречената "активна целулоза", която впоследствие се разлага чрез две паралелни реакции. От едната реакция се получава пепел и газ а от другата се получава течност.



Фиг. 5 Двустадийен модела на процеса пиролиза според Broido и Shafizadeh

ОПИСАНИЕ НА ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА УРЕДБА И СРАВНЕНИЕ НА РЕЗУЛТАТИ

За провеждане на експерименти е направена лабораторна уредба, състояща се от пиролизен реактор, топлообменник, резервоар за течен продукт и резервоар осигуряващ хидрозатвор.

В пиролизния реактор се поставя дискретно количество суровина, която се подлага на загряване. Получените газове от разлагането на суровината се охлаждат в топлообменник и част от тях кондензират. Течният продукт се събира в резервоар, а некондензираните газове напускат системата преминавайки през хидрозатвор, който не позволява постъпването на атмосферен въздух в пиролизния реактор.

Поставени са термометри за измерване на температура в различни точки от уредбата, също така са поставени пробоотбори за измерване на състав и концентрация на получените газ и течност.



Фиг.6 Общ изглед на експерименталната уредба.

Проведени са няколко първоначални експеримента с отпадни автомобилни гуми, като резултатите от тях са сравнени с резултати получени от други автори в табл.2.

Табл.2 Влияние на температурата на процеса пиролиза върху количеството получени продукти

Автор	Температура °C	Тв. продукт wt%	Течен продукт wt%	Газ wt%
Williams [10]	300-720	35	55	10
Mahmood [9]	400-460	32,5	51,0	16,6
Chang [12]	200-600	14-28	28-42	30-53
Експеримент 1	300-700	40	24,3	35,7
Експеримент 2	250-300	34.3	56.9	8.8

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

От направеното проучване се вижда, че много изследователи изучават процесите на получаване на леснолетливи вещества от различни твърди материали, като твърди горива, полимери, промишлени отпадаци, отпадъци от селското стопанство и пречиствателни станции. Интересът към процесите на газификация и пиролиза през последните години е много голям и това от екологична, икономическа и социална гледна точка е оправдано.

Разработват се и се предлагат различни модели на процесите, които през годините постоянно се развиват и се появяват нови. Познаването на механизма на протичането им, позволява да се получат кинетични зависимости, които да се използват за реализирането на процесите в промишлени условия и да се правят различни анализи. От предложените модели на процеса пиролиза, всеки има предимства и недостатъци и не може еднозначно да го опише. За това процесът може да се разглежда от термодинамична гледна точка, стъпвайки на схващанията, че термодинамиката не се интересува от атомно-молекулярния строеж на материята, характера на междумолекулните сили и механизма на протичане на процесите. Фактът, че термодинамиката се интересува от началното и крайно състояние на системите, които се разглеждат като равновесни, е нейното голямо предимство.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alves, S., Figueiredo, J. L., A Model for Pyrolysis of Wet Wood, *Chemical Engineering Science*, 44 (1989), 12, pp. 2861-2869;
2. Basu, P., *Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory*, Elsevier, 2010;
3. Bradbury, A.G.W., Sakai, Y., Shafizadeh, F., A Kinetic Model for Pyrolysis of Cellulose, *Journal of Applied Polymer Science*, 23 (1979), 11, pp. 3271-3280;
4. Broido, A., Evett, M., Hodges, G. C., Yield of 1,6-anhydro-3,4-dideoxy--D-glycerohex-3-enopyranos-2-ulose (levoglucosenone) on the Acid-Catalyzed Pyrolysis of Cellulose and 1,6-anhydro--D-glucopyranose (levoglucosan), *Carbohydrate Research*, 44 (1975), 2, pp. 267-274;
5. Demirbas, A., Gupta, B., *Gasoline, Diesel, and Ethanol Biofuels from Grasses and Plants*, Cambridge University Press, 2010;
6. Deublein, D., Steinhauser, A., *Biogas from Waste and Renewable Resources*, Wiley-VCH, 2008;
7. Di Blasi, C., Heat, Momentum and Mass Transport through a Shrinking Biomass Particle Exposed to Thermal Radiation, *Chemical Engineering Science*, 51 (1996), 7, pp. 1121-1132;

8. Kung, H. C., A Mathematical Model of Wood Pyrolysis, Combustion and Flame, 18 (1972), 2, pp. 185-195;
9. Mahmood M. Barbooti, Thamer J. Mohamed, Alaa A. Hussain and Falak O. Abas, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 72, 2004, 165-170;
10. Paul T. Williams, S. Besler, D. T. Taylor, Fuel, 69, 1990, 1474;
11. Thurner, F., Mann, U., Kinetic Investigation of Wood Pyrolysis, Industrial and Engineering Chemical Process Design and Development, 20 (1981), 3, pp. 482-488;
12. Yu-Min Chang, Resources, Conservation and Recycling 17 (1996) 125-139;