

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНАЯ ПЕРЕРАБОТКА АМОТИЗИРОВАННЫХ ШИН В АЛЬТЕРНАТИВНОЕ ТОПЛИВО

Канд. техн. наук, доцент
В. П. КЛЮС

Институт возобновляемой энергетики
НАН Украины (г. Киев)

ENERGY-EFFICIENT PROCESSING OF DEPRECIATED TIRES INTO ALTERNATIVE FUELS

Summary. This paper presents a review of modern technologies for processing industrial rubber waste into alternative fuels by pyrolysis. The possible use of alternative fuels was considered. The results of industrial tests of co-combustion of coal and alternative coke, was reported, as well as estimates of carbon dioxide emissions. Analysis of technologies and directions use of the products obtained by pyrolysis method as an alternative fuel has shown that they have a high degree of energy-efficiency.

Keywords: pyrolysis, depreciated tires, alternative fuel.

Rezumat. Lucrarea conține o trecere în revistă a tehnologiilor contemporane de reciclare a deșeurilor tehnice din cauciuc în combustibil alternativ prin metoda pirolizei. Sunt examinate toate direcțiile posibile de utilizare a combustibilului obținut. Sunt prezentate rezultatele arderii industriale a cocsului alternativ împreună cu cărbuni, precum și calculele emisiilor de dioxid de carbon. Analiza tehnologiilor și direcțiilor de utilizare a produselor obținute prin metoda pirolizei în calitate de combustibil alternativ a demonstrat că acestea au un înalt grad de energo-eficiență.

Cuvinte-cheie: piroliză, anvelope uzate, combustibil alternativ.

Одним из способов переработки амортизированных шин, резиновых отходов является пиролиз. В результате пиролиза получают вещества, напоминающие продукты крекинга нефти. Принимая во внимание необходимость охраны окружающей среды, сложности с топливно-энергетическими ресурсами следует считать пиролиз приоритетным направлением утилизации резиновых отходов, амортизированных шин и

других резиновых изделий. Исследования процессов пиролиза проводятся в США, России, Китае, Польше, Украине, где уже работают опытно-промышленные установки.

Технология пиролиза

Процесс пиролиза известен достаточно давно. Впервые он был применен в конце XIX века для получения осветительного газа из керосиновой фракции нефти. Представляет собой совокупность элементарных реакций разложения (деструкции) органического вещества на продукты с меньшей молекулярной массой. Реакции протекают как последовательно, так и параллельно и при этом неразрывно связаны между собой.

На сегодняшний день существует ряд классификаций пиролиза [1]:

- Сухой (без доступа кислорода) и окислительный пиролиз (при частичном сжигании отходов или в результате прямой обработки горячими дымовыми газами).
- Низкотемпературный (300 – 500°C), направленный преимущественно на получение продуктов жидкой фракции; среднетемпературный пиролиз (500 – 800°C) – на получение продуктов всех фракций; высокотемпературный пиролиз (свыше 800°C) – на получение газообразных продуктов.
- Реализуемый в установках периодического и непрерывного действия.

Средний массовый баланс сухого периодического пиролиза шин в зависимости от температуры представлен следующими данными [2]:

Таблица 1

Баланс продуктов пиролиза шин

| Показатели | Температура пиролиза | | |
|--------------------------------------|----------------------|-------|-------|
| | 500°C | 700°C | 800°C |
| Полукок, % | 60,5 | 52,0 | 44,0 |
| Жидкое печное топливо, % | 30,3 | 27,9 | 17,7 |
| Газ, % | 6,8 | 18,2 | 26,2 |
| Потери, % | 2,4 | 1,9 | 2,1 |
| Потребление энергии, МДж/кг загрузки | 4,2 | 5,7 | 4,6 |

Усредненные результаты анализов важнейших газообразных, жидких и твердых продуктов пиролиза амортизированных шин приведены ниже.

Таблица 2

Состав и свойства продуктов пиролиза шин

| Показатели | Температура пиролиза | | |
|--|----------------------|-------|-------|
| | 500°C | 700°C | 800°C |
| Состав газа, % (об.) | | | |
| Водород H ₂ | 17,6 | 25,0 | 41,0 |
| Метан CH ₄ | 23,6 | 26,5 | 37,1 |
| Этан C ₂ H ₆ | 9,3 | 7,8 | 2,4 |
| Этилен C ₂ H ₄ | 6,0 | 9,1 | 9,0 |
| Пропан C ₃ H ₈ | 3,9 | 2,1 | 0,1 |
| Пропилен C ₃ H ₆ | 3,6 | 0,2 | - |
| Бутан C ₄ H ₁₀ | 2,0 | 2,6 | 0,3 |
| Бутилен C ₄ H ₈ | 12,1 | 11,8 | - |
| Кислород O ₂ | 0,8 | 0,6 | 0,5 |
| Азот N ₂ | 6,2 | 3,0 | 3,2 |
| Окись углерода CO | 3,9 | 2,4 | 3,0 |
| Углекислый газ CO ₂ | 11,0 | 8,9 | 3,4 |
| Плотность, кг/м ³ | 1,46 | 1,06 | 0,78 |
| Теплота сгорания, МДж/м ³ | 49,7 | 46,8 | 29,3 |
| Жидкое печное топливо | | | |
| Плотность, кг/м ³ | 880,6 | 973 | 1125 |
| Легкая фракция (40 - 150°C), % (мас) | 41,2 | 49,1 | 37,5 |
| Тяжелая фракция (>150°C), % (мас) | 58,8 | 50,9 | 62,5 |
| Теплота сгорания, МДж/кг | 44,2 | 42,1 | 25,6 |
| Полукок | | | |
| Насыпная плотность, кг/м ³ | 350 | 340 | 330 |
| Углерод, % (мас) | 84,1 | 85,7 | 86,1 |
| Сера, % (мас) | 0,9 | 0,6 | 0,9 |
| Летучие, % (мас) | 36,2 | 20,1 | 3,6 |
| Зольность, % (мас) | 7,0 | 8,1 | 9,2 |
| Влажность, % (мас) | 1,1 | 0,9 | 0,8 |
| Теплота сгорания, МДж/кг | 35,4 | 33,4 | 31,1 |

Использование продуктов пиролиза

Наиболее ценным и востребованным продуктом пиролиза является жидкое печное топливо, максимальный выход которого получен около 50% в интервале температур 300 – 400°C. Оно имеет темно-коричневый цвет, специфический запах ароматических соединений и по своим параметрам наиболее близко подходит к топливу печному бытовому ТУ 38.101656-87 и топливу судовому ИФО-38С ТУ 0252-014-00044434-2001. Температура застывания топли-

ва (-30°C). В сыром, неочищенном виде топливо сжигается в жидкостных горелках.

Часть пиролизного газа используется на технологические нужды для нагрева реактора установки пиролиза, а оставшаяся часть обычно сжигается на факеле. Производители пиролизных установок предпочитают не заниматься сбором и хранением пиролизного газа, чтобы уйти от использования котлонадзорного оборудования.

Для повышения энергоэффективности процесса пиролизный газ следует компримировать до давления 1,6 МПа и хранить в газгольдерах. При этом из газовой смеси в жидком виде будет выделяться пропан – бутановая фракция, которой можно заправлять баллоны. А неконденсируемая часть пиролизного газа может применяться для выработки электроэнергии в автономных газопоршневых электростанциях или как горючий газ для получения тепловой энергии.

Газ, хранящийся в газгольдере, необходимо контролировать на содержание кислорода (O₂). Все это усложняет технологическую схему пиролизной установки, предъявляет к ней более высокие требования по безопасности, однако повышает рентабельность процесса на 10-15%.

Наименее востребованным продуктом пиролиза шин является полукок. Полукок в реакторах пиролиза получается в широком диапазоне фракций: от мелочи 2...3 мм до отдельных кусков 100...150 мм с включением проволоки металлокорда. Отделяется проволока от больших кусков механическими ударами обычно вручную, а затем концентрируется магнитным сепаратором.

По результатам физико-химических исследований установлено, что полукок представляет собой смесь нескольких марок технического углерода, используемых при производстве шин, с содержанием серы до 2,5%. Для повышения конкурентоспособности полукок может быть превращен в промышленный адсорбент путем дополнительной обработки при температуре 800°C [3].

При дальнейшей термообработке полукокса в инертной среде при температуре около 1300°C повышается его электропроводность до уровня технического углерода П267-Э. Кроме того, полукок может быть сырьем для производства углерод-углеродных материалов для металлургической промышленности. Перечисленные выше направления использования полукокса пока что не нашли промышленной реализации. На сегодня наиболее перспективным является топливное направление.

Нами были проведены промышленные испытания сжигания полукокса в водогрейном котле КСВ-5,0 Р. Характеристика котла: стальной водогрейный, мощность 5МВт, максимальное давление воды 0,3 МПа, максимальная температура воды +95°С. Котел сначала работал на угле в штатном режиме. Потом в приемный бункер загрузили полукокс. При работе на полукоксе температура воды начала стремительно повышаться. С целью избежания перегрева котла скорость движения колосниковой решетки, куда поступал полукокс, была увеличена до максимальной, а подача топлива – уменьшена до минимального значения. После этого в бункер котла загрузили смесевое топливо, состоящее примерно из 50% угля + 50% полукокса по массе. На смесевом топливе котел работал устойчиво при средних параметрах подачи топлива и скорости движения колосниковой решетки. В соответствии с паспортными данными котла расход угля с теплотой сгорания 25,5 МДж/кг составляет 847 кг/час. Таким образом, в топку котла вносится следующее количество теплоты:

$$E_{\text{угл.}} = 25,5 \text{ МДж/кг} \cdot 847 \text{ кг/час} = 215598 \text{ МДж/час.}$$

Котельная использовала низкосортный уголь с теплотой сгорания 20 МДж/кг. Теплота сгорания полукокса – 30 МДж/кг. Тогда теплота сгорания смесевого топлива, состоящего из 50% угля и 50% кокса будет:

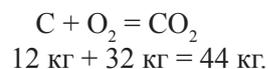
$$Q_{\text{см.}} = 30 \text{ МДж/кг} \cdot 0,5 + 20 \text{ МДж/кг} \cdot 0,5 = 25 \text{ МДж/кг.}$$

Соответственно для нормальной работы котла требуется 424 кг/час полукокса и 423 кг/час низкосортного угля. Отметим, что низкосортный уголь самостоятельно горел очень плохо.

Для того, чтобы использовать полукокс в качестве штатного топлива твердотопливных котлов типа КСВ-5,0 Р необходимо также оценить, как изменится количество выбросов CO_2 при сжигании смесевого топлива.

Выбросы CO_2 рассчитываются за данными про объемы использованного топлива. Углекислый газ образуется в результате окисления углерода топлива во время его сжигания и его

количество зависит от содержания углерода в топливе. Так содержание углерода в каменном угле составляет 54-70%, в антраците – 70-85%, в коксе – 80-85% [4]. Процесс сжигания углерода описывается уравнением



Как следует из материального баланса, при полном сжигании 1 кг углерода образуется 44:12 = 3,67 кг углекислого газа.

Количество выбросов CO_2 при сжигании различных топлив рассчитывается по методике «Руководящие принципы Международной группы экспертов по вопросам изменения климата (МГЭИК) 2006 для национальных кадастров парниковых газов. Том 2. Энергетика. Глава 2. Стационарное сжигание». Исходя из этой методики выбросы CO_2 от сжигания угля определяются по формуле:

$$B_{\text{CO}_2} = B_{\text{уг}} \cdot EF_{\text{уг}} \cdot NCV_{\text{уг}}, \text{ т} \quad (1)$$

где $B_{\text{уг}}$ – потребление угля, т;

$EF_{\text{уг}} = 98,3 \text{ т CO}_2 / \text{ТДж} = 0,0983 \text{ кг CO}_2 / \text{МДж}$ – коэффициент выбросов CO_2 для угля;

$NCV_{\text{уг}}$ – низшая теплота сгорания угля, МДж/кг.

Низшая теплота сжигания каменного угля Донецкого бассейна в зависимости от его марки составляет от 21,68 до 26,8 МДж/кг, а Львовско-Волынского – 23 МДж/кг [4].

Выбросы CO_2 при сжигании кокса определяются по ф-ле:

$$B_{\text{CO}_2} = B_{\text{кокс}} \cdot CC_{\text{кокс}} \cdot \frac{44}{12}, \text{ т} \quad (2)$$

где $B_{\text{кокс}}$ – потребление кокса, т;

$CC_{\text{кокс}} = 83\%$ - содержание углерода в коксе.

В соответствии с действующей методикой, определяем количество CO_2 при сжигании 1 кг угля с низшей теплотой сгорания 25 МДж.

$$B_{\text{CO}_2 (\text{уг})} = 1 \text{ кг} \cdot 0,0983 \text{ кг/МДж} \cdot 25 \text{ МДж/кг} = 2,46 \text{ кг.}$$

Количество выбросов CO_2 при сжигании 1 кг кокса

$$B_{\text{CO}_2 (\text{кокс})} = 1 \text{ кг} \cdot 0,83 \cdot = 3,04 \text{ кг.}$$

При сжигании 1 кг смесевого топлива, кото-

Таблица 3

Выбросы CO_2 при сжигании 1 кг смесевого топлива и теплота его сгорания

| g, (%) | 0 | 0,1 (10) | 0,2 (20) | 0,3 (30) | 0,4 (40) | 0,5 (50) |
|---|--------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 2,46 | 2,52 | 2,58 | 2,63 | 2,69 | 2,75 |
| МДж/кг | 25,0 | 25,6 | 26,2 | 26,8 | 27,4 | 28 |
| $EF_{\text{см.}}$, кг $\text{CO}_2/\text{МДж}$ | 0,0983 | 0,0984 | 0,0984 | 0,0982 | 0,0982 | 0,0982 |

рое состоит из угля и кокса, количество выбросов CO_2 рассчитываем по формуле:

$$B_{CO_2 (сум)} = B_{CO_2 (кокс)} \cdot g + B_{CO_2 (уг)} \cdot (1 - g), \text{ кг} \quad (3)$$

где g – массовая доля кокса в смеси двух топлив.

При сжигании смеси двух твердых топлив с массовой долей кокса g , низшую теплоту сгорания 1 кг смесового топлива необходимо рассчитать по формуле:

$$Q_{см}^r = Q_{кокс}^r \cdot g + Q_{уг}^r (1 - g), \text{ МДж/кг} \quad (4)$$

где $Q_{см}^r = 31$ МДж/кг – низшая теплота сгорания кокса;

g – массовая доля кокса в смеси двух топлив.

$Q_{уг}^r = 25$ МДж/кг – низшая теплота сгорания угля.

За формулами (3) и (4) рассчитаем количество выбросов CO_2 при сжигании 1 кг смесового топлива с разным содержанием кокса и рассчитаем низшую теплоту сгорания смеси каменного угля с коксом. Поделим количество выбросов CO_2 на теплоту сгорания смесового топлива и получим коэффициент выбросов CO_2 для смесового топлива, табл. 3.

Как видно из таблицы 3, при разном содержании кокса в смесовом топливе с каменным углем коэффициент выбросов CO_2 на 1 кг топлива практически не изменится. То есть для производства заданного количества теплоты смесового топлива будет использовано меньше, чем угля, и соответственно, расчетное количество выбросов CO_2 в атмосферу при этом не изме-

нится. При сжигании в топках котлов твердого топлива количество выбросов CO_2 определяется содержанием углерода в рабочей массе топлива и не зависит от вида топлива.

Следующим вариантом топливного использования полукокса является производство смесовых гранул и брикетов из торфа, биомассы, канализационных илов.

Для придания полукоксу привлекательно-го товарного вида, повышения его насыпной плотности, механической прочности, полукокс необходимо уплотнить. На сегодня освоено промышленное производство брикетов из торфа и полукокса по ТУ У 24.1-30227030-004:2011. Характеристика топлива: содержание полукокса – 20%; теплота сгорания 20 – 22 МДж/кг; насыпная плотность >500 кг/м³; зольность $<10\%$; содержание серы $<1\%$; влажность $<15\%$. Брикетты прямоугольной формы и применяются в бытовых котлах.

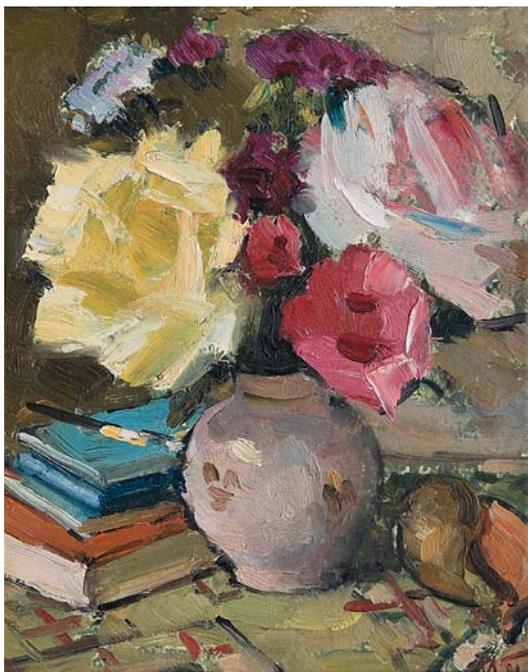
Увеличить производительность брикетирования можно за счет применения вальцевых прессов. Получаемые на этих прессах брикетты с размерами 25мм x 25мм x 18 мм можно сжигать уже на промышленных котлах.

Проведенный анализ технологий и направлений использования продуктов пиролиза в качестве альтернативного топлива показал высокую их энергоэффективность. Пиролизные установки работают на собственном энергообеспечении, за исключением электроэнергии. Альтернативное топливо производится из отходов, утилизация сжиганием которых в Европе запрещена 10 лет назад.

Таким образом, решается и важнейшая экологическая проблема. Не вдаваясь в экономические расчеты, необходимо отметить, что окупаемость установок сухого пиролиза периодического действия достигается в течении 2-х лет.

Литература

1. Янковой Д.С. Термическая деструкция отходов/ Д.С. Янковой, К.В. Ладыгин, С.И. Стомпель, В.А. Буков, О.М. Еликина// Экология производства. 2013. №12, с. 38-41.
2. Макаров В.М. Использование амортизированных шин и отходов производства резиновых изделий/ В.М. Макаров, В.Ф. Дроздовский. Ленинград: Химия, 1987. – 247 с.
3. Мухутдинов А.А. Адсорбент из твердого остатка пиролиза изношенных шин/ А.А. Мухутдинов, Г.В. Минхайдарова, Э.А. Мухутдинов, А.А. Акмаева/ Экология и промышленность России, 2005. №2, с. 37-39.
4. Горбов В.М. Энергетичні палива/ В.М. Горбов. – Миколаїв: УДМТУ. 2003. – 328 с.



Mihail Petric. *Natură statică cu trandafiri, u.c.*
Din colecții private