

УДК 621.314

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА РЕЗИНОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

А.А. Исаков

Национальный политехнический университет Армении

Проведены исследования кинетики и закономерностей термического разложения органических резиносодержащих промышленных и бытовых отходов. Показано, что в настоящее время пиролиз является одним из перспективных процессов, обеспечивающих получение “экологически чистого” моторного топлива. Способ термического разложения на сегодняшний день также является одним из наиболее эффективных вариантов утилизации резиносодержащих отходов. Обоснована необходимость установления кинетических параметров превращений при решении задачи моделирования процесса пиролиза резиносодержащих отходов, в частности, при переработке изношенных автошин для получения высокооктановых моторных топлив. Представлены результаты экспериментальных и расчетно-теоретических исследований кинетики процесса термического разложения резиносодержащих отходов в плотном слое.

Ключевые слова: переработка резиносодержащих отходов, изношенные автошины, пиролиз, энергия активации, константа скорости.

Введение. Процессы термического крекинга и пиролиза углеводородов осуществляются в отсутствие катализаторов при повышенной температуре. В сущности, крекинг и пиролиз - это один и тот же процесс гомолитического расщепления связей с образованием свободных радикалов.

Согласно термодинамике процессов термодеструкции, термический крекинг, например, высших парафинов с получением жидких олефинов происходит в интервале 480...550 °С, а пиролиз низших парафинов до углеводородных газов с высокой долей непредельных соединений – 650...850 °С. Свободно-радикальное расщепление, как и все реакции деструкции, - это эндотермический процесс, протекающий с увеличением объема. Направление и глубина расщепления определяются температурой реакции, которая выбирается исходя из строения и состава углеводородного сырья и ожидаемых продуктов реакции [1,2].

К настоящему времени исследованиям кинетических закономерностей пиролиза углеводородов посвящено большое количество работ. Применение термических процессов намного расширило возможности использования нефти как химического сырья. При современном уровне развития термических процессов сырье для них может быть разнообразным: от низших газообразных углеводородов до тяжелых высокомолекулярных остатков, а также разные твердые бытовые отходы (ТБО). Поэтому для исследователя важно выяснить поведение различного сырья при высоких температурах, исходя из чего термический крекинг изучают как на индивидуальных углеводородах, так и на нефтяных фракциях и других отходах. Говоря о крекинге углеводородов какого-либо ряда, обычно имеют в виду начальные стадии процесса – образование первичных продуктов. При более глубоком крекинге значительную роль приобретают превращения этих первичных и последующих продуктов.

В настоящее время термический пиролиз является одним из важнейших процессов, обеспечивающих получение “экологически чистых” моторных топлив. Способ термического пиролиза на сегодняшний день также является одним из наиболее эффективных вариантов утилизации резиносодержащих отходов [3-5].

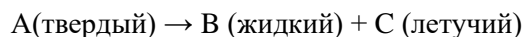
В данной работе представлены результаты экспериментальных и расчетно-теоретических исследований кинетики термического разложения резиносодержащих отходов в плотном слое.

Целью работы является исследование термического пиролиза органических резиносодержащих промышленных и бытовых отходов при невысоких температурах и определение термокинетических постоянных их термического разложения.

Методика эксперимента. Эксперимент проводили на лабораторной установке периодического действия при атмосферном давлении в интервале температур 300...400°C. Продолжительность опытов составляла 60 мин. Для установления кинетических закономерностей процесса пиролиза резиносодержащих отходов в рамках формально-кинетического подхода исследования пиролиза можно пренебречь какими-либо реакциями или процессами. Это, в свою очередь, накладывает некоторое ограничение на использование результатов.

Процесс термического разложения углеводородов, состоящий из многих элементарных реакций, которые протекают одновременно и последовательно, условно можно разделить на две последовательные стадии.

На начальной стадии процесс пиролиза твердых тел может быть представлен следующей схемой реакции [5,6]:



Скорость конверсии dx/dt при постоянной температуре t может быть выражена в виде $dx/dt = K(T) * f(x)$.

Если принять ее лимитирующей стадией, которая мономолекулярна, то это уравнение можно записать в виде $\Delta m / m = Kt$.

Температурная зависимость скорости реакции часто успешно моделируется уравнением Аррениуса $K = k_0 * e^{-E/RT}$, где K – константа скорости реакции; k_0 – предэкспоненциальный множитель; T - температура процесса; E является кажущейся энергией активации; R - газовая постоянная.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Эксперименты для исследования кинетики пиролиза изношенных автошин проводились при температурах: 300, 350 и 400°C. При каждой температуре были установлены экспериментальные зависимости убыли относительной массы (m) образцов от времени (t). На рис. 1 приведены графики зависимости убыли относительной массы образцов:

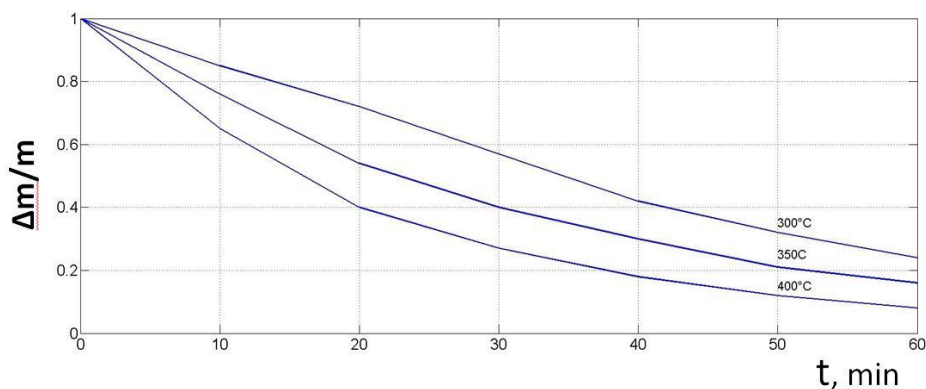


Рис. 1.
Зависимости убыли относительной массы образцов от времени

Используя вышеизложенные формулы и экспериментальные данные, определены кинетические постоянные, т.е.

константы скорости и энергия активации пиролиза [7,8]. В результате кинетического моделирования процесса пиролиза с использованием линеаризации уравнения в координатах $\ln I/(\Delta m/m) - t$ были найдены константы скорости пиролиза (рис. 2).

При температуре 300°C константа скорости пиролиза равна $0,023 \text{ мин}^{-1}$, при 350°C - $0,032 \text{ мин}^{-1}$, при 400°C - $0,043 \text{ мин}^{-1}$.

Для определения энергии активации и предэкспоненциального множителя построен график зависимости логарифма константы скорости пиролиза от $1/T$ (рис. 3).

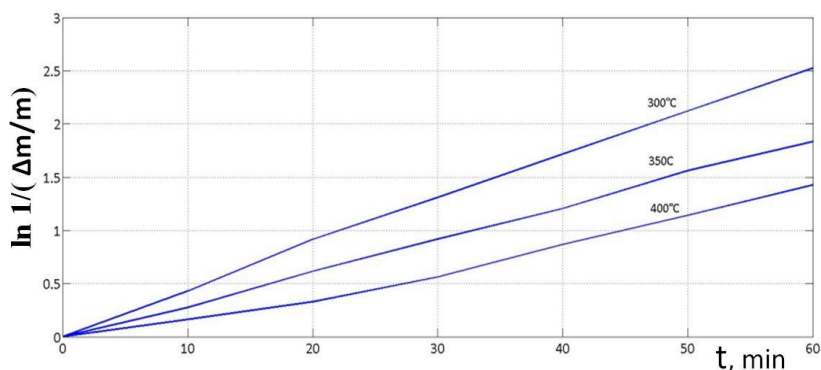


Рис. 2. Линеаризация опытов для реакции первого порядка

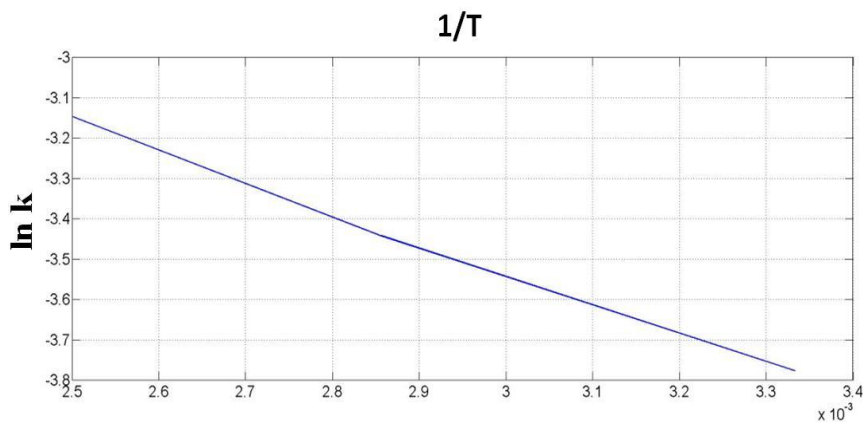


Рис. 3. Зависимость $\ln k$ от $1/T$ для процесса пиролиза

Из графика зависимости константы скорости пиролиза от $1/T$ определены

$$\ln k_0 = 0,0072, k_0 = 1,01 \text{ мин}^{-1},$$

$$E/R = \text{tg} \alpha = 700, \text{ откуда } E = 5820 \text{ Дж/моль.}$$

Зависимость константы скорости от температуры имеет вид

$$K = 1,01 * e^{-5820/RT}.$$

Заключение. Таким образом, используя экспериментальные данные, полученные в ходе экспериментов на лабораторной установке по переработке изношенных автошин, при решении уравнения Аррениуса найдены термокинетические постоянные термического разложения органических резиносодержащих промышленных и бытовых отходов при невысоких температурах.

Литература

1. **Ерофеев В.И., Маскаев Г.П.** Получение низших олефинов из углеводородного сырья. Термический пиролиз прямогонных бензинов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. - №9.- С. 264 –267.
2. **Левуш С.С., Федевич О.Е., Кит Ю.В.** Об аддитивной схеме расчета кинетики пиролиза смесей углеводородов газового бензина // Катализ и нефтехимия. - 2005. - №13.- С. 58 – 61.
3. **Макаров А.В.** Некоторые аспекты рециклинга изношенных автомобильных покрышек методом пиролиза // Вестник Тихоокеанского государственного университета. – 2008. - №1 (8). – С. 247- 258.
4. **Медведев А.В.** Исследование возможности применения метода пиролиза для утилизации нефтяных отходов // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» <http://naukovedenie.ru>. Выпуск 5 (24), сентябрь – октябрь 2014 publishing@naukovedenie.ru
5. Пиролиз изношенных автомобильных шин – путь разрешения важной проблемы охраны окружающей среды / **Г.О. Торосян, Ж.С. Акопян, Г.О. Алексанян, А.А. Исаков и др.** // Экологический вестник Северного Кавказа.- 2015.- Том 11, № 2.- С. 25-30.
6. **Сваровская Н.А.** К вопросу оценки кинетических параметров реакций пиролиза углеводородных систем // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. - 2003. - Т.1. <http://chemphys.edu.ru/issues/2003-1/articles/48/>
7. Термокинетические постоянные пиролиза твердых бытовых отходов г. Астана / **Е.М. Кулшыманов, А.К. Махамбетова, С.Ж. Саменова и др.** // Вестник науки Казахского агротехнического университета им. С. Сейфуллина. – 2014. - №3 (82). – С. 80-85.
8. **Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф.** Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1984. - 376 с.

Поступила в редакцию 21.04.2017.

Принята к опубликованию 07.09.2017.

**ՌԵՏԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԹԱՓՈՆՆԵՐԻ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՊԻՐՈԼԻԶԻ
ԳՈՐԾԸՆԹԱՑԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ա.Ա. Իսակով

Ուսումնասիրվել են ռետին պարունակող կենցաղային և արդյունաբերական օրգանական թափոնների ջերմային քայքայման կինետիկան և օրինաչափությունները: Ցույց է տրվել, որ այսօր պիրոլիզը “էկոլոգիապես մաքուր” շարժիչային վառելիքի ստացումն ապահովող հեռանկարային գործընթացներից մեկն է: Ներկայումս ջերմային քայքայումը նաև ռետին պարունակող թափոնների ուտիլացման առավել արդյունավետ եղանակներից մեկն է: Հիմնավորված է ռետին պարունակող թափոնների ջերմային քայքայման, մասնավորապես՝ մաշված ավտոդողերի վերամշակմամբ բարձրօկտանային շարժիչային վառելանյութ ստանալու գործընթացի մոդելավորման խնդիրը լուծելու համար փոխակերպումների կինետիկական օրինաչափությունների և պարամետրերի որոշման անհրաժեշտությունը: Ներկայացված են խիտ շերտում ռետին պարունակող թափոնների ջերմային քայքայման գործընթացի կինետիկայի փորձնական և հաշվարկա-տեսական ուսումնասիրությունների արդյունքները:

Առանցքային բաներ. ռետին պարունակող թափոնների վերամշակում, մաշված ավտոդողեր, պիրոլիզ, ակտիվացման էներգիա, արագության հաստատուն:

INVESTIGATING THE KINETICS OF THE THERMAL PYROLYSIS PROCESS OF RUBBER-CONTAINING WASTES

A.A. Isakov

Studies of the kinetics and regularities of the thermal decomposition of organic rubber-containing industrial and domestic wastes have been carried out. It is shown that currently pyrolysis is one of the most promising processes, providing the reception of "eco-friendly" engine fuel. The method of thermal decomposition nowadays is also one of the most effective options for recycling rubber-containing wastes. The necessity of determining the kinetic parameters of transformations in solving the problem of modeling the process of pyrolysis of rubber-containing wastes is substantiated, in particular, at processing the worn tires to produce high-octane engine fuels. The results of experimental and calculation - theoretical investigations of the kinetics of the thermal decomposition process of rubber-containing wastes in the dense layer are introduced.

Keywords: processing of rubber-containing wastes, worn tires, pyrolysis, activation energy, rate constant.