

УДК 665.777.43:621.45.022.5

Горшков А.С., техник (КузГТУ)

Научный руководитель К.Б. Ларионов, к.т.н., заведующий лабораторией
(КузГТУ), г. Кемерово

ВОВЛЕЧЕНИЕ ЭНЕРГОЕМКИХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРА- БОТКИ ОТРАБОТАННЫХ ШИН В ТЭК

Российское законодательство на данный момент в явной форме регламентирует обращение с отходами [1] – согласно ст. 51 ФЗ «Об охране окружающей природы» отходы I-IV классов опасности не подлежат размещению и захоронению на прилегающих к поселениям территориях. В этом году были внесены поправки [2] в ФЗ «Об отходах производства и потребления», направленные на юридическое стимулирование переработки ценных отходов и вовлечение их в народное хозяйство. К указанным ранее отходам относятся и отработанные шины, отличающиеся высокой энергоемкостью при достаточно высоком уровне токсичности и продолжительным периодом естественно разложения (100-120 лет).

Существует несколько подходов в обращение с данными отходами, среди которых можно выделить термические – а именно пиролиз. Был выполнен низкотемпературный одностадийный паровой пиролиз шин [3]. Полученный углеродный остаток отличается сопоставимыми с углеродом марки N330 текстурными характеристиками [3], но из-за повышенного содержания золы и серы, которые негативно влияют на процесс адсорбции, без дополнительной обработки данный материал в качестве сорбента неконкурентоспособен.

Хорошей альтернативой является шихтование с другими типами топлива и последующее сжигание, так как углеродный остаток отличается сопоставимым с твердыми топливами значением теплотворной способности. В качестве второго компонента топливной смеси был использован нефтяной кокс анодный, производимый в больших объемах и находящий свое применение в различных отраслях народного хозяйства. Но в случае использования его в качестве топлива необходима газовая подсветка, обусловленная его низкой реакционной способностью. Таким образом, существует возможность, с одной стороны, повторно использовать высокоценное вторичное сырье, с другой стороны, расширить сферу применения массово производимого продукта.

Результаты технического анализа топлива позволяют прогнозировать процесс горения и подбирать более подходящие режимы работы топливосжигающих агрегатов.

Перед определением физико-химических характеристик рассматриваемых образцов было осуществлено их измельчение и фракционирование на ситах с размером ячейки менее 80 мкм.

Зольность, влажность, летучие и низшая теплота сгорания определялись в соответствии со стандартными методиками для твердого топлива. Для определения теплоты сгорания был использован бомбовый калориметр АБК-1 (Русские энергетические технологии, Россия).

Также был определен элементный состав исследуемых образцов с использованием элементного анализатора Euro EA 3000 (EuroVector, Италия).

Исследование морфологии частиц было выполнено с помощью растового электронного микроскопа JSM-6000C (JEOL, Япония).

В таблицах 1 и 2 представлены результаты технического анализа исходных образцов их элементный состав соответственно.

Таблица 1

Технические характеристики исследуемых образцов

Характеристика	Нефтяной кокс	Углеродный остаток
Влажность W^a , масс.%	0,3	0,5
Зольность A^d , масс.%	10,0	15,3
Летучие вещества V^{daf} , масс.%	2,0	7,4
Низшая теплота сгорания, МДж/кг	28,6	27,2

^a – аналитическая масса, ^d – сухое состояние, ^{daf} – сухое беззольное состояние.

Таблица 3

Элементный состав исследуемых образцов

Параметр	Нефтяной кокс	Углеродный остаток
Элемент, масс.%		
C	84,32	75,22
H	0,19	0,77
N	0,31	0,22
S	0,61	3,21

O ^I	4,32	4,90
Мольные отношения		
H/C	0,027	0,123
O/C	0,038	0,049

1 – O=100-C-H-N-S-W^a-A^a.

Сжигание высокозольного топлива требует специально спроектированных котлоагрегатов или оперативных мероприятий по их обслуживанию. Исследуемые образцы характеризуются повышенным содержанием золы.

При высоком содержании влаги часть теплоты подводимого к топливу расходуется на ее осушку. Низкое содержание влаги обеспечивает высокую температуру горения, высокую скорость распространения горения, меньший недожог и меньшее время горения.

Содержание летучих соединений определяет продолжительность пламенного горения. Также данная характеристика влияет на скорость уноса и эмиссии частиц золы топлива. Низкий показатель, характерный для данных образцов (таблица 2), обеспечивает малый унос частиц золы. При этом низкое содержание летучих соединений снижает реакционную способность топлива, что приводит к сложностям его первичного розжига.

Высокоуглеродные продукты характеризуются высоким значением теплоты сгорания (табл. 2), величины которой сопоставимы с распространенными твердыми топливами.

Элементный состав топлива спрогнозировать эмиссию токсичных газообразных продуктов типа NO_x (топливного) и SO_x, а также реакционную способность топлива.

Сканирующая электронная микроскопия позволяет качественно оценить наличие, размер и расположение видимых пор в образце; форму и размер частиц; состояние поверхности исследуемого образца.

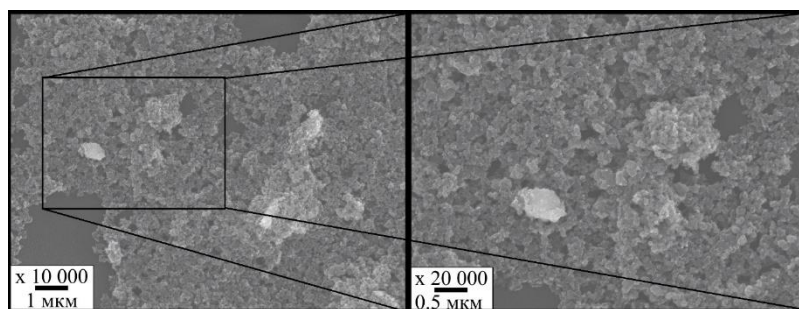


Рис. 1. – Микрофотографии углеродного остатка, полученного в результате пиролиза отработанных шин

Углеродный остаток пиролиза отработанных шин представлен (рис. 1) наноразмерными частицами склонными к агломерации.

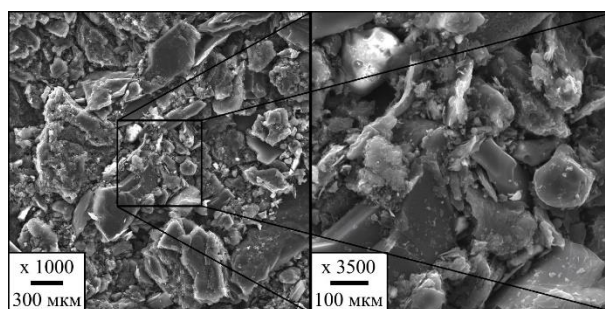


Рис. 2. – Микрофотографии нефтяного кокса

Нефтяной кокс (рис. 2) представлен микроразмерными частицами неправильной (преимущественно призматической) формы с неоднородной поверхностью.

Для исследования зажигания и горения применялся лабораторный стенд, представленный на рис. 3. Он состоит из муфельной печи, координатного устройства, высокоскоростной камеры Photron FastCam MINI UX 100 (Photron, Япония) и поточного газоанализатора Тест-1 (Бонэр, Россия).

Оценка влияния введения добавки на реакционную способность топлива производилась на основании изменения количественного параметра зажигания – времени задержки зажигания. Для определения данного параметра использовалась скоростная видеосъемка и специальное ПО. Время задержки зажигания — это интервал от вхождения топлива в нагревательную среду до начала образования видимого свечения на поверхности топливной навески.

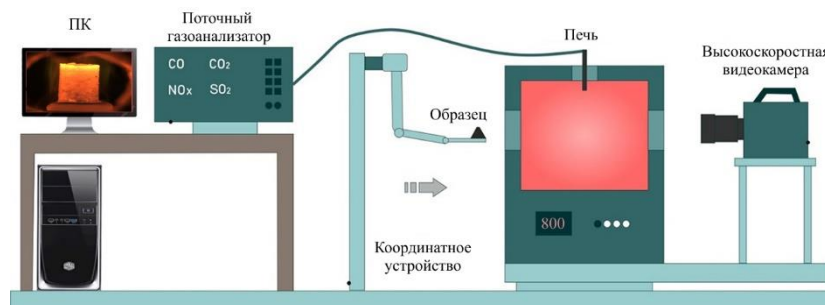


Рис. 3. – Схема лабораторного стенда определения характеристик зажигания и горения твердых топлив

Время задержки зажигания t_i является одной из характеристик топлива, которое позволяет оценить его реакционную способность. Различают низкорекреационное и высокорекреационные топлива, их использование

связано с различными эксплуатационными подходами. Значения времени задержки зажигания, определенных для исследуемых составов представлены на рис. 4. Составы обозначены как x НК / y УО, где x и y – массовые доли нефтяного кокса и углеродного остатка из резины соответственно.

Ранее нами [4] были исследованы реакционные характеристики антрацита и полученного из него полукокса, задержка зажигания которых составила около 2 секунд.

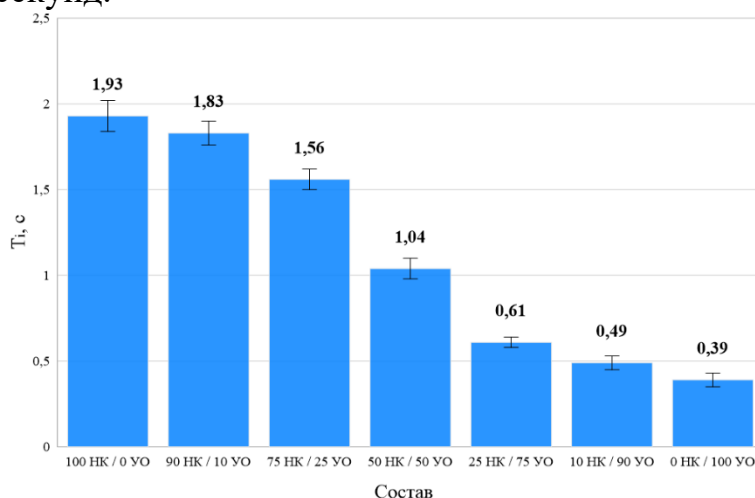


Рис. 4. – Зависимость времени задержки зажигания топливных смесей от их состава при температуре греющей среды 800 °С

Таким образом, сравнивая полученные результаты с представленными выше референсным значением, можно сделать вывод о достаточно высокой реакционности исследуемых топлив при сжигании в неподвижном слое.

Согласно рис. 4 наблюдается зависимость, близкая к экспоненциальной, отражающая уменьшение времени задержки зажигания от доли углеродного остатка пиролиза отработанных шин в топливном составе. Это объясняется различным морфологическим составом рассматриваемых образцов. Реакционная способность углеродного остатка, представляющего собой микроразмерные агломераты (состоящие из наноразмерных частиц), с развитой поверхностью, обеспечивающей доступ окислителя, несколько больше, чем для крупных частиц нефтяного кокса, которые имеют больший размер с отсутствием открытых пор и каналов. Также более высокое содержание летучих соединений в углеродном остатке (выше в 3,7 раз в массовом выражении по сравнению с нефтяным коксом) приводит к повышению реакционной способности и к интенсификации распространения фронта горения топлива на ранних стадиях процесса.

Список литературы

1. Российская Федерация. Законы. Об охране окружающей среды : Федеральный закон № 7-ФЗ : [принят Государственной думой 20 декабря 2001 года] // Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://goo.su/pdh7n1O> (дата обращения 10.10.2022 г.).
2. Российская Федерация. Законы. Об отходах производства и потребления : Федеральный закон № 89-ФЗ : [принят Государственной думой 22 мая 1998 года] // Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://goo.su/nw7Mp> (дата обращения 10.10.2022 г.).
3. Comparative analysis of the characteristics of carbonaceous material obtained via single-staged steam pyrolysis of waste tires / K. B. Larionov, K. V. Slyusarskiy, A. A. Ivanov [и др.]. – Текст : электронный // Journal of the Air & Waste Management Association. – 2022. – Vol. 72. – №. 2. – P. 161-175. – DOI: 10.1080/10962247.2021.2010619
4. Effect of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ Activating Additives on Combustion Characteristics of Anthracite and Its Semi-Coke / K. B. Larionov, K. V. Slyusarskiy, S. Tsibulskiy [и др.]. – Текст : электронный // Energies. – 2020. – Vol. 13. – №. 22. – P. 5926. – DOI: 10.3390/en13225926.

Информация об авторах:

Горшков Александр Сергеевич, техник, КузГТУ, 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, д. 28, asg47@tpu.ru

Кирилл Борисович Ларионов, к.т.н., зав. лаб. «Катализа и преобразования УСМ с получением полезных продуктов» КузГТУ, 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, д. 28, larryk@gmail.com