

Пиролизата като съвременен метод за третиране на излезли от употреба автомобилни гуми

Джихан Менсеидов, Маргарита Филипова, Иванка Желева

Abstract: *End-of-life tires (ELT) is one of the largest environmental pollution because of their long period of decomposition in nature, the widespread use of automobile in our life leads to permanent generation of these wastes. Pyrolysis is a modern method for treating ELT, besides the processing of the wastes, it could derive many precious raw materials for various industries.*

The combination of the reduction of environmental damage by ELT with the possibilities for its use as a raw material on Trade is a good prospect for the development of the pyrolysis.

Key words: *Tires, Pyrolysis Model, Recovery of waste*

ВЪВЕДЕНИЕ

Според състоянието си при нагряване, полимерите са термопластични и термореактивни. Термопластичните при нагряване се размекват, а при охлаждане се втвърдяват, като процесът е обратим. Термореактивните също при нагряване се размекват, а при охлаждане се втвърдяват, но вследствие на химични реакции между компонентите им, придобиват окончателно твърдо, термостабилно състояние, което ги прави негодни за повторна употреба. Те практически са неразложими при естествени условия в природата. Такъв полимер е каучукът, които е основна съставна част на автомобилните гуми.

Молекулните връзки при термореактивните полимери, могат да бъдат разрушени чрез повторна термична обработка, която извършена в кислородна среда води до изпускане на вредни вещества в атмосферата и създава опасност за живите организми. Поради тази причина е забранено изгарянето на този тип отпадъци с Европейска директива [1] и въведени изискванията за третиране на излезли от употреба гуми. С наредбата се определят изискванията за събирането, транспортирането, съхраняването, оползотворяването или обезвреждането на излезли от употреба гуми, включително целите за регенерирането и/или рециклирането и/или оползотворяването им.

Излезлите от употреба автомобилни гуми съдържат ценни суровини като каучук, метална корда, текстил, поради което са разработени и продължават да се разработват технологии за тяхната преработка и оползотворяване. Данните сочат, че само една малка част от излезлите от употреба автомобилни гуми (ИУАГ) биват преработвани [2,3] .

Изгарянето на гуми е с цел получаването на енергия и тяхното унищожаване крие екологичен риск, поради отделянето на вредни вещества в атмосферата като цинк, серни оксиди и др. В отделените димни газове се съдържат канцерогенни вещества, известни количества диоксини, съединения на тежките метали, а също се отделят и значителни количества твърди частици.

Това налага търсенето и реализирането на методи, чрез които да се оползотворят ИУАГ при минимален риск за околната среда. Настоящият доклад разглежда предимствата и недостатъците на един такъв метод.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Излезлите от употреба различни видове гуми създават сериозен екологичен проблем в нашата страна, както и навсякъде по света. През последните години все по-често като метод за третиране на ИУАГ се прилага пиролизата.

Пиролизата е процес, при който се осъществява термохимичен разпад в безкислородна среда. Този метод се причислява към т.нар. методи за термично третиране заедно с изгаряне, газификация, автоклавиране, механична термична

преработка. Пиролизата на отпадъците е сложен процес на термична деструкция, включващ както реакции на разлагане на изходните отпадъци, така и вторични реакции, в които участват продуктите на разлагането. Вследствие на това от отпадъците се отделя смес от пари и газове, съдържащи различни вещества. За разлика от нея изгарянето е процес на екзотермично окисление, отделените при него газове могат да бъдат контролирани, но използваните за пречистване на газовете филтри са твърде скъпи, а част от газовете причиняват корозия на съоръженията и инсталациите.

Пуснатите на пазара в Република България автомобилни гуми за периода 01.01.2011-31.12.2013г. по данни от доклади на Изпълнителната агенция по околна среда (ИАОС) са 80 044,94 t. За 2011г. количество е 24 867.61t. През 2012 и 2013 е отбелязан ръстът с 6% и съответно 16% на сто. Стойностите са графично представени на фиг.1.



Фиг.1. Пуснати в периода 01.01.2011-31.12.2013г. автомобилни гуми, t

Съгласно наредбата за изискванията за третиране на излезлите от употреба гуми приета с ПМС № 221 всяко физическо или юридическо лице което пуска на пазара гуми е отговаря за събирането, съхраняването, транспортирането, оползотворяването или обезвреждането на ИУГ, като оползотворяването се извършва по един от следните методи [2,3,4]:

- чрез регенериране;
- чрез рециклиране;
- чрез влагането им като материал в строителството, включително влагането на цели и нарязани ИУГ като материал в строителството на депа;
- чрез изгаряне с оползотворяване на енергията.

Лицата, пускащи на пазара гуми, отговарят за постигането на следните цели:

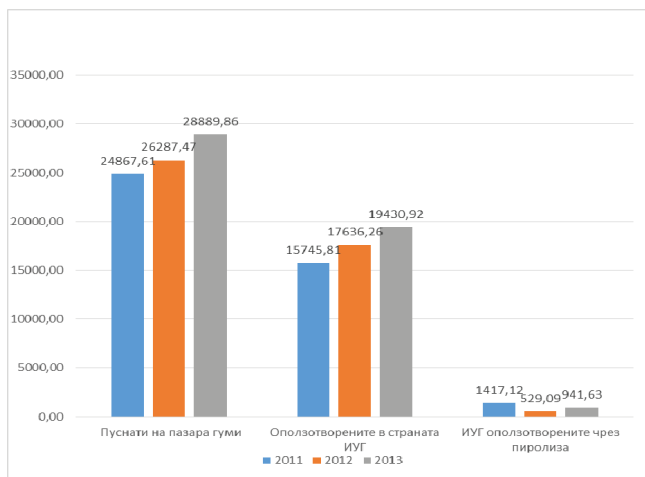
- не по-малко от 65% от количеството (t) гуми, пуснати от тях на пазара на Република България през текущата година да бъдат оползотворени;
- не по-малко от 50% от количеството (t) гуми, пуснати от тях на пазара на Република България през текущата година да бъдат регенериране и/или рециклирани. Въведените цели по рециклиране и регенериране на ИУГ трябва да бъдат постигнати поетапно до 2020 г. и са в сила от 01 януари 2013г. За 2013г. тези цели са не по-малко от 10%.

За организиране на събирането и оползотворяването на ИУГ се предприемат

следните мерки:

- сключване на договори с големи сервиси, места за продажба, извършващи смяна на гуми, големи генератори на ИУГ, индустриални предприятия, получаване директно от населението;
- сключване на договори за събиране, съхраняване, оползотворяване и/или обезвреждане на ИУГ с лица, притежаващи разрешение, издадено съгласно изискванията на Закона за управление на отпадците;
- сключване на договори с общини за организиране на събиране на ИУГ на тяхна територия, временно съхранение и предаване за оползотворяване.

Тези мерки водят до резултати, които са представени на фиг.2. През 2011 съотношението между пуснати на пазара гуми и оползотворените е 63.32% при законово заложената цел от 65%. Оползотворени чрез метода на пиролиза ИУГ са 1417,12 t. което е 9% от общото количество. Следващата 2012г. се наблюдава ръст 6% на пуснатите на пазара гуми. Оползотворени са 17 636,26 t. По този начин се надвишават заложените 65%, но намаляват количествата на оползотворените чрез пиролиза ИУАГ с 168% (529.09 t.), т.е. само 3% са оползотворени чрез пиролиза. Увеличението на пуснатите на пазара гуми през 2013г. е с 16% повече от 2011г. 28 889,86t, но ,ръстът на оползотворените гуми е само 4% (19 430.92 t). Оползотворените чрез метода пиролиза са 941,63 t.



Фиг.2. Пуснатите на пазара гуми; Оползотворените в страната ИУГ; ИУГ оползотворените чрез пиролиза количествата са представени в тонове

Пиролизата е термохимичен процес на разлагане, който е приложим за повечето от органичните вещества. Като продукти на процеса се получават твърди, течни и газообразни вещества. Нагряването на въглеродородите в безкислородна среда води до разпадане на химичните връзки и получаването на ниско молекулни съединения. Най-напред се получават твърдите и газообразните продукти, а при концентрация на част от газообразния продукт започва образуването на течната фракция.

Върху процеса пиролиза влияят следните параметри: скорост на нагряване, температура, налягане, използван катализатор, вид на използвания реактор/котел.

Пиролизата се разделя на няколко вида според скоростта на нагряване: бавна пиролиза, пиролиза със средна скорост на нагряване, бърза пиролиза, светкавична

пиролиза [5,6,7].

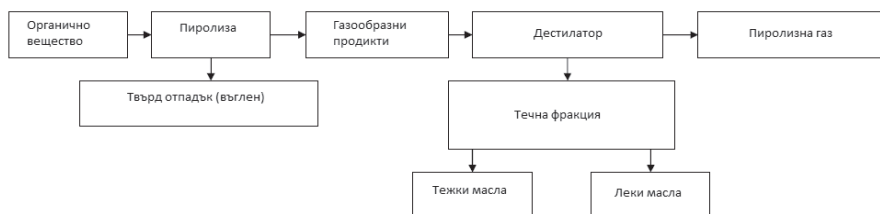
Нискотемпературната пиролиза протича в интервала от 450 до 550 °С. Нарича се още полукоксуване и при нея се постига максимално отделяне на течни продукти и твърд остатък. Течните продукти съдържат около 70–80 % вода и имат калоричност 2340–4660 кJ/kg. Твърдият остатък — кокс или дървени въглища е много близък до състава на въглищата. Неговото количество е 17–25 % от масата на продуктите и намалява при увеличаване на скоростта и температурата на нагриване. Калоричността на дървените въглища е 25 630–27 960 кJ/kg. Процесът започва още при 100°С. До 150°С протича твърде бавно, след което започва да се ускорява. До температура 270–280°С, разлагането става с поглъщане на топлина. Тогава химичният механизъм на процеса рязко се изменя: започват екзотермични реакции и температурата бързо се повишава до 380°С. В интервала 280–380°С се образуват значителни количества оцетна киселина, метилов алкохол и смоли. До 450°С се образуват не кондензиращи газове, а при по-висока температура се формират течни продукти, предимно тежки въглеводороди. Димните газове при 200°С съдържат CO₂ и СО в съотношение 75% CO₂ и 25% СО. При повишаване на температурата, съдържанието на СО се повишава и в газа се появяват въглеводороди. При 450°С, газът съдържа — 45% CO₂, 30% СО, CH₄–15%, C₂H₂–5% и H₂–5%. Съдържанието на въглеводороди достига своя максимум при около 500°С, след което намалява вследствие на разлагането им с образуване на водород.

Среднотемпературна пиролиза протича при температури 550–800°С. Нарича се още среднотемпературно коксуване. При него количеството на газовете е по-високо, като същевременно специфичната им топлина на горене става по-ниска. Намалява количеството на отделящите се течни продукти и коксов остатък. С повишаване на температурата, количеството на твърдия остатък намалява. При 500°С, твърдият остатък съдържа до 88% въглерод, 2% вода, 10% азотни оксиди. Оптималната температура на пиролиза на медицински отпадъци, съдържащи предимно целулоза е над 600°С.

Високотемпературна пиролиза се провежда при температури в интервала от 800°С до 1050°С. Това е процес на същинско коксуване. При него отделянето на течни продукти и твърд остатък е минимално, за сметка на голямото количество горивен газ. Този продукт е основна цел на високотемпературната пиролиза. При по-висока скорост на нагриване и по-висока крайна температура, по-голяма част от отпадъците се превръщат в газообразни и течни продукти. Газообразните продукти по маса са 25% от въздушно без пепелните отпадъци. Калоричността им е 11 180–13 040 кJ/m³. При 900 °С, полученият газ съдържа 80% H₂, 9%, CH и 9% СО. Пиролизата на биологичната част от болничните отпадъци се провежда при температура 1200°С в пиролизни клетки, в продължение на 18 h. При тези условия се получава пълна деструкция на органичните компоненти и минимални количества СО, HCl, NOx и прахообразни продукти. Количеството на твърдия остатък е 5–7 % от първоначалната маса и около 2 % от първоначалния обем на отпадъците. Той е стерилен. Опасните му свойства се определят от евентуално съдържание на тежки немобилизирани метали. [5, 8]

На фиг.3. е представена блок-схема на процеса пиролиза и образуващите се крайни продукти.

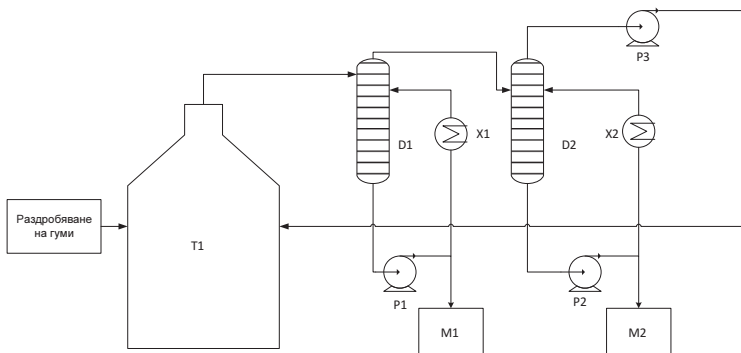
С повишаването на температурата в реактора течната фракция се изпарява и образува пиролизна газ. Твърдата фракция при ниска скорост на нагриване и ниска температура се увеличава. Течната фракция при средна скорост на нагриване и ниско налягане също се увеличава. Вероятността от възникване на нежелателни вторични реакции е минимална, тъй като процесът се извършва в безкислородна вакуумна среда [6,7,8]. При недобро изпълнение на технологичното оборудване или експлоатацията му е възможно образуването на нежелани серни съединения.



Фиг.3. Процес на образуване на крайните продукти чрез пиролиза

С повишаването на температурата в реактора течната фракция се изпарява и образува пиролизна газ. Твърдата фракция при ниска скорост на нагриване и ниска температура се увеличава. Течната фракция при средна скорост на нагриване и ниско налягане също се увеличава. Вероятността от възникване на нежелателни вторични реакции е минимална, тъй като процесът се извършва в безкислородна вакуумна среда [6,7,8]. При недобро изпълнение на технологичното оборудване или експлоатацията му е възможно образуването на нежелани серни съединения.

На фиг.4. е представена схема за пиролиза на автомобилни гуми. Процеса започва с раздробяване на гумите на необходимата големина. С тях бива зареден реактора за пиролиза. След започването на термохимичната реакция започва образуването на газ и твърд остатък. Твърдият остатък след края на термохимичната реакция се охлажда и пречиства посредством магнитен сепаратор. След почистването се получава метална корда и въглен.



Фиг.4. Схема на пиролизна инсталация

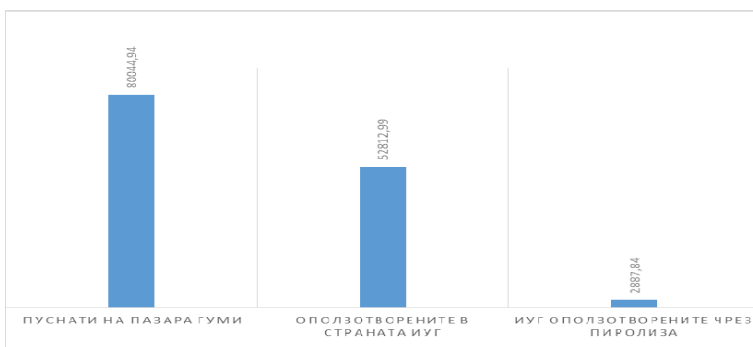
T1. Пиролизна пещ; D1,D2. Дестилационни колони; P1,P2. Циркулационни помпи; P3. Вентилатор за пиролизни газове; X1,X2. Охладители; M1. Тежко масло; M2. Леко Масло;

Получената по време на пиролизата газ преминава през дестилационни колони от които се получава пиролизното масло и пиролизната газ. Полученото пиролизно масло съдържа около 45% дизел и може да бъде използвано като гориво за промишлени горелки. Пиролизната газ посредством компресор се оползотворява за нагриването на реактора.

Пиролизата като метод в Р България се прилага през последните десетилетия. В момента пиролизни станции има в гр. Белене (ЕНЕРКЕМИКАЛ ЕООД), които са и производители на такива инсталации, а също в Добрич, Стара Загора, Русе и др.

Делът на оползотворените по този метод ИУАГ обаче остава твърде нисък. Съгласно наше проучване за разглеждания период той е само 5%. Едно от

ограниченията се крие в това, че част от получаваните продукти се разглеждат от действащия в момента Закон за управление на отпадъците именно като отпадък, а не като материал с който може да бъде търгувано. Това вероятно определя ниския интерес от инвестиране в пиролизни станции.



Фиг.5. Количества продадени и оползотворени автомобилни гуми, t за периода 01.2011-12.2013г

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пиролизата е един от методите за оползотворяване ИУАГ, който би могъл да бъде безопасен и ефективен, ако се реши въпроса с присъствието на прадукти, съдържащи сяра. Получаваните при този метод продукти в трите агрегатни състояния, могат да бъдат успешно използвани, както в този процес, така и като суровини в други отрасли. В Р България има налични достатъчни количества ИУАГ които могат да бъдат третирани по този метод. Досегашната практика показва, че тези възможности не са реализирани пълноценно, поради факта, че системите за пиролиза се нуждаят от големи капиталовложения за построяване и поддръжка.

Литература

- [1]. Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration, 2006,
- [2]. Доклад за изпълнение изискванията за третиране на излезлите от употреба гуми 2011
- [3]. Доклад за изпълнение изискванията за третиране на излезлите от употреба гуми 2012
- [4]. Доклад за изпълнение изискванията за третиране на излезлите от употреба гуми 2013
- [5]. Методи за третиране и оползотворяване на твърди битови отпадъци
- [6]. J.A. Conesa, A. Marcilla, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis
- [7]. Mahmood M. Barbooti, Thamer J. Mohamed, Alaa A. Hussain and Falak O. Abas, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis
- [8]. <http://www.enerkemikal-bg.com/>

За контакти:

доц. д-р Маргарита Филипова, доц. д-р Иванка Желева, инж. Джихан Менсеидов
Катедра "Топлотехника, хидравлика и екология", Русенски университет "Ангел Кънчев", тел.: 082-888 418, e-mail: mfilipova@uni-ruse.bg

Докладът е рецензиран.