

УДК 678.4:658.567

ВЫБОР ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА В АППАРАТЕ ПИРОЛИЗА НА ОСНОВАНИИ ХИМИИ ПРОЦЕССА

Устинов В.А.¹, Козлига А.Н., Люлькин М.С.

Комсомольский - на - Амуре государственный технический университет

г. Комсомольск-на-Амуре, ¹e-mail: vovaustino@mail.ru

Аннотация. Рассмотрен способ термического разложения полимерных углеводородов, включая резину и пластмассы. Термическое разложение – пиролиз тяжёлых полимерных соединений имеет большое отличие от термической деструкции лёгких углеводородных соединений, при общих закономерностях. На основании общих закономерностей выбран температурный режим аппарата пиролиза, для дальнейшей отработки режима на лабораторном образце. Разработан в первом приближении аппарат пиролиза, на котором будет отрабатываться температурный режим и технология процесса пиролиза полимерных углеводородов, включая резину и пластмассы.

Ключевые слова: термическое разложение, пиролиз, аппарат пиролиза, утилизация резины и пластмасс, экология.

Термическое разложение полимерных углеводородных соединений происходит при различных температурах и не равномерно во времени. Все полимеры имеют высокую молекулярную массу, от 1000 до 10 000 и от 10 000 до 500 000 и более. Молекулярная масса полимеров влияет на реологические показатели их расплавов (текучесть), на термодформационные и ряд эксплуатационных свойств.

Макромолекулы, образующиеся в результате полиреакций, могут находиться или в виде длинных молекулярных цепочек, или образовывать сетку. Мономеры образуют сетчатую структуру, если они обладают более чем двумя реактивными конечными группами. Несетчатые пластмассы обозначаются как термопласты. Термопласты могут состоять из линейных или разветвленных молекулярных цепочек

Одним из наиболее эффективных методов переработки полимерных отходов является пиролиз – термическая деструкция без доступа кислорода на всех стадиях процесса. В предлагаемом способе не предусматривается выбросы в атмосферу. Режим пиролиза определяется в каждом конкретном случае в зависимости от состава смеси отходов.

В результате пиролиза соединения сложной органической структуры, из которых состоят полимерные материалы, преобразуются в более простые нетоксичные жидкие, маслянистые и газообразные продукты разложения. В состав смеси входят углеводороды парафинового класса, олефинового, циклического, ароматического и гетероциклического классов, которые можно подвергать дальней-

шей переработке (конденсации, улавливанию, разгонке, ректификации и др.) до получения товарной продукции.

Полимерные углеводородные соединения не имеют фиксированной температуры плавления, они сначала размягчаются, а затем постепенно плавятся, начиная от периферии к центру. Время плавления занимает десятки минут. В результате длительного времени плавления и неравномерного нагрева во время пиролиза, кроме деструкции идут другие процессы при высоких температурах. Чем больше время нахождения продуктов деструкции в зоне высоких температур, тем больше будет продуктов поликонденсации и полимеризации – это значит больше полициклической ароматики и кокса. Время размягчения, расплавления, деструкции и возгонки продуктов разложения будет определяться, наряду с составом сырья, качеством количество газообразных, жидких, твёрдых продуктов процесса.

Температура будет определять скорость процесса в зависимости от сырья. Имея в наличии сырьё определенного качества и цель – получение конечного продукта, можно теоретически выбрать температуру для переработки полимерных отходов.

Таблица 1. Особенности и продукты деструкции полимерных материалов

Полимер	t пл., °C	t дестр., °C	Особенности и продукты деструкции
ПП – полипропилен	165-175	200-300	Углерод-углеродные связи непрочные, так как каждый второй углеродный атом в его основной цепи – третичный и водород при нем отличается повышенной реакционной способностью.
ПС – полистирол	150	500-800	Продукты деструкции – летучие соединения – мономерный стирол, его димер и тример. Основные продукты деструкции: этан и бензол, количество мономера невелико – не более 1 %
ПЭТФ – полиэтилентерефталат	250-280	> 800	Типичный состав газообразных продуктов термической деструкции, %: CO – 8,0; CO ₂ – 8,7; H ₂ O – 0,8; CH ₃ CHO – 80,0; C ₂ H ₂ – 2,0; другое – 1,2
ПВХ – поливинилхлорид	120-150	>> 160 200-250 > 400	Начинается разложение. Выход летучих продуктов составляет 100%. Термическая неустойчивость объясняется процессом дегидрохлорирования (отщепление С с выделением HCl). Происходит разрушение основной цепи, в продуктах деструкции появляются алканы, алкены, алкадиены и ароматические соединения.
ПА – полиамид	205	>> 250	При деструкции выделяются вода, двуокись углерода и небольшое количество аммиака.
ПЭ – полиэтилен	129-135	> 300	Образуются жидкие, маслянистые и газообразные продукты разложения, но не этилен.

Таблица 2. Выход и теплота сгорания продуктов пиролиза шин

Продукты, теплота сгорания	Показатели при температуре пиролиза, °С			
	500	600	700	800
Выход:				
- твёрдые % масс.	60,5	56,3	52,0	44,0
- жидкие % масс.	30,3	29,1	27,9	17,7
- газообразные % масс.	6,8	12,5	18,2	26,2
- потери % масс.	2,4	2,1	1,9	2,1
Расход энергии, МДж\кг	4,2	5,0	5,7	4,6
Теплота сгорания, МДж\кг:				
- газовых	34,018	39,040	44,095	37,768
- жидких	44,125	43,125	42,080	25,620
- твёрдых	35,35	34,310	33,390	31,080

Таблица 3. Теплотворная способность и удельный вес компонентов очищенного газа

Компонент	Удельный вес, кг/м ³	Теплотворная способность, ккал/м ³
Водород, H ₂	0,09	2590
Метан, CH ₄	0,717	8560
Углеводороды этиленового ряда, C _n H _m	1290	1700
Оксид углерода, CO	1250	3040

Анализируя данные табл. 1 и 2, можно сделать следующие выводы. При переработке этой суммы полимерных углеводородов необходимо задаваться температурой в интервалах 500 - 900 °С. Этот температурный интервал позволяет получить с помощи деструкции выход газообразных, жидких и твёрдых продуктов. Газ представляет собой углеводородные газы, в основном из CH₄ и некоторого количества CO, N₂, и O₂. Жидкая фаза представляет собой мазутоподобную жидкость с молекулярный вес от 700 до 400. Твёрдый продукт – это сажа, кокс, элементы армирования и минеральные включения.

Повышение температуры приведёт к большему выходу газообразных продуктов при приближении температуры к верхней точке интервала – 900 °С, деструкции подвергнутся не только связи С-С, но и С-Н. Это приведёт к увеличению в газообразном продукте водорода. При температурах 600 °С и выше начи-

нается деструкция термостабильных алканов, таких как этан, а при 700 °С начинается распад низших алкенов и циклопарафинов. Механизм деструкции при температурах более 700 °С включает расщепление связей С-С и С-Н. С дальнейшим ростом температуры скорость распада увеличивается и достигает значительной величины при температуре 900 °С.

Наряду с деструкцией с ростом температур от 500 °С до 900 °С идут реакции поликонденсации. Ароматические углеводороды, особенно полициклические, будут подвергаться реакции дегидрогенизационной конденсации с образованием асфальтенов и кокса. Увеличение газовой и твёрдой составляющей пиролиза происходит за счёт жидкой фазы.

Снижение температуры к меньшему значению интервала температур, то есть 500 - 600 °С, приведёт к снижению скорости деструкции, уменьшению объёма газа и увеличению жидкой составляющей. Выбор температуры пиролиза 600 °С основывается на низкой температуре деструкции полимерных соединений, включая вулканизированную резину 400 - 500 °С (табл. 2), на высоком выходе получаемых продуктов в газообразном и жидком виде ($12,5 + 29,1 = 41,6$) и на низком коксообразовании в аппарате. Газ будет представлять собой углеводородные газы предельного и непредельного строения с небольшим объёмом водорода и некоторым количеством СО, N₂ и О₂. Жидкая составляющая продуктов разложения будет представлять собой воскоподобный продукт с молекулярным весом около 700. Продукт трудно подвергается разгонке из-за термолабильности и высокой температуры кипения и может быть использован только в процессе коксования. Продукты коксования содержат значительные количества сернистых соединений. Керосиногазойлевая фракция будет являться компонентом мазута с содержанием серы около 3,0 - 3,5 % так, как часть сернистых соединений разрушится при воздействии высокой температуры и удалится с лёгкими фракциями, большая часть сернистых соединений останется в коксе. Бензин коксования направляется в аппарат пиролиза, для увеличения выхода пирогаза.

Наиболее ценными составляющими товарной продукции при пиролизе углеводородных полимерных соединений будут: стирол, изопрен, ацетон, а также нафталин, карбазол, бензол, толуол, смолы. Очистка и доведение данных продуктов до товарного вида технически сложна и дорогостоящая. Поэтому, некоторые авторы советуют установку по термическому разложению углеводородных полимерных соединений строить вблизи коксохимического производства, чтобы воспользоваться газоочисткой.

Современная технология позволяет с помощью компактных адсорбционных аппаратов (молекулярных сит) выделить продукты, являющиеся ценным сырьём для химического производства. Это может произойти после наращивания объёмов пиролизной установки, когда экономические реалии позволят перейти

топливом на природный газ, а газ пиролиза очистить разделить и направить на химическое производство.

После конденсации и улавливания мономерных химических соединений и фракций остаточный газ содержит 59 % водорода, 26 % метана, до 7 % оксида углерода, 3 % углеводородов этиленового ряда и является высококалорийным экологически "чистым" энергоносителем.

На первом этапе мы ставим себе задачу получить высококалорийные топлива в газообразной, жидкой и твёрдой фазах после деструкции полимерных соединений с минимальной доочисткой продуктов.

При этой задаче процесс пиролиза необходимо проводить при температурах 500 - 600 °С, с минимальным отрезком времени, исключив по возможности коксообразование и сажеобразование в аппарате пиролиза. Этого можно достигнуть, если измельчённые полимерные материалы попадают в аппарат в зону умеренных температур до 300 °С, где они нагреваются, расплавляются и постепенно опускаются в зону более высоких температур. В зоне 400 °С плавление одних углеводородных полимеров заканчивается и начинается деструкция и испарение продуктов разложения. У других полимеров плавление продолжается, и вся эта масса опускается в зону с температурами 500 °С – зону интенсивной деструкции всех пластмасс и вулканизированных каучуков. Продукты разложения кипят и испаряются. Паровая фаза поднимается, вверх, проходя через расплав и кусковой материал, нагревают его, частично конденсируются, охлаждаются до 300-350 °С и выводятся из аппарата. Более тугоплавкие и высококипящие продукты опускаются в зону с температурой 600 °С, где происходит их расплавление, испарение, деструкция и вывод в газообразной и паровой фазе из аппарата. При данной температуре 95 - 98 % каучуков расплавятся и испарятся, оставив в нижней зоне твёрдый остаток в виде кокса, металлического корда, минеральных включений автомобильных покрышек.

Выходящие продукты из аппарата необходимо охладить, частично конденсировать и с температурой 250-300 °С направить на ректификацию и стабилизацию, разделив продукт на три фракции. Газовую составляющую – $C_1 - C_4$ используют в виде топлива пиролиза и коксования. Жидкий продукт делится на бензиновую фракцию НК – 200 °С, газойлевую фракцию 200 - 350 °С и тяжёлый остаток пиролиза. Тяжёлый продукт направляется без охлаждения по жёсткой связи в коксовый куб. Газойлевая фракция - компонент мазута (котельного топлива). Количество серы в газойлевой фракции пиролиза можно регулировать соотношением отработанных покрышек и пластмассы. Содержание ароматических углеводородов в лёгких фракциях (табл. 5) составляет на сырьё 2,38 %, а ценных ароматических углеводородов, например бензола, и того меньше – 0,54 %. Выделения бензола из лёгких фракций возможно лишь при больших объёмах переработки. Бензиновая фракция направляется в аппарат пиролиза под нижнюю

наклонную тарелку в зону плавления и деструкции углеводородных полимеров с температурой 550 - 600 °С. Бензиновая фракция подвергается повторному пиролизу, создавая горячий восходящий поток в аппарате.

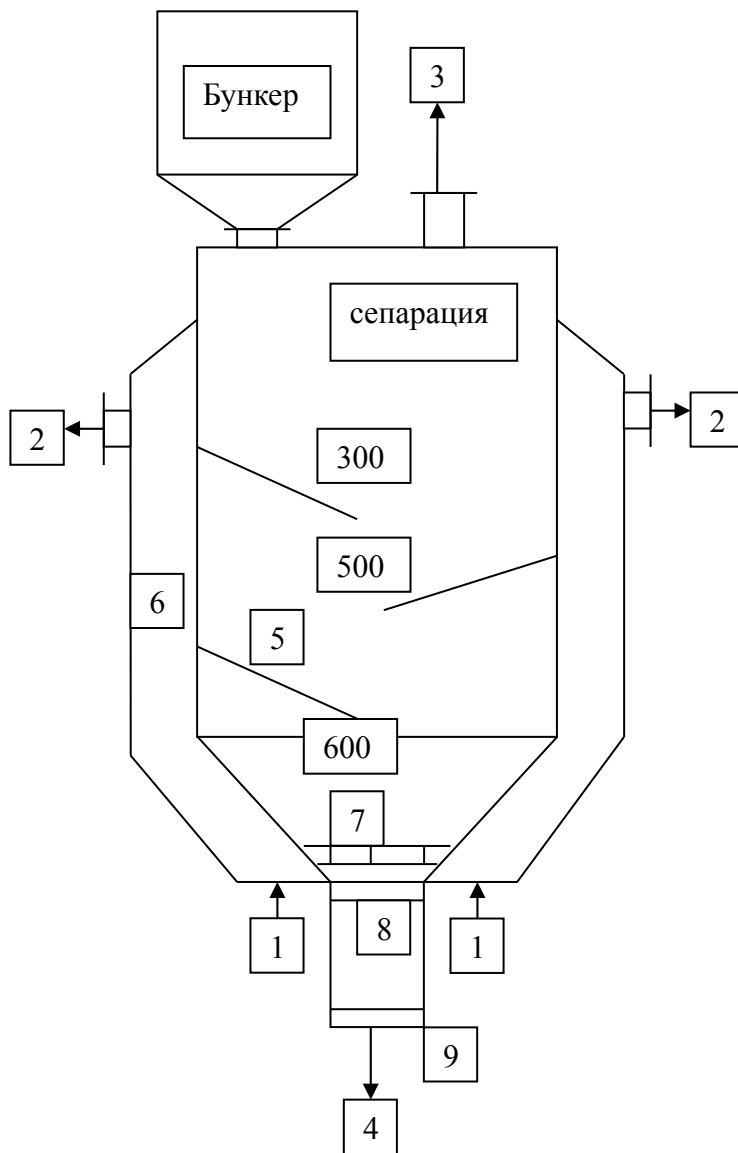


Рисунок 1. Аппарат термического разложения резины и пластмасс:
1 – подача газа к форсункам; 2 – вход дымовых газов; 3 – выход газов крекинга;
4 – выгрузка металлокорда, кокса; 5 – наклонные ситчатые тарелки;
6 – рубашка аппарата; 7 – колосники; 8 – верхний шибер; 9 – нижний шибер

Зоны термического разложения:

- сепарационная зона;
- 300 °С – зона нагрева;
- 500 °С – зона плавления и деструкции;
- 600 °С – зона испарения мономерных соединений;
- зона удаления твёрдых продуктов.

Таблица 4. Термическое разложение БНК под вакуумом
(Остаточное давление 1,0 мм.рт.ст., температура 400 °С,
выход летучих 95,0 %, время пребывания 30 мин)

Наименование сырья и продуктов	Молек. вес. M _{ср}	Выход % вес.
Взято: 1. Бутадиеновый каучук – БНК		100
Получено: 1. Тяжелая пиролизная фракция 2. Легкая пиролизная фракция	712 63,7	84,8,0 15,2

Таблица 5. Состав компонентов легкой пиролизной фракции

Компоненты	% Мол.
Этилен – C ₂ H ₄	9,1
Этан C ₂ H ₆	4,7 (13,8)
Пропадиен C ₃ H ₄	3,0
Пропилен C ₃ H ₆	2,9 (5,9)
Бутадиен C ₄ H ₆	14,1
Бутен C ₄ H ₈	8,3
Бутан C ₄ H ₁₀	3,3 (25,7)
Циклопентен C ₅ H ₆	2,5
Пентадиен C ₅ H ₈	9,1
Пентен C ₅ H ₁₀	4,8
Пентан C ₅ H ₁₂	1,6 (18,0)
Бензол C ₆ H ₆	4,3
Гексадиен C ₆ H ₈	6,6
Гексен C ₆ H ₁₀	5,4
Гексан C ₆ H ₁₂	2,7 (19,0)
От C ₇ до C ₁₀	17,6
Итого	100

Литература

1. Тимонин А.С. Инженерно экологический справочник. Том 3. Калуга: Изд-во Н. Бочкарёвой, 2003. 1024 с.
2. Сюняев З.И. Нефтяной углерод М.: Химия, 1980. 264 с.
3. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. Перевод с английского. Под редакцией Рафинкова Р.С. М.: Мир, 1967. 289 с.
4. Красюков А.Ф. Нефтяной кокс. 2-е изд. М.: Химия, 1966. 264 с.
5. Сюняев З.И. Производство, обогащение и применение нефтяного кокса. М.: Химия, 1973. 295 с.

ACCOUNTING CHEMISTRY OF THE PROCESS WHEN SELECTING THE TEMPERATURE REGIME IN THE PYROLYSIS UNIT

V.A. Ustinov, A.N. Kozlita, M.S. Lyulkin

Komsomolsk-on-Amur State Technical University

e-mail: vovaustino@mail.ru, Komsomolsk-on-Amur, Russia

Abstract. *Thermal decomposition of the polymeric hydrocarbons, including rubber and other kinds of plastics is examined. Thermal decomposition – pyrolysis of heavy polymeric compounds has a great contrast to the thermal degradation of light hydrocarbon compounds based on general laws. The temperature regime of the pyrolysis unit based on general laws is selected for further testing in the laboratory model. Pyrolysis unit, which will be practiced temperature and process technology of pyrolysis of hydrocarbon polymers, including rubber and plastics was developed as a first approximation.*

Keywords: *thermal decomposition, pyrolysis, pyrolysis unit, recycling rubber and plastics, ecology*

References

1. Timonin A.S. Inzhenerno ekologicheskii spravochnik. Tom 3. (Engineering-ecological reference book. Vol. 3). Kaluga: N. Bochkareva's Publishing house, 2003. 1024 p.
2. Syunyaev Z.I. Neftyanoi uglerod (Oil carbon). Moscow: Khimiya, 1980. 264 p.
3. Madorskii S. Termicheskoe razlozhenie organicheskikh polimerov (Translated from Madorsky S.L. Thermal degradation of organic polymers). Moscow: Mir, 1967. 289 p.
4. Krasnyukov A.F. Neftyanoi koks. 2-e izd. (Oil coke. 2nd ed.). Moscow: Khimiya, 1966. 264 p.
5. Syunyaev Z.I. Proizvodstvo, oblagorazhivanie i primeneniye neftyanogo koka (Production, upgrading and use of petroleum coke). Moscow: Khimiya, 1973. 295 p.