

Piotr MACHNIEWSKI, Leszek RUDNIAK, Eugeniusz MOLGA

e-mail: e.molga@ichip.pw.edu.pl

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Modelowanie procesu pirolizy odpadów gumowych

Wstęp

Zagospodarowanie odpadów gumowych pochodzących ze zużytych opon samochodowych, których produkcja sięga milionów ton rocznie, stanowi duże wyzwanie dla gospodarki światowej, zwłaszcza, że proces utylizacji musi odbywać się w sposób przyjazny dla środowiska naturalnego, a jednocześnie opłacalny z ekonomicznego punktu widzenia.

Mechanizm reakcji zachodzących podczas procesu pirolizy opon jest bardzo złożony. Wyniki badań doświadczalnych opublikowane w literaturze sugerują zależność tego mechanizmu od temperatury procesu. Ze względów praktycznych modele proponowane w literaturze są bardzo uproszczone i uwzględniają jedynie szybkość powstawania kilku frakcji produktów pirolizy (produkty stałe i lotne, ew. lotne kondensujące – tworzące olej popirolityczny i gazowe).

Model procesu

Uproszczony model procesu pirolizy gumy (P), w wyniku którego powstają produkty gazowe (G), produkty kondensujące w formie oleju popirolitycznego (L) oraz produkty stałe (S), można zapisać w formie równania

$$P \rightarrow f_G G + f_L L + f_S S \quad (1)$$

w którym współczynniki f oznaczają masową wydajność (selektywność) danego produktu.

Wydajności produktów gazowych (f_G) oraz ciekłych (f_L) zależą od warunków prowadzenia procesu (temperatury, szybkości zmian temperatury, ciśnienia) oraz składu surowca.

Wyniki pomiarów publikowane w literaturze wskazują na ok 60÷70% udział produktów lotnych (G+L), w śród których ok 5÷20% stanowią produkty gazowe. Ich udział rośnie zwykle ze wzrostem temperatury procesu. Wyniki pomiarów *Mirandy i in.* [2013] prowadzonych podczas pirolizy pociętych opon na kawałki o rozmiarach 2÷3 cm, zawierających gumę naturalną, styrenowo-butadienową oraz butadienową w autoklawie o pojemności 0,16 dm³ w atmosferze azotu, ogrzewając próbkę z szybkością 30st/min do temperatury z zakresu: 350÷450°C, wskazują, iż wydajność produktów gazowych w tych warunkach była stała i wynosiła średnio ok. 5%, natomiast frakcji produktów ciekłych ok. 68%.

Pomiary prowadzone przez *Olazara i in.* [2008] podczas pirolizy rozdronionych opon (cząstki i rozm. 1÷2 mm) w złożu fluidalnym wykazały niewielki spadek końcowej wydajności produktów ciekłych z 65% do 63% oraz wzrost wydajności produktów gazowych od 1,5% do 2,7% w zakresie temperatur 425÷610°C.

Kinetyka pirolizy

Najczęstszym źródłem informacji o kinetyce pirolizy są dane uzyskane z pomiarów termogravimetrycznych (TG/DTG). Wyniki takich pomiarów w warunkach dynamicznych wskazują na istnienie kilku etapów procesu, które charakteryzują się różnymi wartościami pozornej energii aktywacji. Etapom o różnej kinetyce przypisuje się pirolizę poszczególnych składników mieszanki gumowej występującej w oponach.

W przypadku pirolizy odpadów gumowych pochodzących ze zużytych opon samochodowych zwykle identyfikowany jest pierwszy etap związany z rozkładem i odparowaniem plastyfikatorów i olejów, oraz dwa etapy związane z rozkładem głównych składników mieszanki gumowej stosowanej podczas produkcji. Ogólną szybkość reakcji można wyrazić jako sumę szybkość konwersji poszczególnych składników opisanych odpowiednim równaniem kinetycznym. Przyjmując kinetykę reakcji pierwszego rzędu szybkość pirolizy można wyrazić w postaci:

$$r_p = \sum_i k_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) X_i \quad (2)$$

gdzie: $X_i = m_i/m_0$ – ułamek masowy i -tego składnika odniesiony do wyjściowej masy odpadów.

Model matematyczny procesu

Rozpatrując proces pirolizy materiału rozdronionego w warunkach przemysłowych do rozmiarów kilku centymetrów, należy uwzględnić możliwość istnienia gradientów temperatury wewnątrz ziaren rozdronionego materiału.

W niniejszej pracy rozpatrywany jest proces pirolizy przebiegający w pojedynczym ziarnie w wyniku, którego powstają produkty lotne, które wydostają się na zewnątrz ziarna przepływając przez porowatą warstwę fazy stałej, złożonej z nielotnych produktów pirolizy (sadza) oraz wypełniaczy mineralnych dodawanych podczas produkcji opon.

Przyjmując symetrię sferyczną ziarna i zakładając lokalną równowagę termiczną pomiędzy fazą stałą i gazową, rozkład temperatury opisuje równanie bilansu cieplnego

$$(C_{pm} \rho_m) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(k_{eff} r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + q_r \quad (3)$$

z warunkiem brzegowym na powierzchni ziarna uwzględniającym strumienie ciepła transportowanego na drodze konwekcji i promieniowania

$$-k_{eff} \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} = h(T_R - T_f) + \varepsilon \sigma (T_R^4 - T_f^4) \quad (4)$$

oraz warunkiem w środku ziarna wynikającym z symetrii profilu temperatury

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (5)$$

W równ. (3) k_{eff} jest efektywnym współczynnikiem przewodzenia ciepła, a q_r jest objętościowym źródłem uwzględniającym ciepło reakcji oraz przemiany fazowej. W niniejszej pracy uwzględniono łączny efekt cieplny (reakcji endotermicznych i egzotermicznych oraz parowania) wynoszący $\Delta H = -20$ kJ/kg, (oszacowany na podstawie pracy [Yang i in., 1995]).

W dalszej części przedstawiono wyniki obliczeń symulacyjnych procesu pirolizy pojedynczych kawałków opony o rozmiarze ok. 9 mm, prowadzonej w laboratoryjnym reaktorze rurowym o średnicy ok. 20 mm zasilanym strumieniem azotu (100 mL/min). Podczas pomiarów mierzono temperaturę gazu w pobliżu próbki oraz zmiany jej masy przy pomocy wagi analitycznej.

W obliczeniach przyjęto, że rozmiar ziarna pozostaje stały, a ułamek objętościowy fazy parowej (porowatość ziarna) zmienia się w wyniku zachodzącej reakcji pirolizy. Ułamek objętościowy fazy gazowej obliczano przyjmując gęstość fazy gazowej równą 1,2 kg/m³ oraz gęstość fazy skondensowanej (stałej) dla materiału opony oraz karbonizatu jako 1100 kg/m³. Współczynnik wnikania ciepła h dla rozpatrywanego ziarna przyjęto jak dla kuli w ośrodku nieskończonym, dla laminarnego przepływu gazu, na poziomie 15 W/m²/K i uwzględniono jednoczesny transport ciepła poprzez promieniowanie, który dominuje w rozpatrywanym układzie (zakładając wartość współczynnika emisyjności $\varepsilon = 0,9$) w zakresie temperatur powyżej 300°C.

Założono, że próbka składa się z dwóch rodzajów gumy i plastyfikatora. Wypełniacze mineralne oraz sadzę dodawane w trakcie produkcji opon potraktowano jako część nielotnej fazy stałej powstającej w wyniku pirolizy.

Lokalną szybkość reakcji pirolizy obliczano jako sumę szybkości pirolizy poszczególnych składników: A, NR, SBR

$$r_p = \sum_i r_i = \sum_i k_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) X_i, \text{ gdzie } (i = A, NR, SBR) \quad (5)$$

Natomiast szybkość tworzenia produktów lotnych obliczano jako:

$$r_v = \sum_i (f_{L,i} + f_{G,i}) r_i = \sum_i f_{G+L,i} r_i, \text{ gdzie } (i = A, NR, SBR) \quad (6)$$

W niniejszej pracy przyjęto wartości parametrów k i E w równ. (5)

wyznaczone przez *Yanga in.* [1995] na podstawie niezależnych pomiarów TG/DTG (Tab. 1).

Tab. 1. Parametry w równaniu (5) przyjęte w obliczeniach wg [Yang *in.*, 1995]

Składnik ulegający pirolizie	K, [1/min]	E, [kJ/mol]
Plastyfikatory (A)	4,01e4	49,1
Guma naturalna (NR)	2,36e16	207,0
Guma styrenowo-butadienowa SBR)	1,78e10	152,0

Wartości ciepła właściwego i współczynnika przewodzenia ciepła (Tab. 2) przyjęto wg pracy [Yang *in.*, 1995].

Tab. 2. Właściwości materiałów przyjęte w obliczeniach wg [Yang *in.*, 1995]

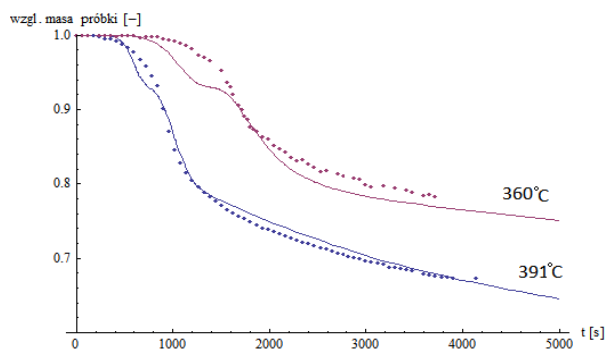
Parametr	Wartość
Ciepło właściwe gumy $C_{p,p}$	[kJ/kg/K] 1,9+3(T-298)
Ciepło właściwe sadzy $C_{p,s}$	[kJ/kg/K] 1,8
Ciepło właściwe f. gazowej $C_{p,v}$	[kJ/kg/K] 2,4
Współczynnik przewodzenia ciepła gumy	[W/m/K] 0,38
Wsp. przewodzenia ciepła sadzy/karbonizatu	[W/m/K] 0,2

Wyniki obliczeń

Obliczenia symulacyjne przeprowadzono przyjmując początkową zawartość plastyfikatora (A), która w wynosi typowo 10% mas. Początkową zawartość NR oraz SBR jako 30% i 60% mas. zakładając, iż obejmują one także dodatki nielotne: sadzę i wypełniacze mineralne. Na drodze dopasowania obliczonych przebiegów czasowych ubytku masy do wyników pomiaru, oszacowano sumaryczną wydajność tworzenia produktów lotnych (gazu i oleju popirolitycznego) dla każdego składnika, w warunkach pomiaru:

$$f_{(G+L),A} = 0,7; \quad f_{(G+L),NR} = 0,42; \quad f_{(G+L),SBR} = 0,37.$$

Porównanie obliczonej masy próbki i zarejestrowanej w trakcie pomiarów podczas pirolizy kawałka opony samochodowej o kształcie zbliżonym do sfery o średnicy ok. 9 mm przeprowadzonej w reaktorze laboratoryjnym przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Porównanie obliczonego (linie) i zmierzonego (punkty) przebiegu pirolizy w reaktorze laboratoryjnym.

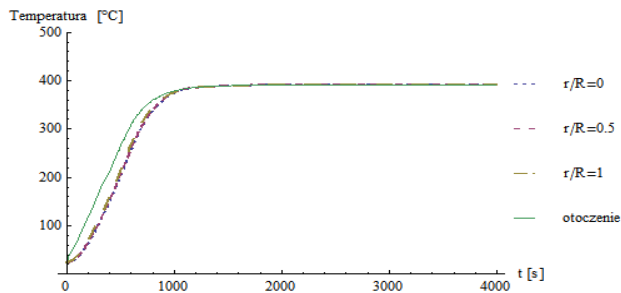
Podczas pomiarów temperatura gazu otaczającego próbkę rosła z szybkością ok 21 °C /min od 28 °C do 391°C oraz 13 °C /min od 28 °C do 360°C, po czym była utrzymywana na stałym poziomie.

Obliczone lokalne profile czasowe temperatury (Rys. 2) oraz ułamka fazy stałej: gumy i sadzy (Rys. 3) wskazują, iż badane próbki o rozmiarach ok. 9 mm dość dobrze zachowują jednorodność w warunkach przeprowadzonych pomiarów.

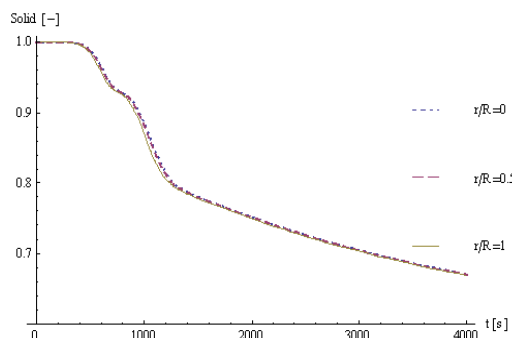
Wyniki obliczeń symulacyjnych dla ziarna o śr. 20 mm (Rys. 4) wskazują na możliwość istnienia znacznych gradientów temperatury i niejednorodności struktury.

Wnioski

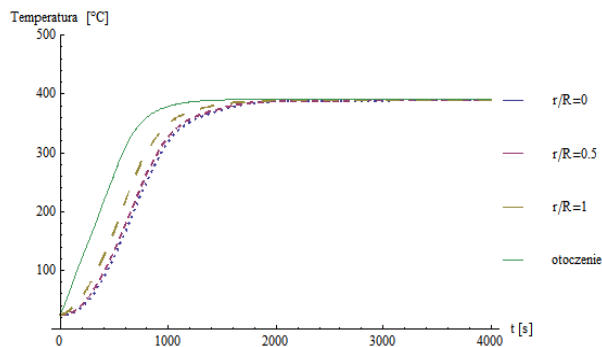
Wyniki obliczeń przeprowadzonych przy pomocy przedstawionego modelu pirolizy, opartego na kinetyce reakcji wyznaczonej za pomocą



Rys. 2. Temperatura wewnątrz i na zewnątrz ziarna ($R = 4,5$ mm)



Rys. 3. Historia zmian lokalnych wartości udziału objętościowego fazy stałej ($R = 4,5$ mm)



Rys. 4. Obliczona temperatura wewnątrz ziarna dla $R = 10$ mm

dynamicznych pomiarów TG/DTG dla próbek o małej masie (kilka mg), dość dobrze zgadzają się z wynikami pomiarów w reaktorze laboratoryjnym dla próbek o rozmiarach rzędu kilku mm.

W przypadku większych ziaren, które są typowe dla rozdrabniaczy przemysłowych, możliwe są rozbieżności wynikające z oporów ruchu ciepła i masy oraz niehomogeniczności próbki.

LITERATURA

- Miranda, M. Pinto, F. I. Gulyurtlu, I. Cabrita (2013). Pyrolysis of rubber tyre wastes: A kinetic study. *Fuel* 103, 542-552. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.06.114.
- Olazar, M., Lopez, G., Arabiourrutia, M., Elordi, G., Aguado, R., Bilbao, J. (2008). Kinetic modelling of tyre pyrolysis in a conical spouted bed reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 81, 127-132. DOI: 10.1016/j.jaap.2007.09.011
- Yang, J., Tanguy, P.A., Roy, C. (1995). Heat transfer, mass transfer and kinetics study of the vacuum pyrolysis of a large used tire particle. *Chem. Eng. Sci.* 50, 1909-1922. DOI: 10.1016/0009-2509(95)00062-A

Projekt był współfinansowany ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju oraz Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego zgodnie z umową UOD-DEM-1-217/001