

УДК 658.502.174

Маркіна Л.М.

Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова

Крива М.С.

Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова

ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПІД ЧАС ТЕРМІЧНОЇ УТИЛІЗАЦІЇ ГУМО-ТЕХНІЧНИХ ВІДХОДІВ

У статті проведено моделювання технологічних режимів рециркуляції парогазової суміші в багатоконтурній циркуляційній системі (БЦС) шляхом керування парорідинною рівновагою матеріальних потоків. Результатами дослідження є забезпечення екологічної безпеки процесу за рахунок оптимізації температурних режимів конденсації багатокомпонентної парогазової суміші на контурах залежно від константи рівноваги.

Ключові слова: багатоконтурний циркуляційний піроліз, багатоконтурна циркуляційна система, рециркуляція, константа фазової рівноваги, склад фракцій, оптимізація, матеріальний баланс.

Постановка проблеми. Проблеми утилізації гумо-технічних відходів (далі – ГТВ) гостро постають сьогодні у світі, оскільки обсяг останніх безперервно збільшується. З погляду екологічної безпеки найбільш перспективним методом утилізації є піролізні технології, що дають змогу не тільки вирішити екологічні проблеми, а й забезпечити високу рентабельність переробних виробництв з отриманням цінних продуктів, таких як альтернативне паливо.

Термічна деструкція ГТВ в піролізному обладнанні характеризується виділенням мономерів каучуку, які схильні утворювати різноманітну суміш високомолекулярних речовин, а також більш стабільні, стійкі з'єднання, серед яких – гетероатомні сполуки: сірко-, азото- та кисневмісні компоненти.

Потрапляння таких речовин до складу кінцевих фракцій різко погіршує експлуатаційні якості отриманих альтернативних палив, а також становить екологічну небезпеку для людей і довкілля, оскільки є ризик утворення токсичних сполук у продуктах горіння кінцевих фракцій.

Тому деструктивні перетворення під час термічної утилізації ГТВ необхідно контролювати, змінюючи основні параметри проведення процесу з метою отримання високоцінних фракцій і кінцевих продуктів з високою теплотворною здатністю. Це дасть можливість забезпечити екологічність процесу, запобігти потраплянню шкідливих і токсичних компонентів у кінцеві продукти, а також поліпшити їх якість за рахунок варіювання компонентним складом.

Для вирішення поставлених завдань і забезпечення екологічно безпечної утилізації ГТВ про-

водиться дослідження на лабораторній установці за технологією багатоконтурного циркуляційного піролізу (далі – БЦП) [1], яка розроблена та запатентована вченими Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова (м. Миколаїв).

Прогнозування виходу, вуглеводневого складу, а також фізико-хімічних характеристик фракцій, отриманих у результаті утилізації гумо-технічних відходів за технологією БЦП, здійснюється на основі вибору оптимального режиму роботи контурів багатоконтурної циркуляційної системи.

Оптимальний режим роботи контурів – це залежність температури від константи рівноваги, що безпосередньо дає можливість визначити кількісний і якісний склад розділених фракцій на кожному контурі БЦС.

Отримання такої залежності дає змогу визначити умови, за яких будуть досягатися необхідні значення найважливіших показників якості для отримання конкурентоспроможного альтернативного палива, а також для проведення процесу утилізації відходів в екологічно безпечному режимі

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Досвід розвинутих країн і методи, що вони використовують, можуть бути основою для створення технологій щодо знешкодження гумотехнічних відходів.

У роботах [2; 3] представлені дослідження методу сопіролізу з використанням біомаси та відпрацьованих шин. Для отримання повноцінної рідкої фракції необхідні коригування типів і співвідношень сировини, однак у статті таких співвідношень не виявлено.

Дослідження [4; 5; 6] базуються на вирішенні проблеми утилізації відпрацьованих шин методом піролізу в лабораторних умовах. Отримані результати щодо характеристик піролізного рідкого палива, безумовно, відповідають нормам і можуть бути конкурентоспроможними, однак сумніву піддається обладнання для його отримання.

Робота [7] використовує контрольовану технологію нагрівання мікрохвильової печі для піролізу гумових шин з отриманням піромасла. Для ініціювання піролізу доданий мікрохвильово-поглинаючий матеріал – активоване вугілля, за рахунок чого досягається отримання висококалорійного піромасла.

У результаті проведеного огляду робіт з'ясовано, що установки для утилізації гумових відходів – це великі й металомісткі апарати, що вимагають великих капіталовкладень, більш того, це ще й енергоємний процес. На очищення кінцевого продукту може витратитися до 70% усієї енергії. Тому стає нагальною проблема розроблення найбільш економічної технології поділу продуктів піролізу відходів. При збільшенні кількості компонентів, що розділяються, збільшується й кількість варіантів їх поділу [8], що відрізняються один від одного енерговитратами.

Недосконалість наявних методів термічної утилізації зношених автошин спонукає до вдосконалення технологій піролізу із забезпеченням максимально можливої екологічності технологічних процесів і повного використання всіх відходів виробництва – наближення до створення безвідходних технологій.

Постановка завдання. Мета статті – забезпечення екологічної безпеки термічної утилізації гумо-технічних відходів шляхом керування парорідинною рівновагою на контурах багатоконтурної циркуляційної системи (далі – БЦС).

Для досягнення мети дослідження поставлено такі завдання:

– розроблення математичної моделі процесу рециркуляції та встановлення парогазової рівноваги під час розділення потоків багатоконцентної ПГС на контурах БЦС;

– розроблення методики розрахунку константи рівноваги та визначення складу й енергетичного потенціалу сконденсованих фракцій для екологічно безпечної утилізації ГТВ за технологією БЦП;

– визначення залежності константи рівноваги від температури конденсації на кожному контурі БЦС і визначення оптимальних робочих параметрів контурів охолодження, що забезпечують підвищення глибини відбору цільових компонентів;

– підтвердження адекватності моделі з використанням експериментального стенду ЕУ БЦП-14.

Виклад основного матеріалу дослідження. Технологія БЦП – це система піролізного реактора – багатоконтурна циркуляційна система (далі – БЦС).

Механізм роботи БЦС являє собою безперервну зміну концентрації рідких і парогазових потоків уздовж усієї поверхні контакту фаз. З іншого боку, конструктивне оформлення БЦС полягає в тому, що контури діють як ряд цілком самостійних одиниць контакту для парогазових і рідких потоків високомолекулярних вуглеводнів, що зустрічаються та перемішуються впродовж усього руху по БЦС.

При переході від складу фаз в одному міжконтурному відділенні до складу фаз в сусідньому за кількісну основу приймається **гіпотеза теоретичного контуру** (сходінки) [9], що базується на поступовому розрахунку концентрації узагальнених компонентів від контуру до контуру за матеріальними балансами.

Багатоконцентна парогазова суміш умовно розглядається як бінарна, яка складається з легкого й важкого ключових компонентів (далі – ЛКК і ВКК). Установлення парорідинної рівноваги відповідає збагаченню рідкої фази важкими висококиплячими ключовими компонентами (далі – ВКК), а парової фази – збагаченню легкокиплячими ключовими компонентами (далі – ЛКК).

Сутність процесів, які проходять у БЦС (рис. 1), та одержувані при цьому результати можна простежити за допомогою $t - x' - y'$, на якій значенню x'_i відповідає мольна концентрація компонента в рідкій фазі, а значенню y'_i – мольна концентрація компонента ЛКК в парогазовій фазі.

На першому контурі відбувається охолодження первинної ПГС G кмоль зі складом x'_i до температури 350°C, у результаті чого отримаємо парогазову суміш G_1 зі складом y'_{i1} мольних часток ЛКК, яка знаходиться в рівновазі з сконденсованою важкою рідкою фракцією F_1 зі складом x'_{i1} .

Подальший перехід G_1 кмоль на другий контур із температурою охолодження 250°C призводить до її конденсації з отриманням рідкої фракції F_2 зі складом x'_{i2} , збагаченої ВКК ($x'_{i2} > x'_{i1}$). Утворена при цьому G_2 кмоль зі складом y'_{i2} мольних часток ЛКК потрапляє до третього контуру з температурою охолодження до 150°C, конденсація якої дає рідку фракцію F_3 з ще більшим умістом ВКК та має склад x'_{i2} .

Основні термодинамічні показники, що характеризують рівновагу термодинамічної системи та параметри потоку первинної ПГС

Параметр	Назва параметра	Т 450°C	Т 600°C	Розмірність в системі одиниць	
				СИ	Технічна
S	Ентропія	82627+01	97827+01	кДж/(кг-К)	ккал/(кг-К)
I	Ентальпія	-20879+04	-86983+03	кДж/кг	ккал/кг
U	Внутрішня енергія	-22960+04	-11854+04	кДж/кг	ккал/кг
M	Загальне число молей компонентів	75752+02	89687+02	моль/кг	моль/кг
C_p	Питома теплоємність при постійному тиску (заморожена)	22847+01	25873+01	кДж/(кг-К)	ккал/(кг-К)
C_p	Питома теплоємність при постійному тиску (рівноважна) C_p''	61695+01	97336+01	кДж/(кг-К)	ккал/(кг-К)
MU	Коефіцієнт динамічної в'язкості	24941-04	29297-04	Н-с/м ²	кгс-с/м ²
LT'''	Повний коефіцієнт теплопровідності	19428+01	20333+01	Вт/(м-К)	ккал/(м-час-К)
MM	Середня молярна маса	13201+02	11150+2	г/моль	г/моль
$C_{p,g}$	Питома теплоємність газової фази при постійному тиску (заморожена)	29995+01	36810+01	кДж/(кг-К)	ккал/(кг-К)
$M_{M,g}$	Середня молярна маса газової фази	14615+02	10234+02	г/моль	г/моль
Rg	Газова стала	56890+03	81244+03	кДж/(кг-К)	ккал/(кг-К)
Z	Масова доля всіх конденсованих фаз	49413	55512	1	1

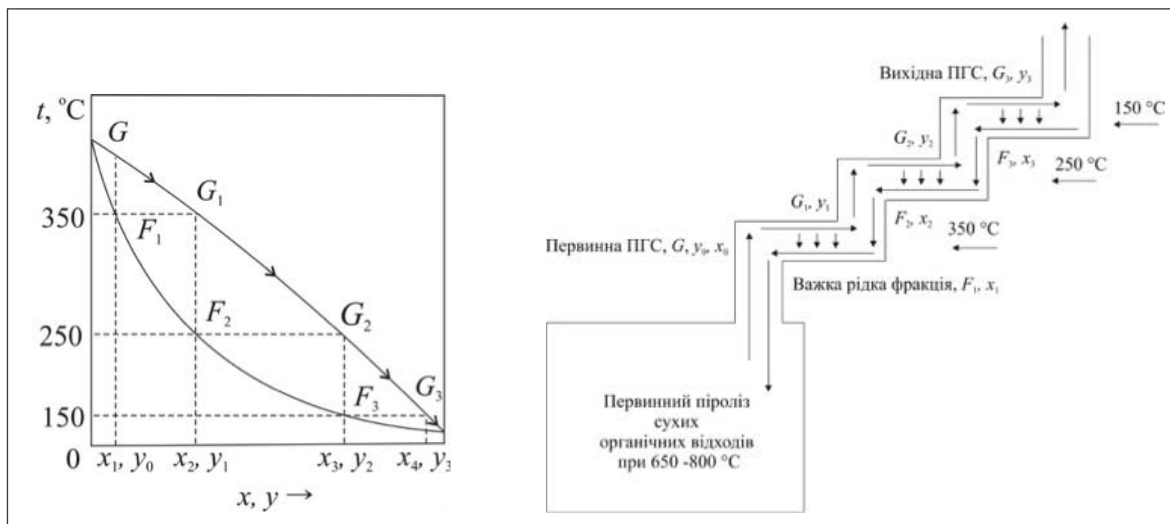


Рис. 1. Процес рециркуляції в триконтурній циркуляційній системі:
а – на діаграмі $t-x-y$; б – принципова схема матеріальних потоків на контурах БЦС

Отримана на третьому контурі фаза G_3 кмоль зі складом y'_{i2} мольних часток ЛКК, що являє собою практично чистий ЛКК, спрямовується до вихідного конденсатора з водяним охолодженням, де відбувається відділення цільової низькомолекулярної рідкої фракції зі складом x'_{i4} з молекулярною масою 200, та отриманням залишкового піролізного газу зі складом y'_{i4} , що є висококалорійним екологічно «чистим» енергоносієм.

Відділені від ПГС на кожному контурі важкі рідкі фракції повертаються до реактора, де

її взаємодія з висококиплячою рідкою фазою первинного піролізу супроводжується вибуховим кипінням і характеризується виділенням великої кількості теплової енергії. При цьому здійснюється глибока деструкція сконденсованих компонентів з утворенням вторинної ПГС більш легких речовин, що потрапляють разом із первинною ПГС до БЦС для подальшої рециркуляції.

Така безперервна циркуляція буде повторюватися до тих пір, доки вся кількість сировини, що

не прореагувала, не перетвориться в кінцеві продукти із заданими характеристиками.

Методика розрахунку константи рівноваги під час розділення багатоконпонентної парогазової суміші в БЦС

На кожному контурі процес розділення парогазової суміші (далі – ПГС) здійснюється за рахунок масо- та енергообміну між потоками й характеризується встановленням фазової рівноваги, за рахунок чого, власне, і здійснюється конденсація важких, небезпечних і нецільових компонентів. Регулювання процесом фазової рівноваги на окремо взятому контурі зумовлене такою величиною, як константа рівноваги.

Рівноважну ступінь перетворення за хімічними реакціями конденсації отримуємо з рівняння залежності константи рівноваги K_p від зміни стандартної енергії Гіббса G :

$$\ln K_p = -\Delta G^\circ / RT.$$

В основі таких розрахунків лежить рівняння ізотерми Вант-Гоффа. У свою чергу, ізобарно-термічний потенціал ΔG° залежить від зміни стандартних ентальпій ΔH° та ентропій ΔS° реакцій конденсації.

Оскільки в цьому випадку важлива зміна термодинамічних функцій, а не їх абсолютна величина, то необхідно мати точку відліку для подальшого проведення моделювання парорідинної рівноваги на контурах БЦС.

Для розрахунку константи рівноваги K_p на першому контурі такою точкою відліку приймаються основні термодинамічні показники (таблиця 1), що характеризують рівновагу системи та параметри вхідного двофазного потоку ПГС G кмоль, отриманого в результаті первинної деструкції гумо-технічних відходів у реакторі устаткування БЦП.

Основні термодинамічні показники визначені за допомогою програмного комплексу Астра 4 [10]. Також для розрахунків використовуються значення концентрацій основних складників парогазової суміші, що розраховані та опубліковані в роботі [11].

Значення конструкційних і режимних параметрів технологічного процесу БЦП, а також бруто-формули вихідної маси відходів за даними [12] представлені в таблиці 2.

Розрахунок здійснюється на основі методу Темкіна-Шварцмана [13], що базується на використанні закону Кірхгофа й емпіричних даних щодо теплоти реагуючих речовин. Згідно з рівнянням:

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p. \quad (1)$$

Таблиця 2

Технологічні параметри процесу утилізації гумо-технічних відходів за технологією БЦП

Параметр	Показник
Елементний склад гумо-технічних відходів	Бруто-формула $C_{440,4}H_{634,9}O_{58,1}N_{57,2}S$
Теплотворна здатність (Q) потоку G	25232 кДж/кг
Об'єм реактора (V)	0,014 м ³
Тиск (P)	0,1013 мПа
Температура (T)	450-600 °С
Коефіцієнт надлишку повітря	0,05%

Інтегруючи його в межах від 298 К до T , отримаємо:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (2)$$

Для зміни ентропії під час хімічної реакції ΔS можна написати:

$$dT(\Delta S) = \Delta C_p dT,$$

Звідки

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (3)$$

Ці рівняння дають змогу врахувати вплив температури на ΔG° шляхом уведення інтегральних поправок:

$$\Delta D_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (4)$$

або

$$\frac{\Delta D_T^0}{T} = \frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 - \left(\int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT - \frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta C_p dT \right). \quad (5)$$

Останнє рівняння можна перетворити до більш зручного вигляду, для чого введемо допоміжні змінні:

$$\Delta C_p dT = du \quad u = \int \Delta C_p dT$$

$$\frac{1}{T} = \vartheta \quad \text{та (6). Тоді } \partial \vartheta = \frac{dT}{T^2}, \quad (7)$$

Оскільки справедлива рівність:

$$\int \vartheta du - u \vartheta = - \int u d\vartheta. \quad (8)$$

то вираз у дужках у рівнянні (5) можна замінити на:

$$\int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT - \frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta C_p dT = - \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (9)$$

та отримати остаточно:

$$\frac{\Delta D_T^0}{T} = \frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 - \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (10)$$

Отже, розрахункове рішення рівняння (10) дає змогу отримати значення константи рівноваги на першому контурі. Далі за допомогою методики розрахунку фазової парорідинної рівноваги багатоконпонентної ПГС на контурах БЦС визнача-

емо склад і мольний потік рідкої та парової фаз, що розділися на першому контурі.

Константу рівноваги для другого, третього й четвертого контурів визначаємо за допомогою рівняння 10 підстановкою значень теплового ефекту і зміни ентропії, а також аналітичного вираження температурної залежності теплоємності кожного компонента ПГС, отриманого на попередньому контурі за необхідної температури охолодження.

Методика розрахунку фазової парорідної рівноваги для окремого контуру

$G = F_1 + G_1$ – матеріальний баланс першого контуру (1);

$G_1 = F_2 + G_2$ – матеріальний баланс другого контуру (2);

$G_2 = F_3 + G_3$ – матеріальний баланс третього контуру (3);

$G_3 = F_4 + G_4$ – матеріальний баланс четвертого контуру (4);
де F_4 та G_4 кінцеві товарні продукти.

Замінивши G_1 та G_2 отримуємо наступний вираз матеріального балансу процесу рециркуляції БЦС:

$$G = F_1 + F_2 + F_3 + G_3 \quad (5)$$

Виходячи з міркувань, що загальне число кмолей компонентів системи до та після процесу конденсації залишається незмінним, а змінюється лиш їх розподілення між фазами, складено рівняння матеріального балансу за числом кмолей ЛКК.

Матеріальний баланс процесу рециркуляції БЦС відносно ЛКК записується аналогічно рівнянню (5) і може бути представлений у такому вигляді:

$$GX_i = F_1x'_{i1} + F_2x'_{i2} + F_3x'_{i3} + G_3y'_{i3} \quad (6)$$

Число кмолей парового відгону процесу фазової рівноваги на контурах, що належать до 1 кмоль первинної ПГС $e' = G/G_1$, називається **мольним ступенем відгону**, дорівнює:

$$e' = \frac{G_1}{G} = \frac{X' - x'_1}{y'_1 - x'_1} \quad (7)$$

Число кмолей рідкої фракції, що сконденсувалася на контурі в розрахунку на 1 кмоль первинної ПГС, $r' = F_1/G$, називається **ступенем конденсації або рециркуляту**, дорівнює:

$$r' = 1 - e' = \frac{F_1}{G} = \frac{y'_1 - X'}{y'_1 - x'_1} \quad (8)$$

Тотожні за формою співвідношення матеріальних балансів отримують у тому випадку, коли для кількісного вимірювання потоків використовуються не кмолі, а кг, а для представлення концентрацій – масові частки замість мольних.

Аналогічним чином підстановкою відповідних масових часток, замість мольних, у рівняннях (7) і (8) визначаються масові ступені відгону та конденсації [14].

Взаємний перерахунок мольного та масового ступенів відгону ведеться за допомогою молекулярної маси первинної ПГС M_G , парової фази M_{G1}

та рідкої фракції M_{F1} . Відповідний масовий ступінь відгону рівний:

$$e = \frac{G_1 M_{G1}}{G M_G} = e' \frac{M_{G1}}{M_G} \quad (9)$$

$$r = \frac{F_1 M_{F1}}{G M_G} = r' \frac{M_{F1}}{M_G} \quad (10)$$

Розрахунок однократної конденсації полягає в визначенні частки парів і частки рідкої фази, що утворюються під час розділення ПГС G кмоль, склад якої X'_i на першому контурі БЦС (I контур БЦС $t=350^\circ\text{C}$).

Розрахункове рівняння визначення складів рівноважних фаз отримано шляхом спільного рішення рівняння матеріального балансу процесу конденсації та рециркуляції ПГС у БЦС і рівнянням рівноважних фаз за вмістом ключового компонента і:

$$X'_1 = e' y'_{i1} + (1 - e') x'_{i1}, \quad (11)$$

$$\text{та} \quad y'_{i1} = K_{Pi} x'_{i1}, \quad (12)$$

де X'_i – мольна частка ключового компонента і в первинній ПГС G ;

e' та $(1 - e')$ – мольна частка відгону парів і рідкої фази відповідно;

y'_{i1} і x'_{i1} – мольна частка ключового компонента і паровій фазі G_1 і в рівноважній рідкій фазі F_1 ;

K_{Pi} – **константа фазової рівноваги ключового компонента і**.

Спільним вирішенням рівнянь (11) і (12) отримуємо таке рівняння:

$$x'_{i1} = \frac{X'_i}{1 + e'(K_{Pi} - 1)}. \quad (13)$$

Записавши рівняння (13) для концентрацій усіх m компонентів вихідної суміші, а потім просумувавши його ліві та праві частини, отримуємо:

$$\sum_{i=1}^m x'_{i1} = \sum_{i=1}^m \frac{X'_i}{1 + e'(K_{Pi} - 1)}. \quad (14)$$

Оскільки $\sum_{i=1}^m x'_{i1} = 1$, то кінцеве рівняння для розрахунку e' має вигляд:

$$\sum_{i=1}^m \frac{X'_i}{1 + e'(K_{Pi} - 1)} = 1. \quad (15)$$

Рівняння (15) є алгебраїчним рівнянням у ступені m . Корінь цього рівняння обмежений нерівністю $0 \leq e' \leq 1$, його знаходять методом послідовних наближень, підбираючи таке значення e' , яке із заданою точністю перетворює рівняння в тотожність.

Після розрахунку частки відгону e' за рівняннями (13) і (14) визначають склад рівноважних фаз. Якщо очікується мала частка відгону, менше ніж 0,05, то розрахунок рекомендується проводити за рівнянням

$$\sum_{i=1}^m y'_{i1} = \sum_{i=1}^m \frac{K_{Pi} X'_i}{1 + e'(K_{Pi} - 1)} = 1. \quad (16)$$

Матеріальний баланс багатоконтурної циркуляційної системи

БЦС	Температура контуру, T, °C	M, кг, кмоль	Поступає на контур		Виходить з контуру						Константа рівноваги, K _j
			G _j , кг/г	y _i , % мас	G _j , кг/г	y _{ij} , % мас	e _j	F _j , кг/г	x _{ij} , % мас	r _j	
1 контур			G	X_i	G₁	y_{i1}	e₁	F₁	x_{i1}	r₁	K_{i1}
	375	1881	50,0	0,595	41,5	0,494	83	8,5	0,101	17	0,103
	370	1867	50,0	0,595	37,0	0,440	74	13,0	0,155	26	0,168
	365	1842	50,0	0,595	31,5	0,375	63	18,5	0,220	37	0,233
	360	1836	50,0	0,595	28,5	0,339	57	21,5	0,256	43	0,298
	355	1827	50,0	0,595	25,5	0,303	51	24,5	0,292	49	0,363
	350	1811	50,0	0,595	23,0	0,274	46	27,0	0,321	54	0,442
	345	1798	50,0	0,595	15,5	0,184	31	34,5	0,411	69	0,494
	340	1783	50,0	0,595	11,0	0,131	22	39,0	0,464	78	0,556
	335	1761	50,0	0,595	7,5	0,089	15	42,5	0,506	85	0,621
2 контур			G₁	y_{i1}	G₂	y_{i2}	e₂	F₂	x_{i2}	r₂	K_{i2}
	275	1371	28,5	0,325	24,0	0,273	84	4,5	0,05	21	1,361
	270	1323	28,5	0,325	22,5	0,257	79	6,0	0,07	35	2,168
	265	1297	28,5	0,325	20,8	0,237	73	7,70	0,09	27	3,005
	260	1203	28,5	0,325	18,5	0,211	65	10,0	0,114	35	3,762
	255	1178	28,5	0,325	16,8	0,192	59	11,7	0,133	41	4,529
	250	1138	28,5	0,325	15,4	0,176	54	13,1	0,150	46	5,396
	245	1101	28,5	0,325	14,0	0,159	49	14,5	0,166	51	6,161
	240	1065	28,5	0,325	11,7	0,133	41	16,8	1,190	59	6,576
	235	1031	28,5	0,325	9,7	0,111	34	18,8	0,215	66	7,261
3 контур			G₂	y_{i2}	G₃	y_{i3}	e₃	F₃	x_{i3}	r₃	K_{i3}
	175	618	14,0	0,159	11,2	0,127	80	2,8	0,032	20	10,858
	170	563	14,0	0,159	10,1	0,114	72	3,9	0,045	28	11,095
	165	539	14,0	0,159	9,24	0,105	66	4,8	0,054	34	11,332
	160	512	14,0	0,159	8,1	0,092	58	5,9	0,067	42	11,569
	155	498	14,0	0,159	7,4	0,084	53	6,7	0,074	47	11,806
	150	409	14,0	0,159	6,4	0,073	46	7,6	0,086	54	12,043
	145	358	14,0	0,159	5,5	0,062	39	8,5	0,097	61	12,380
	140	301	14,0	0,159	4,3	0,049	31	9,6	0,109	69	12,479
	135	272	14,0	0,159	3,2	0,051	23	10,8	0,108	77	12,972
4 контур			G₃	y_{i3}	G₄	y_{i4}	e₄	F₄	x_{i4}	r₄	K_{i4}
	100	251	10,1	0,114	1,818	0,020	18	8,282	0,093	82	14,354
	85	236	10,1	0,114	2,525	0,029	25	7,575	0,085	75	16,491
	60	218	10,1	0,114	4,545	0,052	45	5,555	0,627	55	18,587
	45	201	10,1	0,114	6,363	0,071	63	3,737	0,04	37	19,492

Примітка: i – компонент; j – номер контуру; M – молекулярна маса ПГС, що потрапляє на контур; G_j , кг/г – кількість компонентів у парогазовому потоці (кількісний показник потоку, масова витрата, продуктивність); y_{ij} – склад рівноважної парової фази (масова частка ЛЛК компонента в паровій фазі); e_j – масова частка відгону; F_j , кг/г – кількість компонентів у сконденсованому потоці (кількісний показник потоку); x_{ij} – склад рівноважної рідкої фази (масова частка ВКК компонента в рівноважній рідкій фазі); r_j – масова частка рециркуляту.

Так, використовуючи цей алгоритм розрахунку й отримані значення частки парів і склад парової фази для першого контуру визначають аналогічні значення величин для другого, третього та четвертого контурів.

Оптимізація й результати розрахунків конденсації багатокомпонентної ПГС на контурах БЦС

Оптимізація температурних режимів БЦС здійснюється на основі розрахунку константи рівноваги K_p і повного матеріального балансу фазових потоків ПГС при різних температурах для кожного контуру.

Складання матеріального балансу починаємо з надходження первинної ПГС на перший контур БЦС, виходячи з умови витрати первинної ПГС, що становить 50 кг/год. Результати розрахунків зведено до загальної таблиці 3.

Отже, в ході розрахунків оптимізації визначено закономірність, що притаманна для першого контуру БЦС: у разі збільшення температури охолодження контуру до 375°C спостерігається зменшення частки сконденсованої фракції та збільшення частки парової фази. У результаті такого розділення велика кількість важких ВКК переходить на наступний контур у парової стані, де вони під час конденсації потрапляють у рідку фракцію, погіршуючи її якість. Умови здійснення процесу за цієї температури не задовольняють вимогам вторинної глибокої деструкції процесу важких компонентів і вимогам екологічності процесу, оскільки є ризик потрапляння сірковмісних сполук на наступний контур.

У разі зменшення температури охолодження контуру 325°C , навпаки, збільшується частка сконденсованих фракцій і зменшується частка парової фази. Це супроводжується конденсацією всіх енергетично цінних компонентів ПГС, що під час переходу на наступний контур мають становити основу для отримання кінцевої фракції у вигляді альтернативного палива та піролізного газу.

Як видно з представлених розрахункових даних (таблиця 3), на першому контурі саме при температурі 360°C спостерігається розділення ПГС на рідку та парову фракції у співвідношенні 57/43%. За таких умов процес ведеться далі від рівноважних, дає змогу забезпечити оптимальний режим роботи контуру, отримуючи парову фазу, насичену ключовими компонентами, для подальшого розділення в БЦС, сконденсувати рідку фракцію з максимальним вмістом важких ВКК для вторинної деструкції.

Найбільш оптимальний режим охолодження для другого контуру приймається при температурі 245°C . За таких умов досягається отримання парової фази G_2 з вмістом важких компонентів у найменшій концентрації. Як наслідок, це дає змогу отримати більш чисту парову фазу для розділення її на третьому контурі.

На третьому контурі постає завдання отримання цільової парової фази G_3 , яка має складатися із цінних вуглеводневих компонентів, що на наступному контурі розділяться на кінцеві товарні продукти. Установлення фазової парорідної рівноваги при температурі 170°C дає можливість забезпечити максимальний вихід G_3 у кількості 72% зі збільшенням продуктивності роботи контуру. Сконденсована фракція F_3 складається з важких компонентів і дає змогу мінімізувати їх вміст у парової фазі G_3 , забезпечуючи екологічність процесу.

Підтвердження адекватності моделі й особливості розподілення хімічних речовин за контурами циркуляційної системи

Для підтвердження адекватності моделі проведено серію експериментальних досліджень [15; 16], у ході яких, відповідно до розрахункових даних щодо оптимальних температур охолодження контурів, відібрані зразки сконденсованих рідких фракцій з кожного контуру. Із застосуванням газорідної хроматографії на хроматографі «Neochrom» [16] проведено дослідження рідких фракцій і визначено їх вуглеводневий склад.

Для узагальнення отриманих результатів, а також порівняння фізико-хімічних показників, що характеризують властивості та якість отриманих рідких фракцій з кожного контуру, сформовано таблицю 4.

З аналізу властивостей моторних палив (таблиця 4) можна зробити висновок, що основними для бензинових фракцій є фракційний і хімічний склад, тиск насичених парів, детонаційна стійкість, токсичність. У ході досліджень виявлено: з фракційним і хімічним складом є чіткий нерозривний зв'язок з іншими важливими властивостями, що в сукупності визначають якість фракції загалом і дають змогу використовувати її як альтернативне паливо.

Антидетонаційні властивості бензинових фракцій визначаються в основному співвідношенням груп алканів, ізоалканів, циклопентанів, циклогексанів та аренів. Високі октанові числа бензинів можуть бути забезпечені тільки при великому вмісті аренів.

Залежність оптимального температурного режиму кожного контуру від парорідної рівноваги безпосередньо визначає фракційний вуглеводневий склад фракцій і вміст гетероатомних з'єднань (таблиця 5).

З таблиці 5 видно, що на виході з БЦС фракція G_4 являє собою газову суміш з вмістом метану 10%, а отже, має цінність як альтернативне газове паливо для комунально-побутового призначення. З огляду на великий вміст водню, цей потік газової суміші буде використано як енергоносії для підтримки процесу утилізації відходів за технологією БЦП.

Досягнення значень низки параметрів і властивостей фракції F_4 дають змогу максимально наближати її якість до якості основних марок бензинів і використовувати як альтернативне паливо.

Фізико-хімічні показники та характеристика сконденсованих рідких фракцій з кожного контуру

	Показники	Метод визначення	1 контур	2 контур	3 контур	Кінцевий альтернативний продукт
			фракція F_1	фракція F_2	фракція F_3	фракція F_4
1	Сконденсована фракція					
2	Температура охолодження контуру °С	ТХА, ТХК	360	245	170	60
3	Молекулярна маса	Розрахунковий метод Воїнова	1836	1101	563	218
4	Вихід продуктів, % мас.		44	51	28	22
6	Фракційний склад, %:	ДСТУ 2177	89	73	44	75
7	Теплота згорання, МДж/кг	ДСТУ 21261	23,5	31	40,2	42
8	Показник заломлення при 20°С		1,5800	1,5630	1,5235	1,4715
9	Вміст сірки, % (масе)	ДСТУ 10585-99 «Топливо нафтове. Мазут».	3,44	1,89	0,95	0,05
10	Густина при 20°С, кг/м ³	ДСТУ 3900 ДСТУ 10585-99 «Топливо нафтове. Мазут».	1032	948	881	837
11	Вязкість при 20°С, мм ² /с	ДСТУ 33	48,39	26,36	15,13	5,95
12	Зольність, %		0,16	0,11	0,06	0,01
13	Октанове число дослідницький метод, окт. од.	Експрес-аналізатор IROX-2000	20,6	48,1	67,3	98,1
14	октанове число моторний метод, окт. од.		19,8	43,4	62,7	95,7
15	Цетановий індекс	ДСТУ 27768-88 «Топливо дизельне. Визначення цетанового індекса»	84,6	79,4	63,1	38,9
116	Коксівність по Конрадсону, % (масе)		4,32	2,67	0,89	0,31

Фракційний склад сконденсованих рідких фракцій і вміст гетероатомних сполук

Груповий вуглеводневий склад	Алкани (парафінові), %	Нафтени (цикло-алкани), %	Ароматичні (арени), %	Олефіни (алкени, диалкени), %	Кисневмісні, %	Азотовмісні, %	Сірковмісні, %
1 фракція F_1	43,3	9,3	36,4	5,9	1,5	0,2	3,44
2 фракція F_2	40,3	17,0	32,4	6,8	1,5	0,1	1,89
3 фракція F_3	26,0	34,1	31,3	7,7	0,02	0,02	0,95
4 фракція F_4	1,9	53,1	28,2	6,5	0,01	0,01	0,05
Газ до G_4	метан – 40; етан – 15,5; пропан – 6; н-бутан – 2; и-бутан – 2,5; пропилен – 1,8; етилен – 2; бутен – 1,2; водень – 18,5; оксид вуглецю – 5; диоксид вуглецю – 5,5						

З аналізу таблиці 5 можна стверджувати, що фракція F_4 буде краще протистояти детонації, оскільки в ній за фракційним складом переважають нафтеніві вуглеводні, потім ароматичні, а частка нормальних парафінових вуглеводнів найменша.

Наявність у кінцевій фракції сірчастих сполук і кисневмісних речовин знижує її октанове число [17], тому вміст їх у строго контролюється за рахунок вторинної деструкції.

Так, за рахунок оптимізації температур охолодження для кожного контуру отримано кінцеву товарну фракцію з допустимим умістом гетерогенних з'єднань, не перевищуючи граничних концентрацій і забезпечуючи екологічну безпеку отриманих палив і всього процесу загалом. Детальний аналіз розподілення хімічних речовин за контурами буде здійснений у наступному дослідженні.

Проведений огляд властивостей і показників сконденсованих фракцій дає змогу резюмувати про ефективність застосування розробленої моделі, оскільки товарна кінцева фракція має найвищі показники серед інших фракцій, що відповідають нормам моторного палива [18; 19], і може бути використана як альтернативне пальне.

Висновки. Розв'язання проблеми безвідхідної утилізації гумо-технічних відходів промислового та побутового походження запропоновано методом БЦП.

Розроблена математична модель процесу поділу багатокомпонентної ПГС у БЦС дає змогу шляхом чисельного моделювання забезпечувати екологічність процесу на основі оптимізації температурних режимів роботи контурів з отриманням вуглеводневого складу фракцій,

що задовольняє вимоги до якості, властивостей і характеристик альтернативного палива.

На основі математичної моделі встановлено вплив температурних параметрів проведення процесу охолодження контурів на склад і вихід кінцевих продуктів. Оптимальними температурами здійснення процесу для контурів охолодження БЦС встановлено 360°C для першого контуру, 245°C для другого контуру, 170°C для третього контуру, 60°C для кінцевого контуру, що самостійно розділяє фракцію на газ і рідину.

Варіювання температурним режимом контурів охолодження дає можливість отримати фракційний склад вихідного продукту, що складається переважно з ароматичних і нафтових вуглеводнів, а також дає змогу знижувати концентрацію гетероатомних сполук.

Адекватність запропонованої моделі підтверджено експериментальними дослідженнями, результати яких отримано під час використання лабораторного стенду БЦП для утилізації гумо-технічних відходів.

Результати досліджень будуть використані під час розрахунку та проектування реакційного обладнання технологічних процесів утилізації на основі БЦП з метою забезпечення високої ефективності процесу поділу ПГС.

Використання моделі може бути перспективним під час створення промислових установок із заданою продуктивністю на підготовчих стадіях, що дає змогу зменшити матеріальні й технологічні витрати за рахунок мінімального використання енергетичних ресурсів, а також для утилізації різних видів органічних відходів і їх сумішей за технологією БЦП.

Список літератури:

1. Рижков С.С., Маркіна Л.М., Рудюк М.В. Інноваційні технології утилізації органічних відходів з отриманням альтернативного палива на основі багато контурного циркуляційного піролізу. *Збірник наукових праць НУК*. 2010. № 2 (431). С. 133–142.

2. Najla Grioui, Kamel Halouani. Review on biomass – tires co-pyrolysis: Exploration of energy-recovery methods of byproducts. *Refrigeration Energy and Environment, Hammamet*. 2016. URL: <https://www.researchgate.net/publication/306103247> (дата звернення: 20.10.2018).

3. Onay Ö. The Catalytic Co-pyrolysis of Waste Tires and Pistachio Seeds. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2014. P. 2070–2077. URL: <http://dx.doi.org/10.1080/15567036.2013.791900> (дата звернення: 09.11.2018).

4. Hind Isam, Mohamed Magzoub GariebAlla. Conversion of Used Tires to Useful Products. *International Journal of Trend in Research and Development*. 2016. Vol. 3 (4). URL: www.ijtrd.com (дата звернення: 12.11.2018).

5. Kuan Ding, Zhaoping Zhong, Bo Zhang, Zuwei Song, and Xiaoxiao Qian. Pyrolysis characteristics of waste tire in an analytical pyrolyzer coupled with gas chromatography, mass spectrometry. *Energy Fuels*. 2015. P. 3181–3187. URL: [10.1021/acs.energyfuels.5b00247](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00247) (дата звернення: 04.10.2018).

6. Sana Kordoghli, Maria Paraschiv, Radu Kuncser, Mohand Tazerout, Malina Prisecaru, Fethi Zagrouba, Ionut Georgescu. Managing the environmental hazards of waste tires. *Journal of Engineering Studies and Research*. 2014. Vol. 20. № 4. P. 1–11.

7. Alex Lu Chia Yang, Farid Nasir Ani. Controlled microwave-induced pyrolysis of waste rubber tires. *International Journal of Technology*. 2016. № 2. P. 314–322. URL: <http://dx.doi.org/10.14716/ijtech.v7i2.2973>.

8. Математическое описание процессов разделения газовых смесей, образующихся при термической утилизации отходов / С.А. Вамболь, Ю.В. Шахов, В.В. Вамболь, И.И. Петухов. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2016. № 1/2 (79).

9. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. 7-е издание. Москва, 1961. 832 с.

10. Аналіз основних термодинамічних показників багатоконтурного циркуляційного піролізу органічних відходів / С.С. Рижков, Л.М. Маркіна, М.С. Крива, В.В. Глиняна. *Збірник наукових праць НУК*. 2015. № 4. С. 104–112.

11. Рижков С.С., Маркіна Л.М., Крива М.С. Моделирование процессов деструкции при утилизации гумотехнических отходов за технологией багатоконтурного циркуляційного піролізу. *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. 2017. № 3/10 (87). С. 28–35.

12. Зайцева Т.А. Полигон депонирования твердых бытовых отходов как антропогенная экологическая система. *Научные исследования и инновации*. 2010. № 4. С. 35–43.

13. Расчет константы равновесия по термодинамическим данным. Метод Темкина-Шварцмана. URL: https://studopedia.ru/4_3418_gaschet-konstanti-ravnovesiya-po-termodinamicheskim-dannim-metod-temkina-shvartsmana.html (дата звернення: 18.11.2018).

14. Багатуров С.А. Основы теории и расчета перегонки ректификации. Москва, 1974. С. 440.

15. Контроль та дослідження можливих модифікацій рідких вуглеводнів піролізного палива / С.С. Рижков, Л.М. Маркіна, М.В. Рудюк, М.І. Філатова. *Збірник наукових праць НУК*. 2014. № 5. С. 117–125.

16. Використання двомірної газової хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням для визначення складу продуктів піролізу з відпрацьованих автомобільних шин / М.М. Герцюк, Т. Ковальчук, К. Капрал, Г.В. Лисиченко. *Наука та інновації*. 2014. Т. 10. № 2. С. 75–78

17. Shahzad Ahmad, Muhammad Imran Ahmad, Khawar Naeem, Muhammad Humayun, Sebt-E-Zaeem, Farrukh Faheem. Oxidative desulfurization of tire pyrolysis. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*. 2016. № 22 (3). P. 249–254.

18. Тимошевский Б.Г., Ткач М.Р. Моторные топлива из полимерного сырья: производство и применение. Киев, 2011. С. 290.

Про альтернативні види палива: Закон України від 21.05.2009 № 1391-VI (1391-17). *Відомості Верховної Ради України (ВВР)*. 2000. № 12. Ст. 94.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ УТИЛИЗАЦИИ РЕЗИНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

В статье проведено моделирование технологических режимов рециркуляции парогазовой смеси в многоконтурной циркуляционной системе (БЦС) путем управления парожидкостным равновесием материальных потоков. Результатами исследования является обеспечение экологической безопасности процесса за счет оптимизации температурных режимов конденсации многокомпонентной парогазовой смеси на контурах в зависимости от константы равновесия.

Ключевые слова: многоконтурный циркуляционный пиролиз, многоконтурная циркуляционная система, рециркуляция, константа фазового равновесия, состав фракций, оптимизация, материальный баланс.

PROVIDING AN ENVIRONMENTAL SAFETY IN THE THERMAL DISPOSAL OF RUBBER-TECHNICAL WASTE

The simulation of technological processes in the recirculation of the vapor-gas mixture in the Multi-circuit circulation system (MSS) has been carried out by controlling of the vapor-liquid equilibrium of material's flows. The results of this research are in ensuring the environmental safety of process due to optimization of temperature conditions of condensation of the multicomponent of vapor-gas mixture on contours of MSS.

Key words: multi-circuit circulation pyrolysis, multi-circuit circulation system, recirculation, constant of phase equilibrium, fraction composition, optimization, material balance.