

Математическая модель термодеструкции изношенных автомобильных шин в среде перегретого водяного пара

В.А. Бабенко, В.А. Жданок, Г.И. Журавский, Н.В. Павлюкевич
ГНУ Институт тепло-и массообмена им. А.В. Лыкова
НАН Б, Минск, Республика Беларусь

Введение

Проблема утилизации и переработки изношенных автомобильных шин имеет большое экономическое значение для большинства развитых стран. Описаны несколько способов утилизации автопокрышек [1-7] при одновременном получении органического топлива или наполнителей для различных смесей. Одним из эффективных способов переработки органических отходов является их термическая деструкция в среде перегретого пара [8]. Проведенные опытные испытания новых термических технологий переработки изношенных шин показали перспективность использования перегретого водяного пара в качестве теплоносителя и транспортной среды продуктов разложения. Эти преимущества заключаются в возможности использовать конденсационные методы для концентрирования продуктов разложения, осуществления утилизации вторичного тепла, предотвращая выбросы в атмосферу продуктов разложения.

Процесс переработки заключается в том, что при нагреве резины в паровой среде она разлагается на составные части: газовую (летучие углеводороды) и твердую (технический углерод с металлическим ломом). Летучие соединения, нейтрализованные паровой средой, поступают в охладитель и конденсируются, образуя жидкую углеводородную фракцию, соответствующую котельному топливу [8-10].

В работе [11] сформулирована простая физическая модель процесса и предложена схема расчета на основе балансовых соотношений таких параметров, как температуры, времени прогрева до заданной температуры, геометрических размеров реактора термолиза. Численный расчет парового термолиза органических отходов предложен в [12]. При этом анализ ведется на основе двухфронтных одномерных задач Стефана в двух вариантах: для одной шины и для выделенной трехслойной пластины измельченных отходов. Представляет интерес работа [13], в которой рассматривается сопряженный турбулентный тепло-и массообмен при химических превращениях (процессах полимеризации).

В настоящей работе предложена математическая модель термолиза изношенных шин в среде перегретого пара на основе двумерной системы уравнений взаимопроникающих континуумов [14]. Используется допущение о постоянстве пористости в силу того, что из-за наличия металлического корда куски резины в целом сохраняют свою форму в процессе термолиза, лишь несколько уменьшаясь в объеме. Поэтому плотность укладки кусков шин считается постоянной, а учесть изменения объема можно тем, что высота пористого слоя изменяется во времени.

В начальный момент времени перегретый водяной пар, попадая на поверхность кусков изношенных шин, охлаждается и конденсируется. За счет теплоты перегрева и фазового перехода происходит нагрев резины до температуры выше приблизительно $T = 100^\circ\text{C}$, и процесс конденсации при этом прекращается. Наступает стадия испарения выпавшего конденсата. После испарения всего конденсата продолжается разогрев материала до температуры, при которой наступает термическая деструкция резины. Экспериментально установлено, что деструкция резины происходит с образованием в начальный момент жидкой фазы (поверхность резины покрывается каплями продуктов деструкции), которая частично испаряется, а частично претерпевает вторичную деструкцию с образованием газообразных продуктов [8]. Установлено, что термическая деструкция резины начинается при $T = 280 - 300^\circ\text{C}$, а заканчивается при $T = 450 - 500^\circ\text{C}$ и протекает с поглощением теплоты.

Согласно изложенным выше основным физическим представлениям сформулируем

систему уравнений баланса массы, количества движения и энергии для реактора, в котором происходит термическая деструкция изношенных шин.

Постановка задачи

Уравнения баланса массы. Поровое пространство занято частично газом, частично паром, отношение объемов определим как пористость $\varepsilon = \frac{V_g}{V}$.

Пусть газ состоит из набора $m + 1$ газовых компонент. Уравнение баланса массы i -го компонента парогазовой смеси

$$\varepsilon \frac{\partial(\rho_g Y_i)}{\partial \tau} + \nabla \cdot (\rho_g Y_i \vec{w}) = J_{ii} + \varepsilon \nabla \cdot (\rho_g D \nabla Y_i), \quad i = 1, \dots, m, e, \quad (1)$$

где m - число компонентов смеси, кроме водяного пара; e - индекс пара, $\rho_g = \frac{M_g}{V_g}$ -

истинная плотность смеси; $\rho_i = \frac{M_i}{V_g} = \rho_g Y_i$ - истинная плотность i -го компонента смеси;

$Y_i = \frac{\rho_i}{\rho_g}$ - массовые концентрации компонент; D - коэффициент диффузии (принимается единым для всех компонент смеси), \vec{w} - скорость фильтрации, J_{ii} - источник i -го газового компонента смеси вследствие химической реакции или испарения из пористого твердого тела.

Выражения $\varepsilon \rho_g$ и $\varepsilon \rho_g Y_i$ представляют собой, соответственно, плотности газовой смеси и ее компонент в объеме реактора $\varepsilon \rho_g = \frac{V_g}{V} \frac{M_g}{V_g} = \frac{M_g}{V}$, $\varepsilon \rho_g Y_i = \frac{M_i}{V}$.

В частности, для $i = e$ (водяной пар) уравнение (1) записывается как

$$\varepsilon \frac{\partial(\rho_g Y_e)}{\partial \tau} + \nabla \cdot (\rho_g Y_e \vec{w}) = J_{ie} + \varepsilon \nabla \cdot (\rho_g D \nabla Y_e). \quad (2)$$

Источник J_{ie} при конденсации из паровой фазы в жидкую на поверхность шин отрицателен, а при испарении из жидкой фазы в паровую положителен. Выражение для J_{ie} записывается в виде

$$J_{ie} = \varepsilon \frac{6(1-\varepsilon)}{d_t^2} Sh D [\rho_{es}(T_{ig}) - \rho_e]. \quad (3)$$

Здесь $Sh = \frac{d_t \alpha_M}{D}$ - значение массообменного числа Шервуда, $\frac{6(1-\varepsilon)}{d_t}$ - значение удельной поверхности твердого тела на единицу объема, α_M - значение коэффициента массообмена [м/с], $\rho_{es}(T_{ig})$ - зависящая от температуры плотность насыщенных водяных паров при температуре поверхности T_{ig} (поскольку процесс происходит при постоянном и близком к атмосферному давлению, зависимостью ρ_{es} от давления пренебрегаем), $\rho_e = \rho_g Y_e$ - плотность пара.

Значение массообменного числа Шервуда вычисляется по эмпирической зависимости из [15]

$$Sh = 2 + 0.55 Re_t^{1/2} Sc^{1/3}, \quad (4)$$

где $Re_i = \frac{\rho_g w d_i}{\mu_g \varepsilon}$, $Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g D}$.

Для того, чтобы найти плотность насыщенных паров ρ_{es} воспользуемся уравнением идеального газа

$$\rho_{es} = \frac{P_{es}}{R_e T_{ig}}, \quad (5)$$

Давление насыщенных паров у поверхности P_{es} дается эмпирической формулой для кривой насыщения [14]

$$P_{es} = \frac{P'}{\exp(T' / T_{ig})}, \quad (6)$$

где $T' = 4996^\circ\text{K}$, $P' = 6.4072 \cdot 10^{10}$ Па.

Уравнение состояния многокомпонентной среды запишем, считая газовую фазу идеальным газом. Оно имеет вид

$$P = T_g \rho_g \sum_{i=1}^{m+1} Y_i R_i = T_g \rho_g \bar{R}, \quad (7)$$

где $\bar{R} = \sum_{i=1}^{m+1} Y_i R_i$. Здесь $R_{i,e}$ - газовые постоянные для данного компонента в зависимости от его молекулярного веса.

Просуммируем уравнение (1) по всем i и, поскольку $\sum_{i=1}^{m+1} Y_i = 1$, получим уравнение для плотности газовой смеси

$$\varepsilon \frac{\partial(\rho_g)}{\partial \tau} + \nabla \cdot (\rho_g \vec{w}) = \sum_{i=1}^{m+1} J_{ii}. \quad (8)$$

Уравнения баланса импульса. Запишем уравнение движения в виде закона Дарси

$$\vec{w} = \varepsilon \vec{u} = -\frac{K}{\mu_g} \nabla P. \quad (9)$$

Для высокопроницаемых пористых сред применяется уравнение Форчеймера с квадратичным членом.

$$-\nabla P = \frac{\mu_g}{K} \vec{w} + \frac{\rho_g a_F}{\sqrt{K}} |\vec{w}| \vec{w}. \quad (10)$$

Уравнение движения фронта пористого тела. В приведенных выше уравнениях пористость ε считалась всюду постоянной. Вместе с тем, твердая фаза в процессе термоллиза расходуется, что может находиться в противоречии с постоянством ε . Допущение о постоянстве ε оправдывается тем, что в силу наличия металлического корда куски резины в целом сохраняют свою форму в процессе термоллиза, лишь несколько уменьшаясь в объеме, причем равномерно относительно своих линейных измерений. Поэтому в силу подобного уменьшения размеров плотность укладки кусков шин ε считается постоянной, а учет изменения объема в данной постановке осуществляется тем, что высота пористого слоя является переменной во времени. Считается, что пористый слой остается плоским, происходит лишь его опускание. Над пористым телом в реакторе находится газовый объем, который увеличивается.

В случае постоянной плотности уравнение скорости изменения объема пористого слоя имеет вид

$$(1-\varepsilon)\rho_t \frac{|u_t|}{z} = -J_t. \quad (11)$$

Здесь $u_t = \frac{dz}{d\tau}$ - скорость продвижения фронта пористого тела, $J_t = \sum_{i=1}^{m+1} J_{ti}$ - суммарный поток массы из твердой и жидкой фаз в газовую.

Уравнения энергии. Уравнения теплового баланса для пористого тела запишем в двухтемпературном приближении с двумя различными температурами T_t и T_g . Средняя температура твердого тела T_t изменяется вследствие теплопроводности, межфазного теплообмена, теплоты Q_p затраченной на термолиз [Дж/кг], и теплоты конденсации (испарения) Q_e .

$$(1-\varepsilon)\rho_t C_t \frac{\partial T_t}{\partial \tau} = \nabla \cdot [\lambda_t (1-\varepsilon) \nabla T_t] - \alpha_{tg} (T_t - T_g) - (1-\varepsilon) \frac{\partial \rho_r}{\partial \tau} Q_p - Q_e J_{te}. \quad (12)$$

Здесь ρ_r - масса резины в единице объема шины.

Следует учесть, что частицы твердого тела не являются "температурно тонкими", поэтому записывая для твердого тела одну температуру T_t , мы предполагаем что, во-первых, существует регулярный тепловой режим, т.е. темп изменения всех локальных температур в твердом теле приблизительно одинаков, и, во-вторых, внутреннее термическое сопротивление куска резины включено в коэффициент межфазного теплообмена α_{tg} .

Осредненная температура газовой фазы T_g изменяется вследствие конвективного переноса, теплопроводности и межфазного теплообмена

$$\varepsilon \rho_g C_g \frac{\partial T_g}{\partial \tau} + \nabla \cdot [\rho_g w C_g T_g] = \nabla \cdot [\lambda_{g \text{эфф}} \varepsilon \nabla T_g] + \alpha_{tg} (T_t - T_g), \quad (13)$$

где $\lambda_{g \text{эфф}}$ вычисляется по анизотропной зависимости из [16,17]

$$(\lambda_{g \text{эфф}})_{\parallel} = \lambda_g (\varepsilon + 0.5Pe), \quad (\lambda_{g \text{эфф}})_{\perp} = \lambda_g (\varepsilon + 0.1Pe).$$

Выше $(\lambda_{g \text{эфф}})_{\parallel}$ и $(\lambda_{g \text{эфф}})_{\perp}$ - значения эффективного коэффициента теплопроводности, учитывающего псевдотурбулентность в пористом теле, в направлении параллельном и перпендикулярном движению газа.

Коэффициент теплообмена. Эффективный коэффициент внутреннего теплообмена α_{tg} с размерностью [Вт/м³ К] в пористой среде определяется из соотношения

$$\frac{1}{\alpha_{tg}} = \frac{1}{\alpha_g A_{tg}} + \frac{1}{\alpha_t A_{tg}},$$

где A_{tg} - удельная поверхность, т.е. поверхность единицы объема пористого тела (для регулярной структуры в виде упакованных сфер диаметром d_t , $A_{tg} = 6(1-\varepsilon)/d_t$), α_g - обычный коэффициент теплообмена между частицей пористого тела и газом, α_t отражает внутреннее тепловое сопротивление твердой частицы пористого тела.

Расчет α_t основывается на решении уравнения теплопроводности для твердой частицы с граничным условием третьего рода, при этом рассматривается регулярный тепловой режим (т.е. используется только первое собственное значение). Величина α_t вычисляется через отношение теплового потока к разности температуры поверхности частицы и ее средней

температуры. При $Bi = \infty$ $\alpha_c = \frac{2}{3} \pi^2 \lambda_t$, что соответствует результату, полученному в [18].

Важно отметить, что влияние формы частицы на величину α_t невелико.

Кинетические уравнения. Объемная реакция пиролиза резины подчиняется кинетическому уравнению

$$\frac{\partial \rho_r}{\partial \tau} = -\rho_r K_r \exp\left(-\frac{E_r}{RT_t}\right), \quad (14)$$

где K_r и E_r - константы реакции.

Реакция образования углерода также является объемной. В записанном выше тепловом балансе она не участвует. Ее кинетическое уравнение

$$\frac{\partial \rho_c}{\partial \tau} = -\phi_c \frac{\partial \rho_r}{\partial \tau}. \quad (15)$$

Здесь ϕ_c - так называемое "коксовое" число, которое определено здесь как отношение скоростей реакции образования твердого углеродного остатка к скорости убывания массы резины. При полном разложении резины скорость реакции образования углерода стремится к нулю.

Изменение плотности конденсированной на поверхности шин воды в объеме реактора вызвано процессами конденсации и испарения

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_w}{\partial \tau} = -J_{te}, \quad (16)$$

где поток J_{te} определен формулой (3).

Согласно работе [19] кинетические параметры пиролиза шин в среде азота различались существенно в зависимости от того, боковина или кусок протектора шины выбирались для анализа, и от того, какой вид резины использовался. Анализ изменения со времени плотности резины ρ_r проводился в [19–20] согласно кинетическому уравнению

$$\frac{\partial \rho_r}{\partial \tau} = -\sum_{i=1}^{N_r} \rho_{ri} K_{ri} \exp\left(-\frac{E_{ri}}{RT_t}\right) \quad (17)$$

где ρ_{ri} - плотности различных компонент N_r резины $\sum_{i=1}^{N_r} \rho_{ri} = \rho_r$.

Обобщение результатов измерений кинетических параметров K_{ri} , E_{ri} в [19–20] для четырех различных типов шин показывает очень большой разброс измерений. Натуральный каучук (NR) и бутадиеновый каучук (BR) имеют очень малые константы τ_i , а стирол-бутадиеновый каучук (SBR), напротив, имеет очень большую константу скорости реакции разложения. В действительности шины состоят из смеси разных каучуков, поэтому константы скорости реакции смеси NR/SBR/BR совпадают по порядку величины с соответствующими значениями для четырех различных типов шин. Характерный темп разложения шин – порядка 10^{-3} с^{-1} .

Разброс экспериментальных значений кинетических параметров, по-видимому, нельзя объяснить иначе, как экспериментальными ошибками. При этом, как отмечается в [21], характерное "кинетическое" время при разложении шин примерно на два порядка меньше, чем характерное время, определяемое процессом теплопроводности. По этой причине более надежным представляется подход, в котором поток из твердой фазы в парогазовую определяется дифференцированием известной эмпирической зависимости относительной массы неразложившейся резины от температуры

$$\frac{M_r}{M_{r0}} = f(T_t). \quad (18)$$

Поэтому можно ограничиться "равновесной" зависимостью (18) массы оставшейся резины от температуры.

Примеры измеренной зависимости (18) для различных образцов шин приведены на рис. 1.

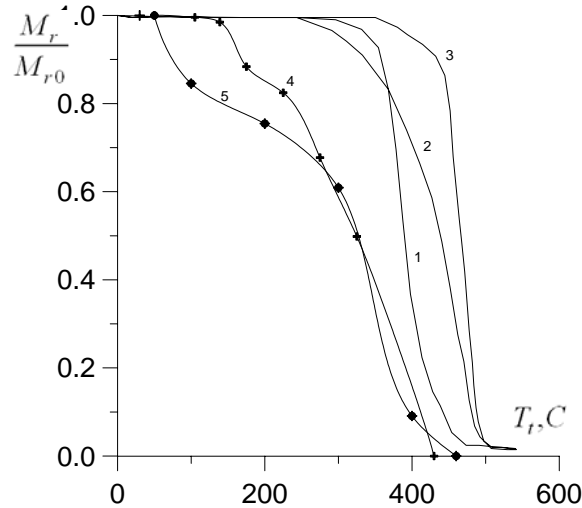


Рис. 1 Измеренные зависимости относительной массы неразложившейся резины от температуры. 1-3 данные [20]: 1- натуральный каучук (NR), 2- бутадиеновый каучук (BR), 3- стирол-бутадиеновый каучук (SBR), 4- [23], 5- наши данные.

В дальнейшем будем опираться на данные [23] и наши. Кривые 4 и 5 на рисунке 1 аппроксимированы зависимостями в виде сплайнов. Наряду с зависимостью $f(T_t)$ нам в дальнейшем потребуется зависимость $\frac{df(T_t)}{dT_t}$. На рис. 2 изображена эта производная, построенная разностным способом для кривых 4 и 5 с рис. 1.

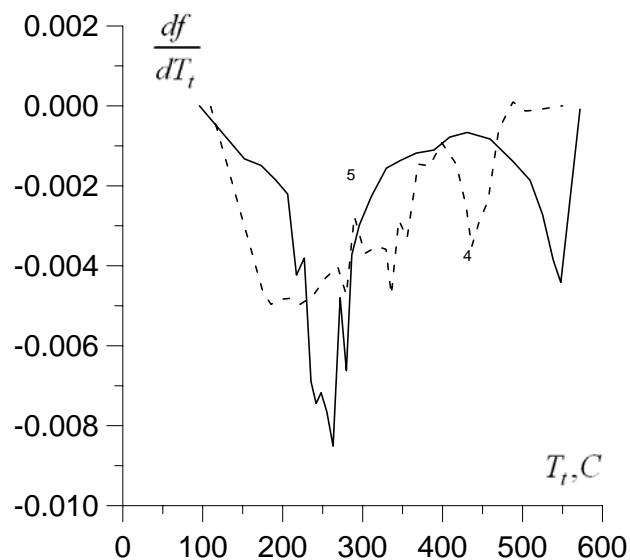


Рис. 2. Производная $\frac{df(T_t)}{dT_t}$, построенная разностным способом для кривых 4 и 5 с рис.1.

Для сравнения приведем график из работы [20], на котором изображена величина $\frac{df(T_i)}{dT_i} \frac{dT_i}{d\tau}$ для кривых 1-3 с рисунка 1.

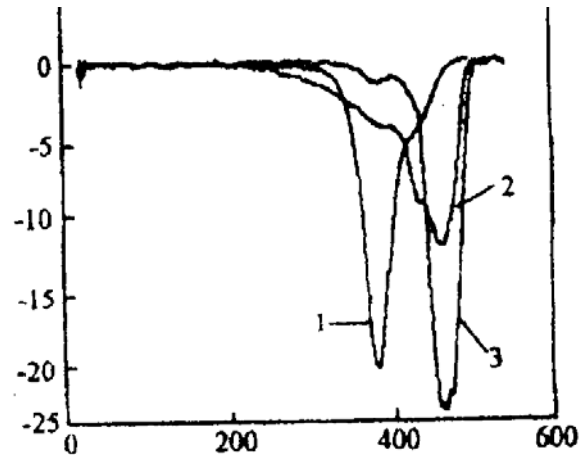


Рис. 3 Дифференциальная термогравитометрическая зависимость $\frac{df(T_i)}{dT_i} \frac{dT_i}{d\tau}$ (в единицах процентов массы неразложившейся резины в минуту) как функция температуры разложения.

Для шин, состоящих, как правило, из резины разных сортов, характерно наличие нескольких пиков в зависимости $\frac{df(T_i)}{dT_i}$, связанных с разложением нескольких компонент, что наблюдается в кривых на рис. 2 и 3.

Теплофизические свойства материалов. Величины теплофизических свойств смеси газообразных продуктов разложения резины и водяного пара рассчитываются по формулам

$$\begin{aligned} \frac{W_g}{\mu_g} &= \frac{V_e W_e}{V_g \mu_e} + \frac{V_p W_p}{V_g \mu_p} \\ C_g &= Y_p C_p + Y_e C_e, \\ \lambda_g &= \frac{V_e}{V_g} \lambda_e + \frac{V_p}{V_g} \lambda_p, \end{aligned}$$

где $\lambda_p = \lambda_{p0}(1 + a_\lambda T)$, $a_\lambda = 0.0027$, $\lambda_{p0} = 0.0243$.

Парциальные объемы вычисляются согласно

$$\frac{V_e}{V_g} = \frac{Y_e / W_e}{(Y_e / W_e + Y_p / W_p)}, \quad \frac{V_p}{V_g} = \frac{Y_p / W_p}{(Y_e / W_e + Y_p / W_p)}.$$

Молекулярная масса продуктов разложения резины определяется расчетным путем на основании данных по температурам кипения нефтепродуктов [22]

$$\begin{aligned}
W_p = & -12272.6 + 9486.4\rho_p + (8.3741 - 5.991\rho)T_g \\
& + (0.55556 - 0.42824\rho_p - 0.011433\rho_p^3) \left(1.3437 - \frac{400.43}{T_g} \right) \left(\frac{10^7}{T_g} \right) \\
& + (0.1715 - 0.1387\rho_p + 0.003317\rho_p^2) \left(1.8828 - \frac{101.1}{T_g} \right) \left(\frac{10^{12}}{T_g^3} \right),
\end{aligned} \quad (19)$$

где ρ_p - парциальная плотность продуктов разложения резины, T_g - температура парогазовой смеси.

Динамические вязкости пара и продуктов разложения резины в зависимости от температуры изменяются в соответствии с формулой Сазерленда

$$\mu_k = \mu_{k0} \sqrt{\frac{T_g}{T_{g0}} \frac{1 + C_k / T_{g0}}{1 + C_k / T_g}}, \quad k = p, e,$$

где C_k - постоянная Сазерленда, а индекс 0 относится к реперным условиям.

Общие массы паров резины и водяного, а также общая масса газа вычисляются как интегралы

$$M_p = \int \rho_p dV, \quad M_e = \int (\rho_g - \rho_p) dV, \quad M_g = M_p + M_e = \int \rho_g dV.$$

Для водяного пара величины изобарной теплоемкости C_e , теплопроводности λ_e , вязкости μ_e рассчитывается по интерполяционным таблицам. Аналогичные величины для газообразных продуктов разложения резины рассчитываются по данным [23].

Плотность шин рассчитывается суммированием плотности резины, кокса, воды и металлического корда, теплоемкость шин как аддитивное свойство подчиняется соотношению

$$C_t = \frac{\rho_r}{\rho_t} C_r + \frac{\rho_m}{\rho_t} C_m + \frac{\rho_w}{\rho_t} C_w + \frac{\rho_c}{\rho_t} C_c.$$

Параметры реактора. Пористость определяется плотностью укладки кусков шин. Для рассчитываемых вариантов она принималась равной $\varepsilon = 0.4$. Площадь основания реактора равнялась $S = 2.4 \text{ м}^2$, высота 1.5 м, время обработки порядка $\tau_k = 6000$ с. Стенка камеры термоллиза общая с топкой имела температуру 600 С. На входе в реактор парогазовая смесь также имеет температуру 600°С. Расход пара выбирался из соотношения 1 т. пара на 1 т. резины. Для этих параметров загрузки линейная скорость равнялась $u = 0.1$ м/с. Камера предварительного нагрева доводит начальную температуру шин до $T_{\text{н}} = 60^\circ\text{С}$, что определяет начальные условия в камере. Давление в ходе процесса термоллиза сохраняется на уровне 1.1 атм. при помощи регулирования, состоящего в том, что часть расхода газообразного продукта реакции на выходе из реактора отбиралась в конденсаторе. После этого оставшийся продукт реакции снова подавался на вход реактора и к этому потоку с помощью пароперегревателя добавлялся свежий водяной пар.

В расчетах такой рабочий цикл моделировался при помощи циклического условия на входе в реактор $Y_{p \text{ вх}} = Y_{p \text{ вых}}$, т.е. химический состав греющего газа менялся во времени. В начале процесса это чистый пар, в последующие моменты времени массовая доля пара уменьшалась за счет увеличения массовой доли продуктов разложения резины.

На рис. 4 изображено изменение во времени средней плотности смеси по площади

основания реактора, через которое производится ввод газа.

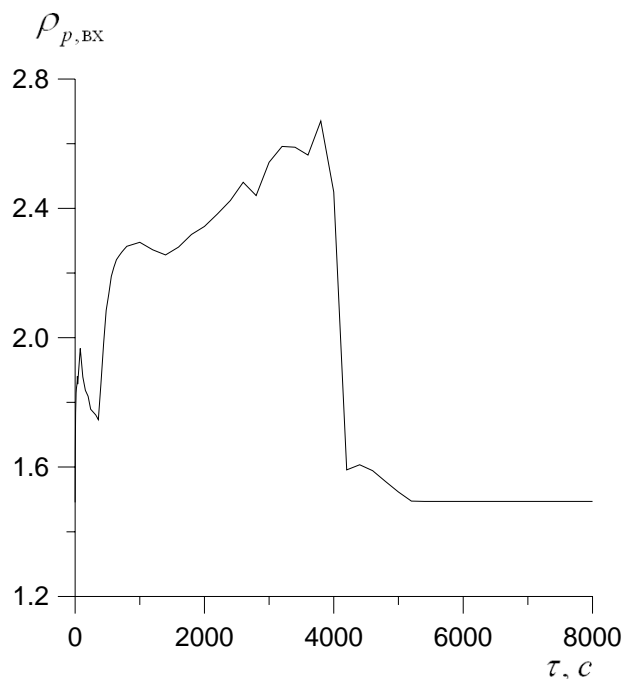


Рис. 4. Изменение во времени плотности вводимой в реактор парогазовой смеси.

Процесс разложения шин длится немногим более 4000с. В этот период плотность смеси на входе повышается вследствие изменения ее массового состава и более высокого молекулярного веса продуктов разложения резины по сравнению с водяным паром. В оставшийся период времени плотность снижается до значения, соответствующего чистому пару при заданной температуре и давлении. Характерный провал зависимости с минимумом при $\tau \approx 500$ с обусловлен интенсивным испарением в этот временной интервал воды, накопившейся на поверхности шин в начальный период конденсации водяного пара на холодных шинах. На выходе из реактора повышается массовое содержание водяного пара, и плотность парогазовой смеси снижается.

Результаты

Приведем вначале несколько двумерных распределений. На рис. 5 показано распределение плотности неразложившейся резины в реакторе. (Начальная плотность резины – 959 кг/м^3). Видно, что в промежуточные моменты времени (при $\tau = 2000$ с) данное распределение неравномерно. Самая неблагоприятная для реакции зона расположена вверху реактора на его оси, где температура шин минимальная, поскольку температура отработанного пара с высотой снижается, а стенка (на рисунках слева) более нагрета. С течением времени поле температуры по радиусу реактора выравнивается, вследствие чего поле концентрации резины приобретает одномерный характер с зависимостью в основном от положения по высоте реактора.

Влияние сконденсированной из пара влаги проявляется в короткий промежуток времени, измеряемый интервалом примерно в 150с. На рис. 6 показано распределение плотности сконденсированной влаги в два момента времени. Видно, что с течением времени количество влаги уменьшается. Максимум влаги конденсируется в нижней части реактора, на его оси.

Суммарное количество сконденсированной влаги имеет максимум при времени протекания процесса порядка 100с (рис. 7). Хотя и можно различить влияние, которое это количество влаги оказывает на температурные характеристики процесса, в целом на

основании проведенных расчетов можно утверждать, что влияние этого фактора кратковременно. По-видимому, отмечаемое в экспериментах путем визуальных наблюдений значительное количество влаги на поверхности шин надо отнести не к сконденсированной влаге, а к жидким продуктам разложения резины.

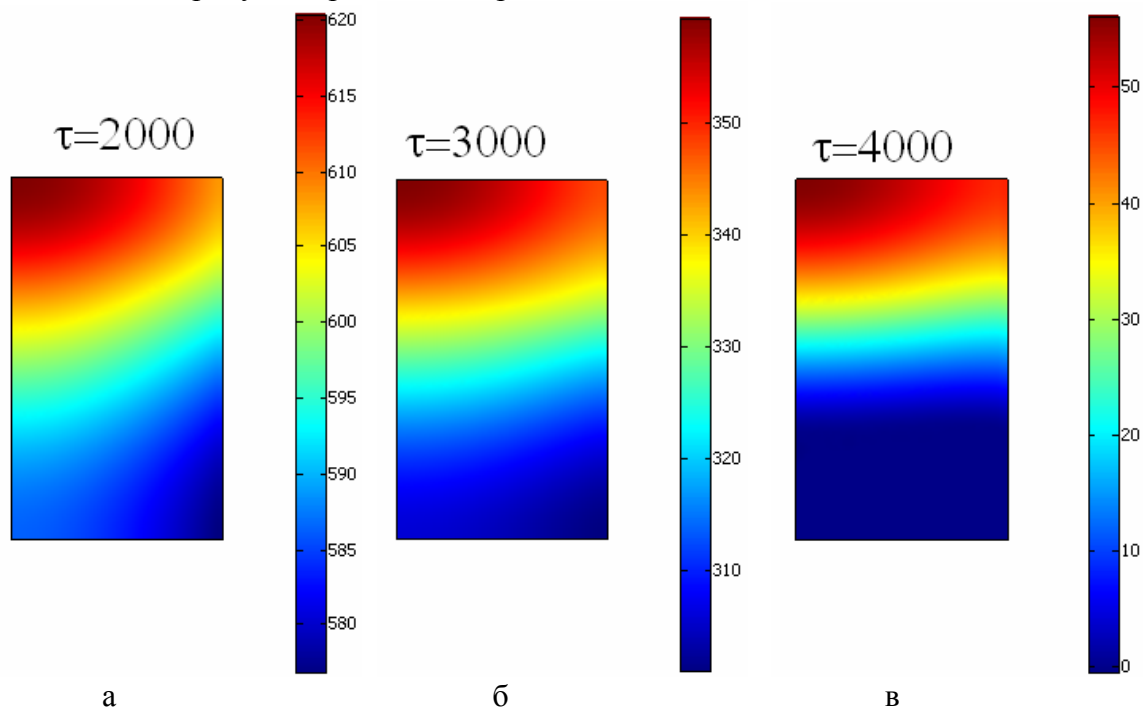


Рис. 5. Плотность неразложившейся резины в реакторе в три момента времени. а - $\tau=2000$ с, б - 3000, в - 4000.

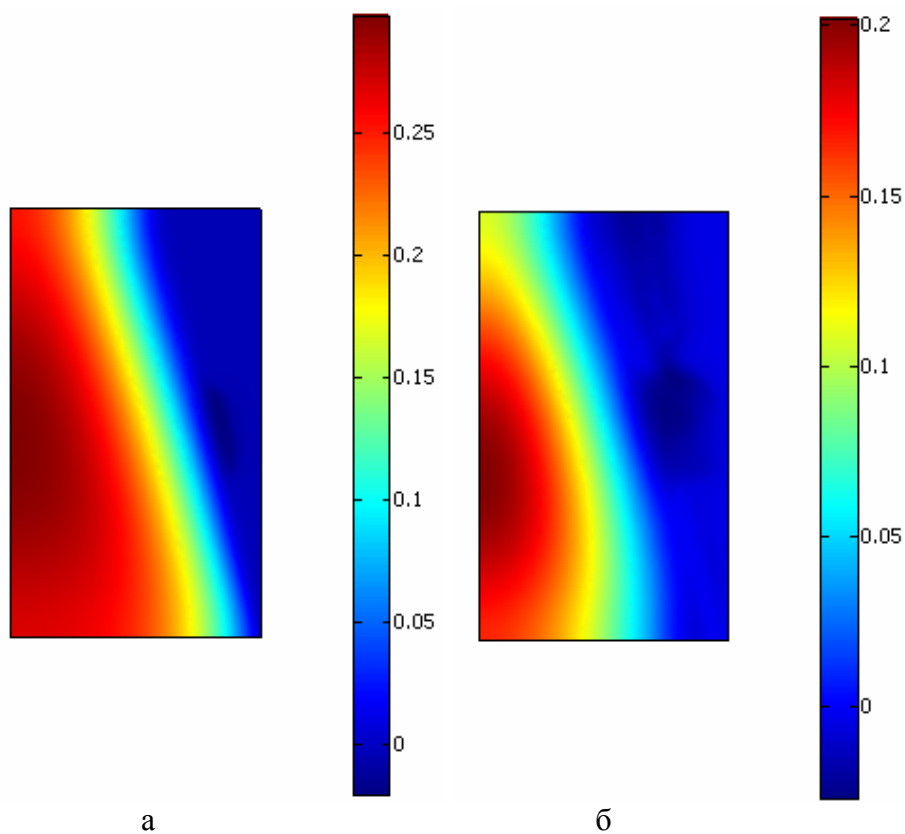


Рис. 6. Поле плотности сконденсированной воды в реакторе. а - $\tau=50$ с, б - 100с.

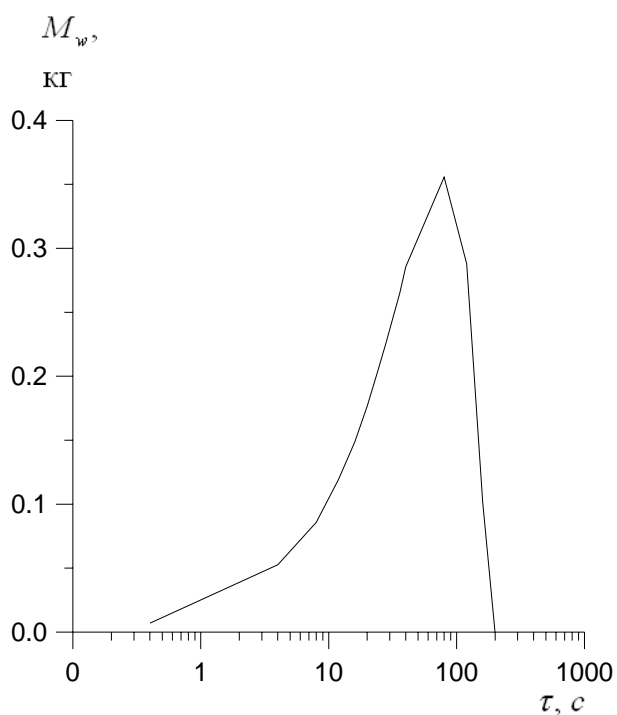


Рис. 7. Изменение во времени массы сконденсированной воды в реакторе.

На рис. 8 показана эволюция средних по объему реактора температур шин, газа и поверхности интерфейса газ–шины. Процесс разложения длится до времени примерно 4500с, после чего все три температуры в отсутствие химических источников членов в соответствующем уравнении баланса температуры шин выравниваются. Температура газа после окончания процесса разложения повышается, а средняя температура шин и температура поверхности шин стремятся к температуре газа.

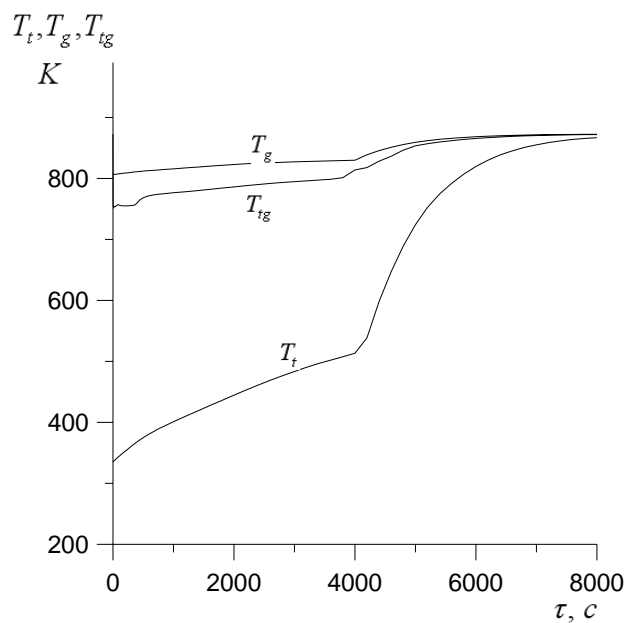


Рис. 8. Температуры шин T_t , парогазовой смеси T_g и поверхности раздела шина-газ T_{tg} как функции времени.

Средняя температура поверхности шин на рис. 8 оказывается близка к температуре газа, отличаясь от нее не более чем на 50°C . Причина этого заключается в том, что тепловое сопротивление самой шины значительно превышает тепловое сопротивление конвективного теплообмена в пористом теле

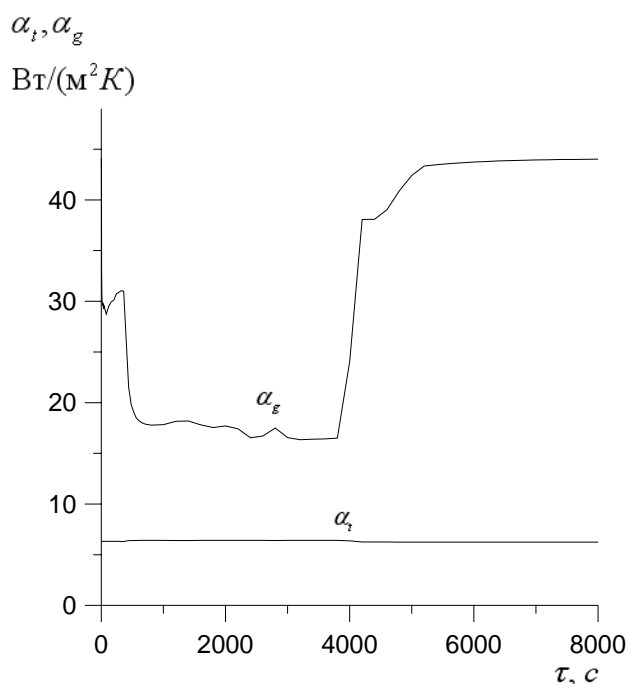


Рис. 9. Конвективный α_g и кондуктивный α_t коэффициенты теплопередачи как функции времени.

Значение средних по объему реактора коэффициентов конвективной и кондуктивной теплопередачи во времени изображены на рис. 9. Видно, что в различные моменты времени конвективный коэффициент теплообмена превышает кондуктивный от двух до семи раз. Величина кондуктивного коэффициента не меняется во времени, поскольку форма шин сохраняется, а образовавшийся кокс, как и резина, имеет плохую теплопроводность. Конвективный коэффициент теплопередачи зависит от большого количества факторов — свойств среды, которые зависят от температуры. После прохождения реакции значение данного коэффициента повышается более чем вдвое.

Изменение во времени средней суммарной интенсивности теплопередачи от пара к шинам иллюстрируется рисунком 10. Эта интенсивность в целом постоянно снижается, а после завершения реакции стремится к нулю вследствие стремления к нулю разности температур «скелет пористого тела — газ». В качестве скелета пористого тела в этот момент выступает закоксованный остаток и металлокорд.

И, наконец, на рис. 11 приведен главный технологический параметр — масса неразложившейся резины. Здесь же показано нарастание во времени массы коксового остатка. Отметим, что вычисленное время технологического процесса находится в хорошем согласии с экспериментом.

Темп разложения резины шин на рис. 12. хорошо коррелирует с дифференциальной термогравитометрической зависимостью на рис. 3. Пики скорости разложения шин приходятся на средние температуры шин около 250 и 500°C (см. рис. 3).

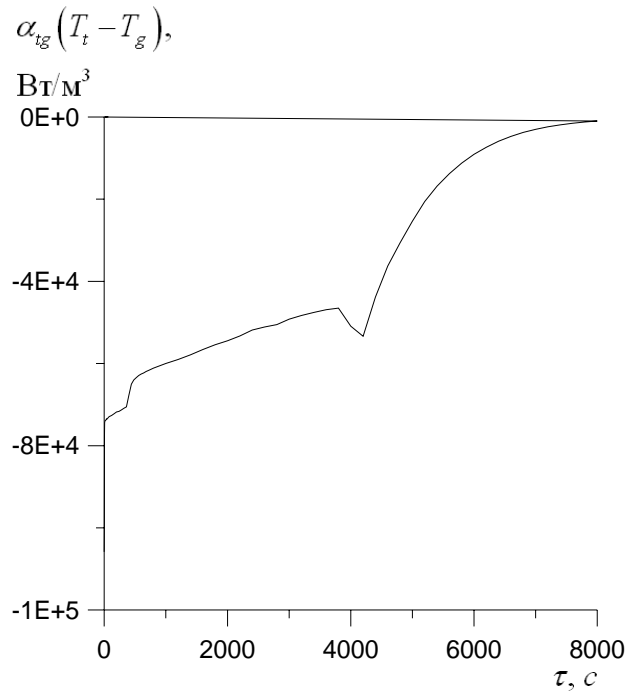


Рис. 10. Интенсивность конвективного теплообмена между шинами и парогазовой смесью как функция времени.

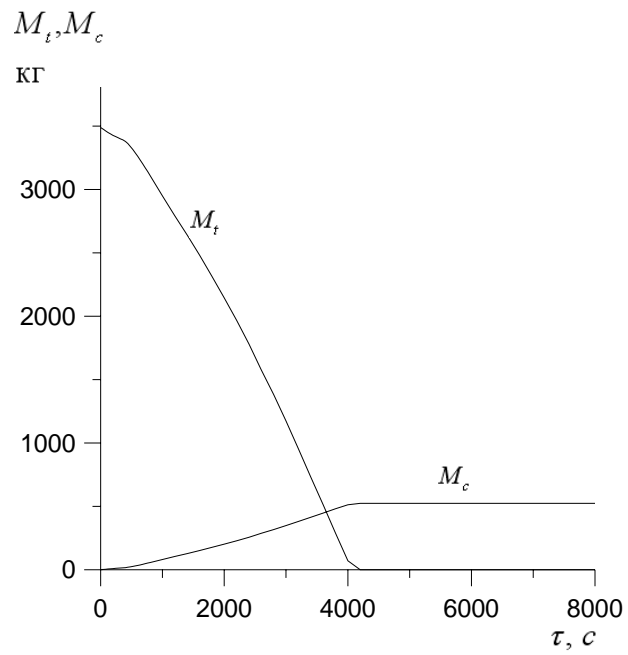


Рис. 11. Масса неразложившейся резины M_r и масса образовавшегося кокса M_c как функции времени.

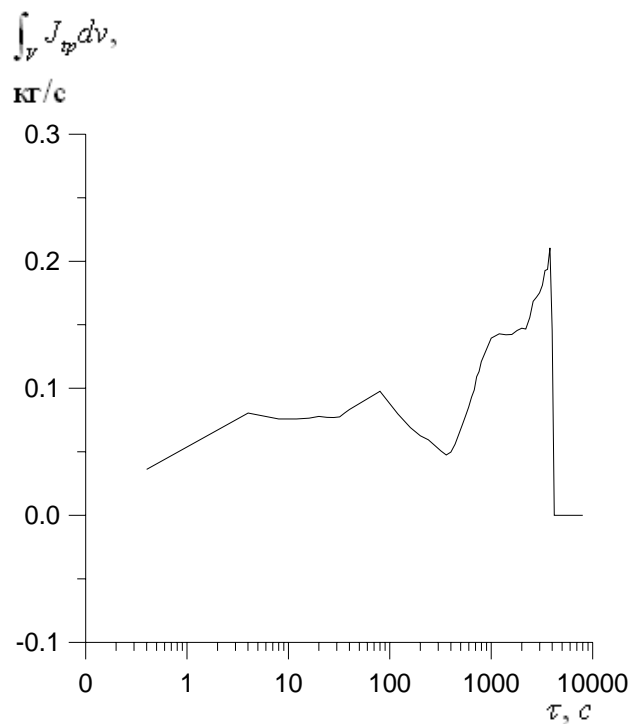


Рис. 12. Суммарная интенсивность разложения резины по реактору как функция времени.

Выводы

Проведенное численное исследование позволило количественно описать изменение во времени разложение резины при помощи парового термолиза на различных стадиях прохождения реакции вплоть до ее завершения. В отличие от более ранних работ, посвященных этому методу [11-12], выполнено нестационарное двумерное моделирование цилиндрического реактора. Применяемый подход дает возможность уточнить имеющиеся представления о процессе, указать на факторы, ускоряющие и замедляющие течение реакции. Влияние процесса конденсации воды и последующего ее испарения сказывается в достаточно короткий период времени порядка двух минут, и поэтому не оказывает существенного влияния на тепловые и временные характеристики процесса. Учитывается фактор переменности плотности и состава парогазовой смеси на входе в реактор. Получено хорошее качественное соответствие с регистрируемыми параметрами реального технологического процесса, в частности длительности процесса и поля температур в реакторе. Отмечено решающее влияние на длительность процесса кондуктивного теплового сопротивления шин, зависящего в том числе от параметром измельчения шин перед переработкой.

Обозначения

A_{tg} - удельная поверхность, Bi - критерий Био, C - удельная теплоемкость, d_t - характерный габаритный размер кусков шин, D - коэффициент диффузии, J [кг/м³с] - интенсивность межфазовых переходов, K - коэффициент проницаемости, M - масса, P - давление, Pe - критерий Пекле, Q_e - теплота фазового перехода, Q_p - теплота термолиза,

$Re = \frac{\rho_g w d_t}{\mu_g \varepsilon}$ - критерий Рейнольдса, $Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g D}$ - критерий Шмидта, T - температура, V -

объем, w - скорость фильтрации, W - молекулярный вес, Y - массовая концентрация
Греческие символы

α - коэффициент теплообмена, ε - пористость, λ - коэффициент теплопроводности, μ - вязкость, ρ - плотность, τ - время

Индексы: g - газ, t - твердое тело, tg - интерфейс фаз g и t , e - пар, r - резина, m - металл, c - углерод, p - газообразные продукты разложения резины.

Литература

1. Романов Ю. Магнитным ударом по автопокрышкам. // Сигнал. 2001. № 2.
2. Щук А.Б. Изношенные шины и их использование. // Технология. Сер. Ресурсосберегающие процессы. 1993. Вып.4. С. 88-90.
3. Вольфсон С.А. Переработка и использование отходов шин и резиновых изделий в шинной, резинотехнической промышленности и переработки пластмасс. Тенденции развития технологии. // Пластические массы. 1997. № 5. С.39-44.
4. Стрельников А.В. Каучук и резина. Основные направления использования измельченного вулканизата. М.: Химия, 1994. №4. С. 36-46
5. Прокопов Н.Н. Гума. Шини. / Хімічна промисловість. 2001. №3. С.13-14.
6. Проглов Ф.А. Застосування видходив гуми. / Хімічна промисловість України. 1996. №6. С.35-37.
7. Удик А.П. Переработка и использование отходов шин. /Пластмассы, 1997, №5. С. 39-44.
8. Аристархов Д.В., Егоров Н.Н., Журавский Г.И., Полеский Э.П., Шаранда Н.С. Паровой термолиз органических отходов. Минск: 2001.
9. Белоков В.М. // Методы, технологии и концепции утилизации углеродосодержащих промышленных твердых бытовых отходов // Химическая промышленность. 2000. 11. С. 8-25.
10. Аристархов Д.В., Журавский Г.И., Полеский И.П., Пермьяков Б.А. Технология переработки отходов растительной биомассы, технической резины и пластмасы // ИФЖ. 2001. Т. 74, 6. С. 152-155.
11. Аристархов Д.В., Журавский Г.И. Моделирование парового термолиза резиновых отходов // ИФЖ, 2001, т. 74, 6, С. 146-151.
12. Журавский Г.И., Сычевский В.А. Численный расчет парового термолиза органических отходов // ИФЖ. 2003. Т. 76, №6. С. 104-109.
13. Холпанов Л.П., Поляков Ю.С. // ИФЖ. 2007. Т.80, 6. С. 73-85.
14. Нигматулин Р.И. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука. 1978.
15. Броунштейн Б.И., Щеголев В.В. Гидродинамика, массообмен и теплообмен в колонных аппаратах. Л.: Химия. 1983. 336 с.
16. Kaviany M. Principles of heat transfer in porous media. N.Y.: Springer-Verlag. 1991.
17. Павлюкевич Н.В. Введение в теорию тепло- и массопереноса в пористых средах. Мн.: ИТМО им. А.В. Лыкова. 2002.
18. Франк-Каменецкий Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука. 1967.
19. Yongrong Y., Jizhong C., Guibin Z. Technical advance of the pyrolysis of used tires in China // China-Japan International Academic Symposium on Environmental Problem in Chinese Iron-Steelmaking Industries and Effective Technology Transfer. Sendai. Japan. March 2000. Pp 84-93.
20. Gui H. et. al. // J. of Chem. Industry and Engineering (China), Vol. 50. 1999. Pp. 826-833.
21. J. Yang et.al. // Chem Eng. Sci. 1995. Vol. 50. Pp. 1909-1922.
22. Справочник по теплообменникам в 2х т.. т.2 / под ред. Мартыненко О.Г. М.: Энергоиздат. 1087 г. с. 68
23. Результаты лабораторных исследований продукта, полученного при переработке шин. Аккредитованная лаборатория органической геохимии ФГУП «ВостСибНИИГТ и МС» (г. Иркутск, РФ) 1999 г.