

# Очистка и переработка отходов

УДК 66.011

## Газификация отработанных автомобильных шин воздушной и паровой плазмой

**Кузнецов В.А., Рутберг Ф.Г., Братцев А.Н., Попов В.Е.,  
Уфимцев А.А., Штенгель С.В., Лернер А.С., Субботин Д.И.**

*Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург, РФ*

Приведены показатели потребления автомобильных шин в мире. Предложен метод газификации отработанных автомобильных шин с помощью воздушной и паровой плазмы. Проведены исследования состава синтез-газа в зависимости от расхода окислителя. Приведены материальный и тепловой балансы процесса газификации шин воздушно-плазменным и паро-плазменным методами при различных расходах плазмообразующего газа. Показано изменение содержания компонентов шлака при различных расходах воздушной и паровой плазмы.

**Ключевые слова:** автомобильные шины, плазма, газификация, синтез-газ, шлак.

Наведено показники споживання автомобільних шин у світі. Запропоновано метод газифікації відпрацьованих автомобільних шин за допомогою повітряної та парової плазми. Проведено дослідження складу синтез-газу у залежності від витрати окиснювача. Наведено матеріальний та тепловий баланси процесу газифікації шин повітряно-плазмовим та паро-плазмовим методами при різних витратах плазмоутворюючого газу. Показано зміни вмісту компонентів шлаку при різних витратах повітряної та парової плазми.

**Ключові слова:** автомобільні шини, плазма, газифікація, синтез-газ, шлак.

Основным источником отходов резины является мировой автопарк, численность которого составляет более 1 млрд транспортных средств [1]. Согласно данным сайта федеральной целевой программы «Повышение безопасности дорожного движения в 2006–2012 годах», в России в 2007 г. численность легковых автомобилей составила приблизительно 27 млн штук [2]. Среднемировое потребление резины составляет 3,3 кг/год на 1 чел., из них примерно половина приходится на автомобильные шины [3], то есть город с миллионным населением производит около 200 кг/ч отходов резины, основной частью которых являются автомобильные шины.

Основными способами утилизации шин являются сжигание, захоронение, восстановление

протектора для повторного использования и получение вторичных продуктов. В 1990-х гг. мировой баланс переработки отходов резины выглядел следующим образом: сжигание — 45 %, восстановление протектора — 20 %, производство вторичных продуктов — 10–15 %, захоронение — 20 % [4]. В США в 2001 г. примерно 41 % образовавшихся изношенных шин был использован как топливо и только около 5 % были применены для получения электроэнергии [5].

Автомобильные шины по составу органической массы и теплоте сгорания близки к углям, они обладают высоким содержанием углерода и высокой теплотой сгорания. Это делает их ценным альтернативным источником энергии.

Одним из способов переработки углеродсодержащих веществ является их газификация. В процессе газификации водород и углерод исходного топлива из твердой фазы переводятся в газовую в виде монооксида углерода и молекулярного водорода (их смесь называется синтез-газом). Такой газ является ценным химическим сырьем в процессах органического синтеза. Также его можно применять для получения электроэнергии в комбинированном парогазовом цикле, который обладает высокой эффективностью (до 60 %) [6, 7].

Одним из современных методов организации высокотемпературной газификации является использование низкотемпературной плазмы (2500–10000 К) вместо «холодного» окислителя. Основными преимуществами плазменной газификации являются высокие температуры процесса, ускорение химических реакций, расширенные возможности управления процессом, увеличение удельного выхода химической энергии и снижение концентрации негорючих примесей в синтез-газе.

По способу подведения тепла процессы газификации можно разделить на аллотермический и автотермический. В автотермическом процессе энергия, необходимая для протекания процесса, образуется за счет сгорания части сырья, в аллотермическом она подводится от внешних источников.

По данным [8], отработанные автомобильные шины имеют следующий состав, % (мас.): технический каучук — 24,5; текстильный корд — 7,95; проволока — 3,59; металлокорд — 8,33; каучук — 46,5; сера — 0,95; белая сажа — 0,27; другие компоненты — 7,91. Это соответствует следующему элементному составу, %: С — 75,38; Н — 8,83; О — 2,43; N — 0,36; S — 0,95; Fe — 11,92; Si — 0,13. Низшая теплота сгорания таких шин составляет примерно 36,08 МДж/кг.

Для оценки параметров процесса воздушно-плазменной и паро-плазменной газификации

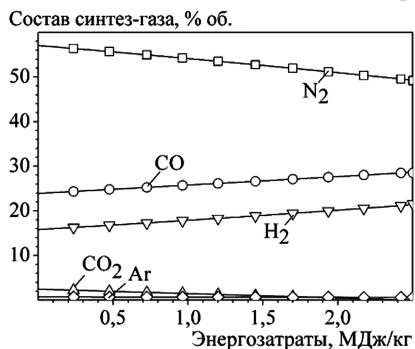


Рис. 1. Зависимость состава сухого синтез-газа от удельных энергозатрат для воздушно-плазменной газификации.

были произведены расчеты термодинамически равновесного состава образующихся продуктов с помощью пакета «Chemical WorkBench ver.3.5, Kinetic Technologies Ltd.». Они выполнялись при атмосферном давлении, температуре 1500 К, без учета тепловых потерь.

Воздух, используемый в качестве плазмообразующей среды, содержит, % (мас.): азот — 74,43; кислород — 22,81; аргон — 1,27; диоксид углерода — 0,04; воду — 1,45.

На рис. 1 представлена зависимость изменения состава сухого синтез-газа при различных удельных энергозатратах (на 1 кг сырья) для воздушно-плазменной газификации автомобильных шин.

Левая часть графика соответствует режимам, близким к автотермическому окислению, правая — режимам с расходами воздушной плазмы, близкими к стехиометрическому. Под стехиометрическим понимается расход окислителя, при котором весь углерод и кислород топлива и окислителя переходит в CO, а водород топлива восстанавливается до H<sub>2</sub>, остальные элементы органической части топлива не окисляются. При снижении расхода окислителя уменьшается количество энергии, выделяющейся при окислении топлива, поэтому энергозатраты на газификацию увеличиваются.

С увеличением удельного расхода окислителя содержание воды и диоксида углерода в синтез-газе увеличивается из-за частичного окисления его горючих компонентов, доля которых снижается. На режиме стехиометрической газификации суммарное содержание H<sub>2</sub> + CO в сухом синтез-газе достигает 50 % (об.).

В табл. 1 представлены материальный и тепловой балансы процесса воздушно-плазменной газификации отработанных автомобильных шин при различных расходах воздуха (здесь и далее расчет балансных характеристик выполнялся на 1 кг шин).

Зависимость теплоты сгорания сухого синтез-газа от энергозатрат имеет линейный характер. Это обусловлено тем, что пропорционально увеличению расхода воздуха снижается выход химической энергии из-за того, что часть горючих газов окисляется. При этом выделяется энергия, значение которой пропорционально доле окислившихся веществ, поэтому энергозатраты уменьшаются. Исходя из данных табл. 1, в энергию синтез-газа переходит 81–70 % энергии шин. Доля тепловой энергии в тепловом балансе может достигать 21–26 %. Если использовать полученный синтез-газ в комбинированном цикле, то из 1 кг отработанных шин можно будет получить около 15,2 МДж электроэнергии.

**Таблица 1. Материальный баланс и тепловой балансы воздушно-плазменной газификации**

Показатель	Энергозатраты, МДж		
	0,01	1,32	2,50
Материальный баланс			
Вход, кг			
Автомобильные шины	1,00	1,00	1,00
Воздух	5,11	4,56	4,00
Итого	6,11	5,56	5,00
Выход, кг			
Синтез-газ	5,81	5,35	4,86
Водяной пар	0,18	0,09	0,00
Шлак	0,12	0,12	0,14
Итого	6,11	5,56	5,00
Невязка баланса, кг	0,00	0,00	0,00
Тепловой баланс			
Вход, МДж			
Теплота сгорания шин	36,08	36,08	36,08
Энергозатраты	0,01	1,32	2,50
Итого	36,09	37,40	38,58
Выход, МДж			
Химическая энергия синтез-газа	25,41	27,44	28,93
Тепловая энергия синтез-газа	9,21	8,74	8,22
Тепловая энергия водяного пара	0,48	0,23	0,00
Термохимическая энергия шлака	0,98	0,98	1,42
Другие	0,01	0,01	0,01
Итого	36,09	37,40	38,58
Невязка баланса МДж	0,00	0,00	0,00

Согласно расчетным данным, увеличение энергозатрат также приводит к росту удельного выхода шлака. Это обусловливается тем, что железо, присутствующее в составе шлака, из металлической формы переходит в карбид железа (II), который обладает большей массой. Рост выхода шлака носит скачкообразный характер и происходит при удельных энергозатратах около 2,46 МДж/кг. Увеличение термохимической энергии на 0,44 МДж/кг обусловлено и ростом массы шлака, и повышением его теплоты сгорания. Термохимическая энергия шлака равна сумме его теплоты сгорания и тепловой энергии.

При воздушно-плазменной газификации шин удельный выход синтез-газа составляет 5,3–5,5 м<sup>3</sup>/кг (здесь и далее объемы газа рассчитываются при 298,15 К и 101325 Па).

При паро-плазменной газификации шин можно получить синтез-газ, свободный от балластных газов. Чтобы этого достичь, на 1 кг шин потребуется затратить около 14,5 МДж. При этом приблизительный объемный состав синтез-газа будет таким, % (об.): H<sub>2</sub> – 63; CO – 37. Для этого необходимо получить паровую

**Таблица 2. Материальный и тепловой балансы паро-плазменной газификации**

Показатель	Энергозатраты, МДж		
	14,20	15,39	16,43
Материальный баланс			
Вход, кг			
Автомобильные шины	1,00	1,00	1,00
Водяной пар	1,09	1,51	1,94
Итого	2,09	2,51	2,94
Выход, кг			
Синтез-газ	1,95	2,06	2,12
Водяной пар	0,00	0,33	0,70
Шлак	0,14	0,12	0,12
Итого	2,09	2,51	2,94
Невязка баланса, кг	0,00	0,00	0,00
Тепловой баланс			
Вход, МДж			
Теплота сгорания шин	36,08	36,08	36,08
Энергозатраты	14,20	15,39	16,43
Итого	50,28	51,47	52,51
Выход, МДж			
Химическая энергия синтез-газа	42,68	43,11	42,96
Тепловая энергия синтез-газа	6,17	6,49	6,70
Тепловая энергия водяного пара	0,01	0,89	1,87
Термохимическая энергия шлака	1,42	0,98	0,98
Итого	50,28	51,47	52,51
Невязка баланса МДж	0,00	0,00	0,00

плазму с теплосодержанием 12,8 МДж/кг водяного пара, что уже реализовано на практике.

Как видно из рис.2, содержание диоксида углерода и водорода при увеличении расхода водяного пара возрастает, а монооксида углерода снижается. Диоксид углерода образуется в результате шифт-реакции (реакции конверсии) водяного газа, которая происходит вследствие избытка водяного пара в составе первичных продуктов газификации. При паро-плазменной газификации шин снижению удельного расхода

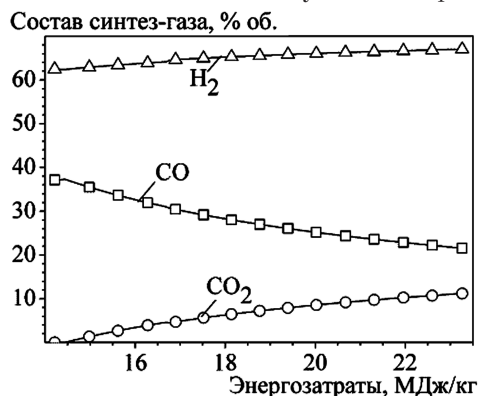


Рис.2. Зависимость состава синтез-газа от удельных энергозатрат при паро-плазменной газификации.

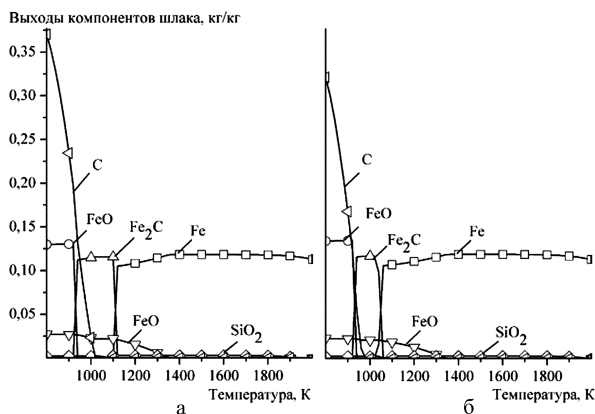


Рис.3. Зависимость выхода основных компонентов шлака от температуры газификации для удельного расхода воздуха, кг/кг: а – 4,53; б – 5,11.

водяного пара соответствует уменьшению энергозатрат. Режимам паро-плазменной газификации с расходами, близкими к стехиометрическому, соответствует левая область рис.2.

В табл.2 представлены материальный и тепловой балансы процесса паро-плазменной газификации отработанных автомобильных шин. Видно, что выход сухого синтез-газа слабо зависит от энергозатрат, а его увеличение пропорционально росту расхода водяного пара.

Вследствие увеличения содержания углекислого газа и уменьшения доли монооксида углерода при росте энергозатрат удельная теплота сгорания синтез-газа снижается. При этом удельный выход химической энергии меняется мало и составляет 84,8–81,8 % общего теплового баланса. По сравнению с воздушно-плазменной газификацией за счет снижения содержания балластных газов доля тепловой энергии в балансе составляет 12,3–12,8 %, что примерно в 2 раза меньше. При паро-плазменной газификации удельный выход синтез-газа составляет 4,0–4,3 м<sup>3</sup>/кг.

Состав шлака при паро-плазменной газификации шин меняется аналогично воздушно-плазменному процессу. При увеличении удельного расхода водяного пара термохимическая энергия и выход шлака снижаются, так как железо переходит из карбидной (II) формы в металлическую. Этот переход происходит при энергозатратах 14,34 МДж/кг.

Содержание железа в отработанных автомобильных шинах достигает 11–27 % (в зависимости от типа шин) [9]. Следовательно, другим полезным продуктом процесса, помимо синтез-газа, может стать шлак, который в основном состоит из железа. Чтобы изучить изменения состава шлака в зависимости от параметров процесса был произведен расчет равновесного состава продуктов газификации при удельных

расходах плазмообразующего воздуха 4,53 и 5,11 кг. Первое значение соответствует стехиометрическому расходу при температуре 1500 К и давлении 101325 Па, второе – автотермической газификации при тех же условиях. Расчет проводился при давлении 101325 Па в диапазоне температур 800–2000 К с шагом 20 К.

На рис.3 представлены зависимости удельного выхода основных компонентов шлака от температуры при газификации шин воздухом. Видно, что окисление железа кислородом происходит при температурах ниже 940 К и не зависит от расхода воздуха. Диапазон температур, в котором железо находится в форме карбида (II), при увеличении расхода воздуха сужается. При температурах ниже 1360 К в шлаке также содержится небольшое количество сульфида железа (II). Изменения расхода воздуха не оказывают существенного влияния на процесс его образования. При температурах выше 1400 К железо присутствует в шлаке в форме металла.

Аналогичные расчеты были проведены для процесса паро-плазменной газификации, для стехиометрического расхода водяного пара (при температуре 1500 К и давлении 101325 Па) – 1,25 кг/кг и для режима, в котором для газификации использовалась плазма с теплосодержанием 8,5 МДж/кг водяного пара (при тех же условиях) – 1,94 кг/кг.

На рис.4 представлены результаты расчета удельного выхода основных компонентов шлака от температуры при газификации шин водяным паром. Видно, что при низких температурах удельный выход оксида железа (II) увеличивается с ростом расхода пара, а температурный диапазон его преобладания в шлаке расширяется. Образование карбида железа (II) может быть полностью предотвращено за счет увели-

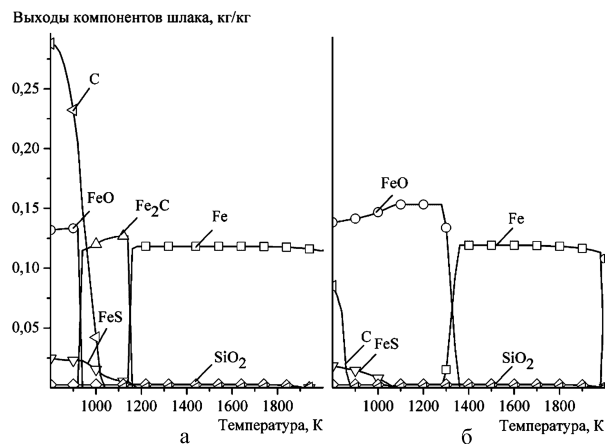


Рис.4. Зависимость выхода основных компонентов шлака от температуры газификации для удельного расхода водяного пара, кг/кг: а – 1,25; б – 1,94.

чения расхода водяного пара. При температурах ниже 1080–1180 К в шлаке также содержится сульфид железа (II), выход которого снижается с ростом температуры. При температурах выше 1200–1400 К железо в составе шлака присутствует в основном в металлической форме.

### Выводы

Из 1 кг отработанных шин с использованием воздушно-плазменной газификации и комбинированного цикла можно получить электроэнергии около 15 МДж, что в 3–7 раз превышает аналогичный показатель для других видов отходов. Содержание горючих компонентов в синтез-газе составляет, % (об.):  $H_2$  – 21,6–18,6; CO – 28,6–26,4. При паро-плазменной газификации шин удельный выход химической энергии сухого синтез-газа составляет 43,3–42,7 МДж/кг, а синтез-газ содержит, % (об.):  $H_2$  – 62,4–64,0; CO – 37,3–31,6.

Полезным продуктом процесса является железо. Если вести воздушно-плазменную и паро-плазменную газификацию при температурах выше 1400 К, то шлак будет состоять на 99,7 % из железа в металлической форме.

### Список литературы

1. Sperling D., Gordon D. Two Billion Cars : Transforming a Culture // TR NEWS. – 2008. – Vol. 259. – P. 3.
2. Численность парка легковых автомобилей в Российской Федерации по состоянию на 01.01.2007 г. – [http://www.fcp-pbdd.ru/statistic/news\\_deail.php?ID=3002](http://www.fcp-pbdd.ru/statistic/news_deail.php?ID=3002) (04.10.10).
3. Study #: 2282 – World Rubber & Tire to 2011. 2008. – <http://www.freedoniagroup.com/>.
4. Nowaczyk K., Domka F. Attempts at Microbiological Utilization of Rubber Wastes // Polish Journal of Environmental Studies. – 1999. – Vol. 8, № 2 101.
5. Giere R., LaFree S.T., Carleton L.E., Tishmack J.K. Environmental impact of energy recovery from waste tyres // In Energy Waste, and the Environment : A Geochemical Perspective. – The Geological Society, London. – 2004. – Vol. 236. – P. 475.
6. Ladwig M., Lindvall K., Conzelmann R. The realized gas turbine process with sequential combustion – Experiences, state of development, prospects // VGB Conference «Gas Turbines and Operation of Gas Turbines». – June 5–6, 2007.
7. Ishikawa M., Terauchi M., Komori T., Yasuraoka J. Development of High Efficiency Gas Turbine Combined Cycle Power Plant // Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review. – 2008. – Vol. 45, № 1.
8. Состав отхода : Покрышки отработанные. – <http://eco-profi.info/othod/5750020213004.htm>.
9. Using used tyres as an alternative source of fuel. – [http://www.aliapur.fr/media/files/RetD\\_new/Confrences\\_Publicaions/Extract\\_Used\\_tyres\\_as\\_an\\_alternaive\\_source\\_of\\_fuel\\_July\\_09.pdf](http://www.aliapur.fr/media/files/RetD_new/Confrences_Publicaions/Extract_Used_tyres_as_an_alternaive_source_of_fuel_July_09.pdf) (04.10.10).

Поступила в редакцию 02.02.11

## Gasification of Used Car Tires by Air and Steam Plasma

**Kuznetsov V.A., Rutberg Ph.G., Bratsev A.N., Popov V.E.,  
Ufimsev A.A., Shtengel S.V., Lerner A.S., Subbotin D.I.**

*Institute for Electrophysics and Electric Power  
of Russian Academy of Science, Saint-Petersburg, Russia*

The indexes of car tires global consumption rates are adduced. The method of used car tires gasification by air-plasma and steam-plasma is proposed. The investigation of synthesis gas composition depending on oxidizer flow rate is conducted. Mass and energy balances of the gasification process of tires by air-plasma and steam-plasma methods at various flow rates of plasma forming gas are presented. Variation of slag components content at various air and steam plasma flow rates is displayed.

**Key words:** car tires, plasma, gasification, synthesis gas, slag.

Received February2, 2011