

УДК 66.022.5:621.926.086

Б.В. Виноградов, Д.А. Федин, В.И. Емельяненко, И.А. Осташко

ОБ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ ТВЕРДЫХ ОСТАТКОВ ПИРОЛИЗА ИЗНОШЕННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНЫМ СПОСОБОМ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Исследованы закономерности измельчения твердых остатков пиролиза изношенных автомобильных шин с использованием энергии высоковольтного импульсного электрического разряда в воде. Получены аналитические зависимости, описывающие кинетику измельчения.

Введение

Пиролиз является перспективным способом утилизации распространенного типа отходов — изношенных автомобильных шин. Помимо решения экологической проблемы данный способ позволяет вернуть в производственный цикл ценное сырье для производства резины — технический углерод. Однако твердый остаток пиролиза шин представляет собой смесь частиц углерода широкого диапазона крупности с металлом и тяжелыми фракциями органических продуктов пиролиза. Кроме того, аморфная по своей структуре зола образует прочные агломераты размером от нескольких десятков микрон до нескольких миллиметров, в то время как высококачественный технический углерод должен иметь крупность частиц менее 1 мкм.

Измельчение остатков пиролиза до указанной крупности является сложной технической задачей. Традиционные современные ударно-истирающие аппараты недостаточно эффективны. Например, измельчением золы в вихревой мельнице удается достигнуть продукта со средним диаметром частиц $d_{cp}=13,94$ мкм по весовому распределению и показателем адсорбции дибутилфталата (ДБФ) $N=64$, что недостаточно для современных требований к наполнителю резины. В связи с вышесказанным поиск альтернативных способов измельчения твердых остатков пиролиза изношенных автомобильных шин весьма актуален.

Перспективным способом тонкого и сверхтонкого измельчения материалов является электрогидроимпульсное (ЭГИ) измельчение, основанное на использовании явления высоковольтного импульсного электрического разряда (ВИЭР) в жидкости [1,2,3]. Отсутствие движущихся частей и мелящих тел обеспечивает значительно большую чистоту продукта измельчения по сравнению с ударно-истирающими аппаратами. Комплекс гидродинамических процессов, таких как ударные

волны, высокоскоростные микроструи и кавитация позволяют производить измельчение твердых частиц до размера менее 1 мкм. Кроме того, кавитация и высокие импульсные давления являются мощными факторами воздействия на органическую составляющую твердого остатка, способствующими разложению тяжелых трудноудаляемых компонентов. Данная работа посвящена механическим аспектам измельчения твердых остатков.

Методика эксперимента и обсуждение результатов

Экспериментальные исследования процесса измельчения проводились с целью установления возможности получения продукта измельчения — технического углерода крупностью менее 1 мкм. Измельчению подвергался твердый остаток пиролиза, предварительно измельченный механическим способом до крупности менее 40 мкм и не измельченный остаток с размером частиц менее 2 мм. Анализ грансостава продукта измельчения и исходного материала осуществлялся методом прямого подсчета частиц с использованием оптической микроскопии и ситовым методом анализа в зависимости от диапазона крупности частиц в пробе. Интенсивность измельчения оценивалась по величине степени измельчения, представляющего собой отношение среднего расчетного диаметра частиц в исходном материале и продукте измельчения. Технологические свойства полученного технического углерода оценивались по величине адсорбции ДБФ согласно ГОСТ 25699.5-90.

Процесс измельчения осуществлялся в экспериментальной ЭГИ установке для тонкого и сверхтонкого измельчения порошков твердых материалов. Основными параметрами ВИЭР являются: напряжение разряда $U=35$ кВ, суммарная емкость конденсаторов $C=0,9$ мкФ. Энергия разрядного импульса рассчитывалась по формуле:

Характеристики гранулометрического состава твердых остатков пиролиза изношенных шин в зависимости от длительности ЭГИ измельчения

Длительность измельчения, имп.	Средний диаметр частиц, мкм		Процентное содержание частиц класса $-1+0$ мкм, %		Адсорбция ДБФ
	по количеству	по массе	по количеству	по массе	
0	3,65	14,27	72	1,0	71
10	2,10	7,70	86	3,0	—
20	2,34	7,21	89	4,5	—
50	1,88	6,91	95	7,6	77

$$W = \frac{U^2 C}{2} \quad (1)$$

и составила 0,551 кДж. Технологический узел установки — вертикальная цилиндрическая разрядная камера объемом 1 л с нижним расположением электродной системы с двойным межэлектродным промежутком [3].

Методика эксперимента заключалась в следующем. В разрядную камеру помещалась суспензия измельчаемого материала с соотношением твердой и жидкой фазы (вода) Т:Ж=1:10. После обработки ВИЭР в количестве 10, 20, 30 и 50 производился отбор проб, сушка и анализ гранулометрического состава согласно методике, изложенной в работе [4]. Оценка удельной поверхности материала производилась по величине адсорбции ДБФ.

Основные результаты исследования процесса сверхтонкого измельчения твердых остатков крупностью менее 40 мкм приведены в табл. 1 и на рис. 1. В табл. 1 представлены результаты анализа гранулометрического состава материала в зависимости от длительности процесса измельчения. На рис. 1 приведена кривая зависимости процентного содержания частиц класса $-1+0$ мкм в зависимости от длительности процесса измельчения.

Представленные результаты свидетельствуют

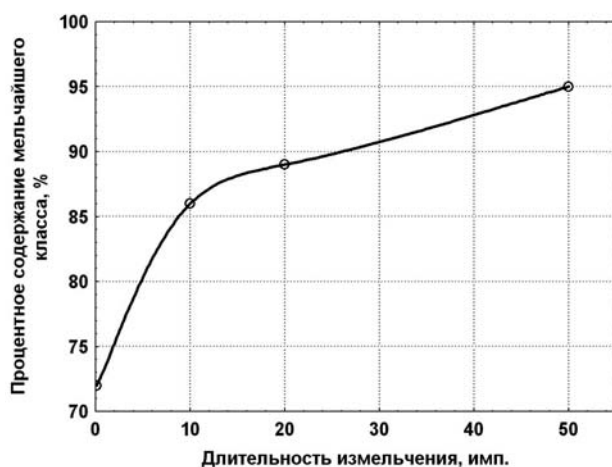


Рис. 1 Зависимость процентного содержания твердых частиц фракции $-1+0$ мкм (по количеству) от длительности измельчения

о том, что наибольшая скорость измельчения имеет место первых десяти импульсах, что соответствует 5 с измельчения при частоте следования импульсов $f=2$ Гц или 1 с измельчения при частоте следования импульсов $f=10$ Гц достижимых на современных ЭГИ установках. Средняя скорость увеличения количества частиц мельчайшего класса $-1+0$ мкм в данном промежутке времени составила 0,2 г/имп. (1,44 кг/ч). Далее скорость снижается и в промежутках 20–30 и 30–50 импульсов составила 0,15 г/имп. (1,08 кг/ч) и 0,1 г/имп. (0,72 кг/ч) соответственно. Прирост количества частиц класса $-1+0$ мкм при измельчении под действием 50 ВИЭР (25 с при частоте следования импульсов $f=2$ Гц) составил 23% по количеству частиц и 6,6% по весу, что составляет 6,6 г.

Причина снижения интенсивности процесса измельчения, по-видимому, заключается в уменьшении со временем крупного класса частиц $-40+1$ мкм, являющегося исходным классом. Согласно традиционным представлениям при механическом измельчении уменьшение количества крупного класса приводит к уменьшению скорости измельчения [4]. Кроме того, образование большого количества частиц мельчайшего класса (рис. 1) оказывает демпфирующее воздействие на ВИЭР. Для обеспечения достаточной для производственных нужд производительности ЭГИ установки необходимо организовать замкнутый цикл измельчения с сепарацией мельчайшего класса.

Полученные результаты позволяют сказать, что ЭГИ является перспективным способом сверхтонкого измельчения твердых остатков пиролиза изношенных шин. Однако для увеличения производительности аппарата и уменьшения энергоемкости процесса необходимо организовать замкнутый цикл измельчения с сепарацией.

Для установления влияния гранулометрического состава питания установки на эффективность измельчения проведены экспериментальные исследования процесса ЭГИ измельчения твердых остатков пиролиза изношенных шин широкого диапазона крупности. Для имитации замкнутого цикла измельчения с сепарацией после каждого этапа измельчения мельчайший класс $-40+0$ мкм удалялся из разрядной камеры. В табл. 2 приведены результаты анализа гранулометрического состава

Характеристики гранулометрического состава твердых остатков пиролиза изношенных шин в зависимости от длительности ЭГИ измельчения

Длительность измельчения, имп.	Вес фракции, г				Средний диаметр частиц, мкм
	–200+110 мкм	–110+80 мкм	–80+40 мкм	–40+0 мкм	
0	97,60	19,90	16,70	3,20	128,7
10	85,20	16,80	21,70	4,90	123,9
20	77,20	16,70	21,20	6,10	120,4
30	75,70	15,16	15,76	8,50	119,4
50	72,40	15,16	15,76	9,75	118,9

частиц в зависимости от времени измельчения. На рис. 2 приведены кривые кинетики измельчения твердых частиц для каждого класса крупности.

Для математического описания кинетики измельчения воспользуемся приемом, представленным в работе [5] для описания кинетики последовательных химических реакций.

Представим, что крупный класс А (–200+80 мкм) превращается в класс В (–80+40 мкм), а последний образует класс С (–40+0 мкм). Данное представление справедливо, если пренебречь обратным переходом частиц в более крупные классы в результате агрегатизации и прямым переходом частиц из крупного класса в мельчайший минуя промежуточный класс. Тогда скорость исчезновения класса А можно представить в виде [5]:

$$-v_A = k_1 R_A, \quad (2)$$

где v_A — скорость изменения количества класса А; k_1 — константа, характеризующая интенсивность процесса перехода частиц из класса А в класс В; R_A — количество класса А.

Скорость появления класса В и С можно представить в виде:

$$v_B = k_1 R_A - k_2 R_B, \quad (3)$$

$$v_C = k_2 R_B. \quad (4)$$

Если пренебречь потерями, то выполняется условие:

$$v_A + v_B + v_C = 0.$$

Зависимость количества крупного класса от времени можно получить путем интегрирования уравнения (2) в виде [5]:

$$R_A = R_{A0} e^{-k_1 t}, \quad (5)$$

где R_{A0} — количество крупного класса в начальный момент времени.

Зависимость количества среднего и мельчайшего класса получим в виде [5]:

$$R_B = R_{A0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), \quad (6)$$

$$R_C = R_{A0} \left(1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right). \quad (7)$$

Математическое описание более сложной схемы значительно усложняется. В частности, количество классов В и С в начальный момент времени отлично от нуля, что приводит к некоторому сдвигу начала отсчета для экспериментальных кривых по времени. Константы k_1 и k_2 , входящие в уравнения (3)–(7), определяются путем нелинейного оценивания экспериментальных зависимостей. Математический анализ полученных зависимостей позволяет сделать более обоснованные выводы о закономерностях кинетики измельчения классов, так как открывают взаимосвязь между скоростями измельчения и количеством классов частиц.

Для установления адекватности модели, описываемой уравнениями (2)–(4), процессу ЭГИ измельчения по экспериментальным данным произведен расчет скорости измельчения классов –200+80 мкм (класс А), –80+40 мкм (класс В) и –40+0 мкм (класс С) в различные моменты времени, а также линейное оценивание зависимостей (2–4). Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Количество крупного класса R_A экспоненциально уменьшается со временем в соответствии с

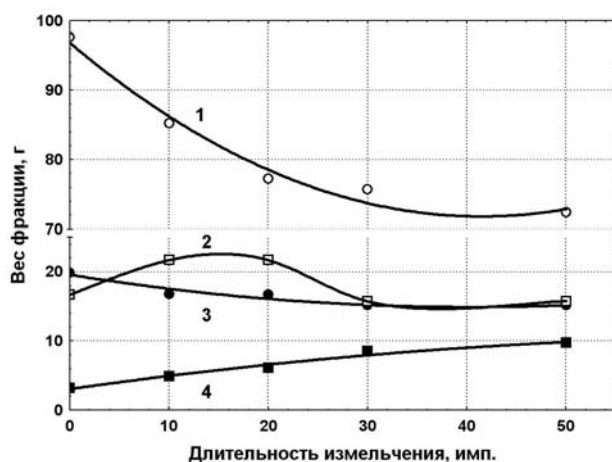


Рис. 2. Изменение массы частиц твердого остатка пиролиза изношенных шин по фракциям в зависимости от длительности измельчения: 1 — –200+110 мкм; 2 — –110+80 мкм; 3 — –80+40 мкм; 4 — –40+0 мкм

Результаты линейного оценивания зависимости скоростей измельчения классов частиц

Длительность измельчения	Данные и результаты линейного оценивания												
	Класс А					Класс В					Класс С		
	k ₁	A	v _э	v _A	$\hat{v}_A$ v _э - v _A	k ₂	В	v _э	$\hat{v}_B$ v _э - v _B	v _э	$\hat{v}_C$ v _э - v _C		
10	0,1	102	-1,55	-1,53	0,02	0,01	21,7	0,5	0,23	0,22	0,2	0,23	0,03
20		93,9	-0,81	-0,72	0,09		21,2	-0,05	-0,12	0,07	0,25	0,33	0,08
30		90,9	-0,30	-0,41	0,11		15,8	-0,54	-0,09	0,45	0,24	0,25	0,01
50		87,6	-0,17	-0,08	0,09		15,8	0	-0,23	0,23	0,06	0,25	0,19

уравнением (5). Это свидетельствует о том, что основные закономерности кинетики измельчения, установленные для механического измельчения, сохраняются и в случае ЭГИ измельчения: скорость измельчения крупного класса уменьшается с уменьшением его количества. Количество класса R_B растет, проходя через максимум, и снова падает стремясь к нулю, так как в конце концов класс В переходит в класс С. Количество мельчайшего класса С растет со временем. Теоретически, кривая, описывающая рост количества класса С, должна изменить знак кривизны и асимптотически стремиться к максимальному значению. В рассматриваемом промежутке времени значительного изменения хода кривой 4 (рис. 2) не происходит. Это говорит о том, что предел измельчения не достигнут. Однако, как показано выше, интенсивность измельчения крупных классов значительно снизилась.

Согласно уравнению (2) скорость измельчения крупного класса А уменьшается со временем, что и наблюдается в опыте (табл. 3). Знак минус в значении скорости свидетельствует об уменьшении количества класса. Абсолютная скорость измельчения промежуточного класса В представляет собой сумму относительных скоростей измельчения класса А и класса В. Нелинейное оценивание показало, что константа скорости измельчения класса А k_1 на порядок больше k_2 . Следовательно, измельчение промежуточного класса В протекает на порядок менее интенсивно, чем измельчение класса А. Значительно большее количество затраченной энергии расходуется на образование промежуточного класса, чем на образование целевого мельчайшего класса.

Кроме того, анализ выражения (4) говорит о том, что скорость образования мельчайшего класса пропорциональна количеству промежуточного класса. Так как кривая измельчения промежуточного класса прошла через экстремум, максимальная скорость образования мельчайшего класса достигнута и со временем будет только уменьшаться.

Выводы

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Получены аналитические зависимости, описывающие кинетику тонкого и сверхтонкого ЭГИ измельчения твердых остатков пиролиза изношенных автомобильных шин.

2. Установлено, что наибольшая скорость измельчения наблюдается в течение первых десяти импульсов воздействия, что указывает на необходимость организации непрерывного процесса измельчения с сепарацией мельчайших классов и возвратом крупных частиц в разрядную камеру для обеспечения постоянства гранулометрического состава питания.

3. Показано, что ЭГИ способ сверхтонкого измельчения твердых остатков пиролиза изношенных автомобильных шин может рассматриваться как один из альтернативных способов получения технического углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малюшевский П.П. О механизме тонкого измельчения материалов при электрическом взрыве в ограниченном объеме // Электронная обработка материалов. — 1982. — № 3. — С.58-63.
2. Виноградов Б.В., Федин Д.А. О механизме сверхтонкого электрогидроимпульсного измельчения материалов // Сборник научных трудов НГУ. — 2004. — Т.5. — № 19. — С.115-119.
3. Виноградов Б.В., Федин Д.А., Емельяненко В.И. Эффективность измельчения порошков в составной электроразрядной камере с упругими элементами // Вісник Нац. техн. ун-ту ХПІ. Темат. випуск "Хімія, хімічна технологія та екологія": Зб. наук. праць. — Харків: Вид. НТУ ХПІ, 2005. — № 51. — С.99-105.
5. Андреев С.Е., Товаров В.В., Перов В.А. Закономерности измельчения и исчисление характеристик гранулометрического состава. — М.: Металлургиздат, 1959. — 437 с.
6. Лейдлер К. Кинетика органических реакций: Пер. с англ. — М.: Мир, 1966. — 349 с.

Поступила в редакцию 07.10.2008