ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1987

Seria: ENERGETYKA z. 97 Nr kol. 1011

Renata PRZYWARSKA

Instytut Inżynierii i Technologii Wody, Ścieków i Odpadów
Politechniki Śląskiej w Gliwicach

BADANIA MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA W PROCESIE SORPCJI KARBONIZATU Z PIROLIZY ODPADÓW

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości sorpcyjnych karbonizatów uzyskanych w procesie odgazowania odpadów komunalnych i zużytych opon samochodowych przed i po aktywacji parą wodną w procesie zgazowywania. Próby wypadły pozytywnie dla karbonizatu z opon.

OZNACZENIA

v - szybkość reakcji, $mol.s^{-1}$,

p - ciśnienie cząstkowe, Pa,

k - stała szybkości, pierwszego rzędu s^{-1}, drugiego rzędu $dm^3.mol^{-1}.s^{-1}$

A - stała Arrheniusa, s^{-1},

E_a - energia aktywacji, $J.mol^{-1}$,

R - stała gazowa, 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$,

T - temperatura, K,

η - współczynnik sprawności,

c_o - stężenie środka zgazowującego w fazie gazowej, $mol.dm^{-3}$,

F - wewnętrzna powierzchnia materiału wsadowego, m^2

L - całkowita długość porów., A^o,

r - średni promień porów., A^o,

D - współczynnik dyfuzji,

K_F - stała Freudlicha,

n - wykładnik potęgowy izotermy Freundlicha,

a - ilość zasorbowanego fenolu, mg/dm^3,

q - ilość fenolu zasorbowanego przez 1 g sorbenta, mg/g

C - wyjściowe stężenie fenolu przypadające na 1 g sorbenta, mg/g

1. WPROWADZENIE

Wykorzystanie stałych produktów pirolizy odpadów stanowi problem otwarty i decyduje m.in. o prowadzeniu tej metody unieszkodliwiania odpadów.

Sposób wykorzystania zależy od właściwości karbonizatu.

Karbonizat z pirolizy zużytych opon samochodowych stanowi przedmiot badań właściwości sorpcyjnych /wartość opałowa ok. 31400 kJ/kg, zawartość węgla ok. 87 % wag. / [1-3].

Karbonizaty uzyskane z innych materiałów /odpady komunalne, osady/, jak wykazały badania, posiadają słabe działania sorpcyjne /wysoka zawartość popiołu/, ale można jest z powodzeniem zastosować w procesie odwadniania osadów ściekowych [4].

Celem przedstawionych badań było sprawdzenie możliwości stosowania karbonizatu z pirolizy odpadów komunalnych i zużytych opon samochodowych w procesie sorpcji,

Zakres badań obejmował: charakterystykę karbonizatów, ocenę ich właściwości sorpcyjnych za pomocą fenolu w fazie wodnej przed i po aktywacji parą wodną w procesie zgazowania.

2. PODSTAWY TEORETYCZNE BADAŃ

Aktywacja sorpcyjna karbonizatu z pirolizy odpadów ma na celu zwiększenie jego porowatości, co jest bezpośrednio związane ze zwiększeniem powierzchni właściwej.

Proponuje się zastosowanie procesu zgazowania parą wodną. Proces zgazowania można opisać przez podstawowe reakcje chemiczne zachodzące pomiędzy pierwiastkowym węglem i nośnikiem tlenu lub powstającymi z nich gazami:

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2 \qquad /131,5\ kJ/mol/ \qquad /1/$$

$$C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2 \qquad /91,1\ kJ/mol/ \qquad /2/$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad /-40,1\ kJ/mol/ \qquad /3/$$

$$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO \qquad /171,4\ kJ/mol/ \qquad /4/$$

Mechanizm reakcji zgazowania opisuje Reichenberger [5].

Para wodna zostaje wstępnie zaadsorbowana powierzchniowo przez węgiel. Następuje reakcja z węglem, przy czym cząsteczki wody ulegają rozerwaniu. Tlen i wodór zostają powierzchniowo związane na węglu.

Jako pośrednie stadia mogą występować grupy OH i zaadsorbowane atomy wodoru. Dalej następuje desorpcja wodoru i powstanie CO w reakcji węgla z tlenem zaadsorbowanym na jego powierzchni. W dalszych reakcjach z parą wodną powstaje CO_2 i H_2.

Występujące w procesie zgazowania zależności kinetyczne można określić za pomocą następującego wzoru [6]:

$$v = \frac{k_1 \cdot p_{H_2O}}{1 + k_2 \cdot p_{H_2O} + k_3 \cdot p_{H_2}} \qquad /5/$$

Stałe k_1 i k_2 można zastąpić stałą k wyznaczoną z ogólnego równania Arrheniusa:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad /6/$$

Zakładając, że stałe k_2 i k_3 zmierzają do zera otrzymujemy /7/:

$$V = k_m \cdot c_o \cdot \eta \qquad /7/$$

Stała k_m jest proporcjonalna do wewnętrznej powierzchni koksu:

$$k_m = k_a \cdot F \qquad /8/$$

Współczynnik sprawności wyraża się następującym wzorem /7/:

$$\eta = \frac{1}{\varphi}\ \mathrm{tg}\, h\varphi \qquad /9/$$

Wielkość ζ jest przez Petersa i Jüntgena definiowana następującym wzorem /7/ :

$$\zeta = L \sqrt{\frac{2\,k_a}{r\;D}} \qquad /10/$$

Zakładając, że $\eta = \frac{1}{3}$ oraz przyjmując, że długość porów. l równa się połowie średnicy ziarna $\frac{d}{2}$, wzór /7/ można przedstawić następująco:

$$V = F \cdot c_o \cdot \frac{\sqrt{2}}{d} \cdot \sqrt{k_a \cdot D} \qquad /11/$$

Określa on szybkość reakcji w zależności od powierzchni wewnętrznej F, wielkość ziarna d, średniego promienia porów r i współczynnika dyfuzji D. Zależności temperaturowe są określone przez stałą k_a.
Współczynnik dyfuzji tylko nieznacznie zależy od temperatury.
Stała k_a znajduje się w równaniu pod pierwiastkiem i w związku z tym nie odpowiada całkowicie równaniu Arrheniusa /6/.
Energia aktywacji dla dyfuzji przez pory jest równa połowie energii aktywacji reakcji chemicznych.
Dla prowadzonych badań istotne znaczenie ma wpływ stosowanych nośników tlenu na szybkość procesu zgazowania[6].
Okazało się, że zgazowanie w temperaturze 973 K parą wodną odbywa się około dwa razy szybciej niż przy zastosowaniu dwutlenku węgla.

3. PRZEBIEG I WYNIKI BADAŃ

Karbonizaty do badań uzyskano w procesie odgazowania odpadów komunalnych, wstępnie przygotowanych /rozdrobnienie, oddzielenie szkła, metali, kamieni/ oraz zużytych opon samochodowych /rozdrobnienie/ w laboratoryjnej instalacji modelowej w temperaturze odpowiednio 1173 i 973 K. Składa się ona z elektrycznego pieca oporowego typu Jenknera, z cylindryczną retortą, pojemności 1,96 dm^3, wykonaną ze stali żaroodpornej oraz z zestawu urządzeń służących do rozdziału, oczyszczania i pomiaru wydajności

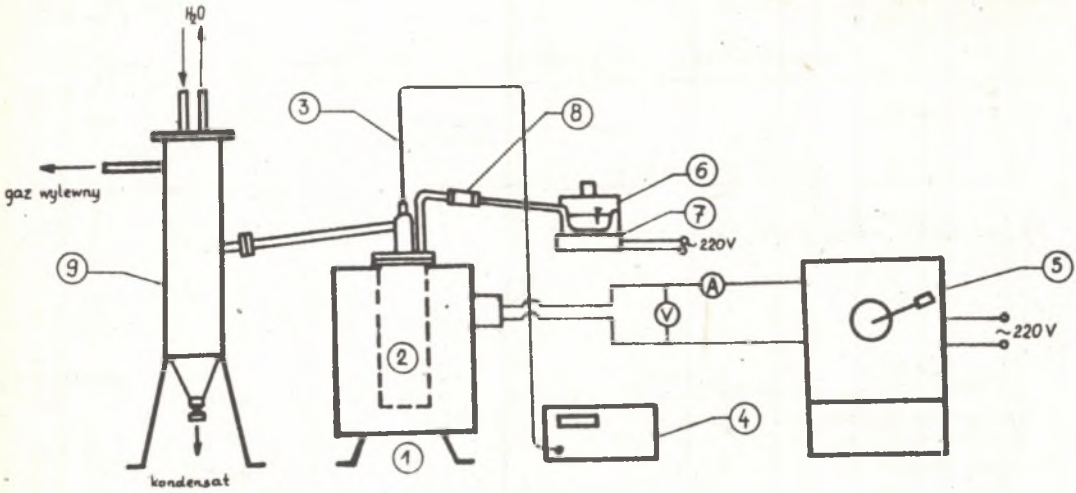
uzyskiwanych produktów pirolizy. Charakterystykę karbonizatów przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Charakterystyka karbonizatów z pirolizy odpadów stałych

Oznaczenie		Odpady komunalne	Zużyte opony samochodowe
Wilgotność całkowita,	% wag.	1,1	0,9
H	% wag.	3,5	2,1
C	% wag.	40,3	85,7
O + N + S	% wag.	5,3	3,2 /w tym 0,6 S/
Substancje mineralne	% wag.	49,8	8,1
Ciepło spalania	kJ/kg	19325,0	33390,0
Powierzchnia właściwa /BET/	m2/g	12,1	38,5

Karbonizaty poddawano aktywacyjnej obróbce, która polegała na przepuszczeniu przez warstwę rozgrzanego do temperatury 1123 K karbonizatu wstępnie ogrzanej pary wodnej przez okres 120 minut. W tym celu wyposażono instalację do odgazowania odpadów w dodatkowe urządzenie umożliwiające wytworzenie i przepuszczenie pary wodnej przez warstwę karbonizatu /rys. 1/.
Do badań właściwości sorpcyjnych karbonizatów zastosowano roztwory wodne fenolu, a jako substancji porównawczej użyto węgla aktywnego - carbopol Z-4. Badania sorpcji prowadzono metodą statyczną. Roztwory poddawano wytrząsaniu przez okres 2 godzin, po czym w celu oddzielenia sorbenta od roztworu sączono je przez twardą bibułę filtracyjną. Oznaczenie stężenia fenolu dokonano na spektrofotometrze Unicam SP-800 w ultrafiolecie. Wyniki badań wpływu dawki karbonizatów przed i po aktywacji parą wodną na efekt sorpcji podano w tablicy 2.
Matematyczna interpretacja wyników badań wykazała, że można je przedstawić wg równania Freundlicha.



Rys. 1. Schemat instalacji doświadczalnej do aktywacyjnej obróbki karbonizatu uzyskanego w procesie pirolizy odpadów:

1 - piec elektryczny, 2 - retorta, 3 - termopara, 4 - multimetr, 5 - autotransformator, 6 - kociołek do wytwarzania pary wodnej, 7 - grzałka oporowa, 8 - złączka ciśnieniowa, 9 - chłodnica wodna.

Fig. 1. Flow diagram of investigations stand for activating processing of carbonizate produced during waste pyrolysis

1 - electric furnace, 2 - retort, 3 - thermoelement, 4 - multimeter, 5 - autotransformer, 6 - steam generating boiler, 7 - resistance heater, 8 - pressure coupling, 9 - water cooler

Dla opisania izotermy sorpcji Freundlich zastosował równanie wykładnicze [8]:

$$q = K_F \cdot C^n \qquad /12/$$

Po zlogarytmowaniu otrzymujemy:

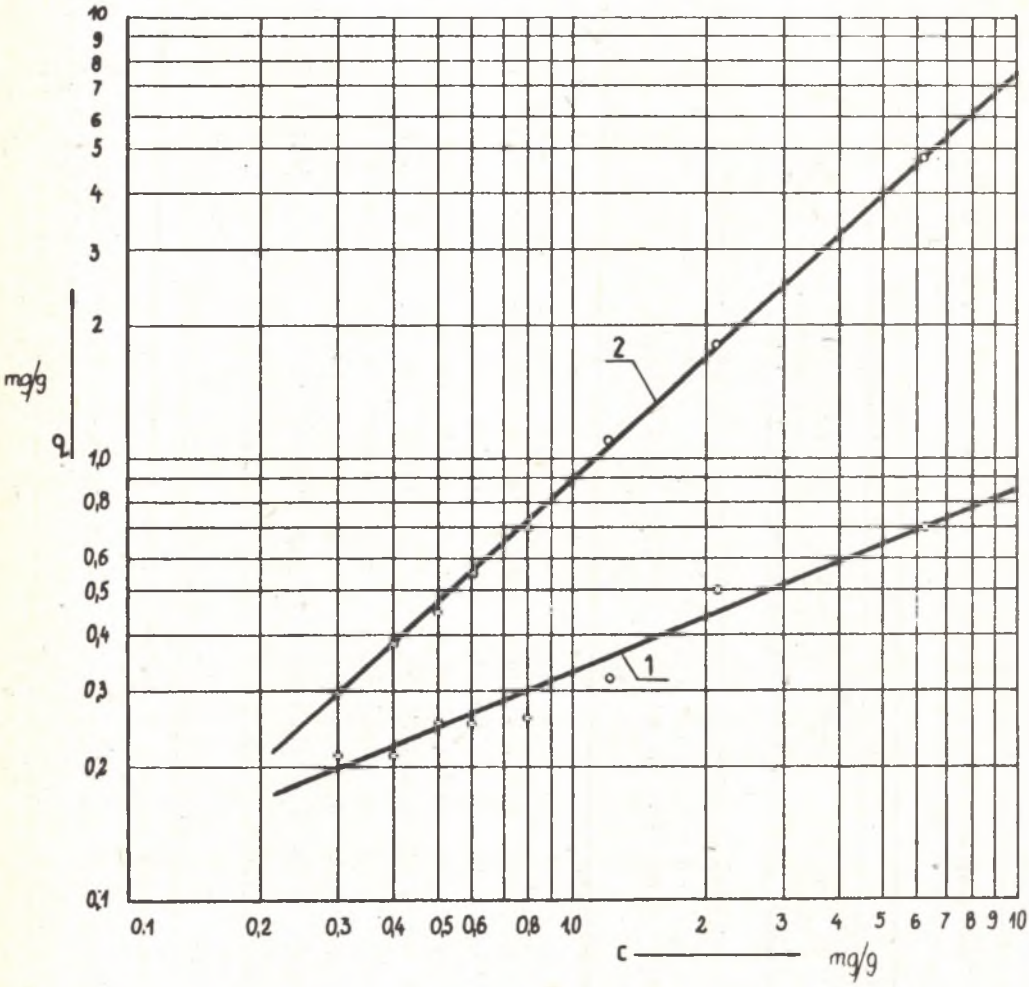
$$\lg q = \lg K_F + n \lg C \qquad /13/$$

Zasorbowanie przez 1 g sorbenta ilości fenolu /q/, odpowiadające ich wyjściowym ilościom przypadającym na 1 g sorbenta /c/, naniesiono na prostokątny układ współrzędnych logarytmicznych /rys. 2 i 3/

Tablica 2

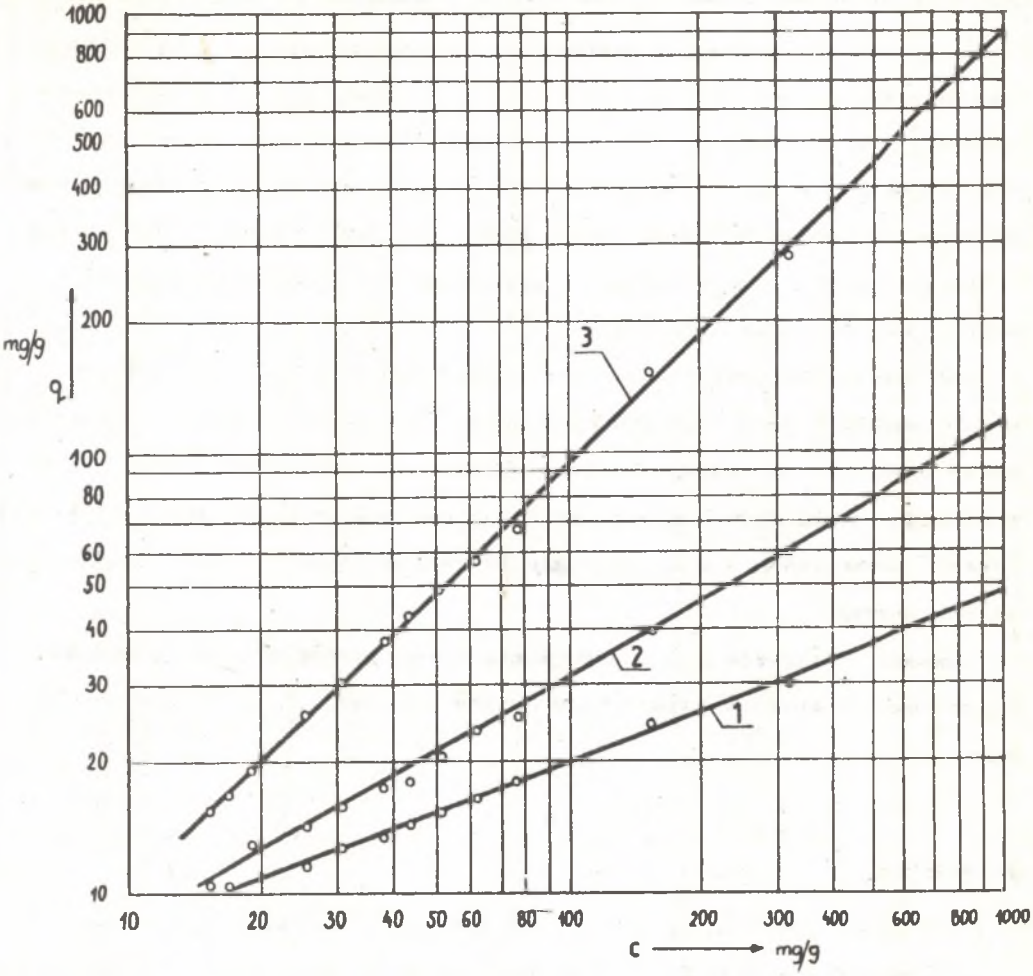
Zestawienie wyników badań wpływu dawki karbonizatu na efekt sorpcji

Dawka sorbenta g/dm3	Karbonizat z pirolizy odpadów komunalnych					Karbonizat z pirolizy zużytych opon samochodowych						Carbopol Z-4			
	a/ przed obróbką aktywacyjną		b/ po obróbce aktywacyjnej		C	Dawka sorbenta g/dm3	a/ przed obróbką aktywacyjną		b/ po obróbce aktywacyjnej		C	Dawka sorbenta g/dm3	a	q	C
	a	q	a	q			a	q	a	q					
5	-	-	-	-	-	0,5	15,0	30,0	30,0	60,0	306,0	0,5	142,5	285,0	306,0
10	7,0	0,70	48,0	4,80	6,2	1,0	24,5	24,5	40,0	40,0	153,0	1,0	153,0	153,0	153,0
20	-	-	-	-	-	2,0	36,0	18,0	50,0	25,0	76,5	2,0	135,0	67,5	76,5
30	15,0	0,50	54,0	1,80	2,1	2,5	41,3	16,5	57,5	23,0	61,2	2,5	143,0	57,2	61,2
50	16,0	0,32	55,0	1,10	1,2	3,0	46,5	15,5	61,5	20,5	51,0	3,0	147,0	49,0	51,0
80	21,0	0,26	55,2	0,69	0,8	3,5	50,8	14,5	63,0	18,0	43,7	3,5	149,1	42,6	43,7
100	25,0	0,25	55,0	0,55	0,6	4,0	53,6	13,4	70,0	17,5	38,3	4,0	150,0	37,5	38,3
120	31,0	0,25	54,0	0,45	0,5	5,0	65,0	13,0	80,0	16,0	30,6	5,0	151,0	30,2	30,6
150	32,0	0,21	57,0	0,38	0,4	6,0	69,6	11,6	85,8	14,3	25,5	6,0	152,4	25,4	25,5
160	-	-	-	-	-	8,0	77,6	9,7	104,0	13,0	19,1	8,0	152,8	19,1	19,1
180	38,5	0,21	54,0	0,30	0,3	9,0	85,5	9,5	94,5	10,5	17,0	9,0	152,1	16,9	17,0
200	39,0	0,20	60,0	0,30	0,3	10,0	95,0	9,5	105,0	10,5	15,3	10,0	153,0	15,3	15,3



Rys.2. Izoterma sorpcji fenolu dla karbonizatu z pirolizy odpadów komunalnych (1- przed, 2 - po obróbce aktywacyjnej)

Rys.3. Phenol sorption isothermal line for carbonizate from municipal waste pyrolysis (1 - before, 2 - after activating processing)



Rys. 3. Izoterma sorpcji fenolu dla karbonizatu z pirolizy zużytych opon samochodowych /1 - przed, 2 - po obróbce aktywacyjnej/ i dla węgla aktywnego, carbopol Z-4 /3/.

Fig. 3. Phenol sorption isothermal line for carbonizate from car tyres pyrolysis /1 - before, 2 - after activating processing/ and for activated caarbon, carbopol Z-4 /3/

4. PODSUMOWANIE

Zestawienie wyników badań wpływu dawki karbonizatów przed i po aktywacji parą wodną na efekt sorpcji podano w tablicy 2. Przebieg izoterm sorpcji dla karbonizatów przedstawiono w prostokątnym układzie współrzędnych logarytmicznych /rys. 2 i 3/.

Badania wykazały bardzo słabe działanie sorpcyjne karbonizatu z odpadów komunalnych. Wyniki są nieporównywalne z wynikami dla węgla aktywnego carbopol Z-4. Okazało się, że aby uzyskać taki sam efekt sorpcji, trzeba użyć odpowiednio ok. 10 razy większych dawek karbonizatu z odpadów komunalnych w stosunku do dawek węgla aktywnego. Pozytywnie wypadły wyniki badań właściwości sorpcyjnych dla karbonizatu z opon samochodowych w odniesieniu do węgla aktywnego.

Właściwości sorpcyjne ulegają znacznej poprawie po aktywacji parą wodną. Wyraźnie jest to widoczne w przebiegu izoterm sorpcji. Prosta bardziej płaska i o mniejszym kącie nachylenia dotyczy karbonizatu przed aktywacją. Są to jednak wyniki wciąż niezadowalające dla możliwości zastosowania karbonizatu w miejsce węgla aktywnego /efekty ekonomiczne/ w procesach sorpcji.

Badania w zakresie polepszenia właściwości sorpcyjnych karbonizatu należy kontynuować stosując różne metody aktywacji, np. zgazowanie fluidalne.

LITERATURA

1. Bilitewski Bm, Mönnig A.: Abfallwirtschaft an der Technischen Universität Berlin 2, 1978 r. Herausgeber: K.J. Thomé - Kozmiensky,
2. Bilitewski B.: Recycling Berlin 79, Band I, 1979, s.770, Herausgeber: K.J.Thomé - Kozmiensky, Freitag Verlag Berlin.
3. Bilitewski B.: Wasser, Luft und Betrieb 12/1980, s.35.
4. Zieliński J., Przywarska R.: Recycling Berlin 79, Band I, 1979, s.763, Herausgeber: K.J.Thomé-Kozmiensky, Freitag Verlag Berlin
5. Reichenberger J.: Diss Aachen 1974,
6. Gadsby J., Hinshelwood C.N., Sykes K.W.: Proc.Roy.Soc., 1946 s.129
7. Peters W., Jüntgen H.: Brennstoff - Chemie, 46, 1965, s. 56 i 195.
8. Sontheimer H.: Verfahrenstechnische Grundlagen von Adsorption und Jonenaustauch. Technische Hochschule, Karlsruhe 1975.

Wpłynęło do Redakcji: październik 1986 r.

Recenzent
Doc. dr hab. inż. L.Troniewski

INVESTIGATING THE POSSIBILITIES OF CARBONATE USAGE FROM THE WASTE PYROLISIS IN THE PROCESS OF SORPTION

S u m m a r y

The tests were caried out in the laboratory model instalation. Carbonates were obtained in the process of municipal waste and worn out tyres outgassing.
The sorption properties were tested using phenol water solution, and the activated carbon - Karbopol Z-4, as the comparative substance. Carbonates were subjected to steam activation in the process of gasification. The results of the tests were presented graphically with the help of sorption isotherms.
Carbonates from municipal waste show very weak sorption action.
The tests with the carbonate from tyres in relation to activated carbon give positave effect.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ КАРБОНИЗАТА, ПОЛУЧЕННОГО В РЕЗУЛЬТАТЕ ПИРОЛИЗА ОТХОДОВ В ПРОЦЕССЕ СОРБЦИИ

Резюме

Исследования проведено в лабораторных условиях. Карбонизаты были получены в процессе дегазации коммунальных отходов и изношенных автопокрышек. Сорбционные свойства исследовались с применением водного раствора фенола, в качестве сравнительного вещества был использован "карбополь 2-4". Карбонизаты подвергнуто активации водяным паром в процессе газификации. Результаты исследований представлены графически с помощью изотерм сорбции. У карбонизатов из коммунальных отходов обнаружено слабое сорбционное действие. Положительные результаты были получены для карбонизата из автопокрышек.