

Экспериментальные значения времени ортокинетической и перикинетической флокуляции по порядку величины сопоставимы с расчётными.

Выявлены особенности строения агрегатов ортокинетической и перикинетической флокуляции: первые состоят из нескольких частиц крупностью свыше 1 мкм, связанных по мостиковому принципу макромолекулами полимера; вторые предположительно включают одну макромолекулу и несколько десятков субмикронных частиц.

Характер течения суспензии отходов флотации без флокулянтов близок к ньютоновскому. При добавлении анионактивного флокулянта суспензия приобретает псевдопластичные свойства.

Полученные закономерности дают возможность осуществления рациональной организации процесса глубокого осветления суспензии с применением флокулянтов. Это, в свою очередь, является условием эффективной работы водооборотных циклов углеобогатительных фабрик и снижения техногенной нагрузки вследствие уменьшения объемов жидких выбросов.

Литература

1. Техника и технология обогащения углей. Справочное руководство /под ред. В.А. Чантурия, А.Р. Молявко. – М.: Наука, 1995. – 622 с.
2. Антипенко Л.А. Технологические регламенты обогатительных фабрик Кузнецкого бассейна. – Прокопьевск: СибНИИУглеобогащение, 2011.
3. Шпирт М.Я., Артемьев В.Б., Силютин С.А. Использование твердых отходов добычи и переработки углей. – М.: Горное дело ООО "Киммерийский центр", 2013. – 431 с.
4. Полиакриламид /под ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1992. – 192 с.
5. Мягченков В.А., Баран А.А., Бектуров Е.А., Булидорова Г.В. Полиакриламидные флокулянты. – Казань: Казанский государственный технологический университет, 1998. – 288 с.
6. Клейман Р.Я., Скрипченко Г.Б., Шпирт М.Я., Иткин Ю.В. Количественный фазовый анализ отходов добычи и обогащения углей // Химия твердого топлива. – 1989, № 3. С. 130-132.
7. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Т. 2. Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
8. Heller H., Keren R. Anionic Polyacrylamide Polymers Effect on Rheological Behavior of Sodium-Montmorillonite Suspensions // Soil Science Society of America Journal. – 2002. – V. 66, № 1. – P. 19-25.

Плазмохимический реактор по переработке полимерных отходов в водород и другую ликвидную продукцию

Проф. д.т.н. Латышенко К.П.¹, к.т.н. Гарелина С.А.²

¹Университет машиностроения, ²Академия гражданской защиты МЧС РФ
kplat@mail.ru, roul@mail.ru

Аннотация. Настоящая статья является третьей частью работы, посвящённой плазмохимической переработке полимерных отходов (и других токсичных органических соединений) в водород и другую ликвидную продукцию. Полученные результаты крайне важны для решения глобальных экологических и энергетических задач современности. В ней приведён краткий обзор экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению и применению различных видов плазмохимических технологий, на основе которого выбран наиболее эффективный реактор по плазмохимической переработке полимерных отходов в водород и другую ликвидную продукцию.

Ключевые слова: плазмохимический реактор, производство водорода из полимерных отходов, плазмохимическая переработка полимерных отходов, плазмохимическая технология, высоковольтный импульсно-периодический разряд.

Введение

Разработка на основе анализа энергозатрат, реакционных возможностей и степени сложности технологических схем различных плазмохимических процессов, использующихся в плазмохимических технологиях, научно-технических принципов, представляющих совокупность взаимосвязанных физико-технических эффектов, позволит выбрать наиболее эффективный принцип действия реактора по плазмохимической переработке полимерных отходов в водород и другую ликвидную продукцию.

Плазмохимические процессы, использующиеся в плазмохимических технологиях

Анализ соответствующей литературы [1 – 3] показал, что в плазмохимической технологии различают два основных принципа использования плазмы.

В первом случае активная область плазмы (область, где действуют электрические поля, создающие плазму) совмещена с химическим реактором: электрические дуги зажигаются непосредственно в разрядной камере, в которую помещены плазмообразующий газ и реагенты [2].

Во втором случае электрические дуги горят внутри разрядной камеры, через которую продувается рабочий газ и полученная плазма поступает в плазмохимический реактор (т.е. плазма генерируется в плазмотронах), в который помещается реагент [2].

Каждый из методов обладает своими особенностями и, как следствие, имеет преимущественные области применения.

Достоинством первого метода является то, что реагенты подвергаются прямому воздействию плазмы и плазмообразующими газами могут быть газообразные химические агенты [2]. Энергетическая эффективность таких устройств велика [2] (совмещение реакционной зоны с газоразрядной позволяет локально нагревать реагенты до высоких температур без нагрева стенок реактора, что значительно сокращает непроизводительные потери энергии). Недостатком же является то, что химические реагенты активно влияют на параметры плазмы и усложняют контроль и управление последними [2]. Следует отметить, что уже сейчас возможна реализация крупных единичных таких плазмохимических реакторов с мощностью потребляемой энергии 5 – 30 МВт [3]. Как правило, в таких реакторах осуществляют пиролиз углеводородов с получением:

- ацетилена и водорода;
- ацетилена, этилена и водорода;
- ароматических углеводородов и водорода;
- полиароматических углеводородов и водорода;
- технического углерода и водорода [1].

Во втором случае упрощается задача управления параметрами плазмы, но при этом неизбежны энергетические потери, связанные с транспортом активных частиц плазмы в реактор, т.е. основным недостатком метода является высокий расход электроэнергии [2]. В таких реакторах, как правило, осуществляется окислительная конверсия углеводородного сырья с получением синтез-газа [1].

Состояние плазмы может иметь существенное различие в зависимости от свойств плазмообразующей среды и условий реализации разряда. В частности, состояние плазмы может быть достаточно близким к состоянию термодинамического равновесия (квазиравновесная плазма), а может быть далёким от него (неравновесная плазма). Поэтому, как правило, плазмохимические системы условно разделяют на два больших класса – неравновесные и квазиравновесные [2].

Квазиравновесная плазма – ионизованный газ при высокой температуре, когда тепловая энергия статистически распределяется по всем степеням свободы частиц в соответствии с законом Максвелла-Больцмана [4]. Такие процессы реализуются при температурах 3 000 –

10 000 К и давлении порядка атмосферного (или выше) [4]. При этом, согласно закону Максвелла-Больцмана, все компоненты плазмы, даже не принимающие непосредственного участия в целевой химической реакции, получают энергию, а концентрации возбуждённых состояний частиц, которые и являются наиболее реакционноспособными, всегда меньше, чем концентрации частиц в основных состояниях. По этой причине энергетическая эффективность химических реакций (отношение энергии, затрачиваемой на осуществление реакции к полной затраченной энергии) является невысокой [5].

Основной недостаток квазиравновесных плазмохимических реакторов – необходимость использования жаростойких и химически инертных по отношению к отходам материалов стенок реактора [6]. Более того, высокие градиенты параметров в реакционной зоне обуславливают большой разброс в скоростях переработки материалов и, как следствие, образуются новые нежелательные соединения [6].

Таким образом, требование в квазиравновесных системах высоких скоростей охлаждения продуктов и равномерности вклада энергии во все степени свободы делают такие реакторы бесперспективными для проведения селективных химических реакций с высокой энергетической эффективностью [7]. Следует отметить, что перспективность квазиравновесных плазмохимических методов рассматривается применительно к крупнотоннажным хлороорганическим производствам, имеющих отходы постоянного химического состава [1].

Низкотемпературная плазма представляет собой слабо ионизованный газ при давлениях $10^{-1} - 10^3$ Па и характеризуется тем, что средняя энергия электронов 1 – 10 эВ, средняя энергия тяжёлых частиц ниже в среднем на два порядка. Процессы обмена энергией являются неравновесными [8].

Таким образом, в случае использования неравновесной плазмы отпадает необходимость в нагреве газа, что обеспечивает значительное снижение затрат электрической энергии и упрощение технологической схемы (реагенты нагреваются локально до высоких температур без нагрева стенок реактора) [1].

Анализ результатов исследований [5] показывает, что неравновесная плазма обеспечивает более высокие возможности в сравнении с квазиравновесной плазмой селективного направления потока энергии для активации нужных компонентов химически реагирующей системы путём выбора соответствующих внешних её параметров.

Исследования (например, [7]) в области физики газовых лазеров и лазерной химии показали, что основная доля разрядного энерговклада локализуется на колебательных степенях свободы, т.е. при организации неравновесных процессов важную роль играет колебательное возбуждение молекул. Далее, именно этот механизм стимулирует химические превращения с наибольшей, по сравнению с другими каналами плазмохимических реакций, энергетической эффективностью: колебательное возбуждение реагентов в плазме позволяет сосредоточить на осуществлении химических процессов до 80% всей вложенной в разряд энергии [7].

Следует отметить, что способы получения низкотемпературной плазмы приводят к снижению производительности плазмохимических процессов по сравнению с квазиравновесной плазмой [1]. Поэтому в настоящее время конверсия углеводородов в неравновесной плазме используется в основном для получения новых, в том числе уникальных продуктов [1].

Анализ литературы показал, что для решения поставленной цели (энергоэффективное производство водорода) более предпочтительно использовать неравновесную плазму, что объясняется гораздо более низкими энергозатратами, более богатыми реакционными возможностями и более упрощённой технологической схемой.

Формирование плазмы в реакторе по плазмохимической переработке полимерных отходов

Исследования неравновесных плазмохимических процессов проводились в основном в тлеющих разрядах пониженного давления (полимеризация, обработка поверхностей низкотемпературной плазмой и т.д.).

Как известно, неравновесность плазмы достигается либо за счёт низких давлений, либо за счёт высоких градиентов электрического поля в плазме [1], реализующихся при небольших удельных мощностях поля, либо за счёт импульсного модулированного ввода мощности в плазму. Условия неравновесной плазмы легко реализуются при возбуждении реагентов газовой смеси непрерывным электронным пучком, в дуговом разряде и др.

Следует отметить, что механизмы, по которым осуществляются в неравновесных условиях химические реакции, отличаются большим разнообразием: один и тот же суммарный процесс в зависимости от степени ионизации, электронной температуры, давления и удельной энергонапряжённости разряда может осуществляться принципиально различными способами, имеющими отличающиеся энергетические эффективности.

По данным [7], при формировании низкотемпературной плазмы импульсным электронным пучком, в отличие от многих других методов, в ряде случаев обнаружено значительное снижение энергозатрат на конверсию газофазных соединений. Например, результаты анализа экспериментальных работ, посвящённых разложению примесей различных соединений (NO , NO_2 , SO_2 , CO , CS_2 и др.) в воздухе импульсным электронным пучком, показали, что энергозатраты электронного пучка на разложение одной молекулы газа ниже её энергии диссоциации [7]. Таким образом, отмеченная особенность протекания газофазных химических процессов в условиях воздействия импульсного электронного пучка обеспечивает, безусловно, перспективность использования импульсного электронного пучка для организации плазмохимических процессов в крупнотоннажном химическом производстве, в том числе и для переработки полимерных отходов.

В последние годы, в первую очередь в связи с развитием физики газовых лазеров, существенно расширился круг разрядных систем, применяемых в неравновесной плазмохимии. Неравновесные химические процессы в настоящее время успешно исследуются в несамостоятельных разрядах, поддерживаемых ультрафиолетовым излучением или пучками релятивистских электронов, в быстропроточных тлеющих разрядах повышенного давления, ВЧ- и СВЧ- разрядах [1].

Опыт работы лазеров на парах химических соединений, обобщённый в [9, 10], показал, что по своей способности диссоциировать различные химические соединения высоковольтные импульсно-периодические разряды, по-видимому, не уступают другим видам разрядов, используемых в настоящее время в неравновесной плазмохимии. Наибольшее развитие получил способ введения в активный объём высокой плотности рабочих атомов, основанный на диссоциации металлосодержащих молекул в импульсном разряде [9].

Впервые генерация в парах химических соединений рабочего металла в моноимпульсном режиме возбуждения была получена в 1968 г. с парами иодистого таллия, генерацию в парах галогенидов меди получили в 1973 г. в результате использования сдвоенных разрядных импульсов, первый из которых осуществлял диссоциацию молекул хлористой меди, второй – возбуждение атомов меди. Основное преимущество способа, основанного на создании неравновесной плотности рабочих атомов металлов для данной температуры в том, что плотность атомов металла, образующегося в рабочей зоне, практически не связана с температурой стенок камеры.

Для получения неконрагированной и устойчивой плазмы импульсного разряда в парах галогенидов металлов обычно использовались газоразрядные трубки, изготовленные из плавленого кварца с ограничивающими диафрагмами. Для уменьшения диффузии паров галогенидов металлов, а также для инициирования разряда использовались инертные газы, концентрация которых на 2 порядка и более превышает концентрацию других атомов и молекул. После закладки порошка галогенида металла трубка откачивалась насосом до 10^{-2} Па, после чего в трубку напускали инертный газ и включали разряд.

Химические соединения (галогениды, органические соединения металлов) диссоциируют при столкновении с электронами в высоковольтном разряде. Высокую плотность ато-

мов металлов в основном состоянии удаётся получить при невысокой температуре. В импульсе диссоциации основная доля энергии, вводимой в разряд, расходуется на диссоциацию молекул CuCl . Результаты исследований, приведённых в [9], показали, что за время диссоциирующего импульса в разряд вкладывается 30% от энергии, запасённой в накопительном конденсаторе. На ионизацию активной среды затрачивается не более 10% энергии.

Вопрос о механизме рекомбинации атомов меди, по-видимому, остаётся открытым. Однако, как показано в [9], что подогрев электронов в процессе рекомбинации атомов меди и галогена приводит к увеличению температуры электронов в межимпульсный период времени.

Свойства высоковольтного импульсно-периодического разряда, использующегося в лазерах на парах металлов: напряжения на электродах от нескольких до десятков кВ, плотность тока – от сотни А до нескольких кА на см^2 , частота следования импульсов от нескольких Гц до десятков кГц, длительность импульса сотни нс, давления инертного газа от нескольких до десятков кПа. Экспериментальные и теоретические исследования показали, что почти на полную диссоциацию химических соединений затрачивается 30% энергии, вводимой в разряд [9].

Таким образом, имеется потенциальная перспектива использования высоковольтного импульсно-периодического разряда, широко применяющегося и хорошо изученного в лазерах на парах металлов, для диссоциации полимерных отходов.

Принципиальная схема реактора по плазмохимической переработке полимерных отходов

Очевидно, что физическую основу реактора по плазмохимической переработке полимерных отходов составляют следующие факторы:

1. Молекулы полимерных отходов разлагаются на составляющие их атомы, молекулы и радикалы с помощью высоковольтного импульсно-периодического разряда.

2. Атомы галогенов, образующиеся в результате разложения молекул полимерных отходов, эффективно связываются с атомами металлов, добавляемых в виде паров к молекулам полимерных отходов, и образуют галогениды металлов.

3. В отсутствие галогенов, связанных в галогенидах металлов, в процессе ассоциации (рекомбинации) продуктов диссоциации молекул полимерных отходов друг с другом и реагентом образуются либо нетоксичные вещества, либо вещества с присущей им естественной токсичностью (например, мышьяк).

Необходимо, чтобы свойства реагента удовлетворяли следующим требованиям:

– энергия связи между атомами реагента и атомами полимерных отходов, за исключением атомов водорода, должна быть заметно выше энергии связи этих атомов в молекулах и радикалах полимерных отходов – тем самым будет уменьшена возможность протекания реакций, противоположных реакции разложения;

– реагент должен быть максимально универсальным, т.е. применимым для переработки максимального количества различных типов полимерных отходов;

– реагент должен обеспечивать получение наиболее ценных и ликвидных продуктов;

– стоимость реагента должна быть минимально возможной.

Учитывая сформулированные требования, наиболее приемлемыми реагентами являются металлы, имеющие относительно высокое давление паров насыщения при температурах до 1000 К и, в первую очередь, щелочные и щелочноземельные металлы, образующие прочные соединения с галогенами, входящими в состав полимерных отходов.

Наиболее полно сформулированным критериям соответствует реактор, предложенный в [11]. Технологические принципы и конструктивное решение плазмохимической переработки полимерных отходов проиллюстрировано с помощью представленной на рисунке принципиальной схемы реактора для переработки паров полимерных отходов, в состав которых не входит кислород.

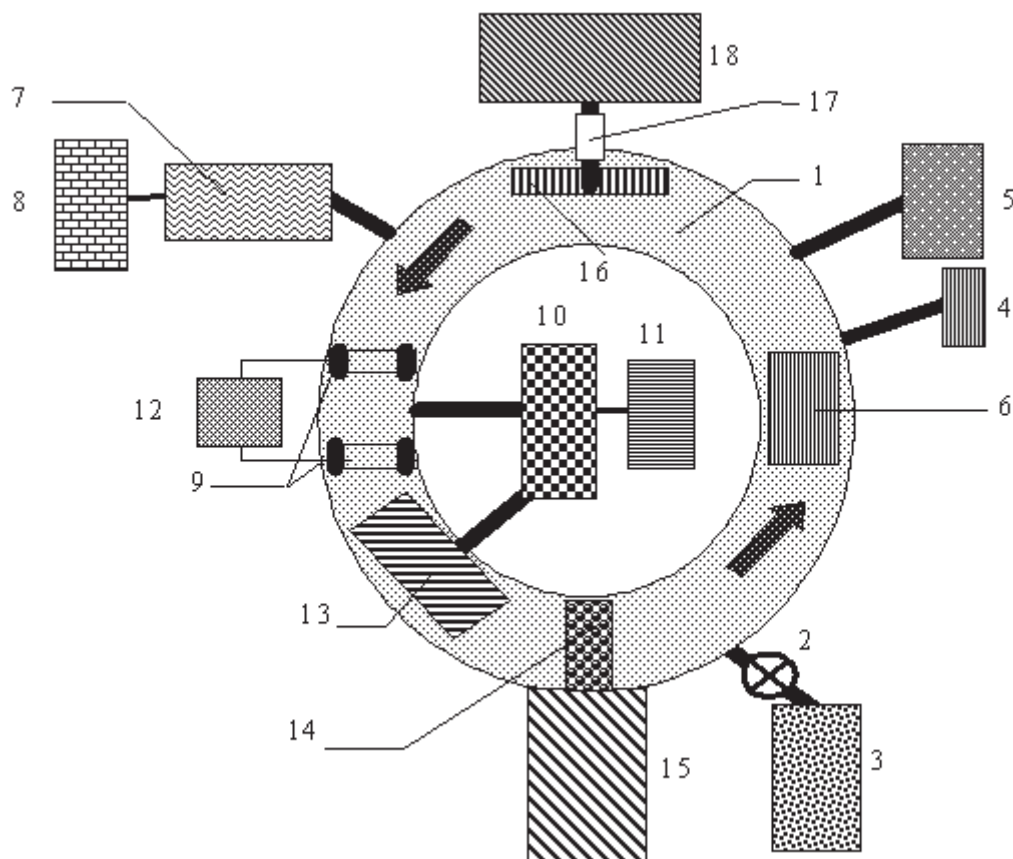


Рисунок 1. Принципиальная схема реактора для плазмохимической переработки паров полимерных отходов: *1* – реакционная камера, *2* – вентиль, *3* – баллон с инертным газом, *4* – вакуумметр, *5* – насос для откачки инертного газа, *6* – насос, осуществляющий циркуляцию инертного газа, *7* – резервуар с парами полимерных отходов, *8* – нагреватель-холодильник, *9* – разрядное устройство, *10* – резервуар с металлом, *11* – нагреватель, *12* – блок питания, *13* – термостатированный участок, *14* – приспособление для фильтрации конденсированных продуктов переработки, *15* – сборник конденсированных продуктов переработки, *16* – мембрана, *17* – насос, *18* – резервуар для сбора водорода

Реактор содержит реакционную камеру *1*, представляющую собой замкнутый вакуумноплотный теплоизолированный контур. В реакционную камеру *1* поступает через вентиль *2* из баллона *3* инертный газ, рабочее давление которого измеряется с помощью вакуумметра *4*. Насос *5* для откачки инертного газа из реакционной камеры *1* позволяет установить заданное давление инертного газа. С помощью насоса *6* осуществляется циркуляция инертного газа в реакционной камере *1* в направлении, показанном на рисунке стрелками. Из резервуара *7* в реакционную камеру *1* к инертному газу непрерывно или порциями добавляется перерабатываемое вещество, необходимое давление которого обеспечивается путём нагревания или охлаждения нагревателем-холодильником *8*. Поток инертного газа увлекает за собой и перемещает по реакционной камере *1* пары перерабатываемого вещества в направлении, показанном стрелками. Смесь инертного газа и паров перерабатываемых полимерных отходов поступает в разрядное устройство *9*, представляющее собой область, расположенную между электродами.

В разрядное устройство *9* из резервуара *10* поступают пары металла, необходимое давление которых обеспечивается путём нагревания реагента с помощью нагревателя *11*. В разрядном устройстве *9* осуществляется с помощью блока питания *12* высоковольтный импульсно-периодический разряд, посредством которого молекулы полимерных отходов разлагают-

ся на атомы, радикалы и молекулы.

Продукты диссоциации молекул полимерных отходов с потоком инертного газа поступают в термостатированный участок 13, где вступают в реакции ассоциации друг с другом и атомами регента. Образующиеся в термостатированном участке 13 продукты переработки с потоком инертного газа поступают в устройства их удаления.

Конденсирующиеся продукты переработки, пройдя через приспособление для фильтрации 14 конденсированных продуктов переработки, накапливаются в специальном сборнике 15. Дальнейшая переработка этих продуктов осуществляется на химических предприятиях. Газообразный продукт переработки – водород – через мембрану 16 откачивают с помощью насоса 17 в резервуар 18.

При наличии в составе перерабатываемых веществ кислорода среди вторичных продуктов присутствует монооксид углерода, для удаления которого из реактора необходима специальная секция. Этот вопрос требует специального решения.

Реактор для переработки измельченных твердых полимерных отходов отличается от описанного выше тем, что перерабатываемые полимерные отходы и металл подаются соответственно из контейнеров через дозаторы в реакционную камеру 1 в виде порошка, а их нагревание и перевод в газообразное состояние (в пары) осуществляется в разрядном устройстве 11 под действием высоковольтного импульсного разряда.

Составом конечных продуктов можно управлять посредством изменения параметров разряда, температуры стенок термостатированного участка, количества регента.

В таблице 1 представлены результаты расчётов масс M продуктов переработки одного кг полимерных отходов, проведённых в [11]. При проведении анализа (на примере полиэтилена, поливинилхлорида и полиэтилентерефталата) было предположено, что в импульсно-периодическом разряде в молекулах полимерных отходов осуществляется разрыв химических связей, энергия которых меньше 5 эВ, а химическим реагентом служат пары кальция. На основе состава конечных продуктов переработки проведена оценка массы кальция M_{Ca} , необходимого для переработки одного кг полимерных отходов.

Видно, что массы кальция, необходимые для переработки полимерных отходов, близки к массам перерабатываемых полимерных отходов. Очевидно, что использование больших количеств металла (не обязательно кальция) будет оправдано в том случае, когда его соединения, образующиеся в процессе переработки, имеют высокую стоимость. Кроме того, необходимо отметить, что хлорид металла (в частности, кальция) может быть использован для производства хлора, в результате чего часть металла, расходуемого в процессе переработки, будет высвобождаться, и может быть многократно использована в процессе утилизации, что приведет к снижению общих затрат металла.

Заключение

На основе анализа экспериментальных и теоретических работ, посвящённых изучению и применению различных видов плазмохимических технологий, было показано, что для экологически безопасной переработки полимерных отходов с энергоэффективным получением водорода и обезвреживания боевых отравляющих веществ предпочтительно использовать неравновесную плазму.

В качестве источника создания плазмы был выбран высоковольтный импульсно-периодический разряд. Опыт работы лазеров на парах химических соединений показал, что по своей способности диссоциировать различные химические соединения высоковольтные импульсно-периодические разряды не уступают другим видам разрядов, используемых в настоящее время в неравновесной плазмохимии. С помощью высоковольтного импульсно-периодического разряда молекулы перерабатываемых веществ разлагаются на составляющие их атомы, молекулы и радикалы.

Предложен плазмохимический реактор по переработке полимерных отходов в водород и другую ликвидную продукцию с использованием высоковольтного импульсно-

**Состав продуктов переработки, их масса M , затраты кальция M_{Ca}
на переработку одного кг полимерных отходов**

Полимерные отходы	Продукты переработки	M , кг	M_{Ca} , кг
Полиэтилен	CaC_2	2,28	1,43
	H_2	0,14	
Поливинилхлорид	CaC_2	1,03	0,96
	$CaCl_2$	0,89	
	H_2	0,05	
Полиэтилентерефталат	CaC_2	1	0,63
	CO	0,58	
	H_2	0,05	
	CN	0,1	
	PO	0,18	
	CO	0,11	
	CS	0,17	
	H_2	0,09	

Литература

1. Словецкий Д.И. Плазмохимическая переработка углеводородов: современное состояние и перспективы // Сб. мат. 3-го Межд. симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. – Иваново, 2002. – С. 55 – 58.
2. Лебедев Ю.А. Введение в плазмохимию // Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН. Школа по плазмохимии для молодых учёных России и стран СНГ.
3. Рутберг А.Ф. Исследование и создание установок по переработке токсичных веществ и смешанных отходов с использованием свободно горящих сильноточных дуг и плазмотронов переменного тока: дис. ... канд. техн. наук. – Санкт-Петербург, 2008. – 122 с.
4. Плазмохимическая технология. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3384.html> (дата обращения 08.2011).
5. Рыбкин В.В. Низкотемпературная плазма как инструмент модификации поверхности полимерных материалов//Соросовский образовательный журнал. 2000.Т.6. №3. – С.58 – 63.
6. Петров С.В. Применение паро-плазменного процесса для пиролиза органических, в том числе медицинских и других опасных отходов / С.В. Петров, Г.С. Маринский, А.В. Чернец, В.Н. Коржик, В.М. Мазунин // Современная электрометаллургия. – 2006. – № 4. – С. 57 – 66.
7. Русанов В.Д. Физика химически активной плазмы с неравновесным колебательным возбуждением молекул / В.Д. Русанов, А.Л. Фридман, Г.В. Шолин // Успехи физических наук. – 1981. – 134. – С. 185 – 235.
8. Ефремов А.М. Вакуумно-плазменные процессы и технологии / А.М. Ефремов, В.И. Светцов, В.В. Рыбкин. – Иваново, 2006. – 260 с.
9. Батенин В.М. Лазеры на самоограниченных атомах металлов / В.М. Батенин, В.В. Бучанов, М.А. Казарян, И.И. Климовский и др. – М.: РФФИ, 1998. – 544 с.
10. Батенин В.М. Лазеры на самоограниченных атомах металлов – 2 / В.М. Батенин, В.В. Бучанов, М.А. Казарян, И.И. Климовский и др. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 544 с.
11. Васильева Н.Н., Гарелина С.А., Климовский И.И. О новом способе производства химически чистого водорода из полимерных отходов и токсичных органических соединений вещества // Альтернативная энергетика и экология. – 2009. – № 3. – С. 84 – 95.