

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 533.6 : 621.373

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2021 г. А. М. Тереза^{1*}, Г. Л. Агафонов¹, Э. К. Андержанов¹, С. П. Медведев¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: tereza@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 28.01.2021;
после доработки 18.02.2021;
принята в печать 22.02.2021

Проведено численное моделирование термической конверсии продуктов газификации полиэтилена (ПГПЭ) при атмосферном давлении в диапазоне температур от 700 до 1200 К. За начальные условия были приняты экспериментальные данные, представленные в литературе. Использование различных детальных кинетических механизмов (ДКМ) показало, что процесс конверсии ПГПЭ сопровождается выделением тепла, которое резко возрастает после убыли концентрации углеводородов C_2+ . В результате термической конверсии образуются преимущественно метан и водород. Установлено, что остальными продуктами конверсии являются различные ароматические соединения C_6+ . Несмотря на то, что все используемые ДКМ показали одинаковые качественные тенденции в термической конверсии ПГПЭ, характерные времена разогрева реагирующей смеси в ходе расчетов по этим ДКМ сильно различаются. Показано, что все ДКМ предсказывают близкие по значению выходы метана и водорода с характерным одинаковым тепловыделением.

Ключевые слова: пиролиз, утилизация, отходы полиэтилена, продукты газификации, численное моделирование, химическая кинетика, термическая конверсия.

DOI: 10.31857/S0207401X21080136

ВВЕДЕНИЕ

Высокая энергоёмкость и экологические нормативы утилизации твердых и коммунальных бытовых отходов в совокупности с отходами химической промышленности требуют рациональных путей их переработки [1–4]. Одним из способов переработки таких отходов является их пиролиз [5–11]. Продукты пиролиза образуются в твердой, жидкой и газовых фазах при температурах, значительно превышающих условия их транспортировки и хранения. С изменением температуры происходят не только межфазовые переходы между состояниями веществ, но и химические превращения продуктов пиролиза. Такие процессы часто сопровождаются преобразованиями энергии, что накладывает определенные условия на эффективность дальнейшего использования продуктов пиролиза. Помимо естественного охлаждения прямых продуктов пиролиза отходов определенный интерес представляет их нагрев, в ходе которого происходит термическая конверсия [12–15]. В случае комбинированного подхода к утилизации отходов процесс осуществляется в две стадии. Сначала происходит тот или иной вид пиролиза отходов. Затем полученные продукты пиролиза сжигаются с целью

получения тепла и энергии [16] либо используются для производства энергетического сырья [17, 18] и моторного топлива [19, 20]. Конечный результат второй стадии утилизации сильно зависит не только от состава продуктов, получаемых на первой стадии пиролиза отходов, но и от условий, в которых проходит дальнейшая их конверсия [11, 20]. В этой связи получение новой информации о путях термической конверсии газообразных продуктов представляется актуальным.

Практически во всех твердых и коммунальных бытовых отходах и в целом ряде отходов химической промышленности присутствует пластик. Пиролиз является одним из распространенных и перспективных способов его переработки [7, 21]. В отходах пластика полиэтилен (ПЭ) является одним из основных компонентов. В процессе его термического разложения образуется достаточно заметное количество пиролизных газов [1, 20]. Существующий рынок вторичной переработки чистых пластмасс, особенно ПЭ, а также отходов производства пластмасс в настоящее время активно развивается [22]. В работе [20] показано, что максимальный выход газовой фазы при пиролизе ПЭ высокого давления оптимален при $650 < T < 850$ К. В обзоре [7] представлена картина

влияния рабочей температуры пиролизных установок и вида ПЭ на изменение доли выхода основных газообразных продуктов пиролиза полиэтилена. Установлено, что пиролизные газы, образующиеся из ПЭ, содержат высокотоксичные углеводороды [1, 7]. В частности, при пиролизе пластика в реакторе с кипящим слоем образуется ряд ароматических соединений, объединенных аббревиатурой ВТХ по первым буквам углеводородов — бензол, толуол, ксилол [5, 20]. Смеси подобных углеводородов рационально либо утилизировать, применяя в качестве энергоэффективного топлива, либо использовать для получения менее токсичного углеводородного сырья [4, 7, 20]. Поскольку данные процессы происходят при повышении температуры, то оба эти способа обременены не только энергозатратами, но и появлением сажи — еще одного токсичного продукта [14].

Развитие численного моделирования и расширение детальных кинетических механизмов (ДКМ), учитывающих углеводородные компоненты C_4+ , позволяют в настоящее время значительно упростить развитие конструкторских работ по созданию рациональных методик использования продуктов пиролиза ПЭ. Однако, несмотря на обилие различных ДКМ, представленных в литературе, нет согласия в результатах численного моделирования [23]. Существует две основные причины расхождений результатов моделирования при использовании различных ДКМ. Первая связана с ограниченностью ДКМ по компонентам и каналам их превращений. Вторая обусловлена различием в значениях констант скорости ведущих реакций. Следу-

ет учитывать, что каждый ДКМ адаптировался и проходил валидацию под конкретные физико-химические условия по ограниченному количеству параметров. При моделировании других процессов применяемый ДКМ может давать ошибочный результат. Вследствии этого целесообразно при численном моделировании использовать различные ДКМ.

Целью настоящей работы было проведение численного моделирования термической конверсии продуктов газификации полиэтилена (ПГПЭ) для выявления путей сепарации высокоэнергетических и экологически выгодных углеводородов.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Изучение термической конверсии заключалось в проведении расчетов ее параметров с единым фиксированным составом ПГПЭ при увеличении начальной температуры смеси. Численное моделирование проводилось с помощью программного пакета CHEMKIN III [24] при условии $V = \text{const}$. Был определен расчетный интервал времени термической конверсии, который не превышал 1 ч. Теплообмен с внешней средой, гетерогенные процессы и межфазовые переходы не учитывались. Данные по исходному составу ПГПЭ были взяты из работы [25] при температуре в газогенераторе около 950 К. Согласно [26], на выходе из газогенератора в зоне отбора проб температура на 100–150 градусов ниже. Состав исходной смеси ПГПЭ в мольных долях представлен ниже:

H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	C_4H_6	C_4H_8	C_5H_{10}	C_6H_{10}	C_6H_{12}
0.045	0.18	0.326	0.108	0.19	0.038	0.0395	0.0445	0.019	0.005	0.005

Проведение газохроматографического анализа для углеводородов C_4+ бывает часто затруднено [27, 28]. В работе [25] идентифицировать точно все углеводороды C_4+ не удалось, поэтому выше они представлены в соответствии с оценками, данными самими авторами работы [25]. Согласно [25], фракции C_4 идентифицировались преимущественно как бутadiен-1,3 и бутилен-1, фракция C_5 состояла из непредельных углеводородов, относящихся к пентенам (C_5H_{10}), большую часть из которых составлял пентен-1. Фракция C_6 в основном состоит из непредельных углеводородов C_6H_{12} , циклогексена и незначительного количества углеводородов группы C_6H_{10} . Выбор используемых при численном моделировании ДКМ определялся учетом в них углеводородов C_4+ , представленных выше. Этому условию смогли соответствовать только четыре ДКМ, представленные в работах [29]

(версия 1412), [30] (версия NIHMS53506), [31] и [32] (версия Xylene+C12_v1.mech). В ходе численного моделирования были проведены тестовые расчеты, в которых C_6H_{10} и C_6H_{12} заменялись на другие изомеры. Различие в численных результатах не превысило в этих случаях 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены временные профили изменения концентраций прямых ПГПЭ, рассчитанные по ДКМ из работ [29–32] при начальной температуре $T_0 = 800$ К. Видно, что тенденции изменения концентраций ПГПЭ схожи при расчетах по всем трем представленным ДКМ. Во всех расчетах наблюдается некоторый индукционный период убыли углеводородов C_2 и C_3 . По достижении определенного момента времени индукции

(t_{ind}) содержание углеводородов C_2 и C_3 резко спадает до нулевых значений. В противоположность углеводородам C_2 и C_3 концентрации водорода и метана начинают резко увеличиваться с достижением t_{ind} . Концентрация метана, достигая максимума, плавно снижается до некоторого квазиравновесного уровня. Рассчитанные профили концентрации водорода (рис. 1) демонстрируют характерный *S*-образный рост, не достигая максимального значения, а асимптотически приближаясь к своему квазистационарному уровню насыщения. Детальный кинетический механизм из [32] предсказывает несколько больший уровень выхода метана и в полтора раза меньший выход водорода по сравнению с расчетами по ДКМ из работ [29] и [31]. Концентрации углеводородов C_4+ в расчетах по всем ДКМ [29–32] ведут себя аналогичным образом, как и концентрации C_2 и C_3 . В расчетах по ДКМ из этих работ наблюдается относительно плавный индукционный период, при котором концентрация углеводородов C_2+ либо динамично уменьшается, либо незначительно изменяется в пределах своего начального значения.

Рисунок 1 показывает, что, несмотря на схожие тенденции роста концентраций водорода и метана и одновременное с этим уменьшение мольной доли углеводородов C_2+ , характерные значения t_{ind} различаются. При этом время резкого изменения конверсии по ДКМ из [29] более чем в 10 раз меньше соответствующих интервалов времени, рассчитанных по ДКМ из [31] и [32]. На рис. 1 не представлены расчеты по ДКМ из [30], поскольку заметная конверсия ПГПЭ для этого кинетического механизма начинается при начальной температуре $T_0 > 850$ К. С ростом T_0 все наблюдаемые тенденции конверсии ПГПЭ для ДКМ из работ [29–32] сохраняются.

На рис. 2 представлены временные профили изменения температуры T в процессе конверсии ПГПЭ, рассчитанные по ДКМ из работ [29–32] для двух значений начальной температуры T_0 . Видно, что при $T_0 = 800$ и 900 К изменение температуры во всех расчетах, как и концентрационных профилей на рис. 1, характеризуется определенным индукционным периодом, по истечении которого наблюдаются резкое тепловыделение до достижения максимума температуры и затем спад до квазиравновесного уровня. Из сравнения рис. 1 и 2 можно заметить, что профили концентрации метана и температуры симбатны по времени при $T_0 = 800$ К. При этом времена достижения максимумов концентрации метана и температуры практически совпадают и соответствуют моменту максимальной скорости нарастания концентрации водорода. И в этот же момент количество всех углеводородов C_2+ резко уменьшается. Таким образом, время достижения максимумов концентрации ме-

тана и температуры целесообразно выбрать как характерное время длительности температурной конверсии ПГПЭ. По истечении этого времени заметного изменения конверсии ПГПЭ не наблюдается. Было установлено, что с повышением начальной температуры конверсии характер изменения и роста температуры для каждого используемого в расчетах ДКМ [29–32] не меняется.

На рис. 3 представлена зависимость изменения температуры ΔT в процессе конверсии ПГПЭ от T_0 . Видно, что с ростом T_0 тепловой эффект от конверсии ПГПЭ понижается одинаково для всех ДКМ [29–32]. При этом различие в значениях повышения температуры, рассчитанных с помощью ДКМ из работ [29–32], не превышает 20% во всем температурном диапазоне. Такой результат позволяет утверждать, что все используемые ДКМ предсказывают достаточно близкий тепловой эффект конверсии ПГПЭ. Результаты расчетов этого энергетического параметра по ДКМ из [30] и [32] фактически совпадают и находятся между результатами по ДКМ из [29] и [31].

Иная ситуация наблюдается по результатам расчетов времени, за которое проходит активная фаза конверсии. За характерное время конверсии t_c был выбран временной интервал, соответствующий промежутку от начала конверсии до момента достижения максимума концентрации метана. На рис. 4 представлена температурная зависимость t_c , рассчитанная по ДКМ из работ [29–32]. Видно, что при $T_0 > 950$ К значения t_c , рассчитанные по ДКМ из [31] и [32] близки к значению, полученному по ДКМ из [29], в то время как при $T_0 = 800$ К время t_c , рассчитанное по ДКМ из [31] и [32], на порядок больше, чем по ДКМ из [29]. Расчеты t_c по ДКМ из [30] дают на порядок большее его значение по сравнению с соответствующими расчетами по ДКМ из работ [29, 31, 32] во всем представленном температурном интервале.

При анализе рис. 1 видно, что на образование метана потребовалось меньшее количество атомов углерода, чем могло появиться при убыли концентрации углеводородов C_2+ . То же самое можно сказать про атомы водорода. Анализ продуктов конверсии по всем четырем ДКМ [29–32] показывает выход целого ряда тяжелых ароматических углеводородов после достижения t_c . В то же время в каждом ДКМ предсказываются продукты различного состава (табл. 1). Только бензол является одинаковым продуктом конверсии ПГПЭ для всех ДКМ. Нафталин (naphthalene, $C_{10}H_8$) накапливается по результатам расчетов по ДКМ из работ [30–32], но фактически отсутствует как продукт в ДКМ из [29]. С другой стороны, отсутствие заметного значения концентрации $C_{10}H_8$ в расчетах по ДКМ из [29] показывает, что это компенсируется относительно высоким выходом

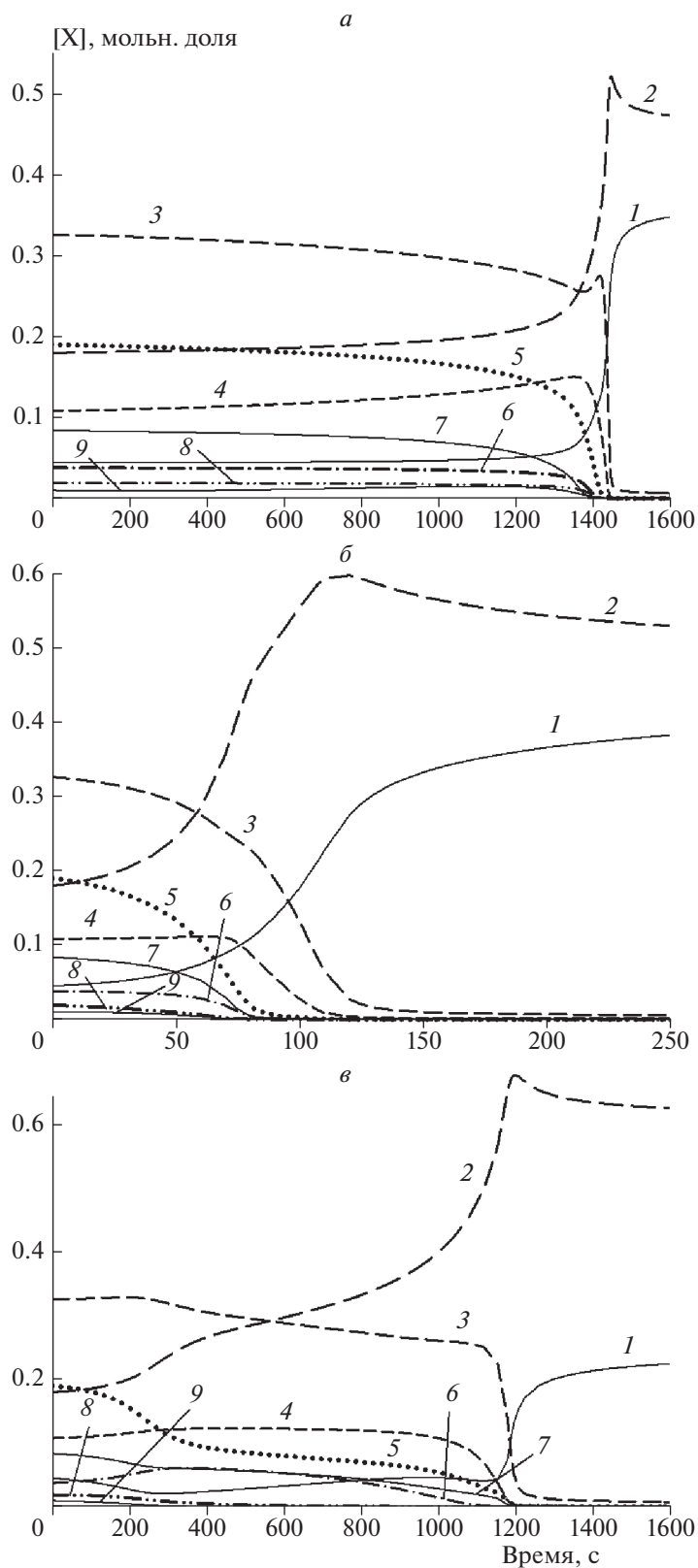


Рис. 1. Временные зависимости изменения концентрации исходных продуктов пиролиза ПЭ при $T_0 = 800$ К и $P = 0.1$ МПа для исходной смеси (см. текст), рассчитанные по ДКМ: а – [31], б – [29], в – [32]. Линии соответствуют следующим расчетам: 1 – $[H_2]$, 2 – $[CH_4]$, 3 – $[C_2H_4]$, 4 – $[C_2H_6]$, 5 – $[C_3H_6]$, 6 – $[C_3H_8]$, 7 – $[C_4H_6] + [C_4H_8]$, 8 – $[C_5H_{10}]$, 9 – $[C_6H_{10}] + [C_6H_{12}]$.

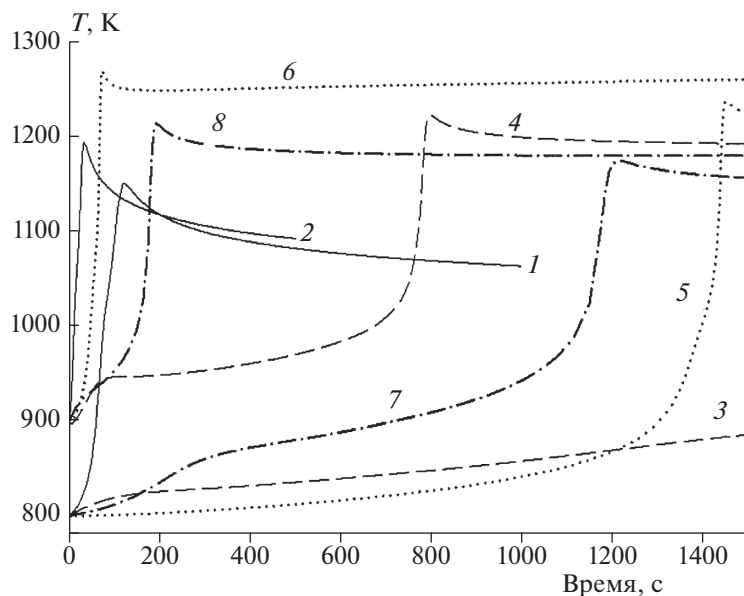


Рис. 2. Изменение температуры со временем в процессе конверсии продуктов пиролиза ПЭ для начальных температур $T_0 = 800$ и 900 К при $P = 0.1$ МПа. Линии соответствуют расчетам по ДКМ: 1, 2 – [29]; 3, 4 – [30]; 5, 6 – [31]; 7, 8 – [32].

ароматических углеводородов C_{20} , которые не представлены в трех других ДКМ [30–32]. В расчетах по ДКМ из [30] основным вторичным продуктом представлен именно $C_{10}H_8$, в то время как по ДКМ из [31] и [32] значения концентрации нафталина на порядок меньше. Разброс в концентрациях вторичных продуктов температурной конверсии ПГПЭ в расчетах с применением различных ДКМ (табл. 1) позволяет сделать только качественное утверждение, что наряду с ростом выхода метана

и водорода образуются ароматические соединения C_6+ . Наличие C_6H_6 во вторичных продуктах конверсии ПГПЭ согласуется с экспериментальными данными по регистрации этого углеводорода при пиролизе различных отходов [33–36]. В этих же работах указывается и на появление толуола, что можно видеть из результатов, полученных по ДКМ из [32]. Образование ацетилена по ДКМ из [31] можно объяснить конверсией самого бензола, когда с ростом температуры C_2H_2 обра-

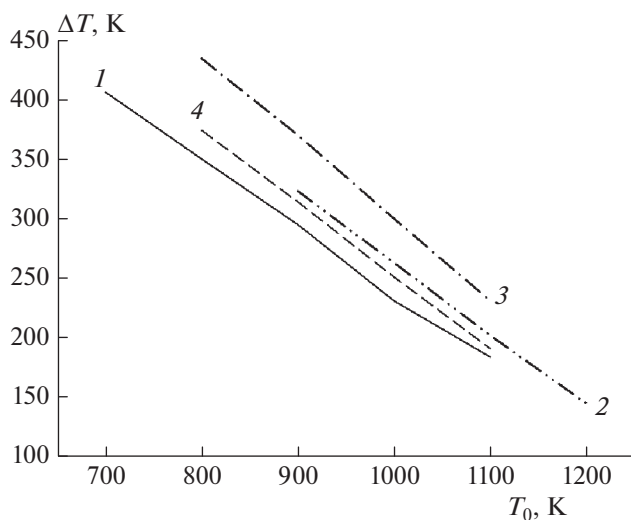


Рис. 3. Температурная зависимость роста температуры в процессе конверсии ПГПЭ. Линии соответствуют расчетам по ДКМ: 1 – [29], 2 – [30], 3 – [31], 4 – [32].

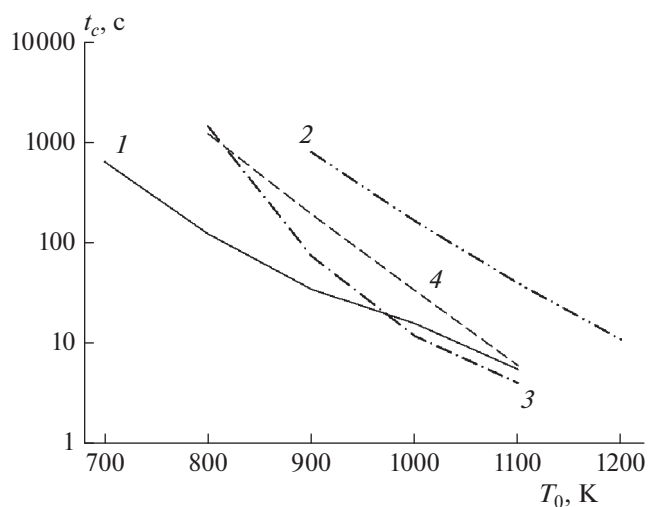


Рис. 4. Температурная зависимость характерного времени протекания конверсии ПГПЭ. Линии соответствуют расчетам по ДКМ: 1 – [29], 2 – [30], 3 – [31], 4 – [32].

Таблица 1. Основные вторичные продукты температурной конверсии ПППЭ, рассчитанные по ДКМ из работ [29–32]

Продукт	[29]	[30]	[31]	[32]
Ацетилен C_2H_2			+	
Бензол C_6H_6	+	+	+	+
Толуол C_7H_8				+
Бициклопропил-1,1 (1,1-Bicyclopropyl C_6H_{10})			+	
Инден (Indene C_9H_8)				+
Нафталин (Naphthalene $C_{10}H_8$)		+	+	+
Бифенил (Biphenyl $C_{12}H_{10}$)				+
Фенантрен (Phenanthrene $C_{14}H_{10}$)				+
Коранулен (Corannulene $C_{20}H_{10}$)	+			
Диметилбензантрацен (Dimethylbenzanthracene $C_{20}H_{16}$)	+			
Трифенилэтилен (Triphenylethylene $C_{20}H_{16}$)	+			

зуется в качестве одного из основных продуктов его пиролиза [23].

Образование в процессе температурной конверсии ПППЭ легкой энергетически и экологически выгодной фракции смеси метана с водородом, с одной стороны, и тяжелой фракции углеводородов C_6+ , с другой, позволяет путем быстрого охлаждения проводить экономически выгодное разделение газовой и твердой фаз. Дальнейшая более высокотемпературная термическая конверсия C_6+ способна приводить к образованию ацетилена и водорода в качестве продуктов [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты численного моделирования термической конверсии ПППЭ показали, что все используемые при расчетах ДКМ одинаково качественно описывают данный процесс. При этом различные ДКМ предсказывают сильно различающиеся по времени характерные особенности процесса термической конверсии ПППЭ. Расчеты показали значительный рост концентрации метана и водорода с одновременной убылью концентрации всех углеводородов C_2+ . Процесс термической конверсии ПППЭ характеризуется индукционным периодом, в течение которого концентрация всех ПППЭ изменяется незначительно. Начало резкого увеличения концентрации метана и водорода сопровождается быстрым повышением температуры до максимального значения. Все ДКМ предсказывают приблизительно равный выход метана и водорода при одинаковом тепловыделении. Установлено, что убыль углеводородов C_2+ приводит к образованию ряда ароматических соединений C_6+ . Дальнейшее быстрое охлаждение вторичных продуктов термической конверсии ПППЭ позволит отделять энергетически выгод-

ную смесь метана с водородом от тяжелых фракций C_6+ .

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Российской академии наук на 2013–2021 гг. по теме ФИЦ ХФ РАН № 49.23 (регистрационный номер ЦИТИС – АААА-А18-118031590088-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilkins E.S., Wilkins M.G. // J. Environ. Sci. Health. 1985. V. 20 № 2. P. 149; <https://doi.org/10.1080/10934528509375217>
2. Thogersen J. // Environ. Behavior. 1996. V. 28. № 4. P. 536; <https://doi.org/10.1177/0013916596284006>
3. Рзаев К.В. // Твердые бытовые отходы. 2017. № 1. С. 7.
4. Janani R., Kaveri V. // Materials Today: Proceed. 2020; <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.015>
5. Cho M.-H., Jung S.-H., Kim J.-S. // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 1389.
6. Williams P.T. // Waste Management. 2013. V. 33. P. 1714.
7. Chen D., Yin L., Wang H., He P. // Waste Manage. (Oxford). 2014. V. 34. P. 2466.
8. Ложечник А.В., Савчин В.В. // Инж.-физ. журн. 2016. Т. 89. № 6. С. 1504; <https://doi.org/10.1007/s10891-016-1517-2>
9. Czajczynska D., Krzyzyska R., Jouhara H., Spencer N. // Energy. 2017. V. 134. P. 1121; <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.042>
10. Салганский Е.А., Полианчик Е.В., Манелис Г.Б. // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49. № 1. С. 45.
11. Цветков М.В., Кислов В.М., Салганский Е.А. // ЖПХ. 2019. Т. 92. Вып. 11. С. 1363.
12. Remmler M., Kopinke F.-D. // Thermochim. Acta. 1995. V. 263. P. 113.

13. Ямпольский Ю.П. Элементарные реакции и механизм пиролиза углеводородов. М.: Химия, 1990. С. 218.
14. Агафонов Г.Л., Билера И.В., Власов П.А. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 8. С. 21.
15. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 58.
16. Леончик А.И., Савчин В.В., Долголенко Г.В. и др. // Инж.-физ. журн. 2018. Т. 91. № 6. С. 1544; <https://doi.org/10.1007/s10891-018-1882-0>
17. Кислов В.М., Жолудев А.Ф., Кислов М.Б., Салганский Е.А. // ЖПХ. 2019. Т. 92. Вып. 1. С. 61.
18. Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю., Глазов С.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 64.
19. Shudo T., Nagano T., Kobayashi M. // Intern. J. Automotive Technol. 2003. V. 4. № 1. P. 1.
20. Czajczynska D., Anguilano L., Ghazal H. et al. // Therm. Sci. Engineer. Progress. 2017. V. 3. P. 171.
21. Saptoadi H., Rohmat T.A., Sutoyo // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1737. Paper 030006; <https://doi.org/10.1063/1.4949286>
22. Kaminsky W. // J. Phys. IV. 1993. V. 3. P. 1543.
23. Tereza A., Agafonov G., Anderzhanov E. et al. // High Temp. Mater. Processes. 2019. V. 23. P. 291; <https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2019033024>
24. Kee R.J., Rupley F.M., Meeks E., Miller J.A. CHEM-KIN III. Livermore, CA: Sandia National Laboratories, Tech. Report № SAND96-8216. 1996.
25. Фролов С.М., Звегинцев В.И., Шамшин И.О. и др. // Горение и взрыв. 2020. Т. 13. № 2. С. 48.
26. Фролов С.М., Звегинцев В.И., Аксёнов В.С. и др. // Горение и взрыв. 2018. Т. 11. № 4. С. 44.
27. Генарова Т.Н., Лещев С.М., Савчин В.В., Левкина В.В. // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. науки. 2020. Т. 56. № 2. С. 235; <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-235-249>
28. Лещев С.М., Генарова Т.Н., Савчин В.В., Левкина В.В. // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 3. С. 401; <https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.3.004>
29. Ranzi E., Frassoldati A., Grana R. et al. // Prog. Energy Combust. Sci. 2012. V. 38. № 4. P. 468; <http://creck-modeling.chem.polimi.it/>
30. Herbinet O., Husson B., Ferrari M., Glaude P.-A., Battin-Leclerc F. // Proc. Combust. Inst. 2013. V. 34. № 1. P. 297; <https://doi.org/10.1016/j.proci.2012.06.005>
31. Schönborn A., Le M.D., Fournet R. et al. // Combust. and Flame. 2019. V. 205. P. 466.
32. Mehl M., Pitz W.J., Westbrook C.K., Curran H.J. // Proc. Combust. Inst. 2011. V. 33. № 1. P. 193; <https://combustion.llnl.gov/mechanisms/surrogates/gasoline-surrogate>
33. Kiran N., Ekinici E., Snape C.E. // Resources, Conservation and Recycling. 2000. V. 29. P. 273.
34. Nishino J., Itoh M., Fujiyoshi H., Uemichi Y. // Fuel. 2008. V. 87. P. 3681.
35. Gaurh P., Pramanik H. // Waste Manage. (Oxford). 2018. V. 77. P. 114.
36. Ramirez-Canon A., Munoz-Camelo Y.F., Singh P. // Environments. 2018. V. 5. P. 72.