

ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ ВАРНА

КАТЕДРА „ ТОПЛОТЕХНИКА“

Андрей Христов Андреев

***ЕКСЕРГОИКОНОМИЧЕСКИ АНАЛИЗ И ОПТИМИЗАЦИЯ НА
ТОПЛОМАСООБМЕННИ СИСТЕМИ ЗА ПИРОЛИЗА НА ОТПАДНИ
ПОЛИМЕРИ***

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертационен труд за присъждане на образователна- научна степен
„ДОКТОР“ по научна специалност 02.06.13 „Промислена топлотехника“

Научен ръководител: доц. Д-р инж. Даниела Чакърва

ВАРНА

2018

Дисертационният труд е с обем 157 страници. Съдържа въведение, шест глави, изводи и приложение. Основният текст на дисертацията съдържа 45 фигури и 29 таблици. Използвани са 151 източници на информация-цитирани са 142 броя на латиница и 9 на кирилица.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за публична защита на заседание на Разширен катедрен съвет на катедра „Топлотехника“ на Корабостроителен факултет към Технически университет- гр. Варна на 2018г.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на г. от ч. в на открито заседание на жури, сформирано със заповед на Ректора №/..... г. Материалите по защитата (дисертация, рецензии и становища) са на разположение на интересувашите се в Докторантски център, стая 318 НУК.

I. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. АКТУАЛНОСТ НА ПРОБЛЕМА

В момента светът е изправен пред значителни проблеми като недостиг на изкопаеми горива и замърсяване на околната среда. Проблемите непрекъснато се изострят поради увеличаващото се население и съответно увеличаващото се енергийно потребление на глава от населението (Табл.1.1.1). Тези данни могат да се видят в ежегодния доклад на „British Petroleum” (BP Statistical Review of World Energy), показващ тенденциите в световното потребление на енергия.

За да се преодолеят проблемите, все по-голямо внимание се обръща на възобновяемите енергийни източници, които носят икономически и социални ползи (Табл. 1.1.2). Биогоривата от първо поколение (етанол от захар и биодизел от растителни масла) са вече на пазара, а второто поколение горива от нехранителни вещества и отпадъци са в процес на разработка.

Табл. 1.1.1 Потребление на първични енергийни ресурси

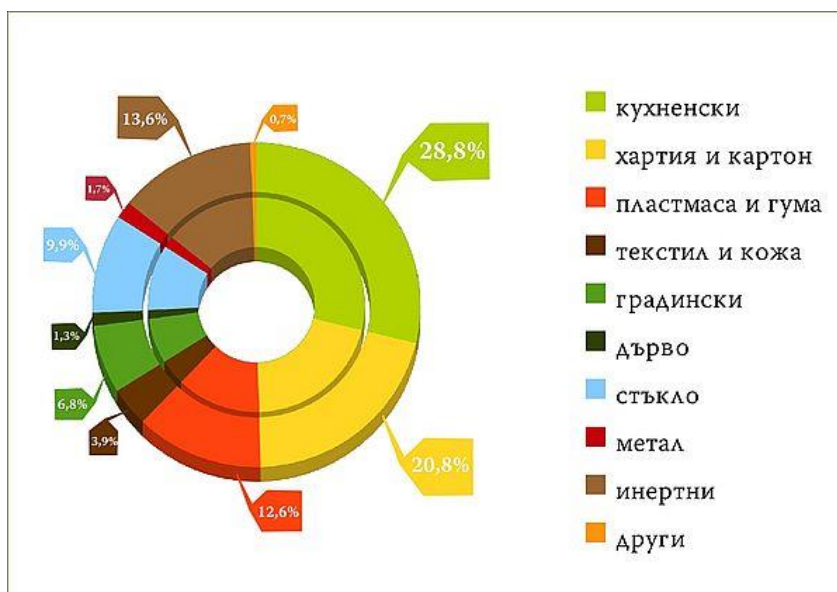
Еквивалент петрол млн.т/г	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	Промяна спрямо 2012 в %
Австрия	34,7	35,4	36,2	36,0	35,1	35,8	34,7	36	33,7	35,4	34	-3,7%
България	19,4	19,1	19,6	20,1	19,6	19,5	17,1	17,8	19,1	18,1	17,1	-5,2%
Великобритания	225	227	228	225	218	214	203	209	196	201	200	-0,5%
Германия	337	337	333	339	324	326	307	322	307	317	325	2,8%
Италия	181	185	185	184	182	180	167	173	169	163	158	-2,4%
Русия	642	649	648	675	680	683	647	674	695	699	699	0%
Турция	78,4	83,2	86,1	96,2	103	102	103	110	117	122	122	0%
Сев. Америка	2762	2821	2843	2827	2871	2820	2690	2778	2779	2723	2786	2,6%
Азия	2994	3289	3487	3707	3890	4002	4152	4508	4755	4993	5151	3,4%
Европа	2913	2961	2967	3017	3011	3013	2839	2948	2932	2942	2925	-0,3%

Табл. 1.1.2 Използване на течни горива от възобновяеми енергийни ресурси

Еквивалент петрол млн.т/г	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	Промяна спрямо 2012 в %
Австрия	26	48	70	105	220	263	354	375	370	370	378	2,5%
България	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Великобритания	9	9	39	219	359	276	180	304	253	299	449	50,5%
Германия	613	890	1525	2488	3181	2720	2728	2888	2825	2888	2815	-9,2%
Италия	232	272	340	585	443	617	758	670	456	292	292	0,3%
Русия	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Турция	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Сев. Америка	5339	6488	7612	9906	13922	19654	22422	26327	29405	28282	29505	4,6%
Азия	491	604	834	1304	1732	2910	3320	4021	4525	5406	6071	12,6%
Европа	1619	2037	3157	5058	6826	8223	10288	11200	10318	11133	10988	-1,0%

В световен мащаб се произвеждат и получават по естествен път големи количества полимери, като производството и потреблението всяка година постоянно нараства. Независимо от ценните си качества, много от излезлите от употреба полимери са просто изхвърлени на различни места, и са един от основните замърсители на околната среда.



Фиг.1.1.1 Морфологичният състав на битовите отпадъци, събрани в контейнерите за смесено събиране извършено от "АЛАРА 2000" за гр. София-2008г.

Голяма част от тях не са биологично разградими, устойчиви са на действието на влагата, химични реагенти, слънчева светлина и микроорганизми. Изхвърлени на сметищата техният "живот" продължава и при неправилното им съхранение е възможно да възникнат пожари и заразни болести. Влиянието на тези отпадъци върху околната среда може да бъде сведено до минимум, чрез тяхното рециклиране или оползотворяването им като енергия.

Процесът пиролиза намира приложение при третирането на твърди органични отпадъци, като отпадни гуми, пластмаси, биомаса, животински отпадъци и твърди остатъци от пречиствателни станции. Чрез загряване в

безкислородна среда те се разлагат и се получават твърди, течни и газообразни продукти, които имат приложение като горива или суровини за химическата промишленост.

Инсталациите в които се провежда процесът са различни и всички имат някакви предимства и недостатъци. В условията на конкуренция и динамичен пазар на горива с не винаги ясни правила на ценообразуване, се налага да се търсят начини за намаляване на експлоатационните разходи на промишлените уредби и да се намалят до минимум загубите.

2. ЦЕЛ НА ИЗСЛЕДВАНЕТО

Основната цел на дисертационния труд е да се разработи методика за прилагане на ексергийния анализ, за оценяване ефективността на системи за пиролиза на отпадни полимери, с цел получаване на различни видове горива.

Методиката включва алгоритми за оценка на ексергийната ефективност, модели определящи оптимални условия за протичане на процесите и сравнителен анализ на резултатите.

3. ОБЕКТ И ПРЕДМЕТ НА ИЗСЛЕДВАНЕТО

Обект на изследването е процесът пиролиза, при който за суровина се използват отпадни гуми. Целта на експерименталната част е да се получат данни за процеса, които да се приложат в ексергийния анализ и следващата оптимизация. За постигането на тази цел е създадена лабораторна уредба, на която са проведени редица експерименти, при различни условия.

4. МЕТОДИ НА ИЗСЛЕДВАНЕТО

Методите, чрез които са постигнати поставените задачи в дисертацията, включват:

- Експериментална част в която при различни условия са получени материални и енергийни балансови зависимости.
- Метод за термодинамичен анализ- ексергиен анализ.
- Оптимизационен метод използващ корелационен и регресионен анализ.
- Сравнителен метод.

5. НАУЧНА НОВОСТ НА ИЗСЛЕДВАНЕТО

Разработена е методика за ексергиен анализ на пиролизна система, където физичната и химична ексергия се разглеждат диференцирано и общо с цел да се покаже къде ексергийните загуби в системата са най-големи и от какъв вид са те. Анализването на тази информация дава насока какви мерки да се предприемат или какво да се промени в промишлената система така, че загубите да се сведат до минимум.

Представената последователност от проведени експерименти, ексергиен анализ и оптимизация е използвана за откриване на слабите места на процеса пиролиза, и на база резултати и анализ е разработен нов пиролизен реактор и система, които са енергийно по-ефективни. Обикновено изследователите на такъв тип процеси се ограничават само с някой от етапите, без да търсят решение на всички проблеми.

6. ПРАКТИЧЕСКА ПОЛЗА НА ИЗСЛЕДВАНЕТО

Представената методика за ексергиен анализ, може да се използва при проектиране и оптимизация на промишлени пиролизни системи. Приложение има и при съществуващи вече изградени и работещи системи, тъй като суровините, които се подлагат на пиролиза са много разнообразни и това налага непрекъснатата промяна на условията в пиролизния реактор.

Разработеният пиролизен реактор с индукционно загряване, в който същевременно се получава разделяне на пиролизното масло на фракции към момента няма аналог. Предложената система за автоматично управление позволява системата да се самоконтролира, т.е. постигнат е така популярният през последните години в областта на автоматизацията- Advanced process control (APC).

7. МЯСТО НА ИЗСЛЕДВАНЕТО

Изследванията, необходими при разработването на дисертацията са проведени в катедра „Топлотехника“ към ТУ-Варна.

Взетите проби от проведените експерименти са подложени на анализ в микроаналитична лаборатория за „Елементарен анализ“ към ИНСТИТУТ ПО ОРГАНИЧНА ХИМИЯ С ЦЕНТЪР ПО ФИТОХИМИЯ- БАН.

8. АПРОБАЦИЯ НА ИЗСЛЕДВАНЕТО

Основните положения и резултати от дисертационния труд са докладвани и публикувани на следните конференции:

A. Andreev, D. Chakurova, „Pyrolysis Of Waste Tires And Waste Products From Agriculture“, Science and technologies: Volume IV, 2014

A. Андреев, Д. Чакърва, „Енергиен и ексергиен анализ на пиролизата на отпадни гуми“, XXI Научна конференция с международно участие, ЕМФ 2016, Сборник с доклади, Созопол, България, Volume I, 2016.

A. Андреев, „Експериментално получаване на горива от отпадни гуми чрез пиролиза“, Дни на механиката, ТУ-Варна 2016 стр.77-82.

A. Андреев, „Оптимизация на условията (параметрите) за пиролиза на отпадни полимери“, XXII Научна конференция с международно участие,

ЕМФ 2017, Сборник с доклади, Созопол, България, Volume I, pp 236-240, 2017.

А. Андреев, „Видове технологични схеми за реализация на пиролиза на отпадни полимери. Оптимизирана технологична схема.“, XXII Научна конференция с международно участие, ЕМФ 2017, Сборник с доклади, Созопол, България, Volume I, pp 230-236, 2017.

II. СЪДЪРЖАНИЕ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

ГЛАВА 2: ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

Обхваща преглед и анализ на добива на енергийните източници и как тяхната цена оказва влияние върху световната икономика. Разгледано е паралелно с това и развитието на термохимичните процеси на разлагане от древността до наши дни.

Проследено е развитието на моделите описващи процеса пиролиза през годините, съответно механизмът и етапите през които преминава и са сравнени някои кинетични зависимости.

В литературния обзор са разгледани също съществуващите конструкции реактори и условията при които протичат процесите газификация, частично окисление и пиролиза. Реакторите са разгледани по отделно и като част от големи промишлени технологични схеми.

Детайлно са анализирани методите на термодинамичен анализ на системи за пиролиза- теоретични и експериментални, както и методите и подходите за оптимизация на термохимичните процеси на разлагане на полимери.

Като заключение върху направения обзор и анализ на досегашните научни изследвания на проблема, са направени следните обобщения и изводи:

- Термохимичните процеси на разлагане са познати от дълбока древност. През някои периоди те са намирали своето място в промишлеността и икономиката, като са получавали своето развитие, но през други са забравяни. Причините за това имат икономически и политически характер. Днес интересът към тези процеси отново е голям, но към тях се гледа не само като възможност за решаване на икономически проблеми, но и на екологични.
- Съществуват множество различни модели, които описват механизма на протичане на процеса пиролиза. Проследявайки развитието им през годините се вижда тяхното подобрене относно по- пълното описание на процеса което дават. Разбирането на тези модели и правилното им

приложение, при разработването и проектирането на промишлени уредби, ще доведе до получаване на оборудване, което е енергийно и икономически по-ефективно.

- От направения литературен обзор се вижда, че има много изследователи на процеса пиролиза. Част от тях се занимават с изследване влиянието от термодинамична гледна точка на различни фактори, влияещи върху скоростта на протичане на процеса и енергийната му ефективност. Други използват само процесни симулатори, търсят оптимална технологична схема, която да е ефективна.

Интересни са изследванията, при които има експериментална част и на база получените данни са изведени статистически модели, даващи оценка за влиянието на отделни фактори върху процеса. В тези работи се съчетава прилагането на моделите описващи процеса, отчита се влиянието на различни фактори от термодинамична гледна точка и се търси начин всичко това да се приложи в реализирането на една ефективна промишлена уредба.

В съответствие с направените изводи е формулирана целта на дисертационната работа, за постигането на която се поставят за решаване следните основни задачи:

1. Да се създаде експериментална уредба, на която да се проведат експерименти с отпадни полимери при различни условия. Проведените експерименти трябва да покажат балансово връзката между суровините подлагани на пиролиза и получените продукти. Също така е необходимо експериментално да се проучи влиянието на температурата и скоростта на загряване в пиролизния реактор върху количеството пиролизни продукти. Получените експериментални данни при различни условия трябва да се сравнят както помежду си, така и с резултати на други изследователи.
2. Да се създаде методика за ексергиен анализ на системи за пиролиза, приложението на която да даде оценка на процеса и системата като цяло, също така и по отделни модули. Необходимо е методиката да показва къде ексергийните загуби са най- големи и какъв вид е ексергията.
3. От натрупаната статистическа информация, на база проведени експерименти да се получат математични модели, които да дадат оценка на влиянието на различни фактори върху протичането на

процеса. Необходимо е да се определят условията, при които има най-голям добив на пиролизните продукти.

4. След анализ на данните от проведените експерименти, ексергийния анализ и оптимизация на процеса, да се предложи подобрене на съществуващите системи за пиролиза или пиролизен реактор, където производителността на системата да се увеличи и намалят енергийните загуби. Сравнението на системите да се извърши по използвана енергия за единица получаван продукт или производителност спрямо натоварването по суровина. Необходимо е да се направи сравнение и по финансовите разходите за използвана енергия.

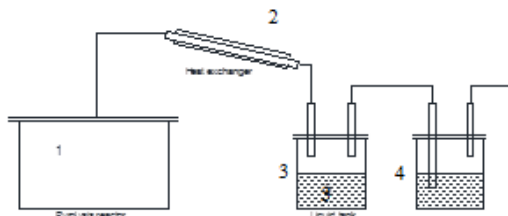
ГЛАВА 3: ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

В тази глава се решава първата от поставените задачи на дисертационната работа. Разглежда се създадената лабораторна експериментална уредба за пиролиза на отпадни полимери. Условията на които да отговаря експерименталната уредба и методът на експеримента. Разглеждани са също проведените експерименти при различни условия и е направено сравнение и анализ на получените резултати.

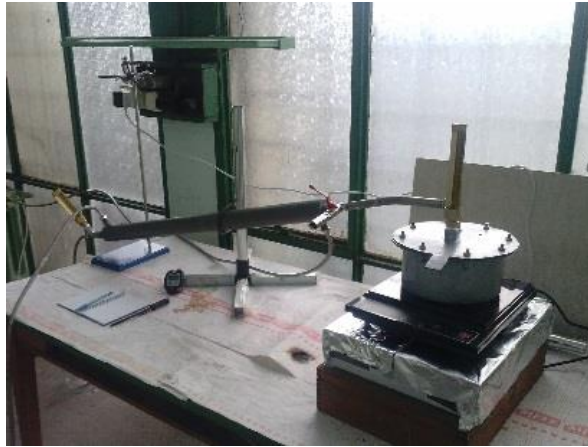
ОПИСАНИЕ НА ЕКСПЕРИМЕНТАЛНАТА УРЕДБА

За да се изпълни основната цел на дисертационния труд, е необходимо получаването на адекватни данни от процеса пиролиза. За целта е направена лабораторна уредба, на която са проведени редица експерименти, при различни условия.

Лабораторната уредба (Фиг.3.1.1) се състои от пиролизен реактор-1, топлообменник-2, резервоар за течен продукт-3 и хидрозатвор-4. Поставени са термометри за измерване на температурата в различни точки от уредбата, също така и пробоотбори за отбиране на проби, на които да се определя състав и концентрация.



Фиг.3.1.1 Принципна схема на експерименталната уредба



Фиг.3.1.2 Общ изглед на експерименталната уредба

Основният компонент в лабораторната уредба е *пиролизният реактор (1)*. Поставени са няколко критерия, на които трябва да отговаря реакторът.

Първият критерий е свързан с условието за херметичност- да не пропуска постъпване на въздух след затваряне.

Вторият е да е изработен от материал, който да позволява индиректно нагряване до високи температури, без да се получават деформации.

Третото условие, на което трябва да отговаря е да позволява да се нагрява от различни източници на топлина- директен пламък, електрическа енергия и индукционно нагряване.

Четвъртото условие е свързано с материала от който трябва да са направени уплътненията на фланцевите връзки. Той трябва да издържа на високи температури и да бъде инертен спрямо работната среда (трябва да е устойчив на процеса пиролиза).

Петото условие е свързано с минималните загуби на топлина. За да се изпълни е подбрана цилиндрична форма на реактора, която осигурява минимална топлообменна повърхност на стената на реактора с околната среда и е топлоизолирана.

Охлаждаща система (2)

За нуждите на експеримента е използван топлообменник тип тръба в тръба. В тръбното пространство постъпва газ, който се получава в пиролизния реактор с температура равна на температурата в работната среда на реактора, а в междутръбното пространство се подава охлаждаща вода. По този начин се осигурява охлаждане на получения газ и кондензация на по-тежките въглеводороди.

Сепарационна система (3,4)

Сепарационната система е поставена след топлообменника. Целта е да се разделят газа и полученото пиролизно масло и да се осигури хидрозатвор, който да не позволява постъпването на атмосферен въздух в системата.

МЕТОДИКА НА ЕКСПЕРИМЕНТА

В пиролизния реактор се поставя дискретно количество суровина, която се подлага на загряване. Получените пари от разлагането на суровината се охлаждат в топлообменник и част от тях кондензират. Течният продукт се събира в резервоар, а некондензираните газове напускат системата преминавайки през хидрозатвор, който не позволява постъпването на атмосферен въздух в системата.

Отпадната гума, която се подлага на пиролиза е с познат качествен и количествен състав. Експеримента се провежда при предварително зададена температура в реактора. Отчита се количеството получено пиролизно масло и получен твърд остатък след завършване на експеримента. Получените продукти се подлагат на анализ за да се определи техният елементен качествен и количествен състав. Анализите са изработени в Микроаналитична лаборатория за „Елементен анализ“ към ИНСТИТУТ ПО ОРГАНИЧНА ХИМИЯ С ЦЕНТЪР ПО ФИТОХИМИЯ- БАН.

Полученият пиролизен газ се подлага също на анализ. Чрез газов анализатор е определен състава му, а количеството е определено тегловно, основавайки се на материалния баланс.

Отчита се също така разхода на охлаждащата вода чрез ротаметър и температурата на вход и изход на топлообменника.

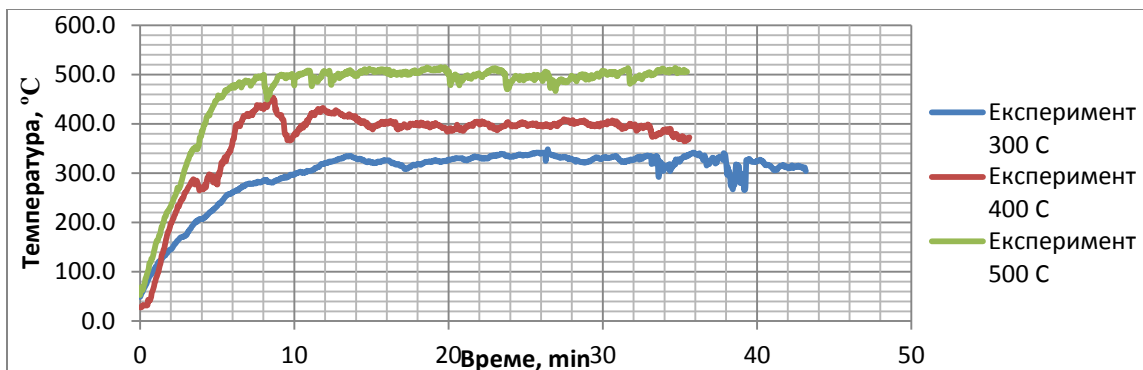
За нуждите на енергийния и ексергиен баланс се отчита също и внесена в системата енергия.

Прието е, че процесът протича до момента, в който спре да се отделя газ от реактора.

Полученото пиролизно масло от проведените експерименти се подлага допълнително на дестилация.

АНАЛИЗ НА ПОЛУЧЕНИТЕ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДАННИ

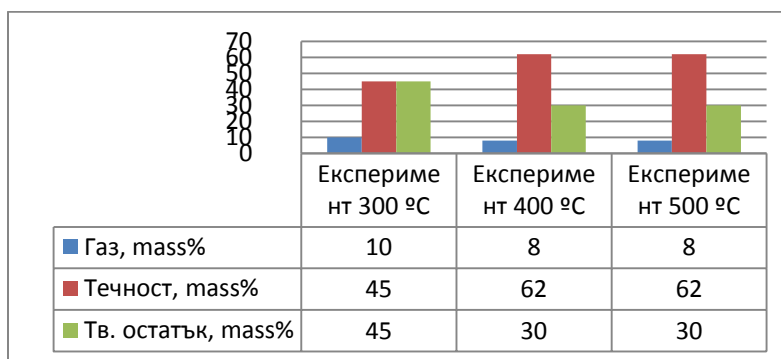
От проведените сравнителни експерименти с една и съща суровина, при различни условия се наблюдава, че времето за протичане на процеса до „пълно“ оползотворяване на суровините, зависи от температурата в пиролизния реактор. Експериментът при 300 °С показва, че процесът протича за 45min, а при 400 °С и 500°С за 35min. Сравнението на експериментите, при различните условия е представено на Фиг. 3.6.1.а.



Фиг. 3.6.1.a. Продължителност на експеримента при различни температури

При едновременно сравнение на времето, за което протича процесът при различни температурни условия в реактора се вижда, че основно то зависи от скоростта на загряване.

Наблюдава се също така и разлика в количественото отношение на получените продукти (газ, течност и твърд остатък). Графично е представено на Фиг.3.6.1

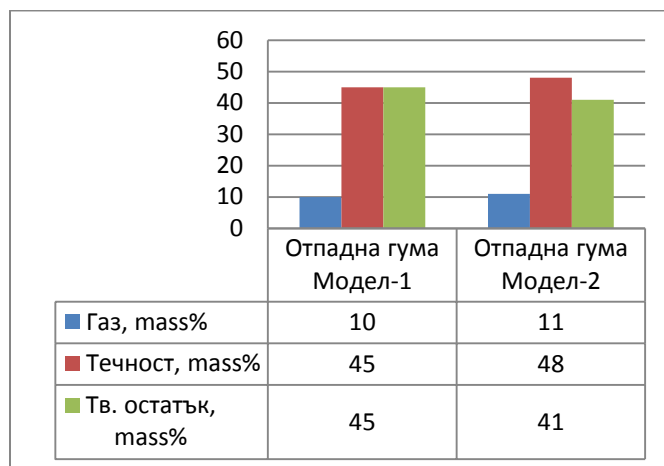


Фиг.3.6.1 Количествено сравнение на получените продукти, при различен температурен режим

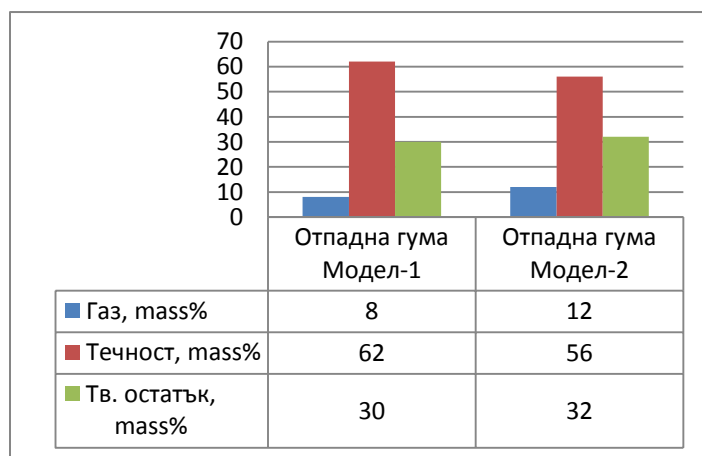
При сравнение на количествата получени продукти се вижда, че при различни условия полученият газ е приблизително в еднакво масово съотношение. В сравнение с него има разлика, при количеството получена течност. От графиката се вижда, че при ниска температура (300⁰ C) се отделя по-малко количество течност в сравнение с 400 - 500⁰ C, където то е повече.

Получава се и различно количество твърд остатък след приключване на процеса. При 300⁰C неговото количество е по-голямо в сравнение с другите два режима на работа. Причината за наблюдаваните разлики в количеството получени продукти е, че при ниска температура, процесът протича до равновесно състояние, при което спира разлагането на полимерните съединения и получаването на въглеводороди с по-къса верига.

При сравнение на количествата получени продукти при едни и същи условия, но от различни суровини се наблюдават също разлики. Сравнението е направено на Фиг.3.6.2. и Фиг.3.6.3.



Фиг. 3.6.2 Количествено сравнение на получените продукти 300°C



Фиг. 3.6.3 Количествено сравнение на получените продукти при 500°C

Причината за разликата в количественото отношение на продуктите, получени чрез пиролиза на различни суровини, трябва да се търси в разликата на състава и строежа на суровините. Има много експериментални данни в (Thomas P., 2007), които потвърждават това и са разгледани в детайли отделните етапи на процеса и какви групи съединения се получават.

Съставът на получения пиролизен газ е представен в Табл.3.6.3. Всички компоненти в него сами по себе си представляват гориво. Запалин газът гори, като се отделя черен дим, който е характерен за случаите при които имаме непълно изгаряне или голямо количество на CO. В нашия случай се вижда, че процентно CO е в голямо количество. Интересно е тук да се спомене, че има разработени ДВГ, с газова уредба, които са предназначени за изгаряне на газ с подобен състав.

Табл.3.6.3 Качествен и количествен състав на пиролизния газ

Компонент	mass %
H ₂	2.08
CO	34.2
CO ₂	27.48
NO	6.63
NO ₂	15.89
CH ₄	12.66
C ₆ H ₆	1.06



Фиг. 3.6.4 Изгаряне на пиролизен газ

Третият продукт на процеса пиролиза е твърдият въглероден остатък. Качественият и количествен състав са представени в Табл.3.6.4.

При „пълно“ протичане на процеса пиролиза, твърдият остатък е сух и много лесно се раздробява на прах. Това му свойство е необходимо да се използва, при проектирането или оптимизирането на уредбите в които протича процесът.



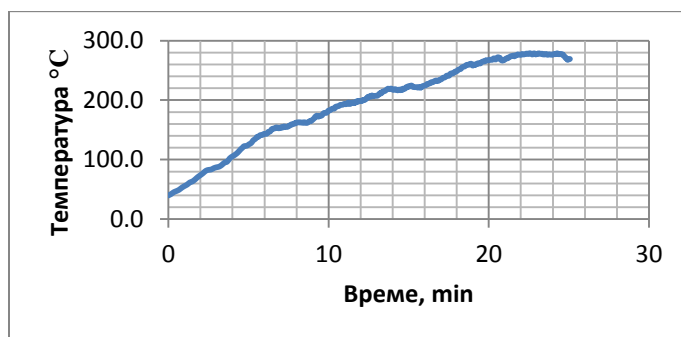
Фиг. 3.6.5 Твърд въглероден остатък

Табл.3.6.4 Качествен и количествен състав на твърдия въглероден остатък

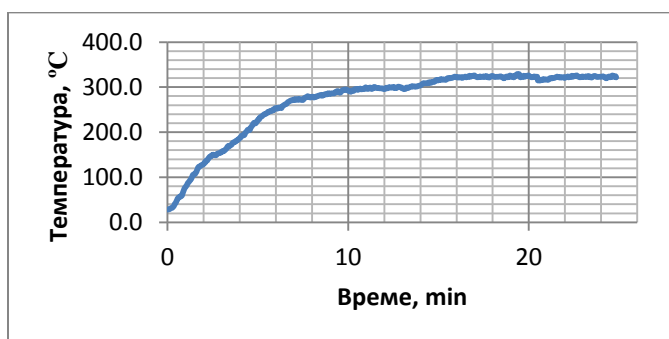
Елементен състав	mass%
C	90.48
H	3.68

N	2.71
S	2.84
O	0.29
Общо	100

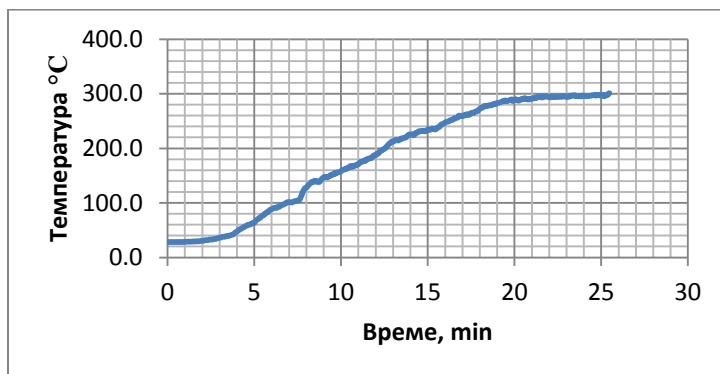
Полученото количество пиролизно масло е подложено на атмосферна дестилация, за да се установи фракционният състав. При разделянето се следи изменението на температурата на кипене и чрез нея се определят основните фракции. Фракционната крива на разделяне на пиролизното масло, получено при 300°C е представена на Фиг. 3.6.6, при 400°C на Фиг.3.6.7 и при 500°C на Фиг. 3.6.8.



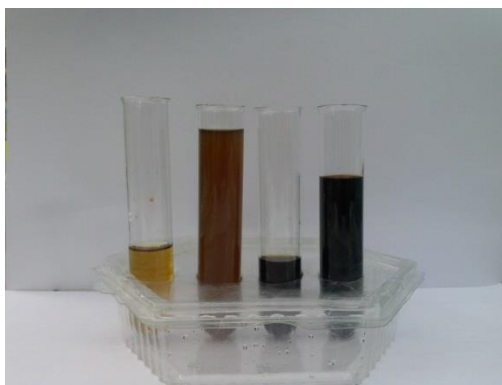
Фиг. 3.6.6 Фракционна крива на пиролизно масло при 300°C



Фиг. 3.6.7 Фракционна крива на пиролизно масло при 400°C



Фиг. 3.6.8 Фракционна крива на пиролизно масло при 500°C



Фиг.3.6.9 Основни фракции на пиролизното масло получено при 500°C

Табл. 3.6.1 Сравнение на фракциите на пиролизно масло

Пиролизно масло при 300°C			Пиролизно масло при 400°C			Пиролизно масло при 500°C		
Фракция	Добив mass%	Плътност kg/l	Фракция	Добив mass%	Плътност kg/l	Фракция	Добив mass%	Плътност kg/l
1	2	3	4	5	6	7	8	9
< 160°C	28.4	0,85	< 135°C	12,5	0,87	< 110°C	11,29	0,77
160-230°C	16.2	0.91	135-270°C	50	0,90	110-240°C	43.54	0,87
230-270°C	24.4	1	270-340°C	8,9	1	240-300°C	11,29	1
270°C <	30.9	1<	340°C <	28,6	1,14	300°C <	32,25	1,11

Много важен момент на който трябва да се обърне внимание при сравняване на фракционния състав на пиролизното масло, получено при различни условия е това, че фракциите получени при 500°C са много близки до фракциите, получени при разделянето на нефта чрез атмосферна дестилация.

Табл. 3.6.2 Фракции, получавани при атмосферна дестилация на нефта

Фракция	Интервал на кипене, °C	Въглероден състав
1	2	3
Лек бензин	70-120	C ₅ – C ₁₂
Лигроин	150-230	C ₈ – C ₁₄
Керосин	200-300	C ₉ – C ₁₆
Газбол	240-360	C ₁₅ – C ₂₅
Мазут	360<	Висши

Табл.3.6.3 Елементен качествен и количествен състав

Компонент	Отпадна гума			Пиролизно масло			Твърд остатък			Пиролизен газ		
	mass%	mass,g	mol%	mass%	mass, g	mol%	mass%	mass, g	mol%	mass%	mass, g	mol%
C	85.08	85.08	35.81	87.00	53.94	37.70	90.48	27.14	53.89	72.4	5.792	20.05
H	9.76	9.76	48.95	10.00	6.20	51.64	3.68	1.10	26.12	13	1.04	42.89
N	2.93	2.93	14.69	2.00	1.24	10.33	2.71	0.813	19.23	11	0.88	36.29
S	0.97	0.97	0.15	0.00	0.00	0.00	2.84	0.852	0.63	0.00	0.00	0.00
O	1.26	1.26	0.40	1.00	0.62	0.33	0.29	0.087	0.13	3.67	0.294	0.76
Общо	100	100	100	100	62	100	100	30	100	100	8	100

От проведените експерименти могат да се направят следните изводи и заключения:

- От проведените експерименти се вижда, че скоростта на протичане на процеса пиролиза зависи силно от поддържаната температура в реактора. Също така от нея се намират в зависимост и количествата на получаваните пиролизни продукти.
- Суровините, които се подлагат на пиролиза са разнообразни и притежават характерни свойства в зависимост от предназначението, което са имали. Техният елементен качествен и количествен състав оказва влияние върху количеството на пиролизните продукти. Това е доказано чрез експерименти, проведени при едни и същи условия с различен вид суровина.
- Подложено на атмосферна дестилация, пиролизното масло се разделя на четири основни фракции, които са много близки до фракциите получавани при атмосферна дестилация на петрола. Това дава възможност третирането на отпадни полимери чрез пиролиза да намери своето място в големи рафинерии за преработка на нефт, където ефективността на процеса може да се подобри, като се използват отпадни топлини от други производства.

- Сравняването на експериментални резултати и получаването на значими изводи от тях за процеса пиролиза е коректно, в случаи когато експериментите са проведени в стационарни условия и тесни граници на наблюдаваните параметри на процеса.

- При търсенето и разработването на ефективен пиролизен реактор и уредба, трябва да се обърне внимание на експеримента проведен с индукционно загряване. От него се вижда, че има възможност процесът пиролиза да се интензифицира и да се повиши производителността на пиролизния реактор, което от своя страна ще доведе до намаляване на себестойността на получаваните продукти.

Няма информация да са провеждани експерименти или да е реализиран пиролизен реактор, при който внасянето на енергия в него да се извършва чрез индукция. Това налага след допълнителен анализ на резултатите да се развие идеята и да се разработи реактор и система, които да са по- ефективни от сега използваните в промишлеността.

ГЛАВА 4: ТЕРМОДИНАМИЧЕН АНАЛИЗ НА ПРОМИШЛЕНИ СИСТЕМИ

В тази глава е предложена методика за ексергиен анализ на системи за пиролиза. Показан е начин за определяне ексергиите на потоците и е направена оценка на ефективността на процеса. Посочени са местата в системата, където загубата на ексергия е най- голяма.

МЕТОДИКА ЗА ТЕРМОДИНАМИЧЕН АНАЛИЗ НА ПРОЦЕСА ПИРОЛИЗА

При изследване на термохимичните процеси на разлагане, има значение т.нар. степен на конверсия. Тя показва каква част от подложената на обработка суровина се превръща в желани продукти. Трябва да се отбележи, че всички продукти на процеса пиролиза са желани и имат своето приложение, но определянето ще се направи за получаваните количества пиролизен газ и пиролизно масло. Освен това, за по- голяма точност се разглежда конверсията, спрямо съдържанието на С- атом в суровината и продуктите, тъй като чрез него може да се направи коректна съпоставка между различни видове промишлени инсталации, работещи с различни суровини.

$$\varphi_m = \frac{m_{gas} + m_{liq}}{m_{total}} \quad (4.3.1)$$

$$\varphi_C = \frac{m_C^{gas} + m_C^{liq}}{m_C^{total}} \quad (4.3.2)$$

Където:

φ_m, φ_C - степен на конверсия спрямо количеството суровина и въглерод.

m_{gas}, m_{liq} - масата на получаваните пиролизен газ и пиролизно масло.

m_{total} - масата на суровината подлагана на пиролиза.

m_C^{gas}, m_C^{liq} - масата на въглерода съдържащ се в пиролизния газ и масло.

Ексергийният анализ на реални химико-технологични и енергетични системи зависи от методиката за определяне на ексергията на материалните потоци.

Енталпията и ентропията (h и s) на различните вещества и смеси се определя от справочната литература или чрез използване на специализиран софтуер. За нуждите на дисертационния труд е използван софтуер на фирмата ChemStation.

Ексергията на материалните потоци представлява сума от химичната и физична ексергии (E_{ch} и E_{ph}).

$$E = E_{ch} + E_{ph} \quad (4.4.1)$$

Физичната ексергия за всеки един компонент в системата, при съответните условия се получава по уравнението:

$$e_{ph} = (h_1 - h_0) - T_0(s_1 - s_0) \quad (4.4.2)$$

Общата физична ексергия в съответната точка на системата се дава с уравнението:

$$E_{ph} = \sum_{i=1}^n c_i e_i^{ph} \quad (4.4.3)$$

В специализираната литература се срещат няколко подхода за определяне на химичната ексергия. Когато се говори за ексергия на горива, преобладаваща е химичната ексергия. Тук възниква въпросът, как да се определи и по каква методика.

Едно от наложилите се разбирания е, че химичната ексергия на горивата е равна на работата, която може да се получи при преминаването им в продукти на горене, които се намират в термодинамично равновесие с околната среда (Сажин Б.С.& Булеков А.П.,1992). За много газообразни и течни органични вещества е пресметнато отношението от химичната ексергия и горната топлина на изгаряне. Усреднените стойности на тези зависимости са разпространени от З. Рант за всички видове газообразни, течни и твърди горива и са намерили място в (Бродянский В.М. & Фратшер В.,1988), (Шаргут Я.&Петела Р.,1968), (Сажин Б.С.& Булеков А.П.,1992), (Степанов В.С.,1990).

Химичната ексергия за течни горива съдържащи повече от един въглероден атом се определя по уравнението:

$$e_0 = 0,975 \cdot Q_B \quad (4.4.4)$$

Където:

Q_B - горна топлина на изгаряне;

e_0 - химична ексергия на горивото.

За газообразни горива в молекулите на които се съдържа повече от един въглероден атом, химичната ексергия се получава от зависимостта:

$$e_0 = 0,95 \cdot Q_B \quad (4.4.5)$$

За твърди горива с отчитане съдържанието на влага (W) се предлага уравнението:

$$e_0 = Q_B(1 - W) \quad (4.4.6)$$

За определяне на химична ексергия на твърдите и газообразните горива за нуждите на дисертационната работа, са използвани зависимости с по-голяма точност, които са пресметнати от Я. Шаргут (1969), при разработване на неговата теория.

За горивата от различен вид са съставени корелационни уравнения, представляващи отношение на химичната ексергия и топлината на изгаряне на влизащите елементи в състава на всички горива.

За твърдите технически горива това отношение се представя, чрез следното уравнение:

$$\frac{e_0}{Q_B} = 1,0437 + 0,1896 \frac{m_H}{m_C} + 0,0617 \frac{m_O}{m_C} + 0,0428 \frac{m_N}{m_C} \quad (4.4.7)$$

Където:

m_H , m_C , m_O , m_N са масовите части в горивото на водорода, въглерода, кислорода и азота.

За определяне химичната ексергия на течни технически горива Я. Шаргут е предложил следното уравнение:

$$\frac{e_0}{Q_B} = 1,0401 + 0,1728 \frac{m_H}{m_C} + 0,0432 \frac{m_O}{m_C} + 0,2169 \frac{m_S}{m_C \left(1 - 2,0622 \frac{m_H}{m_C}\right)} \quad (4.4.8)$$

В това уравнение отново m_H , m_C , m_O , m_N са масовите части в горивото на водорода, въглерода, кислорода и азота.

За газообразни горива формулите за пресмятане предложени от Я. Шаргут имат следния вид:

За коксов газ:

$$e_0 = Q_B \quad (4.4.9)$$

За генераторен газ:

$$e_0 = 0,97 \cdot Q_B \quad (4.4.10)$$

За природен газ:

$$e_0 = 1,04 \cdot Q_B \quad (4.4.11)$$

От сравнението на представените уравнения се вижда, че няма голяма разлика между тях и грешката, която ще се получи в зависимост от избора на уравнение е приемлива.

След определяне на общата ексергия на потоците в системата е необходимо да се въведат критерии, характеризиращи термодинамичната ефективност на системата и отделните компоненти. Такъв критерий е ексергийният КПД. Той се определя, като се разглежда внесената в системата ексергия и ексергията на получаваните продукти, които имат приложение като гориво.

Ексергийният КПД е разгледан общо за системата и отделните апарати, като е диференциран на общ, физичен и химичен ексергиен КПД. Подобен подход от направения литературен обзор не е срещнат. Целта на това диференциране е да се открие, къде в системата има най-голяма загуба на ексергия, съответно какъв вид е и по възможност да се направи преценка на какво се дължи. Резултатите от такъв анализ намират приложение в търсене на уредба, която да е по-ефективна относно производителност и енергийни разходи.

Общият ексергиен КПД се определя чрез отношението:

$$\psi_{\text{Общ}} = \frac{\sum_{i=1}^n E_{i\text{ex}}^{ph} + E_{i\text{ex}}^{ch}}{\sum_{i=1}^n E_{i\text{in}}^{ph} + E_{i\text{in}}^{ch}} \quad (4.4.12)$$

Физичният ексергиен КПД се определя от отношението само на входящата и изходяща физична ексергия по уравнението:

$$\psi_{\text{Общ } ph} = \frac{\sum_{i=1}^n E_{i\text{ex}}^{ph}}{\sum_{i=1}^n E_{i\text{in}}^{ph}} \quad (4.4.13)$$

Определянето на химичния ексергиен КПД е определен аналогично на физичния:

$$\psi_{\text{Общ } ch} = \frac{\sum_{i=1}^n E_{i\text{ex}}^{ch}}{\sum_{i=1}^n E_{i\text{in}}^{ch}} \quad (4.4.14)$$

В уравнения от (4.4.12) до (4.4.14):

$\psi_{Общ}$, $\psi_{Общ ph}$, $\psi_{Общ ch}$ - общ, физичен и химичен ексергиен КПД.

$E_{i in}^{ph}$, $E_{i in}^{ch}$ - входяща физична и химична ексергия.

$E_{i ex}^{ph}$, $E_{i ex}^{ch}$ - изходяща физична и химична ексергия.

Определянето на входящите и изходящите потоци на уредбата като цяло и отделните нейни компоненти се извършва съобразно спецификата на процеса и оборудването.

Табл.4.5.1 Ексергиини стойности на потоците в системата.

		т.1	т.2	т.3	т.4	т.5	т.6
		Отпадна гума	Пиролизен газ и пари	Пиролизен газ и пари след охлаждане	Пиролизен газ	Пиролизно масло	Въглероден остатък
Маса	kg	0.1	0.07	0.07	0.008	0.062	0.03
Специфичен топлинен капацитет, Ср	kJ/kg-K	9.348	-	-	1.382	10.848	5.843
Топлина на изгаряне	kcal/kg	9000	-	-	3318	9740	8320
	kJ/kg	37656	-	-	13882	40752	34811
Физична ексергия							
Внесена енергия	kJ	2918.37	0.00	0	0	0	0
Изнесена енергия	kJ	0	0	703.20	0.056	18.6	6
Отпадна гума	kJ	107.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Пиролизен газ	kJ	0.00	3.75	0.01	0.01	0.00	0.00
Пиролизно масло/ пари	kJ	0.00	26.11	5.56	0.00	5.56	0.00
Въглероден остатък	kJ	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.17
Обща физична ексергия	kJ	3025.46	733,06	5,57	0.066	24,16	7,17
Химична ексергия							
Отпадна гума	kJ	4066.83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Пиролизен газ	kJ	0.00	98.24	98.24	98.24	0.00	0.00
Пиролизно масло/ пари	kJ	0.00	2626.91	761.36	0.00	2626.91	0.00
Въглероден остатък	kJ	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1101.36
Обща химична ексергия	kJ	4066.83	2725.15	859.60	98.24	2626.91	1101.36
Обща ексергия	kJ	7092.29	3458,21	865,17	98.306	2651.07	1108.53

Определяне степента на конверсия, спрямо количеството на суровината подложена на пиролиза и получените продукти.

$$\varphi_m = \frac{m_4 + m_5}{m_1} \cdot 100 = 70\% \quad (4.5.1)$$

Определяне степента на конверсия спрямо количеството на С- атом в суровината и продуктите на процеса. Данните са взети от Табл.3.5.3.

$$\varphi_C = \frac{m_{C4} + m_{C5}}{m_{C1}} \cdot 100 = 70,2\% \quad (4.5.2)$$

Определяне на енергийният КПД на процеса:

$$\eta = \frac{Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6}{Q_1} \cdot 100 = 25\% \quad (4.5.2.a)$$

Общ ексергиен КПД на процеса:

$$\psi_{\text{Общ}} = \frac{E_3 + E_4 + E_5 + E_6}{E_1} \cdot 100 = 66,6\% \quad (4.5.3)$$

Физичен ексергиен КПД на процеса:

$$\psi_{\text{Общ } ph} = \frac{E_{ph3} + E_{ph4} + E_{ph5} + E_{ph6}}{E_{ph1}} \cdot 100 = 23,12\% \quad (4.5.4)$$

Химичен ексергиен КПД на процеса:

$$\psi_{\text{Общ } ch} = \frac{E_{ch4} + E_{ch5} + E_{ch6}}{E_{ch1}} \cdot 100 = 94\% \quad (4.5.5)$$

Общ ексергиен КПД на пиролизния реактор:

$$\psi_{P. \text{ Общ}} = \frac{E_2 + E_6}{E_1} \cdot 100 = 64\% \quad (4.5.5)$$

Физичен ексергиен КПД на пиролизния реактор:

$$\psi_{P. \text{ } ph} = \frac{E_{ph2} + E_{ph6}}{E_1} \cdot 100 = 24\% \quad (4.5.5)$$

Химичен ексергиен КПД на пиролизния реактор:

$$\psi_{P. \text{ } ch} = \frac{E_{ch2} + E_{ch6}}{E_{ch1}} = 94\% \quad (4.5.6)$$

От така получените ексергийни КПД се вижда, че загубите на химична ексергия са пренебрежимо малки и може да си позволим да не ги разглеждаме.

Голям интерес представляват обаче загубите на физична ексергия.

От една страна за да протече процесът е необходимо да се внесе топлина, а за да се получат отделно продуктите пиролизен газ и пиролизно масло трябва да се изнесе. Това са две противоречиви условия, които по принцип трудно се съвместяват и за нормално протичане на процеса, тези условия се изпълняват в отделни апарати, което води до загуба на ексергия.

Загубите на физична ексергия от пиролизния реактор са много големи и от системата като цяло също.

В тази ситуация решението на проблема трябва да се търси в три основни направления.

Традиционно се започва с търсене на решения за подобряване на топлоизолацията, но тези решения трябва да бъдат последни и те не са разгледани в настоящият дисертационен труд.

Първото направление е в посока свързана с подобряване ефективността на реактора. Необходимо е да се намери по ефективен начин за внасяне на топлина в системата и интензифициране на топлообмена вътре в самият реактор.

Второто направление е в посока оптимизиране на технологичната схема. Тази технологична схема позволява да бъде организирана по такъв начин, че да бъде използвана получената отпадна топлина. Това може да бъде

реализирано, чрез допълнително съпътстващо оборудване към този процес, необходимо за получаване на допълнителни продукти.

Третото направление е свързано с увеличаване на производителността на инсталацията. По този начин с константни загуби ще има по-голяма производителност и по-малки относителни загуби за единица продукт. Това е посоката, в която трябва да се мисли, когато се решават проблемите от предходните две направления.

Съществува още един вариант, при който се разглежда концептуално нов, съвсем различен тип пиролизен реактор със съответната система за автоматично управление.

ГЛАВА 5: ОПТИМИЗАЦИЯ

В тази глава е разгледано получаването на математични модели, които дават обосновани изводи за целевите функции. Направени са изводи за влиянието на различни фактори върху протичането на процеса и количеството на получаваните продукти. Изводите не се отнасят към отделните измервания, а към общите вероятностни характеристики на процеса, получени по данните от проведените експерименти.

За получаване на регресионна зависимост, определяща условията за получаване на пиролизен газ, пиролизно масло и въглероден остатък, се използват експерименталните данни за температура в пиролизния реактор, скорост на загряване и получено количество продукт поместени в Табл.5.1.

Табл. 5.1 Експериментални данни

Експеримент, №	Температура в реактора, °C	Скорост на загряване, °C/min	Пиролизен газ, %	Пиролизно масло, %	Въглероден остатък, %
	x_1	x_2	y_1	y_2	y_3
1	300	27.5	10	45	45
2	300	26.5	10	45	45
3	300	27.3	10	45	45
4	400	62.5	8	62	30
5	400	58.4	8	62	30
6	400	60,0	8	62	30
7	500	59.3	8	62	30
8	500	57.5	8	62	30
9	500	61,0	8	62	30

Експеримент, №	Температура в реактора, °С	Скорост на загряване, °С/min	Пиролизен газ, %	Пиролизно масло, %	Въглероден остатък, %
10	600	71.8	18	54	28
11	600	68.9	18	54	28
12	600	70.8	18	54	28

ПОЛУЧАВАНЕ НА МОДЕЛ ОПИСВАЩ РЕЗУЛТАТИВНАТА ПРОМЕНЛИВА - КОЛИЧЕСТВО ПИРОЛИЗЕН ГАЗ

Табл. 5.2 Корелационен и регресионен анализ

SUMMARY OUTPUT								
<i>Regression Statistics</i>								
Multiple R	0.99866							
R Square	0.997323							
Adjusted R Square	0.996319							
Standard Error	0.261295							
Observations	12							
ANOVA								
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>			
Regression	3	203.4538	67.81793	993.3079	1.26E-10			
Residual	8	0.546199	0.068275					
Total	11	204						
	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95.0%</i>	<i>Upper 95.0%</i>
Intercept	74.75188	2.115406	35.33689	4.5E-10	69.87375	79.63002	69.87375	79.63002
X Variable 1	-0.34715	0.011122	-31.2132	1.21E-09	-0.3728	-0.3215	-0.3728	-0.3215
X Variable 2	0.000389	1.08E-05	36.00835	3.88E-10	0.000364	0.000414	0.000364	0.000414
X Variable 3	0.162255	0.01409	11.51556	2.93E-06	0.129763	0.194746	0.129763	0.194746

- Изводи за статистическата значимост на регресионния модел:

Получената емпирична стойност F се сравнява с табличната, определена от Приложение за Критични стойности на F -критерия на Фишер,

при дадено равнище на значимост (в случая 0,05) за посочените степени на свобода ($df_1 = 3$ и $df_2 = 8$). Ако:

$F < F_{0,05}$ – зависимостта е недостоверна;

$F \geq F_{0,05}$ – зависимостта е статистически значима.

По данните от примера $F = 993,3079$ табличната стойност на критерия ($F_{0,05}$) при степени на свобода $df_1 = 3$ и $df_2 = 8$ е $F_{0,05} = 4,07$.

$F > F_{0,05}$ което означава, че зависимостта е статистически значима. Този извод може да бъде формулиран и въз основа на стойността на **Significance F** - по този начин отпада необходимостта от сравняване на емпиричната стойност на F критерия със съответната таблична стойност. В случая **Significance F** = $1.26E-10 < 0,05$, което означава, че зависимостта е статистически значима за избраното ниво на значимост 0,05.

Във втората таблица на раздела ANOVA се съдържат данни за коефициентите на регресионното уравнение и тяхната статистическа значимост.

В колоната **Coefficients** са дадени стойностите на коефициентите на регресионното уравнение:

$$\hat{y}_1 = 74,75 - 0,34 \cdot x_1 + 0,0004 \cdot x_1^2 + 0,16 \cdot x_2 \quad (5.1)$$

На реда **Intercept** е свободният член на регресионното уравнение. Той е равен на 74,75. Съответстващите му стойности на t -критерия на Стюдънт ($t = 35.33689$) и равнището на значимост ($P\text{-value} = 0,00$) се използват за проверка на неговата статистическа значимост. Тъй като $P\text{-value} = 4.5E-10 < 0,05$, то може да бъде формулиран изводът, че свободният член е статистически значим. Аналогичен е анализът и за другите членове на регресионното уравнение.

В колони **Lower 95%** и **Upper 95%** (и съответните им **Lower 95.0%** и **Upper 95.0%**) са изчислени съответно долната и горната граница на доверителния интервал (ДИ) съответно за коефициентите на уравнението на регресия. Стойностите за ДИ в стълбовете **Lower 95.0%** и **Upper 95.0%** са същите като стойностите в стълбовете **Lower 95%** и **Upper 95%**, тъй като е прието указаното по подразбиране ниво на доверие 0,05, т.е. 95% ДИ.

Формулирането на изводи за статистическата значимост на регресионния модел и на неговите коефициенти има важно значение за оценка на качеството на модела при прогнозиране на стойностите на \hat{y} .

За разглеждания случай моделът, неговите коефициенти и коефициентът на детерминация са статистически значими. Стойността на коефициента на детерминация $R^2 = 0.99$ показва, че 99% от общата дисперсия на резултативния признак може да се обясни с дисперсията на факторите. Останалият 1% се дължи на невключени в модела фактори.

ПОЛУЧАВАНЕ НА МОДЕЛ, ОПИСВАЩ РЕЗУЛТАТИВНАТА ПРОМЕНЛИВА- КОЛИЧЕСТВО ПИРОЛИЗНО МАСЛО

За получаване на регресионна зависимост определяща оптималните условия за получаване на пиролизно масло се използват също данните поместени в Табл. 5.1 от проведените експерименти, но за целевата функция се използват стойностите на y_2 - количеството получено пиролизно масло.

Резултатите от проведените корелационен и регресионен анализ са представени в следващата Табл.5.4:

Табл. 5.4 Корелационен и регресионен анализ

SUMMARY OUTPUT								
<i>Regression Statistics</i>								
Multiple R	0.999118							
R Square	0.998237							
Adjusted R Square	0.997577							
Standard Error	0.36061							
Observations	12							
ANOVA								
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>			
Regression	3	589.2097	196.4032	1510.333	2.37E-11			
Residual	8	1.040317	0.13004					
Total	11	590.25						
	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95.0%</i>	<i>Upper 95.0%</i>
Intercept	-58.5071	2.709347	-21.5945	2.23E-08	-64.7549	-52.2593	-64.7549	-52.2593
X Variable 1	0.508906	0.012833	39.65757	1.8E-10	0.479314	0.538498	0.479314	0.538498
X Variable 2	-0.00056	1.25E-05	-44.6991	6.93E-11	-0.00059	-0.00053	-0.00059	-0.00053
X Variable 3	0.001785	0.000193	9.242999	1.52E-05	0.00134	0.00223	0.00134	0.00223

Анализът е аналогичен на описания, при определяне на оптималните условия за получаване на максимално количество пиролизен газ.

$$\hat{y}_2 = -58,50 + 0,51 \cdot x_1 - 0,00056 \cdot x_1^2 + 0,0018 \cdot x_2^2 \quad (5.2)$$

В този случай моделът, неговите коефициенти и коефициентът на детерминация са също статистически значими. Стойността на коефициента

на детерминация $R^2 = 0.99$ показва, че 99% от общата дисперсия на резултативния признак може да се обясни с дисперсията на факторите. Тук отново 1% се дължи на невключени в модела фактори.

ПОЛУЧАВАНЕ НА МОДЕЛ ОПИСВАЩ РЕЗУЛТАТИВНАТА ПРОМЕНЛИВА- КОЛИЧЕСТВО ВЪГЛЕРОДЕН ОСТАТЪК

За получаването на регресионната зависимост, показваща оптималните условия за получаване на максимално количество въглероден остатък се използват също данните от Табл.5.1. За целевата функция се използват данните от получения въглероден остатък y_3 . В Табл.5.5 са представени статистическите данни от проведените корелационен и регресионен анализ за получаване на регресионен модел, описващ количеството на получавания въглероден остатък при процеса пиролиза.

Табл. 5.5 Корелационен и регресионен анализ

SUMMARY OUTPUT

Regression Statistics

Multiple R	0.997796
R Square	0.995598
Adjusted R Square	0.993947
Standard Error	0.555251
Observations	12

ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	3	557.7836	185.9279	603.0675	9.23E-10
Residual	8	2.466428	0.308304		
Total	11	560.25			

	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%	Lower 95.0%	Upper 95.0%
Intercept	80.65225	4.495238	17.94171	9.55E-08	70.28621	91.01829	70.28621	91.01829
X Variable 1	-0.12855	0.023634	-5.43922	0.000617	-0.18305	-0.07405	-0.18305	-0.07405
X Variable 2	-0.34479	0.029941	-11.5156	2.93E-06	-0.41384	-0.27575	-0.41384	-0.27575
X Variable 3	0.000136	2.3E-05	5.907519	0.000359	8.27E-05	0.000189	8.27E-05	0.000189

Анализът на данните в Табл.5.5 показва, че моделът е статистически значим, корелационните коефициенти също са статистически значими и моделът може да се използва за получаване на данни за зависимия (резултативен) признак.

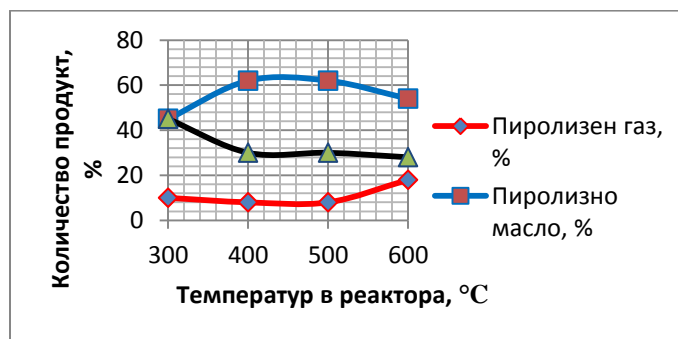
Полученият модел има вида:

$$\hat{y}_2 = 80,65 - 0,13 \cdot x_1 - 0,34 \cdot x_2 + 0,00014 \cdot x_2^2 \quad (5.3)$$

Стойността на коефициента на детерминация $R^2 = 0.99$ показва, че 99% от общата дисперсия на резултативния признак може да се обясни с дисперсията на факторите. Тук отново 1% се дължи на невключени в модела фактори.

ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ОПТИМАЛНИТЕ УСЛОВИЯ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ЦЕЛЕВИЯ ПРОДУКТ

Протичането на процеса пиролиза и количеството на получаваните продукти зависи от условията в пиролизния реактор. Ключови параметри са температурата, при която протича процесът в реактора и скоростта на загряване. От проведените експерименти, с подложена на пиролиза една и съща суровина, при различни условия се получават различни количества от трите продукта на процеса. На Фиг.5.1 е показано графично какво количество от продуктите се получава при съответната температура в пиролизния реактор, но не може да се види влиянието на скоростта на загряване.



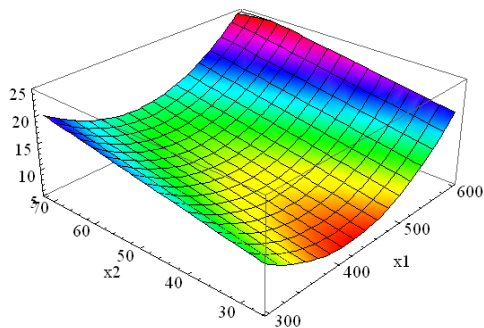
Фиг.5.1. Продукти на процеса пиролиза, като функция на температурата в реактора.

За да се покаже влиянието на скоростта на загряване, се използват получените модели, описващи количеството на получаваните продукти и техните графики.

Уравнение (5.1) описва какво количество пиролизен газ се получава в зависимост от температурата в реактора и скоростта на загряване.

$$\hat{y}_1 = 74,75 - 0,34 \cdot x_1 + 0,0004 \cdot x_1^2 + 0,16 \cdot x_2 \quad (5.1)$$

Графиката на уравнението, която е графика на повърхнина е представена на Фиг.5.2:



Фиг.5.2 Зависимост на количеството получаван пиролизен газ от температурата в реактора и скоростта на загряване:

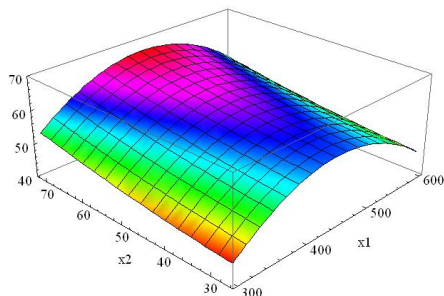
x_1 - Температура в пиролизния реактор, °C

x_2 - Скорост на загряване, °C/min

Влиянието на скоростта на загряване и поддържаната температура в пиролизния реактор върху количеството на получаваното пиролизно масло се дава, чрез уравнение (5.2).

$$\hat{y}_2 = -58,50 + 0,51 \cdot x_1 - 0,00056 \cdot x_1^2 + 0,0018 \cdot x_2^2 \quad (5.2)$$

Графиката на уравнението е представена на Фиг.5.3:



Фиг.5.3 Зависимост на количеството получавано пиролизно масло от температурата в реактора и скоростта на загряване:

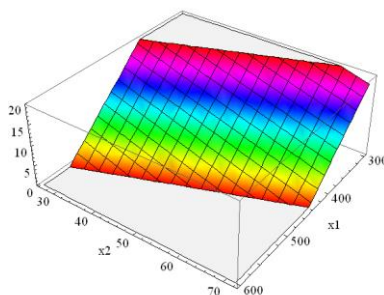
x_1 - Температура в пиролизния реактор, °C

x_2 - Скорост на загряване, °C/min

Как влияе скоростта на загряване и поддържаната температура в пиролизния реактор върху получаваният въглероден остатък, се дава от уравнение (5.3).

$$\hat{y}_3 = 80,65 - 0,13 \cdot x_1 - 0,34 \cdot x_2 + 0,00014 \cdot x_2^2 \quad (5.3)$$

Графиката на уравнението е представена на Фиг.5.4:



Фиг.5.4 Зависимост на количеството получаван въглероден остатък от температурата в реактора и скоростта на загряване:

x_1 - Температура в пиролизния реактор, °C

x_2 - Скорост на загряване, °C/min

За намирането на оптималните условия, при които се получава максимално количество от целевия (желания) продукт на процеса пиролиза, е необходимо да се решат уравненията (5.1), (5.2) и (5.3). Това е оптимизационна задача, решаването на която ще даде отговор при какви условия (параметри) да протече процесът и какви ще бъдат количествата на получаваните продукти. Решаването на задачата изисква въвеждането на някои ограничения, които са посочени в Табл.5.6.

Табл.5.6.Ограничения на модела

Ограничение		Причини за налагане на ограниченията
Температура в реактора	$300^{\circ}\text{C} \leq x_1 \leq 600^{\circ}\text{C}$	Това ограничение се налага от условията при които са проведени експериментите.
Скорост на загряване	$26,5^{\circ}\text{C}/\text{min} \leq x_2 \leq 71,8^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Това ограничение се налага от условията при които са проведени експериментите.
Количество пиролизен газ	$8\text{mass}\% \leq y_1 \leq 18\text{mass}\%$	Това ограничение се налага от получените резултати на проведените експерименти.
Количество пиролизно масло	$45\text{mass}\% \leq y_2 \leq 62\text{mass}\%$	Това ограничение се налага от получените резултати на проведените експерименти.
Количество въглероден остатък	$28\text{mass}\% \leq y_3 \leq 45\text{mass}\%$	Това ограничение се налага от получените резултати на проведените експерименти.
Общо количество продукти	$y_1 + y_2 + y_3 = 100\text{mass}\%$	Това ограничение е балансово за процеса и дава връзката между суровината подложена на пиролиза и количествата на получените продукти.

След решение на оптимизационната задача използвайки Solver, се получават следните оптимални параметри на процеса, които трябва да се поддържат за да се постигне максимално количество от съответния продукт:

За да се получи максимално количество пиролизен газ е необходимо температурата в пиролизния реактор да се поддържа 600°C и скоростта на загряване на суровината да бъде $71,8^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Това ще доведе до превръщането на $17,9\%$ от суровината в газ.

Максималното количество пиролизно масло ще се получи при поддържане температура в реактора $455,4^{\circ}\text{C}$ скорост на загряване $71,8^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

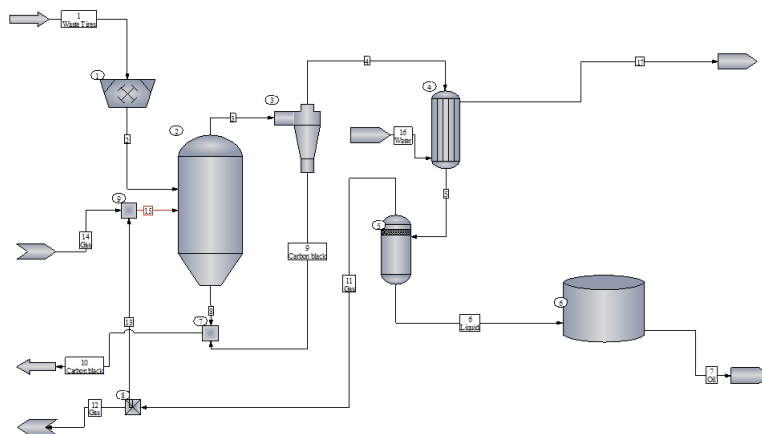
min. При тези условия ще има превръщане на 62% от суровината в пиролизно масло.

Условията, при които ще се получи максимално количество въглероден остатък са 395°C, поддържани в пиролизния реактор и скорост на загряване 61,5 C/ min. Количеството въглероден остатък, което ще се получи от общото количество суровина е 28%.

ГЛАВА 6: ТЕХНОЛОГИЧНИ СХЕМИ НА СИСТЕМИ ЗА ПИРОЛИЗА. СРАВНЕНИЕ ПО ИЗРАЗХОДВАНА ЕНЕРГИЯ

В тази глава е решена четвъртата задача на дисертационния труд. Направена е съпоставка на различни системи за пиролиза на отпадни полимери. Разработена е принципно нова система, при която в пиролизния реактор протичат едновременно термохимични процеси на деструкция и разделяне на полученото пиролизно масло на фракции. Предложената система е сравнена с традиционна такава по изразходвана енергия, производителност и себестойност.

Принципната схемата на процеса пиролиза, която има най-широко разпространение е представена на Фиг.6.1. По този начин е реализиран процеса от някои фирми в България.



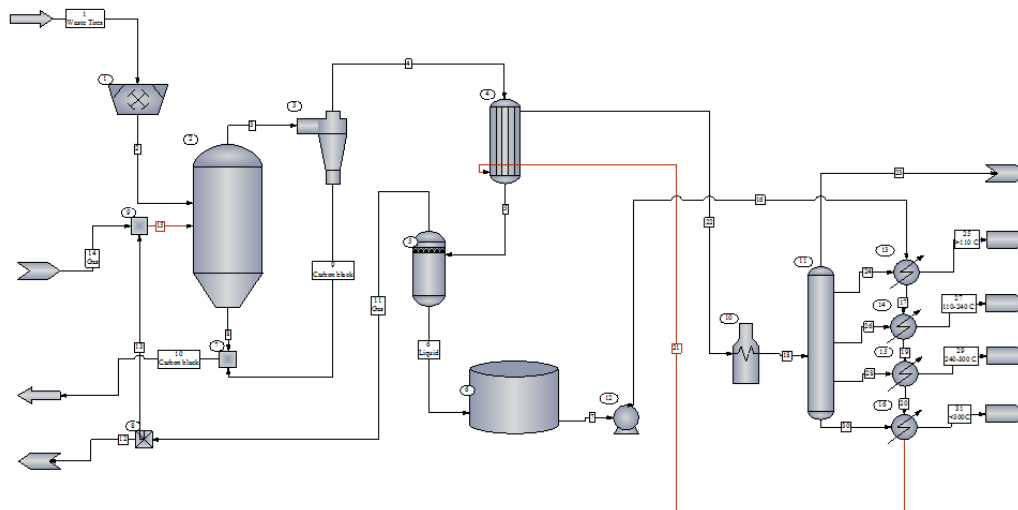
Фиг.6.1 Принципна технологична схема на процеса пиролиза

На Фиг.6.2 е разгледана технологична схема на пиролизна инсталация, където има добавени апарати за допълнително разделяне на полученото пиролизно масло и използването на отпадната топлина от процеса.

От проведените експерименти с разделянето на фракции на пиролизно масло се установи, че по температурите на кипене получените фракции отговарят на тези получени при атмосферна дестилация на нефта. Това е

предпоставка да се търси начин за разделянето на пиролизното масло още с получаването му и да се намалят енергийните загуби.

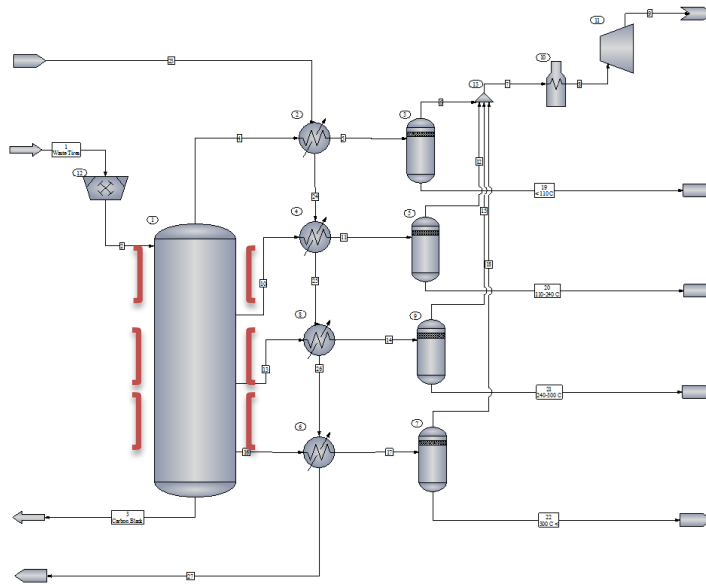
В тази схема предлагам последователност на свързване на апаратите, чрез която да се използва отпадната топлина от процеса и да се намалят енергийните загуби. Това е решено като се използва потокът на течния продукт.



Фиг.6.2 Технологична схема на пиролизен процес с усвояване на отпадна топлина

Предимството на предложената схема е, че се използва отпадната топлина за получаването на допълнителни продукти, които имат широко приложение като горива и суровини. Комбинацията от пиролизен ректор и апарати за разделяне на пиролизното масло на фракции, носят добавена стойност и намаляват разходите за получаването им в сравнение с традиционните технологични схеми за пиролиза на отпадни полимери.

В следствие проведените експерименти и използването на експерименталните данни за оптимизация и ексергиен анализ, е разработен принципен пиролизен реактор, в който едновременно протича процес на пиролиза и разделяне на получаваното пиролизно масло на фракции. Принципната технологична схема е представена на Фиг.6.3.

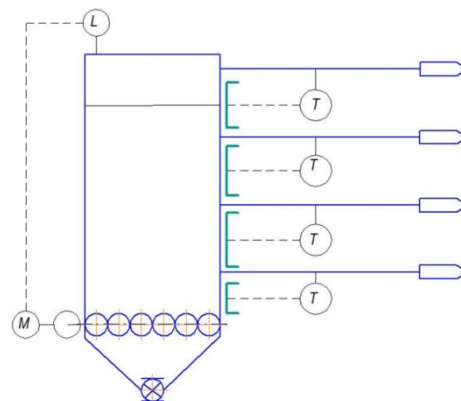


Фиг.6.3. Принципна схема на пиролизен реактор с индукционно загряване

Проведените експерименти, при които загряването на суровината се извършва индукционно, показаха много добри резултати относно изразходваната енергия за процеса в сравнение с традиционното загряване. Това даде насоки за търсене на начин да се създаде пиролизен реактор, в който загряването да се извършва индукционно, като се използва ел. енергия.

На Фиг.6.3 е представено разположението на реактора и апаратите така, че да се постигнат минимални производствени разходи.

ПРИНЦИП НА АВТОМАТИЧНО УПРАВЛЕНИЕ НА ПИРОЛИЗЕН РЕАКТОР С ИНДУКЦИОННО ЗАГРЯВАНЕ



Фиг.6.4 Принципно управление на реактор с индукционно загряване

Загряването на суровината в реактора се извършва индукционно, като по височина на реактора са разположени индукционери на отделни секции. Количеството на внасяната топлина в реактора се управлява от температурата на изходящата парогасова смес на всеки от изходите. Така се поддържа постоянен температурен профил по височина на реактора и лесно може да се управлява температурата на кипене на получаваните течни фракции.

Принципът на каскадно управление на процеса от САР (Система за автоматично регулиране) е направен така, че поддържането на желаните параметри да не зависи от натоварването на реактора по суровина. Промяната в натоварването ще доведе до тенденция на промяна в нивото на реактора. От своя страна управлението на валцовата скара е свързано каскадно с измерването на нивото на реактора и чрез нея то се поддържа постоянно.

Внасянето на топлина в реактора е свързано каскадно с измерването на температурата на всеки от изходите по парогасова смес. Така при увеличаване на натоварването на реактора по суровина ще се внася допълнително топлина и съответно при по ниско натоварване ще се намалява количеството на внасяната топлина.

ПОДХОД ЗА ОЦЕНКА НА СПЕСТЯВАНИЯТА В ПРОМИШЛЕНА СИСТЕМА В РЕЗУЛТАТ НА МНОГО СВЪРЗАНИ ЕНЕРГОСПЕСТЯВАЩИ МЕРКИ

В компаниите, които са собственици и оперират с големи индустриални комплекси за да отговарят на непрекъснато променящите се пазарни и икономически условия се въвеждат непрекъснато енергоспестяващи мерки. Когато тези мерки имат взаимно влияние не може да се определи ефекта от всяка една по отделно. В такива случаи в практиката се е наложил подход, който дава оценка на изразходваната енергия на годишна база, като се отчита също годишното количество произведена продукция. Сравнението обикновено се прави спрямо 2009г. която е последната година преди настъпването на Финансовата криза. От направения литературен обзор не е срещната информация някой от изследователите на термохимични процеси на разлагане, занимаващи се с оптимизация и подобрене на промишлени системи да използва подобен подход.

Този подход е систематизиран и представен от Проф. д-р. Никола Калоянов, ТУ–София, катедра „Топлинна и хладилна техника“ в работата “Един подход за оценка на спестяванията в промишлена система в резултат на многосвързани енергоспестяващи мерки“.

В представената методиката е направена оценка на промените в промишлени системи освен по спестената крайна енергия за производство, но и по спестената първична енергия и екологичния ефект- спестени емисии CO₂. Това я прави много подходяща за прилагане при сравнение на традиционна система за пиролиза с представената система, при която внасянето на енергия е чрез индукция.

Определянето на първичната енергия и емисиите CO₂ е направено според Наредба 7 от 2004г. За енергийна ефективност, където:

Първична енергия

За определяне на първичната енергия се използва коефициент e_p , отчитащ загубите при добив и/или производство и пренос на енергийни ресурси и енергия. Първичната енергия (Q_p) в kWh се определя по формулата:

$$Q_p = \sum_i Q_i \cdot e_{p,i} \quad (6.1)$$

Където:

Q_p -количеството първична енергия, kWh;

Q_i - количество брутно потребена енергия с i -тия енергоносител, kWh;

$e_{p,i}$ - коефициент отчитащ загубите за добив/производство и пренос на i -тата съставляваща на брутната потребена енергия (коефициента за различни енергийни ресурси е представен в Наредба 7).

За да се сравнят двете системи по себестойност на преработване на единица суровина, са използвани цените от сравнителна таблица на „ГАЗТРАНС“ ООД (<http://www.gastrans.bg/table.htm>).

Табл.6.3.1.Сравнителна таблица на цените на различните енергоносители

Енергоносител	Калоричност	КПД(%)	Лева/kWh
Пропан-бутан	11250	91%	0.158
Ел. енергия	860	98%	0.181

Сравнението на данните на двата вида пиролизни системи е представено в Табл. 6.3.2

Табл. 6.3.2. Сравнение на пиролизни системи

Процес	Параметър	Конвенционал на система	Система с индукционно загряване	Спестени/ преразходени енергия, емисии и лв.
Пиролиза	Производителност, kg	1	1.6	0,6
	Крайна енергия, kWh	8.9	6.2	2,7
	Първична енергия, kWh	9.79	18.6	8,81
	Емисии CO ₂ , g CO ₂ /kWh	2020.3	5077.8	3057,5
	Специфична Крайна енергия, kWh/kg	8.9	3.875	5,025
	Специфична Първична енергия, kWh/kg	9.79	11.625	1,835
	Специфични Емисии CO ₂ , g CO ₂ /kg	2020.3	3173.6	1153,3
	Специфична себестойност, лв/кг	1,40	1,12	0,28
Дестилация	Производителност по пиролизно масло, kg	0.45	0.72	0,27
	Крайна енергия, kWh	0.83	0	0,83
	Първична енергия, kWh	2.49	0	2,49
	Емисии CO ₂ , g CO ₂ /kWh	2039.31	0	2039,31
	Специфична Крайна енергия, kWh/kg	1.84	0	1,84
	Специфична Първична енергия, kWh/kg	0.18	0	0,18
	Специфични Емисии CO ₂ , g CO ₂ /kg	1510.6	0	1510,6
	Специфична себестойност, лв/кг	0,34	0	0,34
Общо за системата	Крайна енергия, kWh	9.73	6.2	3.53
	Първична енергия, kWh	12.28	18.6	6.32
	Емисии CO ₂ , g CO ₂ /kWh	4059.3	5077.8	1018.5
	Специфична Крайна енергия, kWh/kg суровина	10.74	3.875	6.87
	Специфична Първична енергия, kWh/kg суровина	9.08	11,625	2,55
	Специфични Емисии CO ₂ , g CO ₂ /kg с-на	4059.3	3173.6	885,7
	Специфична себестойност, лв/кг	1,74	1,12	0,62

От сравнението на двете уредби за пиролиза се вижда:

Производителността на уредбата с пиролизен реактор, където се използва индукционно загряване, е по- висока с 60%.

Крайната специфична енергия при втората инсталация е 3,875 kWh/kg, която е по-ниска в сравнение с конвенционалната инсталация, където за протичане на процеса пиролиза са необходими 8,9 kWh/kg. Изразено в левова равностойност, се вижда, че внесената енергия за пиролиза на 1кг суровина при традиционните уредби е 1,40 лв/кг, а при предложената уредба 1,12 лв/кг.

При сравнението на частта за дестилация на полученото пиролизно масло, имаме допълнително изразходвана енергия при традиционните инсталации от 1,84 kWh/kg, която изразена в парична себестойност е 0,34лв/кг и съответно не е необходимо внасянето на допълнителна енергия при втората, поради спецификата на реактора.

Сравнявайки цялостно традиционната и предложената уредба за пиролиза се вижда, че специфичната крайна енергия за протичане на процеса и разделянето на фракции на пиролизното масло при традиционната е 10,74 kWh/kg, докато при уредбата с индукционно загряване е 3,875 kWh/kg. Спестената специфична крайна енергия е 6,87 kWh/kg при предложената уредба.

От таблицата се вижда, че специфичните емисии CO₂, g CO₂/kg суровина са по-ниски при уредбата с индукционно загряване.

ИЗВОДИ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ ОТ ДИСЕРТАЦИОННАТА РАБОТА

По резултатите от изследванията могат да се направят следните изводи:

1. Анализът от литературния обзор показва, че основният проблем при приложение на ексергийния анализ за пиролизни промишлени системи, преработващи отпадни полимери е свързан с определяне химичната ексергия на потоците. Методът е много добре разработен в теорията на Шаргут и представен в (Бродянский В.М. & Фратшер В.,1988), (Шаргут Я.&Петела Р.,1968), (Сажин Б.С.& Булеков А.П.,1992), (Степанов В.С.,1990), но има две причини, които създават трудност.

Първата причина е свързана с коректното определяне на качествения и количествен състав на потоците. Проблемът произтича от голямото разнообразие на полимерните съединения и невъзможността да бъдат отбрани адекватни проби.

Втората причина има субективен характер и е свързана с приемането на пиролизните продукти като горива.

2. Получените експериментални данни са сравнени с представени такива в различни научни публикации. Вижда се, че те са сходни с данни получени от експерименти проведени в стационарни условия и тесни граници на наблюдаваните параметри на процеса. Не е коректно да се сравняват данни получени от експеримент проведен с динамично променящи се и неустановени параметри.
3. Направеният ексергиен анализ, въз основа на проведените експерименти при различни условия и получените пиролизни продукти, показва насоката в която да се работи, така че да се интензифицира процесът и намалят енергийните разходи.

4. Получените математични модели, даващи връзката между параметрите на процеса и количеството пиролизни продукти, намират приложение за определяне на оптималните условия, при които се получава максимално количество от целевия продукт. Приложението им не зависи от типа на пиролизния реактор и особеностите на пиролизната система.
5. В резултат от свършената работа по изследване на процеса пиролиза е представена пиролизна система, при която внасянето на топлина в реактора се извършва чрез индукция. Новост е, че в самия реактор протича едновременно термохимично разлагане и разделяне на пиролизното масло на фракции. Сравнена с традиционните системи за пиролиза, предложената е енергийно по-ефективна.
6. За подобряване ефективната работа на пиролизния реактор е разработена система за автоматичен контрол на процеса. Тази система позволява поддържане на оптимални параметри на процеса така, че да се получи максимално количество от целеви продукт или процесът да се управлява така, че енергийните разходи да са минимални.

Abstract

PhD Thesis Title: Exergy economic analysis and optimization of heat transfer systems for pyrolysis of waste polymers

Of the requirements for the Degree Doctor of Philosophy

By: Andreev Andrey Hristov

This Ph.D. thesis describes experimental investigations of different temperature pyrolysis of waste polymers. Suspension firing of fossil fuels widely used for power generation and has been considered as an important step in reduction of greenhouse gas emissions. The experimental study was focused on the influence of a wide range of operating parameters including heat treatment temperature, heating rate and residence time. The processing temperature affects more the amount of products received than the heating rate. The pyrolysis products obtained can be used as fuels or raw materials for the chemical industry. The pyrolysis oil can be further treated by distillation and further products with a wide application are obtained. Pyrolysis oil can be further processed by distillation and additional broad-reaching products are obtained.

Also contemplated are conditions for obtaining a maximum amount of pyrolysis products. A thermodynamic analysis was carried out and the efficiency of the process was determined. The places with the greatest losses are identified and ways of reducing them are proposed. A new pyrolysis reactor was developed and compared with existing ones.