



PLASMA-VERNIETIGING VAN RUBBERSKROOT: TEORETIESE EN EKSPERIMENTELE ONDERBOU

Arnold Alexander Jansen

**Fakulteit van Ingenieurswese, Bou- Omgewing- en
Inligtingstegnologie**

Department Chemiese Ingenieurswese

Universiteit van Pretoria

Proefskrif voorgelê ter gedeeltelike nakoming van die
vereistes vir die graad

Philosophiae Doctor in Chemiese Ingenieurswese

Promotor:

Professor P.L. Crouse

Departementt Chemiese Ingenieurswese

Universiteit van Pretoria

Hulppromotor:

Dr. I.J. van der Walt

Afdeling Toegepaste Chemie

Departement Navorsing en Ontwikkeling

Necsa

Desember 2023

Opedra aan Natalie, ons kinders en kleinkinders

Moet nooit oud word nie, ongeag hoe lank jy mag leef. Moet nooit ophou om soos 'n
verwonderde kind te staan voor hierdie groot misterie waarin ons gebore is nie.

Albert Einstein

Maak dit meer saak hoe lank jy leef, of hoé jy leef in die tyd wat jou gegun word?

Erkennings

Ek wil graag erkenning gee aan my studieleiers, prof. Philip Crouse and dr. Jaco van der Walt wat altyd bereid was om in gesprek te tree, saam te dink oor die uitdagings en goeie, deurdagte raad en motivering te gee.

Ek wil graag die Suid-Afrikaanse Akademie vir Wetenskap en Kuns en die Universiteit van Pretoria bedank vir die toekenning van beurse ter finansiering van hierdie studie.

Necsa, wat hulp, laboratorium- en analitiese geriewe en tegniese personeel tot my beskikking gestel het vir die buis-oond- en plasma eksperimente.

Mentors wat my belangstelling in, en denke oor, wetenskap en tegnologie deur my lewe beïnvloed en gevorm het – onderwyser mnr. Hendrik Pienaar, vriende en kollegas dr. Jonathan Nel, Sieg Wilsenach, en dr. Kerneels Stander, almal reeds oorlede, en dr. Kokkie Swanepoel.

Uiteindelik, my ouers vir hul voorbeeld en aansporing, Lisa, liefde van my jeug, reeds vooruitgegaan en Natalie, liefde van my ouderdom, wat bereid was om deur haar eie verlies heen 'n emosioneel verflenterde mens rede te gee om saam weer te waag en te droom.... genade, onbeskryflik groot.

Opsomming

Die oorhoofse doelwit van hierdie navorsing was die ontwikkeling van 'n reaktorkonsep en vloeidiagram vir 'n vervoerbare plasma-gebaseerde eenheid vir die prosesering van skrootrubber. Die projek het voor die internasionale Covid-inperkings afgeskop. In daardie stadium het Necsa reeds oor 'n ontwerp vir 'n navorsings-plasma-eenheid beskik. Die konstruksie van die toerusting is eers in 2022 voltooi met 'n beperkte begroting. Die inbedryfstelling van die toerusting het deel van hierdie studie gevorm. Die algemene teikenvoermateriaal vir die eenheid is egter munisipale afval. Daar is nie gepoog om enige aspek van die sisteem tydens die studie vir die voer van rubber te optimaliseer nie. Die gedrag van die navorsingsstelsel – soos hy ontwerp, gebou, en in bedryf gestel is – is dus ge-evalueer vir rubber as voermateriaal. Die uiteindelige uitsette is konsep-voorstelle vir 'n toekomstige rubbervergassingsstelsel – ondersteun deur die nuwe kennis geskep tydens die afhandeling van hierdie projek.

Kritieke data vir reaktorontwerp behels die kinetika en die termodinamika van die proses. Die kinetika bepaal die minimum vertoef tyd van die materiaal in die reaktor, en die vertoef tyd en die grootte van die reaktor vas. Kinetika verwys oor die algemeen na die snelheid van die reaksie, of reaksies, en kan chemiese of fisiese meganismes behels. Die termodinamika van die proses bepaal beide die opbrengs en die energie-vereistes. Die nodige termodinamiese data kan grootliks teoreties gegenereer word. Eksperimentele werk is egter nodig om die kinetika te bepaal. Hoewel daar 'n oorvloed van data oor die termiese gedrag en kinetika van rubber in die oop literatuur beskikbaar is, is dit uiters riskant om nie eksperimentele werk op eie materiaal uit te voer nie; en verder was die formulering van die kinetika nie in die vorm wat vir hierdie projek benodig is nie. Twee noukeurige eksperimentele programme is gevolglik aangepak om die kinetika op 'n mikro- en makroskaal vas te pen. Die eerste was 'n termogravimetriese studie op fyn-gemaalde rubberkruimels, $\leq 100 \mu\text{m}$. Die tweede was 'n videografiese studie van die termiese gedrag van rubberblokkies in 'n buismond.

Onder inerte toestande piroliseer rubber in die temperatuurgebied 200–500 °C, om koolstofmonoksied, metaan, en verskeie alkane, alkene, en sikliese organiese verbindings te vorm. Die massaverlies is ordelik 70 %. Indien die residu verder na hoër temperature verhit word, vind addisionele massaverlies plaas – maar slegs van 'n verdere paar persent. Verskeie opsies vir die benutting van die koolstofhoudende residu is beskikbaar. Die konsep wat in die

navorsing getoets is, is die gebruik van die tru-Boudouard-reaksie; dit is die reaksie van koolstofdoksied met vaste koolstof, om koolstofmonoksied te vorm.

Die termogravimetriese studie het isothermiese sowel as dinamiese lopies oor 'n wye stel temperatuurprogramme behels. Kinetiese triplete, d.w.s. modelle, aktiveringsenergieë, en pre-eksponensiële faktore, is uit die isothermiese termogramme bepaal. Hierdie data is daarna gebruik as beginwaardes vir direkte passing van die dinamiese krommes. Die hoofbevindinge was dat: die eerste pirolisestap deur 'n 3D-diffusiemodel beskryf kan word; die hoë-temperatuurpirolise onder inerte toestande deur die Mampel-meganisme; en die tru-Boudouard-reaksie deur 'n chemiesbeheerde krimpde-partikelmodel.

Die buisoondeksperimente het belangrike insig oor die termiese gedrag van makroskopiese rubberblokkies verskaf. Die blokkies verkool rofweg binne die tye wat deur die TGA-kinetika voorspel word, by laer temperature, met 'n sigbare verkolingsfront wat na binne beweeg. By nagenoeg 800 °C en hoër word die prosestempo egter deur die warmte-oordragtempo bepaal. Die totale pirolisetyd kan bereken word as die som van die inherente pirolisetyd en 'n warmte-oordragkomponent. Verder word die proses so vinnig dat die druk wat binne die rubber opbou a.g.v. die piroliseproduk-gasse, hoog genoeg om mikro-ontploffings en verpoeiering van die blokkies te veroorsaak – in granules van 100 µm en kleiner. Die tru-Boudouard se reaksietempo is direk eweredig aan die koolstofdoksiedkonsentrasie; die diffusiesnelheid van die koolstofdoksied na die reaksieoppervlak bepaal eers die reaktietempo bo ~1 200 °C.

Die plasmavergassingsreeks het die ondersoek uitgebrei na die kg h^{-1} skaal. Die werk is uitgevoer m.b.v. 'n nuut-opgerigte 15 kW(e) plasma-vergassingstelsel, ontwerp om organiese materiaal met lug, suurstof en stoom, of kombinasies daarvan, te vergas waar die reaksiekinetika vinnig is. In die geval van die tru-Boudouardreaksie is die kinetika egter relatief stadig en die vereiste vertoefyd in die reaktor beduidend.

Die uitmeakaarspat van die monsters, soos tydens die buis-oondeksperimente waargeneem, is bevestig deur die voorkoms van rubberkooks oral op koue oppervlaktes in die toerusting en die versamelde materiaal in die filter. Die endothermiese reaksie by die aanvanklike blootstelling van monsters in die buisoonde is bevestig deur die temperatuurskommelings in die plasmareaktor wat tydens pulserende rubbervoer waargeneem is.

Onder eksperimentele kondisies en -gasvloei was die reaktorvolume van 4.7 L onvoldoende vir die verlangde vertoefyd en dit het duidelik geword dat reaktorontwerp van kardinale belang sal wees vir 'n praktiese vergassingaanleg.

Ten slotte word 'n prosesvloei-diagram vir plasmavergassing van skroo-trubber deur die tr-Boudouardreaksie voorgestel en bespreek, wat ook bedryfsveiligheid, omgewingsveiligheid, statutêre vereistes, en verwysings na prosesmodellering en 'n aantal tegno-ekonomiese studies uit die literatuur insluit.

Summary

The main objective of this research was the development of a reactor concept and flow diagram for a transportable plasma-based unit for the processing of scrap rubber. The project started amid the Covid-19 lockdown. At that time Necsa already had a design for a mobile plasma unit. The construction of the equipment was only completed in 2022. Initial start-up of the equipment was part of this program. The equipment was designed for the processing of municipal solid waste, however, and due to the cost involved no effort was made to adapt the equipment for rubber feed. The eventual output of the study is a number of concept proposals for a future rubber gasification facility – supported by new knowledge created during finalization of this project.

Critical data for reactor design encompasses the kinetics and thermodynamics of the process. The kinetics determine the residence time of material in the reactor and therefore the size of the reactor. The kinetics refer in general to the rate of reaction or reactions and may include both chemical and physical mechanisms. The thermodynamics determine the yield and energy requirements. Much of the required thermodynamic data can be generated theoretically. However, kinetic data must be determined experimentally. Although there is an abundance of information available in the open literature regarding the behaviour and kinetics of rubber, it is very risky not to experiment with own material. Furthermore, the formulation of the kinetics was not in the form required for this project. Two experimental programs were consequently embarked upon. The first was a thermogravimetric study on fine rubber crumbs, $\leq 100 \mu\text{m}$. The second was a videographic study of the thermal behaviour of rubber cubes in a tube furnace.

Under non-oxidizing conditions the rubber pyrolyzes in the temperature range 200–500 °C with the formation of carbon monoxide, methane, alkanes and alkenes, and cyclic hydrocarbons. The mass loss is roughly 70 %. Further heating causes a few percent further mass loss. Several options are available for further utilization of the carbonaceous residue. One of these, tested in this research, is the reverse Boudouard reaction in which carbon dioxide reacts with carbon to produce carbon monoxide.

The thermogravimetric study included both isothermal and dynamic runs over a wide range of temperature programming. Kinetic triplets, i.e. models, pre-exponential factors and activation energies were determined from the isothermal data. These data were then used as initial values

for direct fitting of the dynamic curves. The main conclusions were that: the first pyrolysis step is described by a 3-D diffusion model; the high temperature pyrolysis under inert conditions by the Mampel mechanism; and the reverse Boudouard reaction by a chemically controlled shrinking particle model.

The tube furnace experiments gave important insights regarding the thermal behaviour of macroscopic rubber cubes. The cubes char roughly in the times predicted by the TGA-derived kinetics, at lower temperatures with a visible charring front moving inwards. At temperatures above 800 °C, however the process rate is determined by the rate of heat transfer. The total pyrolysis time can be calculated as the sum of the inherent pyrolysis rate and a heat transfer component. Furthermore, the process becomes so fast that the build-up of gaseous pyrolysis products causes the cubes to shatter into ~ 100µm and smaller char particles. The rate of the reverse Boudouard reaction is directly proportional to the carbon dioxide concentration, with its diffusion to the reactive surface only becoming rate determining above ~1 200 °C.

The plasma gasification series expanded the investigation to the kg h⁻¹ scale. The work was done with newly constructed 15 kW(e) facility designed for the gasification of carbon containing material with air, oxygen, steam and combinations thereof, where the reaction kinetics are fast. In the case of the reverse Boudouard reaction, the kinetics are slow and the required residence time in the reactor becomes significant.

The shattering of samples observed during the tube furnace experiments was confirmed by the appearance of rubber char on cold surfaces everywhere in the equipment and the material collected in the filter. The endothermic event observed upon introduction of the sample into the hot zone of the tube furnace was confirmed by the temperature variations in the plasma reactor caused by a pulsating rubber feed.

Under experimental conditions and gas feed rates the reactor volume of 4.7 L was inadequate for the required residence time and it became clear that reactor design would be of cardinal importance for a practical gasification plant.

Finally, a process flow diagram for the plasma gasification of waste rubber by the reverse Boudouard reaction is proposed and discussed which also includes process safety, environmental safety, statutory requirements and references to process modelling and a number of techno economic studies from the literature.

Inhoudsopgawe

Erkennings	iii
Opsomming	iv
Summary.....	vii
Inhoudsopgawe	ix
Lys van Afkortings en Akronieme.....	xiv
Lys van Simbole	xv
Lys van Figure	xvi
Lys van Tabelle.....	xxii
Navorsingsuitsette	xxiv
Hoofstuk 1. Inleiding.....	1
1.1 Probleemstelling	4
1.2 Oorhoofse doelwit en intermediêre mikpunte	7
1.3 Uitleg van hierdie proefskrif	7
Hoofstuk 2. Oorsig van Verwerkingsmetodes vir Uitskotbuitebande.....	9
2.1 Agtergrond.....	10
2.2 Meganiese verwerking van ELB.....	13
2.3 Verbranding van bande-gebaseerde brandstof	13
2.4 Pirolise.....	13
2.5 Vergassing	16
2.5.1 Agtergrond.....	16
2.5.2 Die tru-Boudouardreaksie	17
2.5.3 Modelling	18
2.6 Plasmavergassing.....	19

2.7	Koolswart en bande-kooks	20
2.8	Opsommend.....	21
Hoofstuk 3.	Plasmategnologie en -vergassing: 'n Oorsig	22
3.1	Inleiding.....	23
3.2	Geskiedenis van plasmategnologie	23
3.3	Die plasmatoestand	26
3.3.1	Algemene beskrywing.....	26
3.3.2	Plasmagasse.....	29
3.3.3	Tipes plasmas	33
3.4	Nywerheidstoepassings van termiese plasmas	39
3.5	Suid-Afrikaanse ontwikkeling.....	40
3.5.1	Mintek	40
3.5.2	Necsa.....	41
3.6	Nywerheidstoepassings in Suid-Afrika.....	42
3.7	Afvalverwerking	43
3.7.1	Verbranding.....	44
3.7.2	Pirolise.....	44
3.7.3	Vergassing	44
3.7.4	Plasmagesteunde vergassing	46
3.8	Verskaffers van termiese-plasmastelsels en -toerusting	48
3.9	Slotwoord	48
Hoofstuk 4.	Termodinamika van die Vergassing van Buitebande.....	49
4.1	Inleiding.....	50
4.2	Modellering met HSC Chemistry	50
4.3	Termochemiese eienskappe en samestelling van rubber	51
4.4	Die Boudouard reaksie.....	53

4.5	Ewewigsamestelling en entalpiewaardes – HSC resultate vir 1 kg rubber	54
4.6	Opsommende syfers	58
Hoofstuk 5.	Vergassingskinetika: TGA-eksperimente	59
5.1	Inleiding	60
5.2	Mikpunt: opsomming	60
5.3	Eksperimenteel	60
5.3.1	Materiale	60
5.3.2	Instrumentasie en monstervoorbereiding	61
5.3.3	Dataprocessering	61
5.4	Eksperimentele beplanning	66
5.5	Resultate en bespreking	66
5.6	Gevolgtrekkings	88
Hoofstuk 6.	Buisoond-eksperimente	89
6.1	Inleiding	90
6.2	Mikpunt: opsomming	91
6.3	Eksperimenteel	92
6.3.1	Materiale	92
6.3.2	Toerusting	93
6.3.3	Analitiese instrumente	96
6.3.4	Eksperimentele metode	97
6.3.5	Data-opname	98
6.3.6	Eksperimentele beplanning	99
6.4	Resultate en bespreking	100
6.5	Gevolgtrekkings	121
Hoofstuk 7.	Plasma-eksperimente	123
7.1	Inleiding	124

7.2	Mikpunt	124
7.3	Eksperimenteel	124
7.3.1	Materiale.....	124
7.3.2	Toerusting.....	126
7.3.3	Analitiese instrumente.....	134
7.3.4	Data-opname.....	134
7.3.5	Eksperimentele beplanning	136
7.4	Resultate en bespreking.....	138
7.4.1	Stelselgedrag.....	138
7.4.2	Eksperimentele resultate: <1 mm skaafsels	148
7.4.3	Eksperimentele resultate: 35 mm krummels	156
7.4.4	Tru-Boudouard prosessering	166
7.5	Gevolgtrekkings.....	170
Hoofstuk 8.	Voorgestelde Vergassingsaanleg	172
8.1	Inleiding.....	173
8.2	Prosesbeskrywing	173
8.3	Konsep-prosesvloei-diagram	174
8.4	Eenheidsoperasies	176
8.4.1	Voervoorbereiding	176
8.4.2	Vastestofvoer	176
8.4.3	Plasmabranders	176
8.4.4	Plasmareaktor	176
8.4.5	Sekondêre plasmareaktor	178
8.4.6	Hoëtemperatuur-hitteruiler	179
8.4.7	Afgasblus.....	179
8.4.8	Skropper	179

8.4.9	Metanering.....	179
8.4.10	Kragopwekker	179
8.4.11	Afvalstrome	180
8.4.12	Instrumentasie.....	183
8.4.13	Dienste.....	184
8.4.14	Prosesmodellering:.....	185
8.5	Bedryfsveiligheid.....	186
8.6	Omgewingsfaktore en regulasies	187
8.7	Gepubliseerde tegno-ekonomiese studies	187
Hoofstuk 9.	Opsommende Gevoltrekkings en Aanbevelings	191
9.1	TGA-kinetika.....	192
9.2	Buisoondeksperimente	192
9.3	Plasma-eksperimente	193
9.4	Voorgestelde plasmaproces	194
Bronnelys.....		195
BYLAE A.....		226
BYLAE B.....		230
BYLAE C.....		233

Lys van Afkortings en Akronieme

BBB	Band geBaseerde Brandstof (<i>nuutskepping</i>)
ELB	Einde-van-Leeftyd Bande (<i>nuutskepping</i>)
GS	Gelykstroom
kW(e)	Elektriese kraginset (kW)
kW _{eff}	Effektiewe kraglewering (kW)
MG	Mikrogolf
MMT	Miljoen Metrieke Ton, oftewel 10 ⁹ kg
PLC (Eng.)	Programmeerbare logikabeheer
SCADA (Eng.)	Toesighoudende beheer en dataverkryging
WS	Wisselstroom

Lys van Simbole

α	Omvang van reaksie (-)
α_T	Termiese diffusiwiteit ($\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$ of $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)
A	Area (mm^2 of m^2)
C	Konsentrasie (kg m^{-3})
C_P	Soortlike warmte by konstante druk ($\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
D	Diffusiekonstante ($\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$ of $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) of diameter (mm of m)
E_a	Aktiveringsenergie (J kg^{-1})
h	Massaordragkoeffisiënt ($\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
κ	Termiese geleidingsvermoë ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
k	Reaksiekonstante (s^{-1} of (-))
k_0	Voor-eksponensiële faktor (s^{-1} of min^{-1})
L_c	Karakteristieke lengte (mm of m)
m	Massa (kg)
ρ	Digtheid (kg m^{-3})
η	Doeltreffendheidsfaktor (-)
r	Radius (mm of m)
R	Ideale gaskonstante ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) of radius (mm of m)
Re	Reynoldsgetal (-)
S	Volumetriese enthalpiebron of -sink (J m^{-3})
Sc	Schmidtgetal (-)
Sh	Sherwoodgetal (-)
τ	Volle tydsbestek vir 'n proses (s of min)
t	Tyd (s of min)
T	Absolute temperatuur (K)
u	Lineêre snelheid (m s^{-1})

Lys van Figure

Figuur 1-1: Gemete en geraamde atmosferiese CO ₂ -vlakke die afgelope 800 000 jaar soos uit verskillende bronne saamgestel deur NASA.	2
Figuur 1-2: Illustrasie van die afvalhiërargie.	3
Figuur 1-3: Voorbeeld van 'n bande-opslagplek.	4
Figuur 1-4: Brandende bande-opslagplek, Koeweit, 2021.....	5
Figuur 1-5: Voorbeeld van kommersiële bandesnippers, koordmateriaal nie verwyder.	6
Figuur 1-6: Voorbeeld van banderubber granules soos gebruik vir hierdie studie.....	6
Figuur 2-1: VSA Omgewingsbeskermingagentskap data vir bandevervaardiging, herwinning, energieherwinning en storting.	11
Figuur 2-2: VSA Omgewingsbeskermingagentskap data vir bandevervaardiging, herwinning, energieherwinning en storting as fraksie van die totaal vervaardig, 2016–2017.	12
Figuur 2-3: Die effek van pirolisetemperatuur op die swaelinhoud van produkstrome.	14
Figuur 3-1: Elektron- en gastemperatuur (K) van argon as funksie van absolute druk (kPa). 28	
Figuur 3-2: Spesifieke warmtekapasiteit van H ₂ en ander tipiese plasmagasse by atmosferiese druk.	30
Figuur 3-3: Entalpie van H ₂ en ander tipiese plasmagasse by atmosferiese druk.	31
Figuur 3-4: Voorbeelde van 'n oordragboog en 'n nie-oordragboogplasma.....	36
Figuur 3-5: Vloeistofgestabiliseerde plasmabrande.	37
Figuur 3-6: 45 kW lug/N ₂ plasmabrande.	38
Figuur 3-7: 20 kW(e) stikstofplasma.	38
Figuur 3-8: V-vormige dubbelbrande opstelling.....	39
Figuur 3-9: Konseptuele skema vir 'n plasmavergassingstelsel.....	48
Figuur 4-1: Spesiëring tydens vergassing van 1 kg rubber met stoigiometriesse hoeveelhede (a) CO ₂ , (b) O ₂ , en (c) H ₂ O, en die energiebehoefte vir vergassing met (d) CO ₂ , (e) O ₂ , en (f) H ₂ O.	56

Figuur 4-2: Entalpie-verdeling vir die vergassing van 1 kg rubber met (a) CO ₂ , (b) O ₂ , en (c) H ₂ O.....	57
Figuur 5-1: Vloedidiagram vir nie-lineêre krommepassing.	65
Figuur 5-2: Tru-Boudouardreaksie: (a) spesiëringsewewig kromme vir die stoigiometriese reaksie tussen CO ₂ en grafiet en (b) die entalpie- en entropiebydraes tot die veranderinge in die Gibbs-energie vir die reaksie.....	67
Figuur 5-3: TGA rou data onder (a) N ₂ en (b) CO ₂ vloei.....	69
Figuur 5-4: Afleiding van die isotermiese kinetika van die eerste pirolisestap onder N ₂ : (a) R ² gemiddeldes oor die temperatuurgebied vir elke model; (b) en (c) eksperimentele data en modelpassing; en (d) Arrheniuskromme vir model D3.....	73
Figuur 5-5: Afleiding van die isotermiese kinetika vir die tweede piroliseverskynsel onder N ₂ : (a) R ² gemiddeldes en foutbalkies oor die temperatuurgebied vir elke model; (b) eksperimentele data en modelpassing; (c) Arrheniuskromme vir model F1.....	74
Figuur 5-6: Afleiding van die isotermiese kinetika vir die tru-Boudouardreaksie: (a) R ² gemiddeldes en foutbalkies oor die temperatuurgebied vir elke model; (b) eksperimentele data en modelpassing; (c) Arrheniuskromme vir model L3.	75
Figuur 5-7: Eerste termiese gebeurtenis onder suiwer N ₂ . Krommes individueel gepas vir elke verhittingstempo.	77
Figuur 5-8: Tweede termiese gebeurtenis onder suiwer N ₂ *.	78
Figuur 5-9: Eerste termiese gebeurtenis onder CO ₂ *.....	79
Figuur 5-10: Tweede termiese gebeurtenis, vergassing met CO ₂ deur die tru-Boudouardreaksie, by verskillende verhittingstempo's*.	80
Figuur 5-11: Simulasiekrommes onder suiwer N ₂ en suiwer CO ₂ , met gebruik van isokinetiese parameters (boonste ry) en die gemodifiseerde Sestak-Berggren model (onderste ry).	83
Figuur 5-12: DTG krommes van die (a) pirolise and (b) tru- Boudouard termogramme.	84
Figuur 6-1: Scopus-analise van portuurbeoordeelde artikels in reaksie op die sleutelwoorde 'waste' EN 'tyre' EN 'rubber' EN 'pyrolysis'.	91
Figuur 6-2: Tipiese voorbeelde van kubiese rubberblokkies uit trekkerband loopvlak gesny.	92
Figuur 6-3: Snyvlak van trekkerband loopvlak (10× optiese vergroting).	93

Figuur 6-4: Skets van die oond-opstelling. Nie volgens skaal nie. Dataregistreerder nie getoon nie. (1) Buisoond; (2) (3) (4) termokoppels verbind aan aan 'n multikanaal dataregistreerder. (5) ventilasiebuis; (6) boorsilikaatglas staaf; (7) 12 V LED lampie; (8) kwartsglas sigpoort; (9) kamera; (10) gevlegte staalkabel; (11) rotameter; (12) isolasiesteen eindprop; (13) buigsame ventilasiebuis; (14) oondbuis; (15) gasverhittingspiraal; (16) steunrooster, (17); monsterpan (aanvangsposisie); (18) monsterpan (werkposisie); (19) eindprop (koue einde).	95
Figuur 6-5: Algemene aansig van die eksperimentele opstelling.	96
Figuur 6-6: Aansigte van die kamera-opstelling.....	96
Figuur 6-7: Effek van die in- en uittrek van 'n monster op die temperatuur.	98
Figuur 6-8: Tydsprong-beelde vir die pirolise van 'n 10 mm rubberblokkie by 635 °C onder N ₂ vloeï (Eksp. 220224_1).	102
Figuur 6-9: Tydsprong-beelde van 'n 15 mm monster gedurende pirolise by 635 °C onder CO ₂ vloeï (Eksp. 220302_2).	104
Figuur 6-10: Tydsprong-beelde van pirolise en vergassing van 'n 15 mm rubberblokkie onder CO ₂ by 990 °C (Eksp. 220505_1).	106
Figuur 6-11: Oppervlakmorfologie van 'n onbehandelde rubbermonster. Gekombineerde sekondêre-elektron- en tru-verstrooide elektron SEM beelde (a) by ×155 and (b) by ×1 000 vergroting.	108
Figuur 6-12: SEM beelde van die oppervlakmorfologie van die residu (a) na 20 min by 650 °C onder N ₂ vloeï, en (b) na 20 min by 990 °C onder CO ₂ . Beide is by ×155 vergroting (Eksp. 220301_1).....	109
Figuur 6-13: Afhanklikheid van vervlugtigingstyd van nominale blokkie-afmetings by 860 °C.	109
Figuur 6-14: Evaluering van termiese diffusiwiteit by 860 °C.....	110
Figuur 6-15: Rou pirolisedata geneem uit die literatuur en huidige werk.	112
Figuur 6-16: Model- en eksperimentele pirolisetye vir $D \sim 0$ mm.	113
Figuur 6-17: Heuristiese skatting van rubberpirolisetyd.....	114
Figuur 6-18: Skattings van pirolisetye vir eksperimentele waardes uit die literatuur $T \geq 490$ °C.	115

Figuur 6-19: Pirolisereaksie bereike vir banderubber: gemengde chemiese-reaksie- en hitte-oordragbeheer bokant die soliede (900 °C) lyn; effektiewe hitte-oordragbeheer slegs onder die lyn.....	116
Figuur 6-20: Voorspelde reaksietye vir verskillende rubbermonstergrottes vir krimpemde partikels onder chemiese-reaksie- en massa-oordrag (MO) beheer.....	118
Figuur 6-21: Tydafhanklike residufraksie vir 15 mm rubberblokkies onder CO ₂ vloei by 860 °C.....	119
Figuur 6-22: Afmetingafhanklike residufraksie na 20 min onder CO ₂ vloei by 860 °C.....	119
Figuur 6-23: Totale voorspelde pirolise-vergassingstye vir verskillende groottes rubberpartikels in die temperatuurbereik 900–1 000 °C.	121
Figuur 7-1: Rubberskaafsels.	125
Figuur 7-2: Rubberkorrels.	125
Figuur 7-3: Rubbersnippers.	126
Figuur 7-4: Vereenvoudigde vloeiagram van die eksperimentele plasmavergasserstelsel.	128
Figuur 7-5: Aansigte van die plasmavergassingtoerusting (a), (b) plasmareaktor en voerbak (c) sigpoort met spieël (d) Instrumentasiepaneel (e) Afgasfilter en monsterpomp.	130
Figuur 7-6: Vereenvoudigde koelwatervloeiagram.	131
Figuur 7-7: Koelwaterbeheer.....	131
Figuur 7-8: Skematiese deursnit van die plasmareaktor.	133
Figuur 7-9: Instrumentasie- en beheerpaneel.....	135
Figuur 7-10: Voerderkalibrasiekrommes vir verskillende partikelgrottes.	136
Figuur 7-11: Ellinghamdiagramme van vergassingsreaksies	139
Figuur 7-12: Modelling vir bepaling van die stoigiometries CO ₂ voer by 1 000 °C	140
Figuur 7-13: Ewewigsamestelling van hoofkomponente.	141
Figuur 7-14: Digtheid van lug by 86 kPa (0.85 atm).	142
Figuur 7-15: Kinematiese viskositeit van lug, N ₂	143
Figuur 7-16: Die verband tussen uitsaksnelheid, temperatuur en partikelgrootte (µm) by 0.85 atm.....	143

Figuur 7-17: Berekende afgasdigtheid as funksie van plasmagas vloeï by verskillende rubbervoertempo's.	147
Figuur 7-18: Afgasvolume. Afhanklikheid van plasmagasvloeï en rubbervoertempo's.	147
Figuur 7-19: Berekende sintesegasopbrengs as funksie van rubbervoertempo.	148
Figuur 7-20: Tydafhanklike gassamestellings, rubberskaafsel-vergassing.	150
Figuur 7-21: Termogramme van kooksresidu van <1 mm rubber onder stikstof- en lugvloeï (Eksp. 221005_1).	153
Figuur 7-22: Kooksneerslae in die toerusting. (a), (b) neerslag in die voerbuis; (c) neerslag op die voerskroef.	154
Figuur 7-23: Gassamestelling, 0.75 kg h ⁻¹ <1 mm partikels (Eksp. 221005_1).	155
Figuur 7-24: Gasanalise: piroliseprodukte (Eksp. 221020_1).	157
Figuur 7-25: Pirolise- en afgas temperatuur by verskillende voertempo's. (Eksp. 221020_1).	161
Figuur 7-26: Verband tussen reaktortemperatuur en plasmaverkoelwater temperature. (Eksp. 221020_1).	162
Figuur 7-27: Verband tussen reaktortemperatuur en plasma termiese effektiwiteit (Eksp. 221020_1).	162
Figuur 7-28: Die vol reaktor na afloop van plasmapirolise (Eksp. 221020_1).	163
Figuur 7-29: Materiaal uit die reaktor herwin na plasmapirolise (Eksp. 221020_1).	163
Figuur 7-30: Plasmapirolise – monsterneming (Eksp. 221020_1)	164
Figuur 7-31: GC analises – plasmapirolise (Eksp. 221020_1)	165
Figuur 7-32: Afgaskomponente, tru- Boudouardproses. (a), (b) Eksp. 221102_1; (c) Eksp. 221123_1.	167
Figuur 7-33: Reaktor- en afgastemperatuur; monsternemingstye (Eksp. 221102_1)	169
Figuur 7-34: Energiebalans (Eksp. 221102_1)	169
Figuur 7-35: Reaktor, afgastemperatuur en monsterpunte (Eksp. 221123_1). (1) Kragbron val uit; (2) Kragbron aan; (3) CO ₂ voer begin; (4) rubbervoer begin; (5) plasma afgeskakel. ...	170
Figuur 7-36: Energiebalans (Eksp. 221123_1)	170

Figuur 8-1: Voorgestelde vereenvoudigde prosesvloei-diagram vir tru-Boudouardvergassing met CO ₂	175
Figuur 8-2: Effek van kraginset (a) en voertempo (b) op S verdeling. (c) Opsomming, afgas swaelinhoud.	182

Lys van Tabelle

Tabel 3-1: Plasmagas-opsies vir gebruik by vergassing.	32
Tabel 3-2: Opsomming van pirometallurgiese aanlegte in Suid-Afrika.	43
Tabel 3-3: Belangrikste vergassingsreaksies.	45
Tabel 3-4: Voorbeelde van kommersiële vergassers.	46
Tabel 4-1: Gepubliseerde proksimale analises.	52
Tabel 4-2: Gepubliseerde en eie elementanalises.	52
Tabel 4-3: Gepubliseerde pirolise-entalpiewaardes vir rubber.....	53
Tabel 5-1: Kinetiese modelle vir vastetoestandreaksies.	63
Tabel 5-2: Kinetiese modelle gebruik vir gas-vastetoestandreaksies.	63
Tabel 5-3: ANOVA-analise vir die modelkeuses vanaf isotermiese data.....	71
Tabel 5-4: Afgeleide isotermiese kinetiese parameters.....	76
Tabel 5-5: Afgeleide parameters vir die Sestak-Berggren-modelle.	81
Tabel 5-6: Gemiddelde absolute foute tussen eksperimentele waardes en modelsimulasies vir dinamiese termogramme.	81
Tabel 5-7: Vergelyking van kinetiese data vir die tru-Boudouardreaksie.	86
Tabel 6-1: Rubbereienskappe.	93
Tabel 6-2: Opsomming van eksperimentele kondisies.	100
Tabel 6-3: Vergelykende fisiese eienskappe.	111
Tabel 6-4: Opsomming van termiese diffusiwiteite en $D = 0$ pirolisetyd afsnitte.....	113
Tabel 6-5: Opgesomde kinetiese data vir pirolise en die tru-Boudouardreaksie in integrale vorm as $g\alpha = \tau$	117
Tabel 7-1: Hoopdigthede van rubbermonsters.	126
Tabel 7-2: Opsomming van plasma-eksperimente uitgevoer.	137
Tabel 7-3: Reaktorvertoefyd en partikel uitsaksnelheid	145
Tabel 7-4: Gasdigthede	146

Tabel 7-5: Sintesegas-samestelling en berekende opbrengste, <1 mm skaafsels.....	151
Tabel 7-6: Sintesegas-samestelling en berekende opbrengste, <1 mm skaafsels.....	151
Tabel 7-7: Sintesegas-samestelling en berekende opbrengste, <1 mm skaafsels.....	152
Tabel 7-8: Sintesegas-samestelling en berekende opbrengste, <1 mm skaafsels.....	152
Tabel 7-9: Oppervlak-analise van koolresidu uit tru-Boudouard vergassing.....	156
Tabel 7-10: Sintesegas samestelling en berekende opbrengste, 35 mm krummels.....	158
Tabel 7-11: Sintesegas samestelling en berekende opbrengste, 35 mm krummels.....	159
Tabel 7-12: Sintesegas samestelling en berekende opbrengste, 35 mm krummels.....	160
Tabel 7-13: Opsomming van afgassamestelling en opbrengs, piroliseproses.....	165
Tabel 7-14: Samestelling en singasopbrengs, tru- Boudouard proses.....	168

Navorsingsuitsette

Publikasies in portuur-beoordeelde tydskrifte:

1. Arnold A. Jansen, Izak J. van der Walt, Philippus L. Crouse, Plasmategnologie: 'n Kort oorsig oor die ontstaan, teorie en 'n aantal toepassings daarvan, *Suid-Afrikaanse Tydskrif vir Natuurwetenskap en Tegnologie* 39(1) (2020). <https://doi.org/10.36303/SATNT.2020.39.1.746>
2. Arnold Alexander Jansen, Izak Jacobus van der Walt, Philippus Lodewyk Crouse, Waste-tyre pyrolysis and gasification via the reverse Boudouard reaction: derivation of empirical kinetics from TGA data, *Thermochimica Acta* 708 (2022), 179104. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179104>
3. Arnold Alexander Jansen, Izak Jacobus van der Walt, Philippus Lodewyk Crouse, Pyrolysis and gasification of 520 mm rubber cubes under CO₂ flow, *Reaction Chemistry & Engineering*, 2024, DOI: 10.1039/d3re00577a.

Konferensiebydraes:

A.A. Jansen, P.L. Crouse, I.J. van der Walt, Die probleem met gebruikte voertuigbande: Plasmavergassing as alternatiewe oplossing, by *Suid Afrikaanse Akademie vir Wetenskap en Kuns Studentesimposium in die Natuurwetenskappe* 28–29 Oktober 2021. Opsomming: *Suid-Afrikaanse Tydskrif vir Natuurwetenskap en Tegnologie* Vol 41(1), 2022 . <https://doi.org/10.36303/SATNT.2022.41.1.947>

Hoofstuk 1.

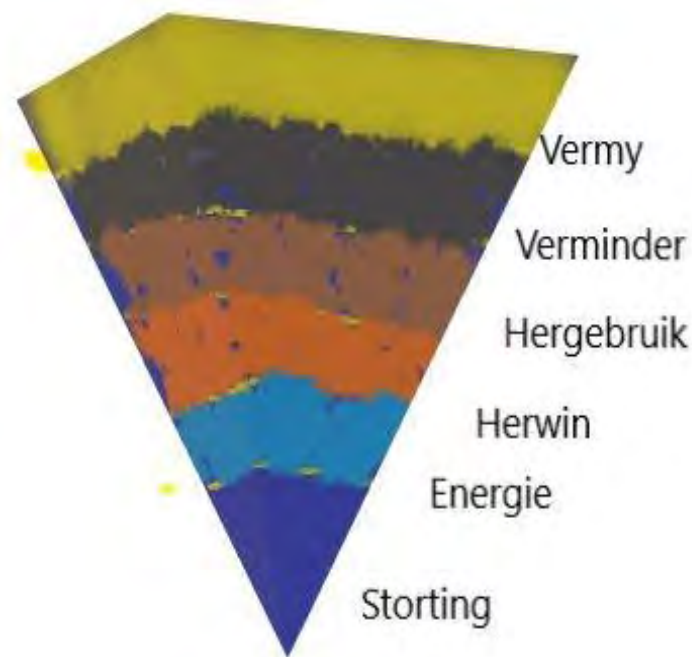
Inleiding

Menslike ekonomiese bedrywighede en bevolkingsdruk het 'n beduidende omgewingsimpak, waaronder besoedeling en klimaatsverandering – om slegs twee te noem – bykans buite beheer is. In die voorafgaande millenia is die atmosferiese CO₂ effektief deur natuurlike prosesse in ewewig gehou. Sedert die begin van die industriële revolusie het ons onversadigbare energie-honger hoofsaaklik op eindige, onvolhoubare, fossielbrandstofbronne staatgemaak. Dit is vergesel deur die vrystelling van toenemende hoeveelhede CO₂ wat besig is om die natuurlike prosesse stelselmatig te oorweldig (Figuur 1-1) [1]. Iewers in die voorsienbare toekoms gaan 'n katastrofiese kantelpunt bereik word, tensy daar daadwerklik en drasties internasionaal op hierdie laat stadium saamgewerk word om dit te probeer verhoed, of ten minste 'n mate van beheer oor die situasie te probeer kry. Daar word gereeld internasionale konferensies, byvoorbeeld die COP-reeks, hieroor gehou. Om uitvoering aan die besluite te gee, sal uiterste politieke wil, ongewilde ekonomiese besluite en 'n inkoop en herbesinning oor leefstyl van 'n baie groot deel van die mensdom vereis. Die uitkoms van die meegande politiek-ekonomiese magspel is moeilik voorspelbaar. Enkele van die vele bydraes wat die tegnologie kan lewer in die soeke na oplossings, is ontwikkeling van metodes vir die herbenutting van andersins-onbruikbare afval, of die herwinning van energie uit die afval en, in die geval van koolstofhoudende material, die produksie van sintesegas.



Figuur 1-1: Gemete en geraamde atmosferiese CO₂-vlakke die afgelope 800 000 jaar soos uit verskillende bronne saamgestel deur NASA.

Figuur 1-2 toon die sogenaamde afvalhierargie van eerstens vermyding, gevolg deur vermindering, hergebruik, herwinning en laastens energieherwinning en storting, soos ook omskryf in die Omgewingswet (Wet 59 van 2008). Die gebruik van voertuigbande kan vir die afsienbare toekoms nie vermy word nie en die mark is tans nog besig om te groei. Kennisgewing no 1064 van 2017, artikel 4(c) verbied storting uitdruklik en skryf voor dat alle betrokkenes in die waardeketting moet registreer, insluitend die versameling, vervoer, berging en herverwerking. Dit laat hergebruik, herwinning en energieherwinning as opsies.



Figuur 1-2: Illustrasie van die afvalhiërargie.

Hierdie ondersoek vorm deel van 'n groter afvalbehandelingsprogram by Necsa en meer spesifiek die herwinning van energie uit allerlei koolstofhoudende en ander afval met behulp van plasma-gesteunde prosessering. Dit behels literatuurstudies, modellering van ewewigsamestellings, massa- en energiebalanse, berekeningsvloeidinamika, en eksperimentele bevestiging. Prosessering van rubberskroot – die fokus van hierdie studie – is reeds voorheen uitgevoer, maar slegs deur pirolise met stikstofplasmas en vergassing met substoichiometrie suurstof-toevoer.

1.1 Probleemstelling

Volgens die Goldstein Research markverslag van 2020 [2] word daar wêreldwyd jaarliks sowat 1.6 miljard nuwe bande vervaardig terwyl sowat 1 miljard die einde van hul ekonomiese leeftyd bereik. Na raming word slegs 100 miljoen hiervan herwin. Die Suid-Afrikaanse uitskot is rofweg 15.5 miljoen bande per jaar [3].

Bande word juis vervaardig om so lank as moontlik te hou en is nie bio-afbreekbaar nie. Opslagplekke kan nogal onooglik wees, soos Figuur 1-3 toon [4].



Figuur 1-3: Voorbeeld van 'n bande-opslagplek.

Bande wat in buitelugopslagplekke opgegaar word kan skuiling aan knaagdiere bied en broeiplekke vir muskiete wees, met die meegaande gevaar van tropiese siektes soos malaria. Bande-opslagplekke hou 'n ernstige brandgevaar in – as bande eers brand is dit uiters moeilik om te blus en dit kan vir maande aanhou. Groot hoeveelhede rook wat poli-aromatiese koolwaterstowwe en karsinogene bevat, word gevorm.



Figuur 1-4: Brandende bande-opslagplek, Koeweit, 2021

Die foto in Figuur 1-4, toon 'n brand wat op 29 April 2021 in Koeweit ontstaan het (Foto: Asad/Xinhua [5]), waar nagenoeg 50 miljoen bande geberg word.

Wegdoening deur storting is gevolglik nie meer 'n werkbare opsie nie.

Daar bestaan tans 'n verskeidenheid meganiese en termo-chemiese tegnologieë vir die verwerking van gebruikte voertuigbande, onder andere:

- Hergebruik; met die vereiste dat die band veilig vir sy oorspronklike doel gebruik kan word, soos bv. halfslyt-bande en karkasse wat geskik is vir herversoling.;
- Herwinning en heraanwending van bande behels kortliks versnippering (Figuur 1-5) of granulering (Figuur 1-6), waarvan die produkte gebruik kan word vir onder andere vuller in teerpaaië en beton, vir sportbane en speelvelde, glyvaste oppervlaktes en isolasiemateriaal en rubbermatte.;
- Verbranding in sementoonde en vir stedelike verhitting;
- Pirolise deur verhitting in die afwesigheid van suurstof toevoer met herwinning van olies, tere, koolswart, en staal;
- Vergassing met voldoende suurstof om die koolstofinhoud so volledig moontlik om te skakel na koolstofmonoksied.



Figuur 1-5: Voorbeeld van kommersiële bandesnippers, koordmateriaal nie verwyder.



Figuur 1-6: Voorbeeld van banderubber granules soos gebruik vir hierdie studie.

In ontwikkelde lande met hoë bevolkingsdigtheid, word afval oor die algemeen na groot, sentrale aanlegte vervoer en daar verwerk. Ekonomie van skaal is van toepassing. Dit is minder prakties in Suid-Afrika waar afvalpersele kleiner en oor die provinsies versprei is. Die Necsa

konsep is om 'n kleiner, mobiele aanleg te ontwikkel vir die volume-reduksie en vergassing vir skrootbande. Internasionaal is grootskaalse plasma-pirolise en vergassing van skrootrubber 'n relatief goed-ontwikkelende tegnologie. Kleinskaaltoerusting ($5 > x < 10 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$) is egter minder algemeen.

Die plasmatoerusting wat vir hierdie projek gebruik is, is ontwerp vir algemene munisipale afval teen 'n voertempo van $0.5\text{--}1.5 \text{ kg h}^{-1}$. Die termiese gedrag van rubberkrummels in die reaktor was egter onbekend. Die inbedryfstelling van die plasma-sisteem en die bepaling van sy geskiktheid vir rubberprosesering was die twee hoof navorsingsuitdagings.

1.2 Oorhoofse doelwit en intermediêre mikpunte

Die oorhoofse doel van hierdie studie is die ontwikkeling van 'n basiese prosesontwerp vir kleinskaal ($1\text{--}10 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$) plasmagesteunde vergassing van skroot voertuigbande in 'n mobiele aanleg wat op 'n bergingsperseel geplaas kan word. Alhoewel lug, suurstof en stoom vir die vergassingsproses gebruik kan word, word hier spesifiek gefokus op die gebruik van CO_2 as oksideermiddel m.b.v die tru-Boudouardreaksie. Die CO -ryk sintesegas hieruit verkry, kan aangewend word om elektrisiteit op te wek om in die geheel of gedeeltelik in die aanleg se bedryfsbehoefte te voorsien.

Die intermediêre mikpunte behels:

- 'n Uitgebreide literatuurondersoek;
- Termodinamiese ewewigmodellering, insluitend teoretiese massa- en energiebalanse,
- Die ontwikkeling van praktiese kinetikamodelle aan die hand van 'n termogravimetrieë ondersoek;
- Die ondersoek van hitte-oordragverskynsels deur buisoond-eksperimente op makropartikels ($5\text{--}20 \text{ mm}$);
- Laboratoriumskaal ($0.5\text{--}1.5 \text{ kg h}^{-1}$) plasmavergassingstudies wat prosesgassamestelling, massa- en energiebalanse insluit.

1.3 Uitleg van hierdie proefskrif

Die dokument behels: 'n uitgebreide literatuurstudie oor die verwerking van uitskotbande, oor die algemeen en plasmaspesifiek (Hoofstuk 2); 'n verdere uitgebreide literatuurstudie oor plasmategnologie (Hoofstuk 3); 'n termodinamiese evaluering van die tru-Boudouard reaksie (Hoofstuk 4); 'n termogravimetrieë studie ter bepaling van die kinetika van die pirolise en die tru-Boudouard reaksie van fynverdeelde rubberpartikels (Hoofstuk 5); 'n buisoondstudie van

die termiese gedrag van mm-skaal rubberblokkies (Hoofstuk 6); die tegniese detail i.v.m. die inbedryfstelling van die plasma-sisteem, en 'n eksperimentele studie na vergassing van rubber (Hoofstuk 7); motivering vir 'n mobiele plasma-sisteem vir rubberhantering (Hoofstuk 8); opsommende gevolgtrekkings (Hoofstuk 9).

Hoofstuk 2.
Oorsig van Verwerkingsmetodes vir
Uitskotbuitebande

2.1 Agtergrond

Die uitvoerbaarheid en ekonomiese lewensvatbaarheid van 'n tegnologie hang af van voorsiening, aanvraag, koste en produkpryse, sowel as plaaslike toestande. Benewens die volhoubare beskikbaarheid van uitskotbande benodig dit regulasies wat die ophoping en/of storting ontmoedig of verbied, ook die beskikbaarheid van die nodige infrastruktuur vir die prosessering, die koste van die tegnologie, die kragverbruik, en in besonder markaanvraag en die pryse van die produkte of energie geproduseer. Die belangrikste opsies vir bande is materiaalherwinning, gevolg deur energieproduksie [6].

Na gelang van die toepassing word bande saamgestel uit 'n verskeidenheid mengsels van natuurlike en sintetiese rubber. Die rubberinhoud is tipies ongeveer 41 %, met 26–28 %vullers soos koolswart en silika, 5–6 % plastiseermiddels (olies) en ander bestanddele, insluitend 5–6 % swael. Die rubber in motorbande bestaan tipies uit 35 % natuurlike- en 65 % sintetiese rubber en dié van kommersieële bande uit 65 % natuurlike- en 35 % sintetiese rubber [7, 8].

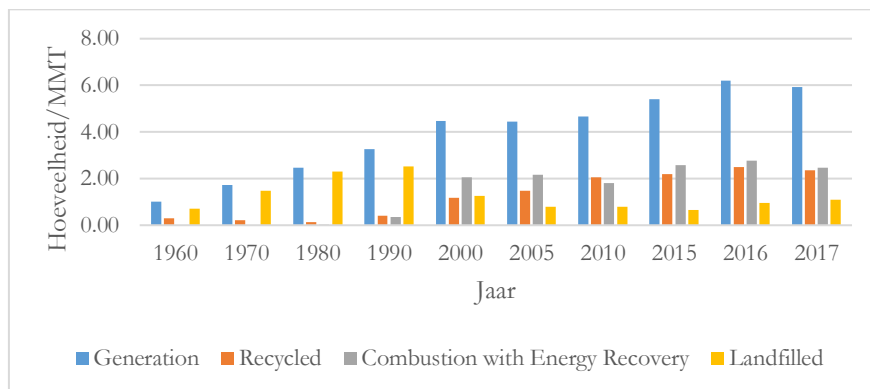
Met die groeiende verkope van nuwe bande en geassosieerde uitskotbandgetalle, word daar geskat dat die wêreldmark tussen 2018 en 2024 teen 'n saamgestelde koers van 4.2 % sal groei [9]. Die wegdoening, herbenutting en herwinning van bruikbare produkte en energie uit uitskotbande geniet al vir 'n geruime tyd wye aandag. Bande is nie-bioafbreekbaar nie, en storting/berging veroorsaak gesondheids-, besoedeling- en brandgevaar, soos o.a. aangespreek deur die Basel-konvensie vir die behoorlike bestuur van uitskotbande [10, 11] en die VSA se Brandadministrasie [12]. Kommer is ook al uitgespreek oor die logging van ekotoksiese stowwe uit uitskotbande [13].

Daar word beraam dat 88 % van die jaarlikse uitskot toegereken kan word aan die VSA (5.2 MMT), Sjina (5.2 MMT), Europa (4.5 MMT), Japan (1.2 MMT) en Indië (0.9 MMT) [14]. In Europa was die herwinningskoers van uitskotbande in 2013 bykans 96 %. Syfers vir 2016 toon dat van die beraamde 3.5 MMT uitskotbande 46.4 % herwin is, hoofsaaklik vir gegranuleerde produkte en 28.4 % vir energieherwinning, hoofsaaklik in sementoende. Ongeveer 16 % van die bande was slegs gedeeltelik geslyt en is herwin vir herversoling of uitvoer. Die res was onbekend of na stortingsterreine (4.6 %), herwin vir siviele ingenieursprojekte (3.3 %) en in voorraad (1.4 %) [15], [16]. EU inligting [17] toon dat die 28 ledelande in 2017 meer as 3 MMT skrootbande geproduseer het, waarvan ± 96 % herwin of hergebruik is. Hiervan is 54 % hergebruik, hoofsaaklik vir granulering, ±3.3 %, vir siviele konstruksie. “Rubbergruis” (*Eng. 'tyre derived aggregate', (TDA), 50–300 mm*) het ander toepassings as rubberkruimel en

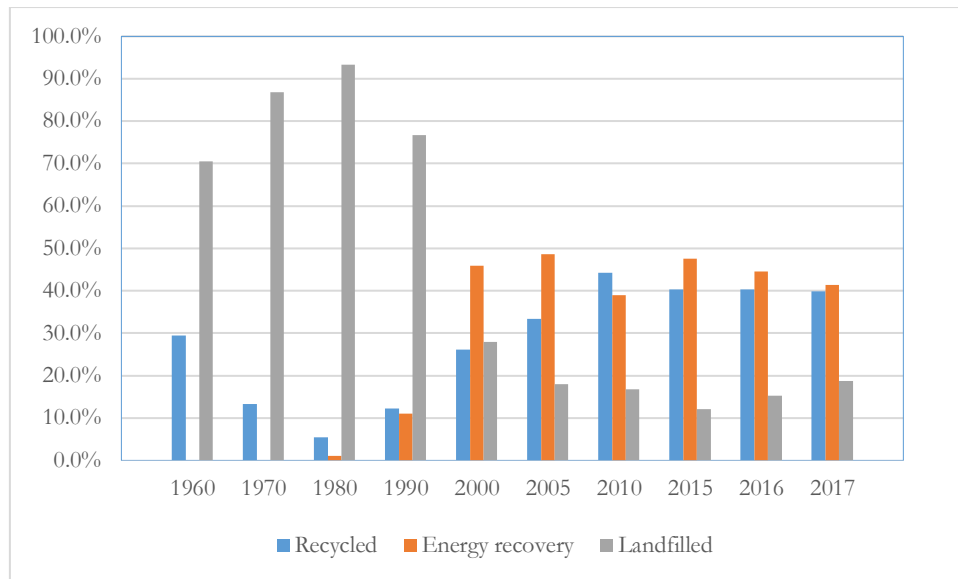
word spesifiek gebruik in geotegniese en siviele konstruksie as plaasvervanger vir tradisionele vullermateriale. Dit is relatief liggewig, het goeie afskuifsterkte, termiese isolasie en vibrasiedempende eienskappe.

Materiaalherwinning kan verskeie alternatiewe vorme aanneem, bv. klein- en mikroskaal vervaardiging van produkte soos meubels, skoene, en gevlegde matte.

EU data vir 2017 toon ook dat tussen die 27 lidlande en Brittanje 'n geraamde 3.029 MMT bande die einde van leeftyd bereik het. Hiervan is 92 % herwin – 3.3 % vir siviele ingenieurstoepassings, 54.5 % is hergebruik, hoofsaaklik vir granulering (~48 %) en die res in staalwerke, gieterye, vir dokbuffers en plofmatte. Ongeveer 35.3 % is afgedeel vir energieherwinning. Volgens Amerikaanse gegewens vir 2017 [18] kon van ~97% van die 4.19 MMT skrootbande in daardie jaar rekenskap gegee word – 43.3 % is gebruik as bandgebaseerde brandstof (BBB), 25.3 % as gegranuleerde produkte, 16.1 % gestort en 7.9 % gebruik in siviele ingenieursprojekte. Die oorblywende 7.4 % is gebruik in 'n verskeidenheid kleiner projekte. Data deur die Amerikaanse Omgewingsagentskap in 2019 vir hierdie sektor gepubliseer [19] word geïllustreer in Figuur 2-1 en Figuur 2-2.



Figuur 2-1: VSA Omgewingsbeskermingsagentskap data vir bandevervaardiging, herwinning, energieherwinning en storting.



Figuur 2-2: VSA Omgewingsbeskermingagentskap data vir bandevervaardiging, herwinning, energierwinning en storting as fraksie van die totaal vervaardig, 2016–2017.

Daar is tans geen betroubare syfers vir die jaarlikse toevoeging aan uitskotbande in Suid-Afrika nie. Na raming word sowat 16 miljoen (~174 600 ton) bande per jaar in Suid-Afrika verkoop. Hiervan word ongeveer 77 % herwin waarvan 24 % herprosesseer word [3]. Muzenda [20] haal ’n 2014 bron aan waarvolgens 240 000 ton nuwe bande per jaar op die mark kom en wat aandui dat in 2013–2014 sowat 28 000 ton ou bande onder die oorspronklike REDISA inisiatief versamel is. Welke prosesse ookal vir die herverwerking van bande gebruik word, sal o.a. deur permitvereistes en tegno-ekonomiese faktore gedryf word.

Verskeie oorsigartikels wat handel oor die termiese behandeling van ELB en die geassosieerde tegnologieë het reeds die lig gesien [7, 8, 14, 20-29]. Daar is hoofsaaklik drie termiese behandelingsproesse vir uitskotmotorbande, nl.

- verbranding as BBB, hoofsaaklik in sementoonde, die papier- en pulpnywerheid en vir kragopwekking. (In beide die VSA en Europa het die gebruik van BBB die afgelope paar jaar begin afneem [15, 16]);
- pirolise vir die herwinning van waardevolle produkte;
- vergassing; en
- produksie van koolswart en bande-kooks.

Hierdie prosesse word in afsonderlike seksies in die hoofstuk bespreek.

2.2 Meganiese verwerking van ELB

Vir enige termiese proses, wat volumereduksie van die bande bewerkstellig, moet oppervlakarea-verhoging (versnippering) van die voermateriaal – plaavind. Selfs vir direkte verbranding is dit problematies om heel motorbande in 'n oond te gooi. Die nodige tegnologieë vir die meganiese versnippering is relatief goed gevestig, op industriële skaal. Sien bv. die Finse maatskappy TANA. Op klein skaal, volgens ons behoefte in hierdie projek, word hierdie aspek verder in Hoofstuk 7 aangespreek.

2.3 Verbranding van bande-gebaseerde brandstof

Brande in bandversamelhope is uiters moeilik om te blus en kan vir baie lang tye brand, met ernstige omgewingsimpak [12, 30-33]. Onder beheerde toestande maak die hoë verbrandingswarmte (> 30 MJ/kg of 8.3 kWh/kg) van ELB dit aantreklik as bykomende brandstof in sementoonde en in stoomketels in die papier-en pulpindustrie [8, 34]. Om die waarheid te sê, verskaf die verbranding van ELB 25 % meer energie as die ekwivalente tonnemaat steenkool en verlaag dit boonop NO_x -vrystellings [35, 36].

2.4 Pirolise

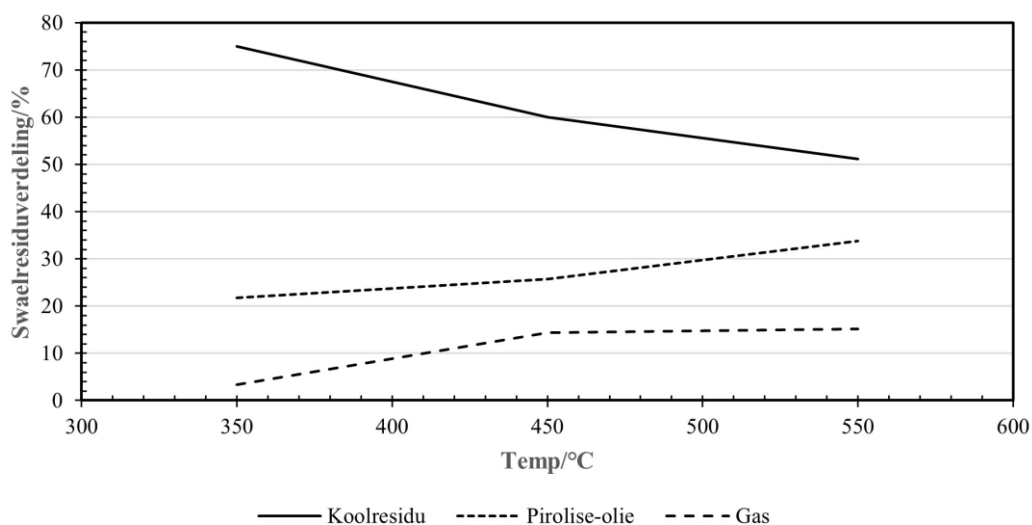
Pirolise en vergassing van ELB word wyd nagevors as 'n alternatief vir die gebruik as BBB en verskeie oorsigartikels [7, 8, 20-26, 37-39] en navorsingsartikels wat strek van TGA en kinetika ondersoek tot pirolise op loodsaanlegsskaal en prosesekonomie [21, 40-55] is in die literatuur te vinde. Hier is slegs verwys na 'n aantal, oor die jare, hoogs-aangehaalde artikels. Enkele artikels oor plasmapirolise van afval en meer spesifiek bande [56-63] is ook gevind.

Afhangende van die toepassing, vervaardiger en land van oorsprong, bestaan bande uit wisselende mengsels van natuurlike- (NR), butadien- (BR) en butadien-stireen (SBR) rubbers, vullers, swaelbevattende vulkaniseermiddels en plastiseermiddels [8, 27].

Benewens die samestelling het prosestoestand soos die tipe reaktor, temperatuur, druk, verhittingstempo, partikelgrootte, vertoef tyd, inerte of oksiderende atmosfeer en die teenwoordigheid van kataliste, al dan nie, 'n diepgaande effek op die tipe produkte wat vorm [64].

Stadige pirolise is bv. 'n laetemperatuur proses met langsame verhittingstempo's en vertoef tye iewers tussen minute en ure en produseer hoofsaaklik verkoolde reste, teer en ander stabiele produkte. Vinnige pirolise daarenteen is hoëtemperatuur prosesse met kort vertoef tye – van millisekondes tot sekondes en vinnige hitte-oordrag wat klein partikels vereis – wat geskik is

vir die produksie van vloeibare brandstof, chemikalieë en afgeleide produkte. Ongewenste kraging van produkte word voorkom deur 'n vinnige blus. Die verhittingstempo word ook geassosieer met die entalpie van reaksie – stadige verhitting, laer entalpie, langer vertoefyd; vinnige verhitting, hoër entalpie, korter vertoefyd. In beide gevalle is die entalpie egter klein in vergelyking met die verbrandingswarmtes van die beginmateriaal en produkte. Met behulp van kataliste kan die pirolisetemperatuur en die opbrengs van die vloeistof-, ligte olefiene en waterstof verhoog word [23]. Navorsers verskil oor die effek van temperatuur op die olieproduksie. Oor die algemeen word meer alifatiese produkte by lae temperature geproduseer en meer aromate by hoër temperatuur a.g.v. Diels-Alder-tipe kondensasiereaksies. Die oorhoofse C:H en verbrandingswarmtes verander egter nie merkbaar met temperatuur nie [38]. Pirolise van loopvlak- en sywandrubber lewer aanmerklik verskillende koolreste wat opbrengs en morfologie betref [65]. Die invloed van verhittingstempo op produksamestelling is ondersoek deur Akkouche e.a. [64]. Monsters is tot 800 °C verhit teen 5–25 °C min⁻¹. 'n Stygende tempo het min invloed op die hoeveelheid en gehalte van die koolreste gehad, maar wel op die opbrengs en samestelling van beide die gas- en oliefraksies. Gasopbrengs het toegeneem en olie-opbrengs het gedaal met toenemende verhittingstempo. Die konstante koolopbrengs (~38 %) dui op volledige ontgassing by 800 °C, wat ondersteun word deur die resultate van Diez e.a. [66] waar die koolopbrengs in die gebied 350 °C tot 550 °C sistematies gedaal het tot 33 %. Die verskil in vasteresidu waardes kan toegeskryf word aan verskillende bandsamestellings in die twee studies. Diez e.a. het ook gevind dat die gas- en olie opbrengste gestyg het met stygende temperatuur. Die verdeling van swael tussen die fraksies is ook ondersoek en hul data is gestip in Figuur 2-3.



Figuur 2-3: Die effek van pirolisetemperatuur op die swaelinhoud van produkstrome.

Conesa e.a. [45] het in 'n loodsaanlegstudie gevind dat termiese ontbinding van ELB 'n komplekse mengsel van produkte oplewer waarvan die samestelling afhang van die uitgangsmateriaal, temperatuur en vertoeftyd. Langer vertoeftye het die vorming van aromatiese verbindings bevorder. Die werk van ander navorsers getuig ook van die komplekse samestelling van produkte [64, 67, 68]. Tydens pirolise van SBR onder 'n CO₂ atmosfeer is die vorming van poli-aromatiese koolwaterstowwe (*Eng. 'polyaromatic hydrocarbons', (PAH)*) onderdruk [69]. Bande van verskillende oorsprong (handelsmerk en land) wat onder identiese kondisies gepiroliseer is, het baie ooreenstemmende opbrengste van kool, olie en gas gehad, maar daar was merkbare verskille tussen die tipes aromatiese verbindings in die gasfase [68]. Stoomhervorming van die produkgasse in teenwoordigheid van 'n Ni-Mg-Al katalis het die waterstofinhoud daarvan dramaties verhoog [70, 71].

Op die kommersiële front in Suid-Afrika het Nkosi e.a. [72] 'n besigheidsmodel ontwikkel aan die hand van 'n 3.5 t/dag enkellading bandpirolise proses. Hulle verwys na en bespreek verskeie bestaande en gefaalde aanlegte in Gauteng. Probleme is bv. ondervind om aan omgewingstandaarde te voldoen, die produkkwaliteit en besigheidsmodelle. Hulle kom tot die gevolgtrekking dat só 'n aanleg lewensvatbaar kan wees mits die produkgehalte voldoende is en daar 'n volhoubare geregleerde mark vir die produkte is.

Volgens Bhatt e.a. [56] se omvattende oorsigartikel, kan die gevolgtrekking gemaak word dat plasma-pirolise 'n groot potensiaal het om vaste afval op 'n doeltreffende manier te behandel. Dit skakel die meeste van die voer om na singas; gevolglik word 'n aansienlike hoeveelheid massa- en volumevermindering waargeneem. Dit verminder ook groot grondbehoefte wat deur ander tegnieke soos stortingssterreine gebruik word. Dit bied 'n uitweg om die groot volume afval op stortingssterreine te vermy. Die proses-uitset word sterk beïnvloed deur die kragtoevoer, reaktortemperatuur, toevoertempo, voersamestelling en afstand tussen elektrodes. Plasma-pirolise is relatief duur want die proses is energie-intensief en het hoë kapitaal- en onderhoudskoste. Dit is egter een van die mees lewensvatbare tegnologieë om komplekse en nie-herwinbare vaste afval veilig te behandel. Die vaste residu wat in die vorm van slak gegenereer word, het 'n wye toepassing in die konstruksiebedryf. Aangesien hierdie proses uitgevoer word in die afwesigheid van suurstof/lug, met baie beperkte vrystelling van CO₂ en ander kontaminante, word hierdie tegnologie dus as omgewingsveilig beskou. As ons kyk na die voordele van plasma-pirolise bo ander tegnieke, moet dit beskou word as een van die mees volhoubare tegnologieë vir die veilige wegdoening van groot hoeveelhede vaste afval in die nabye toekoms.

2.5 Vergassing

Waldheim [73] het in 'n omvattende oorsig van energieverwinning uit afval breedvoerig gekyk na afval as vergasserbrandstof, die hoeveelhede en wegdoeningskoste, internasionale afvalbeleid en -regulasies, vergassingstechnologieë, vergassingsreaktore, die skoonmaak van die produkgas en afgeleide produkte. Daar is nie veel verskil in energiedoeltreffendheid tussen afvalverbranding en 'n gekombineerde krag-en-hitte vergasserstelsel nie – wat in wese 'n tweestadium verbrandingsproses is indien die produkgas nie voor verbranding gesuiwer word nie. In Europa geld dieselfde afgasstandaarde vir beide. Albei prosesse se doeltreffendheid is iedergeval laer as dié van ander, goed-gevestigde termiese kragopwekking. Waldheim argumenteer dat, tensy daar een of ander statutêre aanmoediging of ekonomiese aansporing is nie, die ekonomie en tegniese risiko's vir vergassers kwalik regverdig kan word terwyl daar reeds tegnies-volwasse en wyd-aanvaarde afvalverbranders in gebruik is. 'n Belangrike faktor hier is die skoonmaak van die sintesegas – die wye verskeidenheid suiwerings tegnieke wat ondersoek word, dui op 'n tegnologie wat nog nie volwasse is nie. Oorweging van 'n hele reeks tegniese en ekonomiese faktore lei hom tot die gevolgtrekking dat die nismark vir die ontluikende afvalvergassing kan lê in die vervaardiging van brandstof uit die sintesegas.

Met hierdie verslag in gedagte, word nou verder in meer besonderhede aandag gegee aan die vergassing van voertuigbande.

2.5.1 Agtergrond

Vergassing vind plaas onder suurstof-bepaalde atmosfeer. In beginsel kan die vergassingstechnologie wat vir steenkool, biomassa en afval gebruik word, met 'n paar wysigings gebruik word vir ELB. Alhoewel sommige van die betrokke reaksies eksotermies is, is die vergassingsproses netto endotermies, wat vervlugtiging, termiese kraging, gasvastestof en homogene gasfasereaksies insluit. Die nodige energie kan outotermies verskaf word deur verbranding van 'n gedeelte van die voer, of allotermies vanaf 'n eksterne hittebron. Suurstof, stoom, lug, CO₂ of mengsels daarvan kan gebruik word om sintesegas (CO + H₂) te produseer. Die gas-vastestofreaksies is tempobepalend [74].

Kwon en Castaldi [75] het TGA/GC/MS gebruik om die effek van veranderende O₂ konsentrasie (7–30 % in N₂) op bandevergassing tot 1 000 °C te ondersoek. Geen beduidende reaksie het onder 300 °C plaasgevind nie. In die gebied 300–400 °C was die reaksietempo onafhanklik van die O₂ konsentrasie, wat daarop dui dat vinnige vervlugtigingsreaksies

domineer het. Bo 450 °C het die reaksietempo proporsioneel tot die O₂ konsentrasie geword vanweë gas-vastestofreaksies, soos getoon deur die afname in resmassa.

Van die 40 bandevergassingsprosesse waarvoor Oboirien en North [24] berig is 14 met lug, 13 met stoom en 'n aantal met lug/stoom, CO₂, CO₂/stoom en O₂/stoom uitgevoer. Die navorsing was uitgevoer met outotermiese en allotermiese (plasma en sonkrag) prosessering met TGA-, laboratorium- en loodsskaal toerusting, oor die algemeen by ≤ 1 000 °C en met plasmaprosessering by >1 000 °C uitgevoer.

2.5.2 Die tru-Boudouardreaksie

Die Boudouardreaksie is eerste beskryf deur Octave Boudouard toe hy le Chatelier se beginsel toegepas het op koolstof en sy oksiede om die disproporsionering van koolmonoksied te beskryf [76]:



Die tru-reaksie, bo 700 °C, kan gebruik word vir die vegassing van koolstofhoudende materiale. Daar bestaan modelle om die effek van oppervlakmorfologie van die koolstofpartikels [77], [74] en die kompenserende effek van katalitiese materiale [78] op die vergassingskinetika in ag neem.

Policella e.a. [79] het pirolise en CO₂ vergassing van motorbande by 500–900 °C en 700–1 000 °C respektiewelik, ondersoek m.b.v. 'n laboratoriumskaal vastebed reaktor. Singas opbrengs, kwaliteit en verbrandingswaarde was sterk afhanklik van temperatuur. Reaktiwiteit van die rubberkooks was laag, selfs by hoë temperature en vergassing onder 700 °C was weglaatbaar – soos ook verwag uit die Gibbs vrye energie verandering (Figuur 7-11). Die reaksiekinetika word verder uitvoerig in Hoofstuk 5 en Hoofstuk 6 bespreek waar werkbare empiriese kinetikamodelle ontwikkel word. Die CO-opbrengs tydens vergassing was by 800 °C 3.3 keer en by 900 °C 2.8 keer groter as vir pirolise by dieselfde temperature respektiewelik. Verhoging van die vergassingstemperatuur van 900 °C na 1 000 °C het die CO opbrengs met 'n verdere faktor 1.5 verhoog – wat nuttig sou wees met uiteindelijke chemiese sintese in gedagte. Die verbruik van CO₂ was 0.75 g per gram rubber. Pirolise was effe meer energiedoeltreffend (38 %) as vergassing (30 %). Die kouegas doeltreffendheid (*Eng.*: 'cold gas efficiency' (CGE)) bereken volgens (2-2) vir vergassing was 62 %.

$$\text{Kouegasdoeltreffendheid} = \frac{m_{\text{singas}} \times LHW_{\text{singas}}}{m_{\text{band}} \times LHW_{\text{band}}} \quad (2-2)$$

Hier is m die massa, en LHW die laer hittewaarde van die singas en band respektiewelik aandui.

Die algehele doeltreffendheid is bereken uit

$$\text{Algehele doeltreffendheid} = \frac{m_{\text{singas}} \times LHW_{\text{singas}}}{E_{\text{inset}} + m_{\text{band}} \times LHW_{\text{band}}} \quad (2-3)$$

Hier dui E_{inset} die energie benodig vir prosessering aan. Die outeurs het 'n waarde van 35.93 MJ kg⁻¹ vir LHW_{band} gebruik.

Die reaksiekinetika vir die tru-Boudouardreaksie word uitvoerig in Hoofstuk 5 en Hoofstuk 6 bespreek waar werkbare empiriese kinetikamodelle ontwikkel word.

2.5.3 Modelling

Irfan en medewerkers [80] gee 'n oorsig van die geskiedenis van steenkoolvergassing onder CO₂ atmosfeer en in kombinasie met ander vergassingsagente (CO, H₂O, H₂, O₂). Hulle bespreek ook die faktore wat die proses beïnvloed asook die kinetika in beide die reaksiebeheerde (laetemperatuur) en diffusiebeheerde (hoëtemperatuur) gebiede en die invloed van druk daarop. Die vergassingsbeginsels geld algemeen alhoewel die koolstofbronne (steenkool, biomassa, rubber, plastiek, munisipale afval) van mekaar verskil t.o.v. hul samestelling, fisiese eienskappe, vlugtige komponent, asinhoud en dus ook die kinetika en uiteindelijke sintesegassamestelling.

Lahijani e.a.[74] gee 'n oorsig van die faktore wat die tempo van vergassing via die tru-Boudouardreaksie beïnvloed, nl. die grootte en strukturele eienskappe van die koolstofpartikels en die verandering daarvan tydens vergassing, die mineraalinhoud van die as, die operasionale parameters soos reaktordruk, CO₂ partiële druk, die gebruik van kataliste, al dan nie, die hittebron en temperatuur. Die kinetika en kinetiese modelle en berekening van die kinetiese parameters word bespreek.

Janajreh e.a. [81-83] het gevind dat die piroliseproses by 300–500 °C a.g.v. die lukraak vervlugtigingsproses, nie ewewig volg nie, en dus modellering bemoeilik. Die vergassingsproses vind by hoër temperature plaas, met kort reaksietye en dus by kwasi-ewewig en vergemaklik daarom modellering. Hulle het die analitiese samestelling van rubbermonsters gebruik as insetwaardes vir zero-dimensionele en multidimensionele modelle en op grond van die voorspelde doeltreffendheid van 68 % besluit dat bandevergassing ekonomies

lewensvatbaar kan wees. Hulle het ook deur modellering 'n vergelyking getref tussen konvensionele- en plasmavergassing t.o.v. vergassingsdoeltreffendheid en singas-samestelling. Volgens dié berekeninge was die plasmavergassing 42 % doeltreffend teenoor 72 % vir konvensionele vergassing. Mitta e.a. [84] het gestadigde toestande aanvaar vir hul drie-stadium – droging, pirolise, vergassing – modellering van 'n elektries-verhitte sweefbedreaktor. Die resultate is getoets teen eksperimentele data en het redelike ooreenstemming getoon.

2.6 Plasmavergassing

Die plasmavergassingsliteratuur handel meerendeels oor munisipale en gevaarlike afval en 'n aantal kommersieele aanlegte is in bedryf, hoofsaaklik vir die behandeling van die asresidu van munisipale afvalverbranders.

'n Aantal artikels en oorsigte m.b.t. vergassing oor die algemeen [85-88] en plasmapirolise en -vergassing op laboratorium- en loodsaanlegskaal is reeds gepubliseer [14, 60, 89].

Rao e.a. [90], het afvalvergassing in 'n grafietboogdoend ondersoek. Singas, metaal en glasagtige slak is geproduseer. Die singas is in 'n tweede plasmareaktor gesuiwer vir gebruik om elektrisiteit op te wek. 'n Mobiele 10.5 ton/dag aanleg is gebou, wat ongeveer $850 \text{ Sm}^3 \text{ h}^{-1}$ singas kan lewer.

Satiyamoorthy [91] beskryf die toepassing van plasma- spuitbed of -sweefbedreaktore vir materiaalprosessering, wat die voordele van vinnige hitte- en massaoordrag en hoë gastemperature bied. Daar bestaan geen rede waarom hierdie tipe reaktore nie vir plasmavergassing van rubberafval ondersoek kan word nie.

Rutberg e.a. [92], het die gebruik en eienskappe van CO_2 en stoomplasmas vir die vergassing van houtreste ondersoek. In beide gevalle was die kouegas doeltreffendheid en verbrandingswarmtes van die produkgas hoër as met gebruik van lugplasmas. Die outeurs gee ook 'n oorsig [93] van veskeie tipes afval, o.a motorbande, en oksideermiddels wat vir vergassing oorweeg kan word en doen vergelykende modellering daarvan. GS-plasmabranders is ~ 60 % doeltreffend teenoor die 90–94 % van WS - branders.

Die vergassing van biomassa en plastiek met CO_2 , O_2 en mengsels daarvan, is deur Hrabovsky e.a. [94] ondersoek m.b.v 'n Gardien-tipe plasmabranders by 130–140 kW. Die gasentalpie en temperatuur was hoog – gemiddeld 149 MJ kg^{-1} en $15\,500 \text{ K}$ repektiewelik. Die vergassingstempo neem merkbaar af met groter partikels. Die verbrandingswaardes van die

singas vanaf polietileen het gewissel tussen 8.5 en 10.8 MJ kg⁻¹. Die meeste van die insetenergie is gebruik vir dissosiasie van die CO₂. Die verhittingswaarde van die singas was 2× die kraginset van die plasmabranders. Alhoewel die algehele doeltreffendheid van plasmavergassing laer is as dié van outotermiese vergassing, is die singas van beter kwaliteit.

In 'n vergelykende modelleringstudie het Janajreh e.a. [83] tot die gevolgtrekking gekom dat die eksergie – nuttige energie – doeltreffendheid vir bande en steenkool was hoog, in die omgewing van 75–67 %, in vergelyking met ander afval in die studie (22–33 %).

Tendler e.a. [95] bespreek plasma-gebaseerde afvalbehandeling en energieproduksie. Hulle gee aandag aan die fisika van plasmabranders, elektrodeleefte, die energiebehoefte en -uitset van o.a. die vergassing van bande in teenwoordigheid van stoom. Hiervoor is die spesifieke energie benodig 2.08 MJ kg⁻¹, die singasopbrengs 5.03 m³ kg⁻¹ en die verbrandingswarmte daarvan 5.89 MJ m⁻³.

James e.a. [60], vergelyk die plasmavergassing met O₂ en pirolise van 20 mm rubberstukke in 'n semi-enkelladingproses waar 1 kg monster elke 6 min toegevoer is, en vind min verskil in die singassamestelling, maar die kouegasdoeltreffendheid vir die vergassingsproduk was ~8.2 % hoër.

Kuznetsov en medewerkers [96] het die stoomplasma vergassing van bande gemodelleer. Die berekeninge het getoon dat 4.2 Nm³ h⁻¹ singas (60.3 % H₂, 39 % CO) by 1077 °C geproduseer kan word deur vergassing van 1 kg h⁻¹ bande met 'n stoomplasmavloei van 1.2 kg h⁻¹. Daaropvolgende omsetting van die CO met 2.2:1 stoom by 450–475 °C, kan 4.2 Nm³ h⁻¹ 99.7 % suiwer H₂ lewer. Die berekende energieverbruik is 0.6 kW kg⁻¹ H₂, singassuiwering en katalisregenerasie uitgesluit.

2.7 Koolswart en bande-kooks

In 'n oorsigartikel oor koolswart meld Okoye e.a. [97] dat dit een van die top 50 industriële chemikalië is, met toepassings in elastomeerversterking, geleidende vuller en adsorbent. Dit word tans uit fossielbrandstof vervaardig. Daar is egter aansprake dat bandpirolise-olies 'n “skoner” voermateriaal sou wees. 'n Reeks industriële prosesse, insluitend plasmategnieke word bespreek en vergelyk en moontlikhede om bandpirolise-olie as voermateriaal te gebruik. Koolswart uit pirolise-olie het, volgens berigte, nie net baie dieselfde opbrengs en eienskappe as dié vanaf fossielbrandstof nie, maar voldoen ook aan ASTM standaarde, wat dusver relatief min aandag getrek het.

Mui [98] gee 'n oorsig van koolswart vorming uit ELB in 'n twee-stap verkolingsproses – pirolise by 400–700 °C, gevolg deur porie-ontwikkeling by 800–1 000 °C met stoom of CO₂. Koolswart met spesifieke oppervlakareas van >1 000 m² g⁻¹ is met stoomaktivering bereik, terwyl met CO₂ dit tipies 270–980 m² g⁻¹ was. Die modellering van porie-ontwikkeling en kinetika volgens 'n multistap benadering het goeie ooreenkoms met eksperimentele resultate getoon.

Volgens Sharma e.a. [99] is die verbrandingswaarde van rubberkooks, verkry uit pirolise by 450 °C, 15.06 MJ kg⁻¹. Ramanspektra, SEM en TGA analyses het 'n stabiele struktuur met relatief min defekte getoon. Die fisiese eienskappe van die kooks maak dit geskik as vuller vir rubberprodukte en skeurtoetse het bevestig dat die versterkingseienskappe soortgelyk is aan dié van koolswart.

2.8 Opsommend

Van die miljoene bande wat wêreldwyd die einde van hul nuttige lewe bereik, word wisselende getalle herwin en van stortingsterreine weggekeer. Meganiese verwerking lewer 'n hele reeks rubberprodukte wat in siviele ingenieursprojekte gebruik word. Die hoë energiewaarde van die rubber maak dit geskik as sekondêre brandstof saam met steenkool bv. in sementoende en die papier- en pulpindustrie.

Die uitgebreide literatuur getuig van die belangstelling in pirolise en vergassing van die rubber, met die produksie van nuttige sekondêre produkte soos vloeibare brandstof, koolswart en sintesegas in gedagte. Die onderwerpe dek die volle spektrum: termodinamiese-, wamte-oordrag-, meganistiese- en berekeningsvloeidinamika-modellering; TGA-gebaseerde kinetiese modellering; produksamestelling; die invloed van katalisators; outotermiese en allotermiese, bv. plasmagesteunde, prosesse; laboratorium- tot loodsskaal-ondersoeke en tegno-ekonomiese studies.

Hier word slegs na vir doel van hierdie studie die mees toepaslike breukdeel van die literatuur verwys.

Hoofstuk 3.

Plasmategnologie en -vergassing: 'n Oorsig

3.1 Inleiding

Die inhoud van hierdie hoofstuk is reeds gepubliseer [100] as deel van die graadvereistes en word hier *verbatim* aangehaal.

'n Paar bekende voorbeelde van plasmaverskynsels in die natuur is sterre, weerligstrale, en die aurora verskynsels naby die pole. Irving Langmuir het die term “plasma” in 1928 begin gebruik om hierdie sg. vierde toestand van materie te beskryf [101].

Alhoewel plasmategnologie buite die vaktegnologiese veld minder bekend mag wees, is dit oor die afgelope sowat 200 jaar ontwikkel tot toepassings in vele aspekte van moderne tegnologie. Dink maar aan mikro-elektronika vir rekenaars, TV's, selfone en radio's, buisligte, chemiese analyses, metallurgiese prosesse, afvalbehandeling en die groot droom van benutting van vrygestelde bindingsenergie in 'n kernversmeltingsreaktor.

Hierdie hoofstuk bied 'n kort oorsig oor die ontstaansgeskiedenis van plasmategnologie, die aard van die plasmatoestand, 'n aantal toepassings daarvan en Suid-Afrikaanse aktiwiteite in hierdie veld. Die gebruik van termiese plasmas in die herwinning van energie uit afval word in meer besonderhede bespreek as 'n moontlike oplossing vir die omgewingsprobleme wat deur die moderne leefstyl veroorsaak word.

Ter afsluiting word inligting verskaf van 'n aantal internasionale verskaffers van plasmatoerusting en plasma-ondersteunde prosesse vir energie-uit-afval toepassings soos uit verskeie bronne opgesom.

3.2 Geskiedenis van plasmategnologie

Daar word vir meer as 200 jaar reeds navorsing en ontwikkeling op plasmas en hul toepassings gedoen met die ontwikkeling van elektrotegnologie as een van die belangrike tegnologiedrywers, soos hieronder kortliks opgesom [102, 103]:

- 1663 – von Guericke bou die eerste elektrostatische opwekker [104];
- 1671 – von Leibnitz maak vonkontladings met von Guericke se masjien [104];
- 1803 – Petrov neem 'n kontinue boogontlading waar m.b.v. 'n battery met 4200 selle in serie [104];
- 1807 – Davy bou 'n koolstofboogontladinglamp m.b.v. 'n 2000 sel battery [105];

- 1831 – Faraday ontdek elektromagnetiese induksie, ontwikkel die “Faraday skyf” of homopolêre gelykstroom-(GS)-kragopwekker [106, 107] en toon dat meganiese energie in elektrisiteit omgesit kan word. Moderne weergawes kan tot 2 Mega-ampère lewer;
- 1854 – Siemens berei osoon deur middel van ’n hoogspanningglimontlading in ’n lugstroom [104];
- 1862 – Berthelot produseer asetileen met waterstof in ’n koolstofboogontlading [108, 109]
- 1867 – Die eerste dinamo word onafhanklik ontwikkel deur Wheatstone, von Siemens en Varley [110, 111]. Hiermee was die opwekking van plasmas nou nie meer afhanklik van batterye nie;
- 1878/9 – Siemens ontwikkel die GS boog-oond vir metallurgiese toepassings [112];
- 1891 – Tesla patenteer die “Teslaspoel”, ’n hoëfrekwensietransformator wat korona-ontladings kan opwek [104], waarmee o.a. ionisasie in plasmas geïnisieer kan word;
- 1897 – Moissan publiseer sy klassieke reeks eksperimente oor toepassing van plasmas in metallurgie en hoëtemperatuurchemie [113]. Hy berei die metale en karbiede van Cr, Mn, Mo, W, U, Zr, Ti, Si, Al, en Ca. Hy isoleer F_2 (1886), en ontvang die Nobelprys in 1906;
- 1900 – Héroult patenteer ’n wisselstroom (WS) boog-oond wat uiteindelik die oorheersende tegnologie vir staalvervaardiging sou word [112, 114, 115];
- 1903 – Die Birkeland-Eyde proses fikseer stikstof as die oksiede uit lug m.b.v. ’n wisselstroomboog in ’n magneetveld, vir die vervaardiging van salpetersuur [116, 117];
- ~1907 – Schönherr ontwikkel ’n werwelgestabiliseerde GS-boog vir die fiksering van stikstof uit lug [102];
- 1920 – Saha publiseer sy vergelyking wat die verband tussen die ionisasievlak in ’n gas, die druk en temperatuur toon [118];
- 1922 – Gerdien en Lotz ontwikkel ’n watergestabiliseerde boogontlading (stoomplasma) [119-121], wat o.a. gebruik word in plasmaspreiwerk op veral groot oppervlaktes;
- 1924 – Langmuirontwikkel die Langmuir-sonde waarmee plasmameters gemeet kan word [122];
- 1928 – Langmuir stel die term “plasma” voor vir die vierde toestand van materie [101] terwyl hy vir GEC werk (1909 – 1957). Hy ontvang die Nobelprys vir Chemie in 1932;

- 1934 – Mintek ontstaan uit samewerking tussen die Suid-Afrikaanse Departement van Mynwese en die Universiteit van die Witwatersrand vir die ontwikkeling van pirometallurgiese tegnologie (sien par 3.5.1);
- 1938 – Chemische Werke Hüls begin grootskaalse vervaardiging van asetileen uit steenkool en waterstof met plasmabranders van tot 6 MW en het in die 1980's 150 MW geïnstalleer gehad. USCO het in die 1970's 'n aanleg met 3x8 MW Hüls branders in Vanderbijlpark gehad vir direkte reduksie van yster [123];
- 1950 – Maecker ontwikkel 'n gesegmenteerde plasmabranders en beskryf die Maecker-effek [124];
- 1951 – Spitzer bou die “Stellarator” termokernversmeltingstoestel [125];
- 1957 – Gage patenteer die plasmaweis en –snyproses [126];
- 1958 – General Electric bemark die eerste tiristor (silikonbeheerde gelykrichter) [127] wat uiteindelik diodes in gelykstroomkragbronne sou vervang en teen 1980 was tiristors met 'n vermoë van 5 kV/2 kA al beskikbaar [128];
- 1958 – Sakharov, Tamm, en Artsimovich stel die eerste Tokamak kernversmeltingsreaktor bekend [129];
- ~1960 – NASA ontwikkel in samewerking met Linde plasmabranders van tot 20 MW vir windtonnels, om terugkeercondisies vir ruimtetuie te simuleer [130]. Soortgelyke werk is ook in Rusland uitgevoer;
- ~1965 – Die navorsingsgroep van die Paton Welding Institute (Russiese Akademie vir Wetenskap, Kiev), ontwikkel 'n oordragboogplasmabranders vir die vervaardiging van vlekvrystaal [102]. Plasmanavorsing by Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science (Moskou), Alma-Ata (Almaty) Research Institute for Experimental and Theoretical Physics en die Russian Academy of Science (Novosibirsk) sedert ~1948;
- ~1970 – In Japan, Rusland, en die VSA is plasmabooghermelting (0.1 – 1 MW) algemeen [103];
- 1976 tot 1986 – SKF Steel Engineering in Swede [131] begin 'n program om betroubare, doeltreffende hoëkapasiteit-plasmabranders te ontwikkel as alternatief vir fossielbrandstof vir staalproduksie. Die program ontwikkel teen 1980 'n 10 MW plasmabranders gevolg deur 'n reeks plasma-aanlegte, bv vir herwinning van elektriese boogdoonstof, aliooi-

elemente uit VVS boogoondstof en die produksie van ferrochroom. ScanArc Plasma Technologies AB ontstaan in 1989 uit hierdie werk en word vandag deur sy werknemers besit;

- 1992 – Bekendstelling van 'n 4.5 kV, 600 A, IGBT (“insulated-gate bipolar transistor”) wat die bou van 'n nuwe geslag kompakte gelykstroomkragbronne moontlik maak.

Sedert die 1980's het plasmaproessering in twee rigtings begin ontwikkel [132], nl. die meer historiese gebruik van termiese plasmas (bv. in metallurgie, plasmaproiedeponering, materiaalmodifisering, chemiese hoëtemperatuurprosesse, afvalvernietiging, analitiese chemie) en die gebruik van nie-ewewigsplasmas (bv. mikro-elektronika, oppervlak-modifisering, deklagies, analitiese chemie, mediese toepassings, ens).

3.3 Die plasmatoestand

3.3.1 Algemene beskrywing

Die opsommende beskrywing van die plasmatoestand wat hier volg, is geneem uit verskeie standaardbronne [133-135]. Daar word dikwels na 'n plasma as die vierde toestand van materie verwys. Kortliks bestaan plasmas uit neutrale en gelaai spesies wat uit die aanvangsgas self gevorm word. Alhoewel dit die teenwoordigheid van ladings is wat tot plasmagedrag aanleiding gee, is die plasma as geheel neutraal. 'n Verskeidenheid van dissosiasie- en ionisasieprosesse gee aanleiding tot die vorming van neutrale en gelaai molekule en atome in die teenwoordigheid van vry elektrone en fotone. Die tempo van dissosiasie word onder gestadigde toestande gebalanseer deur die tempo van herkombinasie. Energie-oorgange tussen gebonde toestande, vry-gebonde toestande, en vry-vry toestande, is gedeeltelik verantwoordelik vir die liguitstraling vanuit plasmas. Die energie in die plasma kan so hoog wees dat daar bykans geen neutrale spesies teenwoordig is nie en die plasma is dan ten volle geïoniseerd. Dit gebeur byvoorbeeld in 'n argonplasma bo 20 000 K.

Oor die algemeen word daar onderskei tussen termiese (of ewewigs-) plasmas, en nie-termiese (of nie-ewewigs-) plasmas. Die temperatuur van vrybewegende partikels (atome, elektrone, ione, radikale en neutrale molekule) word bepaal deur hul gemiddelde kinetiese energie volgens:

$$\frac{3}{2}kT_i = \frac{1}{2}m_i v_{rms,i}^2 \quad (3-1)$$

waar k die Boltzmann-konstante is, en T_i , m_i en v_i onderskeidelik die temperatuur, massa en $v_{rms,i}$ die wortel van die gemiddelde snelheidkwadraat van die i^{de} partikelspesie aandui.

Vir tegnologiese toepassings word plasmas oor die algemeen deur die toepassing van 'n elektriese veld opgewek. Alle elektriese gelaai spesies word natuurlik deur hierdie veld versnel. Elektrone word egter a.g.v. hul lae massas (meer as $1\,000 \times$ kleiner as dié van protone) baie vinniger versnel en die energie wat deur ander spesies vanaf die veld verkry word, is weglaatbaar klein in vergelyking daarmee. Tydens plasma-aanvang word 'n klein aantal elektrone (geskep deur bv. 'n vonk of 'n Tesla-spoel) tot bo die ionisasiepotensiaal van die plasmagas versnel. Dit gee aanleiding tot 'n kaskade van addisionele elektrone wat op hulle beurt weer tot bo die ionisasiepotensiaal versnel, totdat 'n bestendige toestand bereik word waar die tempo van die ionisasieprosesse identies is aan die van die verskillende elektronverliesprosesse.

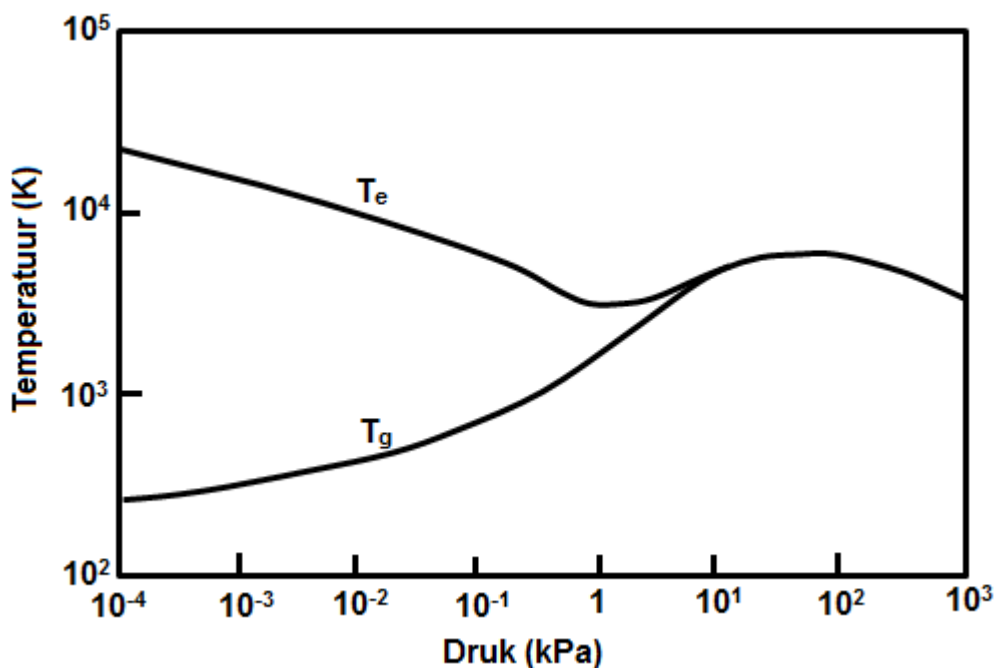
Die energieë van die ander spesies teenwoordig in die sisteem word deur botsings met die elektrone, botsings tussen spesies en absorpsie en emissie van fotone bepaal. Indien die botsingsfrekwensie hoog genoeg is, vind energieverdeling so effektief plaas dat slegs een temperatuur gebruik kan word om die kinetiese energie van al die spesies, asook die energieverdeling tussen interne energietoestande, te beskryf. Wanneer dit geld, word gesê dat die plasma botsings-gedomineerd is en in volledige termodinamiese ewewig verkeer. Onder bepaalde toestande kan tegnologiese plasmas so 'n toestand in die praktyk benader en word gesê dat die plasma in lokale termodinamiese ewewig (LTE-ewewig) verkeer. Oor die algemeen is dit egter nie die geval nie. In die reël verskil die elektrontemperatuur van die iointemperatuur en van die temperatuur afgelei vanaf interne kwantumoor gange.

Die teenoorgestelde van termiese ewewig kom voor in plasmas waar die botsingsfrekwensie laag is. Die plasma in die korona van die son, wat tydens volledige verduistering sigbaar is, is 'n voorbeeld van so 'n nie-termiese ewewig. Die elektrondigtheid in die korona is laag en die elektrontemperatuur baie hoog (van die orde 10^6 K), soos uit die spektraallyne van Fe afgelei kan word. Die optiese digtheid van die korona is baie laag, sodat die populasie van energievlakke deur straling geïgnoreer kan word. In die koronamodel word dus aanvaar dat opwaartse oorgange slegs deur elektron- of fotonbotsings geskied, terwyl depopulasie na gelang van kondisies in die plasma, hoofsaaklik deur straling (X-strale, UV en termiese straling), geskied [136]. Die ewewig wat so bereik word, staan as 'n korona-ewewig bekend. Die benaming “korona” verwys na 'n omringende gloed of stralekrans, en die gebruik van die

term word nie tot die son beperk nie. 'n Korona kan ook rondom skerp voorwerpe in sterk elektriese velde waargeneem word, 'n plasmaverskynsel wat bekend staan as 'n korona-ontlading, en waarvan die aard nie met die plasma in die korona van die son verwar moet word nie. Enkele toepassings van korona-ontladings word later bespreek.

Die kombinasie van elektriese veldsterke en druk bepaal watter tipe plasma-ewewigte in die praktyk sal manifesteer en die verband, E/p , word gebruik om die vereistes vir die elektriese veldsterkte (E) en die druk (p) op te som. By lae drukke en hoë veldsterkte is die botsingsfrekwensie laag, en die versnelling en dryftempo van elektrone hoog. Die elektrontemperatuur, T_e , gevolglik baie hoër as die swaarspesietemperatuur, waarna as die gastemperatuur, T_g , verwys sal word. By hierdie plasmas (E/p van die orde $10^5 \text{ V m}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$) is die gastemperatuur gewoonlik na aan kamertemperatuur en word oor die algemeen daarna verwys as nie-termiese plasmas, “koue” plasmas of glimontladings. By hoër drukke is $T_e \approx T_g$ en 'n plasma wat in benaderde termiese en chemiese ewewig is, heers. Termiese-plasmas vorm wanneer E/p van die orde $10^2 \text{ V m}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ is. In sulke plasmas word energie hoofsaaklik deur die swaar spesies (atome, ione, radikale en neutrale molekule) oorgedra en die temperatuur is tussen 1 eV en 10 eV ($1 \text{ eV} \approx 7\,740 \text{ K}$).

Soos in Figuur 3-1, vir argon geïllustreer, verskil die temperature van elektrone (T_e) en die gasspesies (T_g) by lae drukke aansienlik, maar benader mekaar namate die druk in die stelsel styg [137].



Figuur 3-1: Elektron- en gastemperatuur (K) van argon as funksie van absolute druk (kPa).

By 'n druk van ongeveer 10 kPa begin die plasma termiese (en ook chemiese) ewewig bereik en kan van 'n termiese plasma gepraat word. Die potensiaalverloop in 'n boogontlading toon groot gradiënte naby die elektrodes (die sg. anode- en katodeval) en 'n relatief lae gradiënt in die boog self [138]. Die deursnit van die stroomdraende deel van die plasma toon ook variasie en insnoering kom veral in die katodegebied voor sodat radiale stroomkomponente daar ontstaan. In 'n boogplasma lei selfinteraksie van sulke stroomkomponente met die magneetveld van die plasmastroom tot plasmaversnelling in die rigting van wyer-wordende stroomkanaal. Snelhede van nagenoeg 100 m/s kan bereik word vir stroomwaardes van 100 A of meer. Hierdie verskynsel staan as die Maecker-effek bekend [124]. Mintek in Suid-Afrika het 'n aansienlike hoeveelheid werk in hierdie verband gedoen vir die geval van gelykstroom-boogsonde [139, 140].

In hoë-intensiteitontladings ($I > 10$ A, $p > 10$ kPa) neig die boogplasma na LT-ewewig. In plasmas by termiese ewewig kan groothede soos samestelling, warmtekapasiteit, warmtegeleidingsvermoë en entalpie met vrug gedefinieer word. Die verloop van hierdie groothede as funksie van temperatuur is sterk nie-lineêr. By poli-atomiese gasse is hierdie variasies meer belangrik en vind die nie-lineêre gedrag reeds by laer temperature plaas as by mono-atomiese gasse.

3.3.2 Plasmagasse

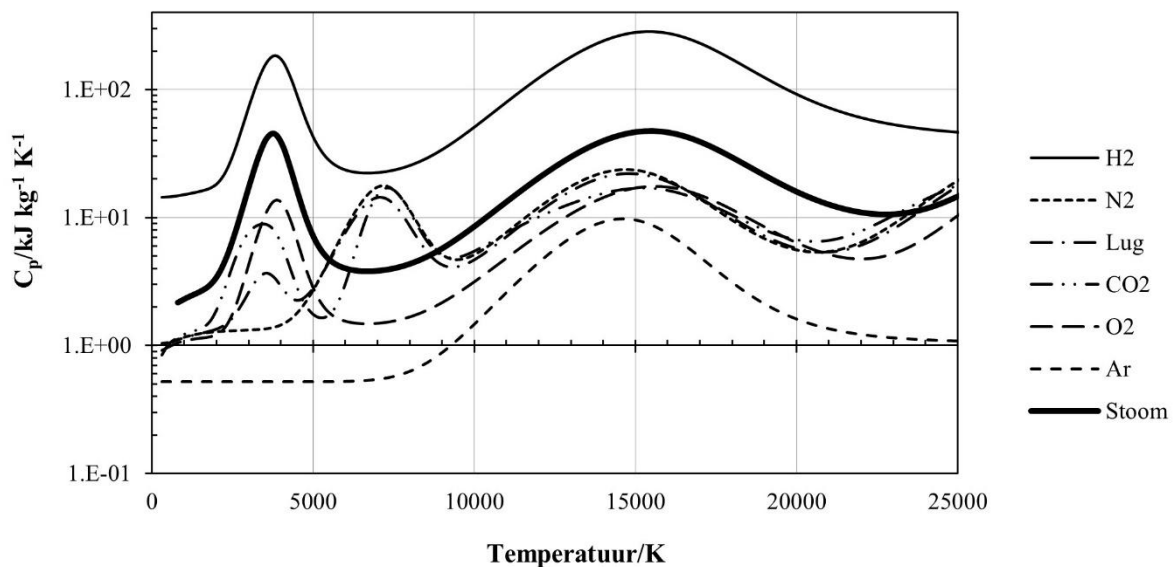
Plasmas kan in enige gas opgewek word, maar vir termiese plasmas word in die nywerheid hoofsaaklik argon, stikstof, suurstof en lug gebruik. Die warmtekapasiteit van die plasmagas by konstante druk (C_p) is 'n belangrike parameter wanneer dit by keuse van toepassings kom. Die energie-inhoud of entalpie (H) van die gas by 'n bepaalde temperatuur (T) word bereken uit die temperatuurintegraal van die spesifieke warmtekapasiteit:

$$H(T) = \sum \int_{T_{verw}}^T C_{p,i} dT \quad (3-2)$$

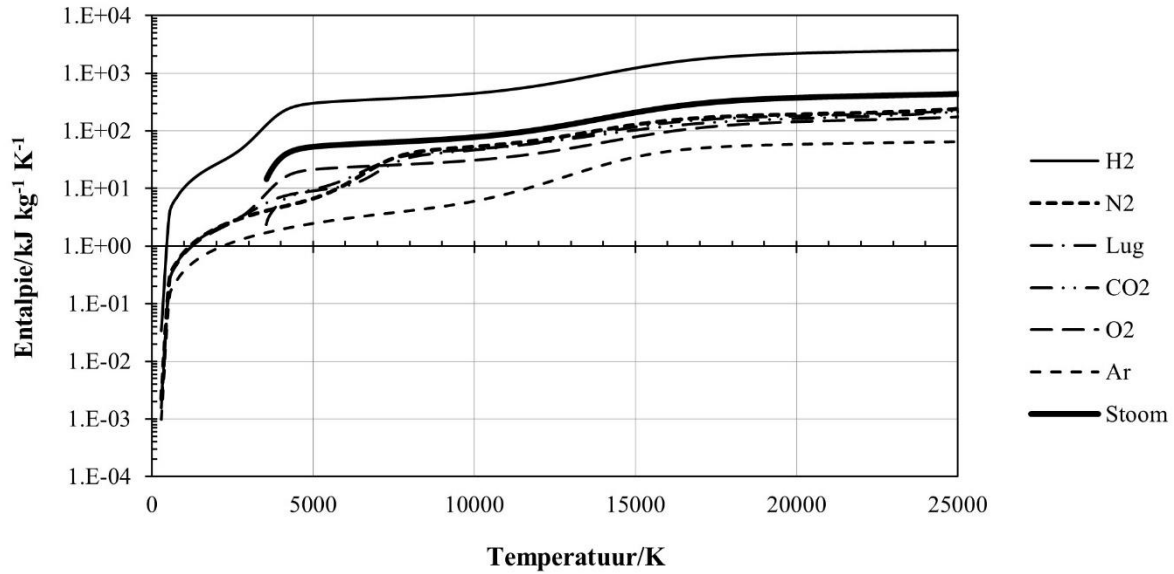
Die krommes in Figuur 3-2 en Figuur 3-3 soos bereken met TERRA sagteware [141], toon duidelik die nie-lineêre gedrag van die spesifieke warmtekapasiteit en entalpie van bogenoemde plasmagasse. Die warmtekapasiteit is die som van die bydraes van al die spesies in die stelsel by 'n gegewe temperatuur, en termodinamiese ewewig word aangeneem.

Waterstof of helium word bv. as skutgas in radiofrekwensieplasmas gebruik vanweë hul hoë spesifieke warmtekapasiteit, wat help om die hitte-oordrag na die wand van die toestel te beperk.

Sommige plasmatoestelle maak gebruik van gas met 'n besondere hoë massaspesifieke entalpie. Die gasentalpie in Gerdien-Lotz stoomplasmas is byvoorbeeld sowat 'n orde grootte hoër as vir 'n lugplasma by dieselfde temperatuur [142] soos ook afgelei kan word uit Figuur 3-3 vir bv. die temperatuurgebied 5 000 K tot 10 000 K en die verskil in warmtekapasiteite (Figuur 3-2). Die hellingveranderinge in die gasentalpiekrommes in Figuur 3-3 reflekteer die verloop van die dissosiasie en ionisasie van die plasmagasse. Die dissosiasie van meeraatome gasse tot mono-atomiese neutrale spesies in die gebied 3 000–6 000 K word gevolg deur ionisasie tussen 12 000–13 000 K soos ook gesien kan word uit die verloop van die krommes in Figure 3-2 en 3-3.



Figuur 3-2: Spesifieke warmtekapasiteit van H₂ en ander tipiese plasmagasse by atmosferiese druk.



Figuur 3-3: Entalpie van H₂ en ander tipiese plasmagasse by atmosferiese druk.

By 'n gegewe temperatuur is die elektriese geleidingsvermoë (σ) van Ar, H₂, N₂ en O₂ bykans dieselfde aangesien hul ionisasiepotensiale nie veel verskil nie (tussen 13.6 eV en 15.7 eV), terwyl dié van He veel hoër is (24.6 eV) [143]. Die gevolg hiervan is dat by atmosferiese druk en 10 000 K genoemde gasse se geleidingsvermoë ongeveer 2 000 A V⁻¹ m⁻¹ is, en dié van He by dieselfde temperatuur slegs ongeveer 500 A V⁻¹ m⁻¹ [144]. 'n Lys van 'n paar algemene plasmagasse en gasmengsels vir vergassingstoepassings word in Tabel 3-1 getoon, tesame met katodemateriale en voor- en nadele

Vir suurstof-houdende plasmas kan die katode beskerm word deur 'n diafragma tussen die katode en anode te installeer en dan 'n inerte gas soos argon by die katode in te voer. Die plasmagas, bv. suurstof, word tussen die diafragma en anode ingevoer. Die aanvanklike boog ontstaan tussen die katode en diafragma en word dan deur eksterne skakeltuig oorgedra na die anode

Tabel 3-1: Plasmagas-opsies vir gebruik by vergassing.

Plasma gas	Katodemateriaal	Voordele	Nadele
Stikstof	Wolfram/Torium	Verlengde katode leeftyd. O ₂ toevoer word afsonderlik beheer. Indien drukwisselabsorpsie (Eng. ' <i>Pressure Swing Absorption</i> ' (PSA)) gebruik word, kan die uitskotgas (O ₂) as oksidant gebruik word, afsonderlik beheer en toegevoer. Verminderde NO _x vorming. Optimum katodeleeftyd.	Logistiek (LN ₂ of silinders) indien nie op terrein geproduseer met drukwisselabsorpsie (DWA). Verdunning van produkgas met N ₂ verlaag die verbrandingswarmte.
Suurstof	Sirkonium, Hafnium	Goeie beheer oor redokskondisies in die reaktor. Geen verdunning van produkgas met inerte gasse. Lae NO _x .	Logistiek (LO _x , of silinder kassette) indien nie op terrein geproduseer met DWA. Verkorte katodeleeftyd.
Lug	Sirkonium, Hafnium	Eenvoudige logistiek (plaaslike kompressor)	Verdunning van produkgas met N ₂ , verlaag verbrandingswarmte. Vorming van NO _x in plasma. Verkorte katodeleeftyd.
Suurstof-verrykte lug	Sirkonium, Hafnium	Minder verdunning van produkgas met N ₂ as in die geval van lug. Op terrein met drukwisselabsorpsie voorsien. Uitskotgas kan as instrumentlug gebruik word.	Matige verdunning van produkgas en afname in verbrandingswaarde. NO _x vorming in plasma. Verkorte katodeleeftyd.
CO/CO ₂	Grafiet	Goedkoop plasmagasse	Nog eksperimenteel*
Water en/of stoom		Goedkoop plasmagas, baie hoë entalpie. 100 kW tot 300 kW GS branders kommersieel beskikbaar	Nog nie kommersieel toegepas in vergassingsproses nie

*[145].

3.3.3 Tipes plasmas

Plasmas kan opgewek word deur elektriese ontladings, elektromagnetiese induksie, mikrogolwe en lasers. Die tipe plasma hang af van die druk in die stelsel soos in par. 3.3.1 aangetoon. Nie-termiese plasmas vorm by drukke laer as 10 kPa en kan opgewek word deur mikrogolwe (MG), radiofrekwensie-(RF)-velde of deur middel van elektrodes. Termiese plasmas vorm by drukke hoër as 10 kPa, maar word normaalweg na aan atmosferiese druk bedryf en kan opgewek word met GS- en WS-ontladings (50 tot 60 Hz), radiofrekwensie (RF) of mikrogolwe (MG). Boogontladings wat tussen elektrodes gevorm word kan met GS en WS (50 tot 60 Hz) bedryf word. By 'n oordragboog vorm die werkstuk die een elektrode, terwyl beide elektrodes in 'n nie-oordragboog plasmabrande ingebou is en die gasstroom 'n stertvlam uitblaas wat vir prosesseringsdoeleides aangewend kan word (vergelyk Figuur 3-4).

3.3.3.1 Korona-ontladings

Die korona-ontladings waarna hier verwys word, is 'n plasmaverskynsel wat as 'n violet-blou korona (liggloed) rondom voorwerpe in 'n sterk elektriese veld manifesteer. Korona-ontladings kan beduidende verliese in transmissielyne veroorsaak en vind plaas wanneer die elektriese potensiaalgradient hoog genoeg is om 'n korona van geïoniseerde lug daromheen te vorm ('n sg. Enkelelektrode-ontlading), maar onvoldoende is om 'n vonkontlading (tweelektrode-ontlading) na nabygeleë voorwerpe te veroorsaak. Korona-ontlading in lug lei tot die vorming van korrosiewe gasse soos osoon (O_3) en stikstofoksiede (NO_x).

Beheerde korona-ontladings word ondermeer gebruik vir etsing van polimeeroppervlakke om kleefvermoë te bevorder [146] en dekontaminasie van biologiese en chemiese agente [147], in fotokopieërs en in osoongenerators vir watersuiwering.

3.3.3.2 Diëlektriesesperlaag-ontladings

Diëlektriese-ontladingsplasmas is gepulseerde, nie-termiese, ontladings by atmosferiese druk wat, anders as korona-ontladings, geluidloos en ruimtelik bestendig voorkom [148]. Dit word gevorm tussen twee elektrodes wat deur 'n diëlektriese materiaal geskei word en is reeds in 1857 gebruik vir osoonproduksie. Omdat die elektrodes deur 'n baie dun diëlektriese medium geskei word, is die veldgradient reeds by relatief lae spanning genoegsaam om tot die ontlading aanleiding te gee. Die ontlading kan dus by laer aangewende spanning plaasvind as korona-ontladings en dit kan ook meer akkuraat tydens toepassings soortgelyk aan dié van korona-ontladings aangewend word. Hedendaagse toepassings sluit in: oppervlakbehandeling;

dekontaminasie van besoedelde gasstrome; die “pomp” van UV eksimeer gaslasers [149] wat o.a. gebruik word in mediese toepassings, bv. vir wondsterilisering en die behandeling van huidinfeksies [150, 151].

3.3.3.3 *Glimontladings*

Glimontladings kan opgewek word tussen elektrodes (buisligte), met behulp van elektrodelose induktiewe of kapasitiewe koppeling met radiofrekwente velde, of mikrogolwe. Dit word toegepas in die aanbring van deklagies soos diamantagtige koolstof [152], verwydering van deklagies soos die TRISO-deklagies van korrelbedreaktorbrandstof [153], skoonmaak/dekontaminasie van sensitiewe substrate en voorbehandeling van oppervlakke om die kleefvermoë van lak, verf of kleefmiddels te verbeter [154].

3.3.3.4 *Laserplasmas*

Lasers word in die nywerheid algemeen gebruik vir presisie-uitsny- en sweiswerk.

Wanneer 'n baie kort puls van intense laserlig op 'n teiken gefokus word, en die drywing is hoog genoeg, kan materiaal verdamp en tot die plasmatoestand verhit word. Lasergeïnduseerde plasmas word met vrug aangewend vir spektroskopiese materiaalanalise [155] en word onder andere ook gebruik om intense kort x-straal pulse op te wek in plasma-deeltjievernellers [156] en as laser-ontstekers vir kernversmeltingsplasmas [157, 158].

3.3.3.5 *Mikrogolfplasmas*

Mikrogolfplasmas word in die nywerheid algemeen bedryf by 'n frekwensie van 2.45 GHz. Mikrogolfplasmas by atmosferiese druk word byvoorbeeld gebruik vir die reiniging, sterilisasie en dekontaminasie van oppervlaktes [159], die voorbehandeling daarvan om die kleefvermoë van verf en kleefmiddels te verbeter en vir die deponering van deklagies [160]. Klein mikrogolfplasmas kan ook gebruik word vir biomediese doeleindes en vir die behandeling van klein voorwerpe met komplekse geometrie. Groter, hoëtemperatuurplasmas kan gebruik word vir afgasreiniging, chemiese sintese en plasmasproeideponering.

3.3.3.6 *Radiofrekwensieplasmas*

Radiofrekwensieplasmas word onder bepaalde kondisies opgewek deur induktiewe koppeling van die magnetiese veld, of kapasitiewe koppeling van die elektriese veld met 'n gas. Die aard van die plasma (termies of glimontlading) hang af van die plasmagas, die druk en die grootte van die geïnduseerde velde.

Kapasitief-gekoppelde plasmas vereis 'n hoë kapasitansie tussen die RF-veld en die plasma en dus 'n hoë RF-spanning. Induktief-gekoppelde plasmas vereis weer 'n hoë induktansie tussen die RF veld en die plasma en dus 'n hoë RF-stroom [161]. 'n Breedvoerige beskrywing van induktief-gekoppelde plasmas is deur Boulos [162] gepubliseer.

Induktief-gekoppelde plasmas word o.a. gebruik in induktiefgekoppelde-optiese-emissiespektroskopie (IGP-OES) of as ionbron in induktiefgekoppelde-massa-spektrometrie (IGP-MS). By vonkbronmassaspektrometrie (*Eng. 'spark source mass spectrometry', (SSMS)*) word 'n RF-hoogspanningvonkontlading tussen twee elektrodes gebruik, waarvan een 'n elektries-geleidende analitiese monster is, om 'n stroom ione vir analise op te wek [163].

Nywerheidstoepassings, waar kontaminasie deur elektrodemateriale vermy moet word, sluit onder andere halfgeleiervervaardiging [164], die suiwing en sferoïdisering van keramiek- en metaalpoeiers [165] in die aanspuit van metaal- en keramiekdeklagies [166, 167] in.

3.3.3.7 Oordragboogplasmas

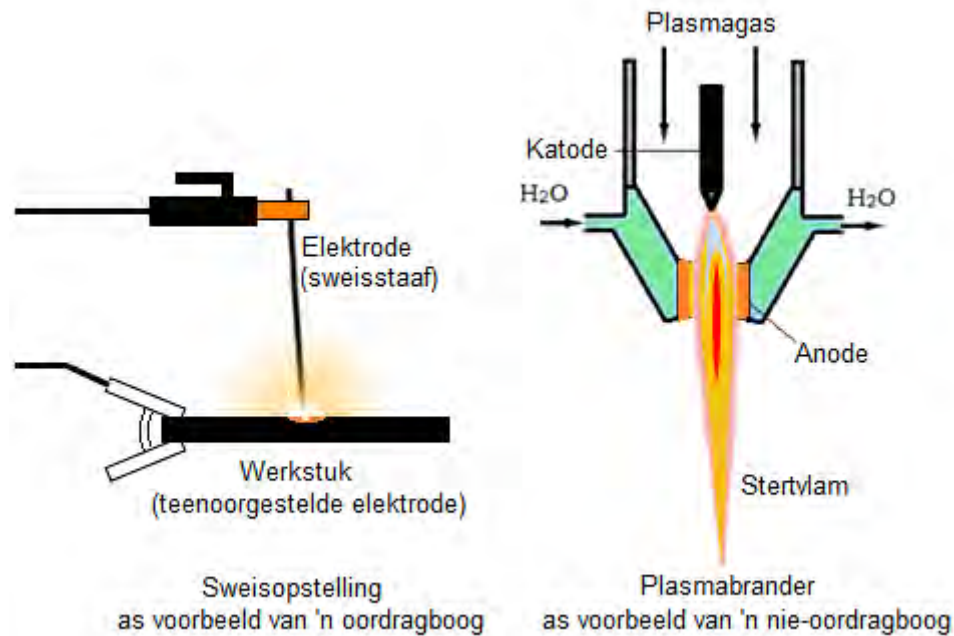
Oordragboogplasmas word gevorm tussen 'n elektrode en die werkstuk as teen-elektrode bv. by sweis-, plasmasnywerk en in hooggoonde, soos in Figuur 3-4 (met toestemming van Dr Gawie Nothnagel) vir 'n sweisboog aangetoon. Die energie-oordrag by oordragboogplasmas is hoog (tot 10^7 Wm^{-2}) [168] en word aangevul deur Joule-verhitting van die werkstuk a.g.v. die elektriese stroom wat daardeur vloei.

Gelykstroom, enkelfase- en driefasewisselstroom kan gebruik word, met werkende elektrodes (katodes) van grafiet, Söderbergelektrodes of oordragboogplasmabranders. Die oordragboogplasmabranders kan van die warmkatode of holkatode tipe wees [169] en lg. kan ook in omgekeerde polariteit (as anodes) bedryf word [170].

Die eerste kommersiële booggoond is in 1878 deur Siemens ontwikkel met gelykstroom en 'n grafietkatode en dit word in beginsel vandag nog gebruik [112]. Oor die algemeen vind gelykstroom- en wisselstroomgedrewe oordragboogplasmas wye toepassing in die metallurgiese bedryf vir die produksie van metale, hersmelting van skroot en verhitting van smeltkroese vir kontinue gietwerk.

Vakuumbooghersmelting word gebruik vir die vervaardiging van baie suiwer metale soos bv. Si, Ti, en Zr [171].

Radio-aktiewe afval (Switserland [172], Boelgarye [173]), gevaarlike chemiese afval [174], [175] en die as uit munisipale afvalverbranders word in plasmaproesse verwerk en skadeloos gestel [85, 87, 176].



Figuur 3-4: Voorbeelde van 'n oordragboog en 'n nie-oordragboogplasma.

3.3.3.8 Nie-oordragboogplasmas

In die geval van nie-oordragboogplasmas word die gas binne 'n doelgeskikte plasmabrander verhit en die stertvlam word vir aanwendings gebruik, soos vir die plasmabrander in Figuur 3-4 aangetoon. In die brander vloei die plasmagas en elektriese stroom tussen 'n katode en silindriese anode wat as uitlaat vir die verhitte gas dien. Die plasmagas word tangensiaal naby die katode in die brander ingelaat en die plasma-ontlading word deur die kombinasie van die gevormde gaswerwel en die koue wand gestabiliseer.

Elke plasmabrander het 'n spesifieke spanning/stroom verwantskap (VA-verwantskap) wat bepaal word deur die ontwerp en werk binne 'n bepaalde bedryfsvenster van stroom, spanning en gasvloeiempo. Plasmadrywing word beheer deur die stroom te verander en die aangelegde spanning volg die VA-kurwe van die brander. Kragbronne is van die stroombeheer tipe en word ontwerp om by die brander se karakteristieke aan te pas.

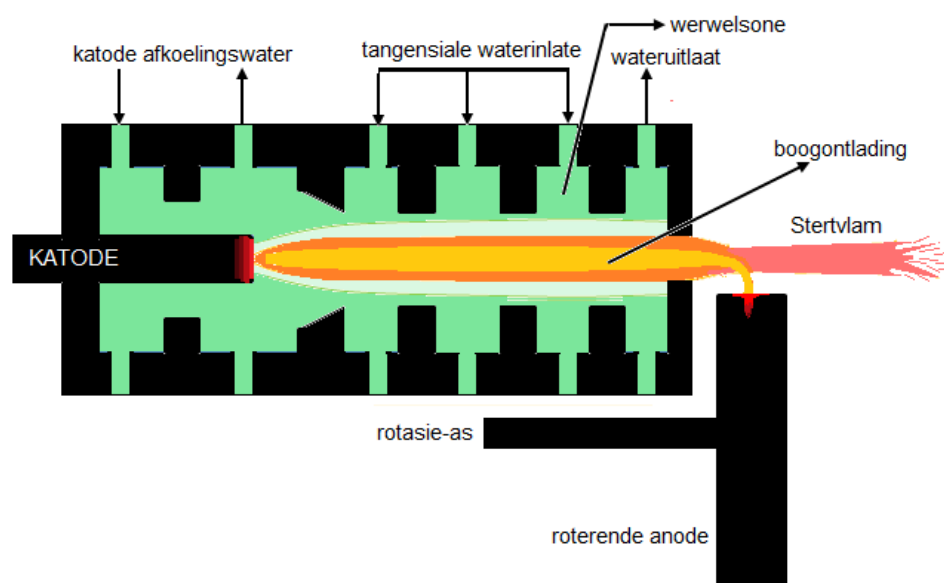
Hoofsaaklik twee tipes katode nl. 'n hol (of "koue") tipe, of 'n soliede, (of "warm") tipe word gebruik. Die sg. Koue katode bestaan uit 'n waterverkoelde putvormige koperbuis, met of

sonder 'n elektromagneet daaromheen om erosie te beperk. Dit word veral gebruik in hoë-drywing toepassings (1 - 10 megawatt (MW)) en verskeie geometrieë kan gebruik word [177].

Die sg. warmkatode bestaan uit 'n waterverkoelde koperblok met 'n soliede metaalinsetsel. Torium gedoteerde wolfram word gewoonlik gebruik in die teenwoordigheid van inerte plasmagasse soos argon en stikstof. Wanneer die plasmagas suurstof bevat, kan sirkonium- of hafniumkatodes gebruik word. As alternatief word 'n waterverkoelde diafragma tussen die katode en anode aangebring en 'n inerte gas daar toegevoer om die katode teen oksidasie te beskerm, terwyl die plasmagas tussen die diafragma en anode toegevoer word. Warmkatodebranders kan gebruik word in toepassings van tot 1 MW [178].

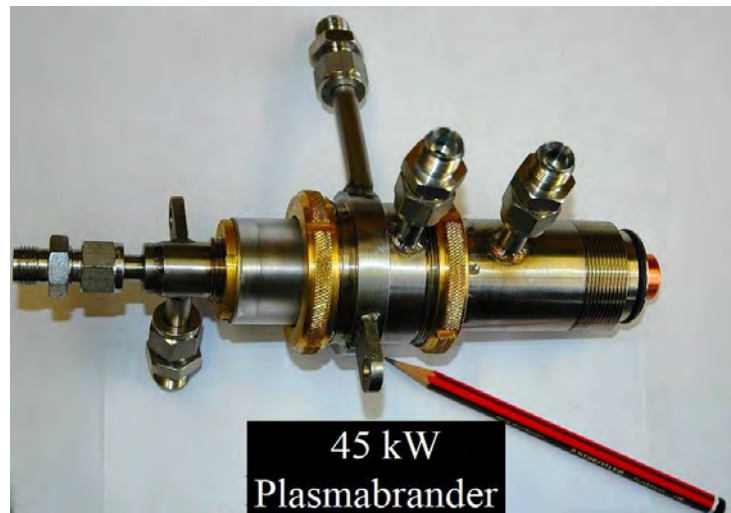
Plasmabranders van tot 200 kW, met grafiëtkatodes vir gebruik met 'n CO_2/CH_4 plasmagasmengsel, is al beskryf [145]. Katode-erosie word beperk deur die neerslag van grafiëtkatode daarop vanweë die ontbinding van CH_4 .

Die anode bestaan uit 'n waterverkoelde buis wat verskillende geometrieë kan hê na gelang van die toepassing en die vereiste drywing [179, 180]. By die Gerdien-Lotz tipe plasmabranders (Figuur 3-5) [181] word water deur gleuwe in die anodekanaal ingelaat en die plasma word gestabiliseer deur 'n waterfilm wat verdamp om die plasmagas te vorm. Anders as by gasbranders waar die plasmagas naby die katode ingevoer word, vloeit die stroom transversaal vanaf die anode-oppervlakte [182]. Die anode-aanhegting is ekstern op 'n roterende skyf. Hierdie tipe plasmas word gekenmerk deur hul hoë massaspesifieke entalpie – bykans 'n orde grootte meer as bv. in 'n lugplasma [183].

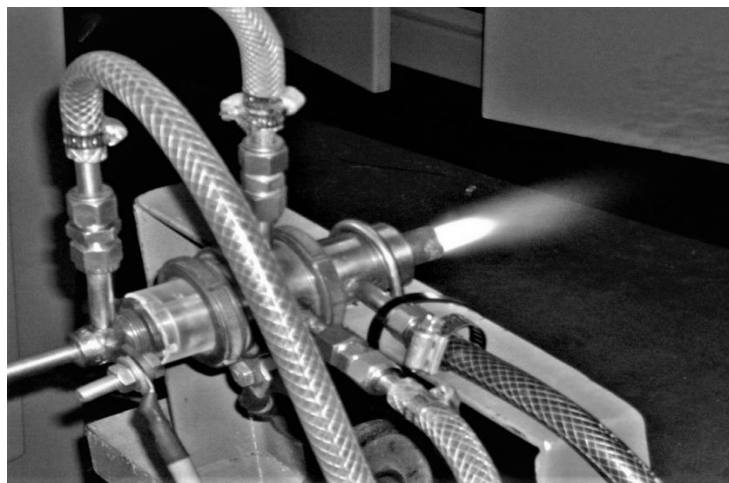


Figuur 3-5: Vloeistofgestabiliseerde plasmabranders.

Voorbeelde van 'n 45 kW(e) warmkatodeplasmabrander (Figuur 3-6), in bedryf teen 20 kW(e) (200V, 100A) met 'n stikstofplasma (Figuur 3-7) en V-Tipe dubbelbranderopstelling (Figuur 3-8) word hieronder getoon. By laasgenoemde opstellings word twee branders in 'n V-vormige konfigurasie gebruik en word een brander as “katode” en die tweede as “anode” bedryf. Opstellings van tot 7 MW is al in die nywerheid getoets [184].



Figuur 3-6: 45 kW lug/N₂ plasmabrander.



Figuur 3-7: 20 kW(e) stikstofplasma.



Figuur 3-8: V-vormige dubbelbrander opstelling.

Elektrodeleefte word bepaal deur 'n aantal faktore [185], soos onder andere:

- Die keuse van plasmagas, elektrodemateriale en die versoenbaarheid tussen die twee;
- Die doeltreffende verkoeling van die elektrodes;
- Die diameter van die katode-insetsel en die stroomdigtheid, aangesien erosie toeneem met toename in stroomdigtheid. Wanneer die beperkende stroomdigtheid oorskry word, vorm bykomstige aanhegtingspunte;
- Die rotasietempo van die anode-aanhegtingspunt, deur die plasmagaswerwel of deur 'n eksterne magneetveld aan te bring in die omgewing van die aanhegtingspunt;
- Hoe dikwels die brander aan- en afgeskakel word.

3.4 Nywerheidstoepassings van termiese plasmas

Termiese boogontladingsplasmas word sedert die laat 19de eeu in die nywerheid gebruik vir nitraatvervaardiging, en wêreldwyd op groot skaal veral in pirometallurgiese prosesse, kontinue gietaanlegte, herwinning van skroot, en die sweis en sny van metale.

Meer onlangse toepassings sluit in plasmaspoei van metaal- en keramiekdeklae vir lugvaart-toepassings, sferoïdisering van metaal- en keramiekpoeiers, vervaardiging van nano-poeiers, skadeloosstelling van gevaarlike chemiese afval, en vitrifisering van die as uit munisipale-afvalverbranders, asbes en laevlak kernafval [186, 187].

Daar word ook wêreldwyd ondersoek ingestel na die herwinning van energie en nuttige produkte deur vergassing van koolstofhoudende materiaal soos munisipale- en plastiekafval, uitskotmotorbande en biomassa. Plasmas kan ook ingespan word by die voorbehandeling en ontsteking van steenkool in kragstasies [188, 189].

Plasma-enjins vir ruimtetuie is steeds 'n veld van aktiewe ondersoek [190, 191].

3.5 Suid-Afrikaanse ontwikkeling

In Suid-Afrika word plasmanavorsing en -ontwikkeling hoofsaaklik by Mintek (SOE) en Necsa (SOC) gedoen. Mintek konsentreer op pirometallurgie en boogoende en die Universiteite van Pretoria [192], die Witwatersrand [193] en Stellenbosch [194] het pirometallurgie-navorsingseenhede [195] terwyl Necsa se program op nie-oordragboog-, radiofrekwensie-, mikrogolf- en glimontlading plasmatoepassings toegespits is.

3.5.1 Mintek

Mintek het in 1934 ontstaan as 'n gesamentlike onderneming tussen die destydse Departement van Mynwese en die Universiteit van die Witwatersrand. Mintek doen ook internasionaal mee aan ontwikkelingswerk. Die leser word verwys na die werk van Curr [196] en Jones en Curr [197] vir meer volledige inligting as hieronder weergegee.

Meer as 50% van die chromieterts wat gemyn word, is fynmateriaal (sub-6 mm) wat nie geskik is vir prosessering in gesonke-boogoende nie. Mintek en Middelburg Steel and Alloys het in 1979/80 suksesvolle loodsskaaltoetslopie begin doen met Tetronics oordragboogplasma-oonde. Die metallurgie is bewys, maar daar was egter probleme met elektrodeleefte en die opskaal van plasmabranders na >5 MW. Rondom dieselfde tyd maak die beskikbaarheid van geskikte tiristors dit moontlik dat Stenqvist by ASEA 'n gelykstroom-oopboogoon ontwikkel, met 'n holgrafietkatode waardeur fyn materiaal na die oond toegevoer kon word.

Samewerking tussen Mintek en ASEA loop in 1984 uit op die ombouing van 'n bestaande wisselstroomoond by Palmiet Ferrochroom (nou Mogale Alloys) na 'n 12 MW gelykstroomoond van die ASEA ontwerp, wat in 1988 opgradeer is na 28 MW. Intussen het Mintek in 1983 'n 1.2 MW gelykstroomoond gebou om hierdie werk te ondersteun. Die grootste van hierdie tipe oonde in Suid-Afrika word bedryf deur Middelburg Ferrochrome, met 'n oond van 44 MW en een van 60 MW ontwerp kapasiteit [198].

Die smelt van ilmenieterts is in 1990 op loodsskaal by Mintek uitgevoer. Dit het gelei tot die bou van 'n 25 MW gelykstroombou by Namakwa Sands, en in 1998 'n 35 MW gelykstroombou.

Staalsmelterstof word as skadelike afval beskou vanweë die swaarmetaalinhoud daarvan. Die Mintek “Enviroplas” stelsel [199] is 'n gelykstroombouproses om Zn, Ni, Cr en Mo daaruit te herwin. Zn word direk uit die afgas gekondenseer, terwyl >90 % van die res in die poel van gesmolte metaal agterbly. Die slak uit die proses is onskadelik en voldoen aan EPA standaarde vir wegdoening. Soortgelyke prosesse is deur Ausmelt en Tetronics ontwikkel [200].

3.5.2 Necs

Die destydse Uraanverrykingskorporasie (UKOR) het in die 1980's 'n plasma-N&O-program met die oog op prosessering van uraanverbindinge vir die kernbrandstofsiklus begin. Daar is ook getoon dat Zr metaal berei kan word deur reduksie van $ZrCl_4$ in 'n waterstofplasma.

Met die beëindiging van die aanvanklike kernbrandstofprogram in die 1990's is die plasmaprogram met die oog op tegnologiebehoud vir ander toepassings herbelyn [201]. Hieronder was programme vir:

- Die produksie (1994) van tetrafluoroetileen (TFE, C_2F_4), die monomeer vir die vervaardiging van PTFE (Teflon[®]) vanaf tetrafluorometaan (CF_4) en koolstof, wat tot op loodsaanlegsskaal (450 kW plasma brander) ontwikkel is.
- Die vervaardiging van metaaloksiede (ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2) en metaalkarbiede met plasmaprosesse. Natuurlike ZrO_2 (baddeliet) kan vervang word met 'n alternatiewe bron van ZrO_2 deur die chemies-inerte sirkoonmineraal ($ZrSiO_4$) in 'n plasma te dissosieer na $ZrO_2 \cdot SiO_2$ [202]. Laasgenoemde staan bekend as plasmagedissosieerde sirkoon en is meer reaktief as sirkoon by gewone temperature (kamertemperatuur tot ~ 150 °C) veral teenoor fluoorhoudende reagense soos HF en ammoniumbifluoried ($NH_4F \cdot HF$) [203, 204]. Plasmagedissosieerde sirkoon kan by gewone temperature droog, of in waterige medium met HF geprosesseer word om ZrF_4 en, uiteindelik ZrO_2 , te herwin as basis vir 'n reeks sirkoniumprodukte. Die proses is ontwikkel tot semi-kommersiële skaal (100 kg h^{-1}) met drie 150 kW nie-oordragplasmabranders en is tussen 1995 en 2003 by Necs bedryf. Daar is in beginsel getoon dat nano-silika (SiO_2) en HF herwin kan word deur die SiF_4 afvalstroom van die droë proses met stoom in 'n plasmareaktor te behandel.

- Titaanoksiedpigment is in 'n plasmaproces geproduseer deur TiCl_4 in-vlug met O_2 te verhit [205].
- Kerngraadboorkarbied (B_4C) nano-poeiers (80 – 100 nm) is geproduseer deur die gasfasereaksie van BCl_3 met metaan en waterstof in 'n termiese argonplasma.
- Sirkoniummetaal word tradisioneel met die Kroll-proses vervaardig deur die enkelladingreduksie van ZrCl_4 met magnesium. Daar is op 30 kW skaal getoon dat ZrCl_4 in vlug met Mg tot Zr gereduseer kan word in 'n plasmareaktor. Dit maak 'n kontinue proses in beginsel moontlik [206].
- Plasmasferoïdisering van titaan- en sirkonumpoeiers is suksesvol in 'n termiese RF plasma gedoen om die poeiers te suiwer en vryvloeiend te maak vir nywerheidstoepassings [207]. Hiervoor is 'n doelgemaakte RF-plasmastelsel aangekoop.

3.6 Nywerheidstoepassings in Suid-Afrika

Pirometallurgie is verreweg die grootste toepassing van plasmas in Suid-Afrika. Op die hoogtepunt van die bedryf was daar 50 aanlegte [195] in Suid-Afrika soos opgesom in Tabel 3-2. Tans is daar 'n hele aantal hiervan wat weens verskeie redes (mark- en kosteverwant) uit bedryf gestel of gesluit is.

Tabel 3-2: Opsomming van pirometallurgiese aanlegte in Suid-Afrika.

Produk	Aanlegte	Totale geïnstalleerde vermoë (geraam)	Totale geïnstalleerde kapasiteit
Aluminium	2	Nie beskikbaar	700 kt a ⁻¹ 175 kt a ⁻¹ (gesluit)
Ferrochroom	14	2592 (MVA)	4240 kt a ⁻¹
Ferromangaan	4	Nie beskikbaar	900 kt a ⁻¹
Ferrosilikon	3	Nie beskikbaar	28 kt a ⁻¹
Ferrovandium	3	Nie beskikbaar	28.25
Kalsiumkarbied	1	52 MVA	100 kt a ⁻¹
Platinumgroepmetale	6	318 (MVA)	5.6 M oz a ⁻¹
Silikon	2	48 MVA ~60 MVA	95 kt a ⁻¹ 55 kt a ⁻¹ (gesluit)
Siliko-mangaan	3	193 MVA	435 kt a ⁻¹
Titaanslak	3	641 MVA	1528 kt a ⁻¹
Vlekvrystaal	1	Nie beskikbaar	Nie beskikbaar
Yster en staal	6	Nie beskikbaar	8700 kt a ⁻¹

3.7 Afvalverwerking

Soos in die inleiding van Hoofstuk 1 genoem is, is die aanvaarde hiërargie vir afvalbestuur in dalende prioriteit: Vermy, verminder, herwin, hergebruik, gevolg deur energieherwinning en laastens, storting, met die langtermyn doelwit om laasgenoemde na nul af te bestuur.

Energie kan op verskeie maniere direk of indirek uit verbrandbare (organiese) afval herwin word, nl. verbranding, pirolise en vergassing. Pirolise en vergassing kan uitgevoer word as outotermiese of allotermiese prosesse. In outotermiese prosesse word die behoefte aan prosesenergie voorsien deur die gedeeltelike verbranding van die voermateriaal met suurstof of lug. By allotermiese prosesse word die energie verkry van 'n eksterne bron, bv. elektriese verhitting of 'n plasma.

3.7.1 Verbranding

Verbranding is die oudste en steeds mees algemene proses om bindingsenergie uit organiese materiaal vry te stel. Die afgasstroom bestaan hoofsaaklik uit CO₂ en waterdamp en spore van onsuiverhede (NO_x, SO_x, HCl, dioksiene, ens.) na gelang van die verbrandingstemperatuur en die samestelling van die voermateriaal.

3.7.2 Pirolise

Pirolise vind plaas in die afwesigheid van suurstof en lewer 'n komplekse reeks krakingsprodukte wat wissel van tere, vlugtige verbindings en gasse, tot koolstof, soos die temperatuur toeneem van ongeveer 200 °C tot 900 °C. Die grootste nywerheidstoepassings van pirolise word gevind in die olieraffinerings-, kooks- en houtskoolbedrywe.

3.7.3 Vergassing

Volgens R.W. Breault van die National Energy Technology Laboratory (NETL) in die VSA is vergassing meer doeltreffend as verbranding, die afgas is skoner en die kapitaalkoste is kompetender [208]. Vir beide tegnologieë is die kragopwekkingskoste bykans dieselfde, terwyl die hoër kapitaalkoste van vergassing verhaal word uit die hoër doeltreffendheid. Die vergassing van steenkool is wêreldwyd verreweg die grootste toepassing, bv. Sasol I en Sasol II en III plaaslik.

Vergassing van koolstofhoudende materiale word uitgevoer by temperature bo 900 °C onder suurstofarm kondisies en lewer hoofsaaklik sintesegas met wisselende CO₂- en H₂O-inhoud. Die CO:H₂-verhouding in die gas word bepaal deur die veginhoud en elementsamestelling (tipies C, H, O, N en S) van die voermateriaal en opsionele stoom- of suurstoftoevoer na gelang van die eindgebruik, hetsy chemiese sintese (H₂-ryk gas) of kragopwekking (CO-ryk gas). Tans is die vergassing van steenkool vir koolwaterstofproduksie en kragopwekking die grootste nywerheidstoepassing en die vergassing van biomassa en organiese afval 'n opkomende tegnologie.

Die belangrikste vergassingsreaksies word in Tabel 3-3 uiteengesit [209].

Tabel 3-3: Belangrikste vergassingsreaksies.

Verbrandingsreaksies	Reaksiewarmte	
$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	-9.25 MJ/kg	[1]
	-111 MJ/kmol	
$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	-10 MJ/kg	[2]
	-283 MJ/kmol	
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	-121 MJ/kg	[3]
	-242 MJ/kmol	
Heterogenefase reaksies		
$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	+ 10.9 MJ/kg	(Watergas reaksie) [4]
	+ 131 MJ/kmol	
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$	+ 14.3 MJ/kg	(Tru-Boudouard reaksie) [5]
	+ 172 MJ/kmol	
$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	-6.25 MJ/kg	(Metanering) [6]
	-75 MJ/kmol	
Verskuiwingsreaksies		
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-1.46 MJ/kg	(Water-gas-verskuiwing) [7]
	-41 MJ/kmol	
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 3H_2$	+12.9 MJ/kg	(Stoom-metaan-omvorming) [8]
	+ 206 MJ/kmol	

As gevolg van die reduserende kondisies in die reaktor verskyn die S-inhoud in die voermateriaal hoofsaaklik as H_2S en COS in die afgas, en die Cl as HCl wat geskrop word om die sintesegas te suiwer vir verdere gebruik.

Hoofsaaklik vier vergasserkonfigurasies word kommersieel gebruik, nl. vastebed- (ook genoem bewegendebed)-, sleurvloei- transportvloei- en sweefbedvergassers [208], [210] wat by hoë druk bedryf word. Voorbeelde van 'n aantal van hierdie vergassers word ter illustrasie in Tabel 3-4 opgesom. Vir meer volledige inligting word die leser na die publikasie van Breault en die webwerf van die Amerikaanse National Energy Technology Laboratory (NETL), soos aangehaal, verwys.

Tabel 3-4: Voorbeelde van kommersiële vergassers.

Tipe	Tegnologie/kenmerke	Voermateriaal	Oksidasiegas
GE/ChevronTexaco.	Hoëdruk, enkelstadium, afwaartse sleurvloei, slakvormend, 45 jaar nywerheidsbedryf	Steenkoolflodder	O ₂
CB&I E-gas (ConocoPhilips)	Hoëdruk, twee-stadium, opwaartse sleurvloei, slakvormend.	Steenkoolflodder	O ₂
Shell	Hoëdruk, enkelstadium, afwaartse sleurvloei, slakvormend.	Droë steenkool	O ₂ /stoom
Siemens/Babcock Borsig	Hoëdruk, enkelstadium, sleurvloei, slakvormend.	Droë steenkool	O ₂
Uhde-Prenflow [211]	Hoëdruk, enkelstadium, afwaartse sleurvloei, slakvormend.	Droë steenkool/ petroleumkooks	O ₂
Siemens	Hoëdruk, sleurvloei, slakvormend	Droë steenkool (antrasiet tot ligniet), ook biomassa, petroleumkooks, afval olie.	O ₂
Mitsubishi Heavy Industries (MHI)	Hoëdruk, tweestadium, opwaartse sleurvloei, slakvormend	Droë laegraadse steenkool	Lug
ECUST	Hoëdruk, hoëtemperatuur, afwaartse sleurvloei	Steenkoolflodder. Droë steenkoolpoeier met pneumatiese transport (N ₂ of CO ₂)	Lug, O ₂
Lürgi	Hoëdruk, bewegende bed, droë-as-vergasser, laetemperatuur (<1 000°C), asvormend (SASOL)	Growwe steenkool	Stoom/O ₂
British Gas Lürgi (BGL)	Hoëtemperatuur, vaste/bewegende bed, slakvormende weergawe van die Lürgi vergasser.	Droë steenkool. Mengsels van hout/ bande/gesorteerde afval kan toegevoeg word.	Stoom/ O ₂
Kellogg, Brown en Root (KBR)	Tweestadium, hersirkulerende sweefbed, asvormend	Droë, growwe laegraadse steenkool/kalksteen	Stoom/lug of stoom/O ₂
U-Gas	Enkelstadiumsweefbed	Droë steenkool, petroleumkooks, biomassa, nywerheidsafval en kombinasies daarvan.	Stoom/lug of stoom/O ₂
Hoëtemperatuur Winkler vergasser	Hoëdruk, hersirkulerende sweefbed, asvormend.	Droë steenkool, biomassa.	Lug of O ₂

3.7.4 Plasmagesteunde vergassing

Plasmagesteunde vergassing is 'n hoëtemperatuur allotermiese proses waarin die organiese komponent van die voermateriaal volledig na sintesegas omgesit word.

Voordele van plasmavergassing [88, 212-214] sluit in

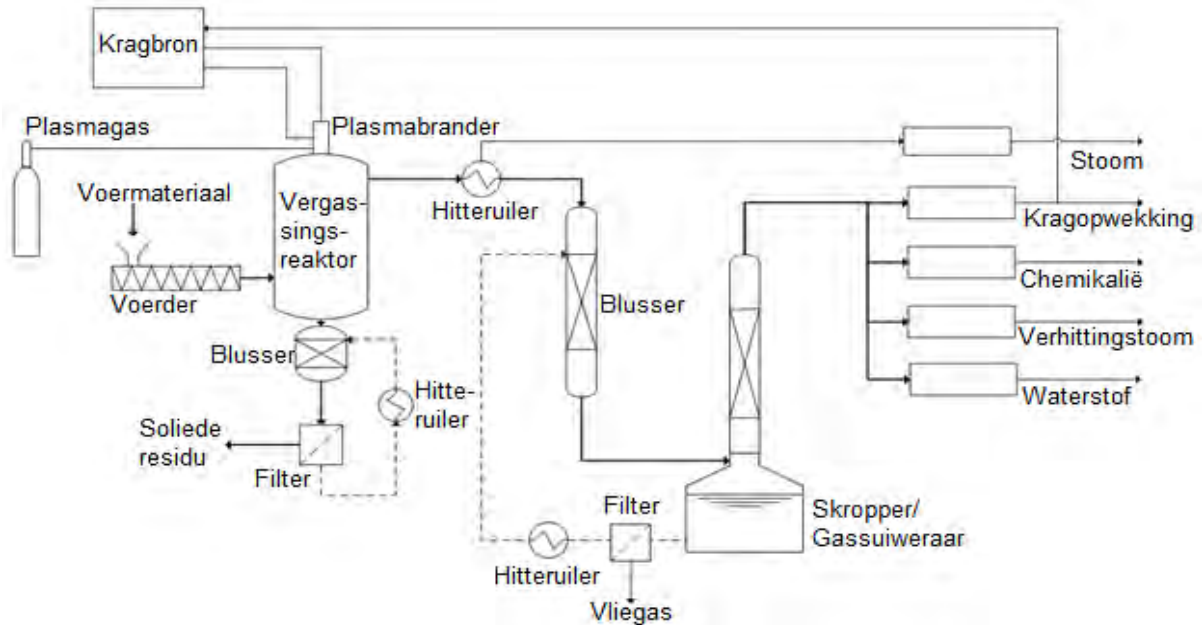
- Onafhanklike beheer oor energietoever en redokskondisies in die reaktor. Die samestelling en energie-inhoud van die sintesegas kan dus na gelang van die eindgebruik deur die keuse van temperatuur, plasmagas en addisionele oksidant oor 'n wyer gebied beheer word as in die geval van outotermiese vergassing;
- Die hoë entalpie van die plasmagas wat hitte-oordrag na die proses baie doeltreffend maak;
- Die hoë entalpie van die plasmagas beteken dat relatief klein gasvloeie benodig word om steeds voldoende energie vir die vergassingsproses te verskaf, met die bykomstige voordeel dat gashanteringstelsels meer kompak word;
- Plooibaarheid t.o.v. voermateriaal, bv. steenkool, steenkoolpoeier, mynafval, biomassa, munisipale afval, ou motorbande, die as uit munisipale afvalverbranders en vloeistowwe van allerlei aard;
- Probleme wat met outotermiese vergassing ondervind word uit, soos bv. beperkte beheer oor die samestelling en kwaliteit van die sintesegas word uitgeskakel;
- Die vorming van tere en ander kondenseerbare produkte word uitgeskakel deur die hoë temperatuur;
- Meer doeltreffende omsetting van koolstof na die gasfase en laer CO₂-emissies as in verbranders;
- Herwinning van die anorganiese komponent van die voermateriaal in die vorm van inerte slak, klinker of as na gelang van behoefte.

Oor die algemeen word plasmavergassing by temperature bo 1 000 °C uitgevoer. Die warm produkgasstroom word geblus, bv. met water, om die hoëtemperatuursamestelling termodinamies te “vries”, wat terselfdertyd ook meegesleurde vliegase verwyder. Die koue gasstroom word daarna verder gesuiwer deur 'n alkaliese skropproses om suurgaskomponente te verwyder.

Die reaktorkonfigurasie sal 'n rol speel in die vorming van kondenseerbare produkte en tere in die afgang, bv. by biomassavergassing [215, 216]. Waar nodig kan die produkgasstroom gesuiwer word in 'n sekondêre plasmareaktor voor dit geblus word.

Die plasmavergassing van afval word tans nog nie op die skaal van konvensionele vergassing uitgevoer nie. Die grootste kommersiële projek tot dusver (Stockton-on-Tees) is gestaak

voordat dit volle produksie bereik het [217]. 'n Skematiese voorstelling van 'n plasmavergasserstelsel met moontlike eindgebruike word in Figuur 3-9 weergegee.



Figuur 3-9: Konseptuele skema vir 'n plasmavergassingstelsel.

3.8 Verskaffers van termiese-plasmastelsels en -toerusting

'n Verkorte lys van gevestigde internasionale verskaffers van plasmatoerusting, -prosesse en -dienste word in Bylae A opgesom.

3.9 Slotwoord

Vanweë die omvang van die aktiwiteite en vakliteratuur wat met plasmategnologie verband hou, is volledigheid haas onmoontlik. Hierdie oorsig poog om 'n aanduiding te gee van die ontstaangeskiedenis, aard en toepassings van plasmas in hul verskeie voorkomsforme en om as beginpunt te dien vir verdere studie.

Hoofstuk 4.
Termodinamika van die Vergassing van
Buitebande

4.1 Inleiding

Kennis van spesievorming tydens die vergassingproses saam met die energie-behoefte vir die proses is die sleutel tot die ontwikkeling van enige chemiese proses. Gedetailleerde chemiese kinetika is inderdaad moontlik. Die kinetiese data moet egter betroubaar en beskikbaar wees. Dit is egter selde die geval vir komplekse sisteme. Gebaseer op dekades van eksperimentele ondervinding is die aanname van lokale termodinamiese ewewig oor die algemeen voldoende vir hoë-temperatuurprosesse. Dit impliseer dat die kinetika as uiters vinnig beskou word, dat energie-oordrag bepalend is, en dat slegs die lokale temperatuur die spesieverdeling by enige posisie bepaal.

Dit is kritiek om die berekeninge eksak te doen, d.w.s. om die molbreuke van die onderskeie moontlike chemiese spesies as funksie van elementsamestelling en temperatuur, asook die entalpie benodig om die sisteem tot by 'n gegewe temperatuur te verhit, akkuraat te voorspel.

Die berekeningsmetodiek is gewoonlik op die minimering van die Gibbs-funksie vir die sisteem gebaseer, onderworpe aan die beperkinge van die elementverdeling, en die feit dat die som van die molbreuke per definisie gelyk aan 1 is. Die teorie is relatief goed in die literatuur beskryf [218, 219]. Numeries behels dit die gesamentlike oplossing van 'n stel nie-lineêre vergelykings, onderworpe aan die balans van die elemente teenwoordig in die sisteem. Vir dié doel word kommersiële sagteware gewoonlik benut.

Die vaste kool wat na die pirolise van rubber oorbly, kan vergas word d.m.v. CO_2 , O_2 , of H_2O . Vir CO_2 en substoigiometriese O_2 is die gasproduk CO in die temperatuurgebied $900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$. Vir H_2O is dit $\text{CO}+\text{H}_2$, oftewel sintesegas. Slegs CO_2 is in die eksperimentele werk hier ondersoek. Vir kennisname en vergelyking, word vergassing d.m.v. O_2 en H_2O wel by hierdie hoofstuk ingesluit.

4.2 Modelling met HSC Chemistry

Tans is verskeie kommersiële programme beskikbaar. Voorbeelde hiervan is HSC Chemistry [220], FactSage [221] en Terra [141]. Die HSC Chemistry 6.1 sagteware is oorwegend in hierdie studie gebruik, met die fisiese eienskappe wat in sy databasisse vervat word.

Berekening van die ewewigsamestelling van die produkte word met een van drie parameters (nl. temperatuur, druk, en voersamestelling) as veranderlike m.b.v. HSC uitgevoer, terwyl die ander twee konstant gehou word. Indien die termodinamies eienskappe van die voermateriaal nie in die program se databasisse gevind kan word nie, word kennis van die

elementsamestelling van die voermateriaal benodig, as óf mol/kg, óf massafraksie, soos hier in die geval van die rubber.

Vir enige bepaling van ewewigsamestelling, bereken HSC ook die entalpie. Vir 'n rede wat seker net die onwikkelaars verstaan, noem hulle dit 'Reaction enthalpy'. Dit is belangrik om te weet dat hulle 'sisteementalpie' bedoel. Dit word bereken uit:

$$H(T) = \sum_{\text{reagense}} \int_{298\text{ K}}^T (C_p(T)dT)_P + \left[\sum_{\text{produkte}} \alpha \Delta_f H^\circ(T) - \sum_{\text{reagense}} \alpha \Delta_f H^\circ(T) \right] \quad (4-1)$$

Hier is H die entalpie, die α 's is molbreuke – uit die Gibbs-minimering verkry – en die onderskrif f verwys na vorming. Let daarop dat kamertemperatuur as vewysing gebruik word, en dat die uitdrukking beide die aanvoelbare warmte (1ste term aan die regterkant), en die reaksiewarmte (die term tussen reghoekige hakies aan die regterkant) insluit. Verder word die vormingsentalpie by 'n spesifieke temperatuur verkry uit:

$$\Delta_f H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(298\text{ K}) + \left[\int_{298\text{ K}}^T C_p dt - \sum_{\text{elemente}} \int_{298\text{ K}}^T C_p dT \right] \quad (4-2)$$

Vir die berekeninge hier, word 1 kg van die elementsamestelling van rubber as invoer gebruik, nie rubber self nie; dit is te problematies. Om die totale sisteementalpie te verkry, word die pirolise-entalpie van rubber by die totaal bygetel.

Verder moet genoem word dat by temperature van 'n paar honderd grade daar in werklikheid 'n breë spektrum organiese produkte tydens pirolise vorm. Hierdie spesies is nie termodinamies stabiele produkte nie, en kan nie met die metodes vir termodinamiese ewewigte bereken word nie. Die termodinamika weerspieël wel die werklikheid by $\sim > 800$ °C.

4.3 Termochemiese eienskappe en samestelling van rubber

Proksimale analyses van rubber uit die literatuur [222] word in Tabel 4-1 gelys. Elementanalises, eie en uit die literatuur [222], kan in Tabel 4-2 gevind word. Pirolise-entalpiewaardes uit die literatuur word in Tabel 4-3 gegee. Die gemiddelde waarde word in hierdie hoofstuk gebruik.

Tabel 4-1: Gepubliseerde proksimale analises.

Outeur	Vlugstowwe (massa %)	Vaste koolstof (massa %)	Vog (massa %)	As (massa %)	Staal (massa %)
Juma et al	61.61	22.66	1.72	14.01	
Rodrigues*	58.8	27.7		3.9	9.6
Lee	67.3	28.5	0.5	3.7	
Chang	62.32	26.26	1.31	10.29	
Gonzales	61.9	29.2	0.7	8	
Chen**	93.73		0.54	5.3	
Loresgoiti	59.3	27.6		3.5	9.6
Orr	68.7	23.3	0.4	7.6	
Williams	65.3	30.3	0.8	2.4	
Atal	58.7	33.6		7.7	
Gemiddeld	65.77	27.68	0.85	6.64	9.60
Std afwyking (%)	10.42	3.38	0.49	3.61	0.00

*Staalkoord-versterk; **Gefikseerde C ingesluit.

Tabel 4-2: Gepubliseerde en eie elementanalises.

Outeur	C (massa %)	H (massa %)	N (massa %)	S (massa %)	O (massa %)	As (massa %)
Juma et al	81.24	7.36	0.49	1.99	8.92	
Rodrigues*	74.2	5.8	0.3	1.5	4.7	13.5
Lee	83.8	7.6	0.4	1.4	3.1	3.7
Chang	74.4	6.96	0.21	1.6	5.02	10.21
Gonzales	86.7	8.1	0.4	1.4	1.3	2.9
Chen**	81.16	7.22	0.47	1.64	2.07	7.44
Berruoco	88.5	6.6	0.4	1.6	3	
Arion	73.8	5.3	0.44	1.71	0.11	17.8
Loresgoiti	74.2	5.8	0.3	1.5	5.1	13.1
Orr	81.3	7.3	0.3	1.5		1.4
Williams	85.8	8	0.4	1	2.3	2.4
Lanoir	82.63	7.5	0.36	1.69		
Senneca	86.7	6.9	0.3	1.9	1	3.3
Roy	86.6	8.1	0.5	0.8	2.2	
Cunliffe	86.4	8	0.5	1.7	3.4	2.4
Mediaan	81.20	7.09	0.40	1.55	3.10	8.83
Gemiddelde	79.93	6.80	0.37	1.58	3.70	8.76
Std afwyking	5.51	0.91	0.09	0.17	2.60	5.87
Necsa* (2016)	83.72	6.58	0.68	0.34	6.14	2.23
Hierdie studie**	82.97	7.06	0.04	1.33	1.16	7.44
Verskil (%)	2.52	-0.51	0.28	-1.21	3.04	-6.60

* Tekstiel-versterk; ** Industriële monster SRC1-5, gebruik vir stoigiometrie-berekening.

Tabel 4-3: Gepubliseerde pirolise-entalpiewaardes vir rubber.

Outeur	ΔH° (kJ kg ⁻¹)
Bekkedahl & Matheson [223]	507 ±100
Lanteigne et al. [224]	550
Yang & Roy [225]	560
Gemiddelde	539±27

4.4 Die Boudouard reaksie

Die hoofteema van hierdie proefskrif is die vergassing van die koolstofinhoud van motorbande met CO₂ via die tru-Boudouard reaksie:



Le Chatelier het in 1884 die fundamentele wet van chemiese ewewigte geformuleer. Onder sy leiding ondersoek Octave Boudouard aan die Collège de France die ewewigsreaksie tussen koolstof en sy oksiede, wat tot vandag sy naam dra [76]. Streng gesproke verwys die Boudouard reaksie na die disproporsionering van koolstofmonoksied, d.w.s.



Die reaksie van koostofdioksied met vaste koolstof is dus die tru-reaksie.

Hy toon ook aan dat die tru-reaksiesnelheid afhang van die aard en morfologie van die koolstof. Veral in die geval van suiwer koolstof met 'n hoë spesifieke oppervlakte verloop die reaksie besonder vinnig. Aangesien die ontbindingspunt gemeenskaplik is, is die reaksie dus omkeerbaar. Boudouard bevestig dusdoende punt vir punt die wette van Gibbs, van 't Hoff en Le Chatelier. Met kennis van die ewewigskonstante kan die CO/CO₂ inhoud van 'n gasmengsel dus by 'n gegewe temperatuur bereken word. Met stygende temperatuur word die voorwaartse reaksie bevoordeel en omgekeerd vir dalende temperatuur. By < 450 °C word geen CO gevorm nie, en by >950 °C verloop die reaksie volledig in die rigting van CO. Soos bo genoem, beïnvloed die morfologie van die koolstof die reaksietempo beduidend.

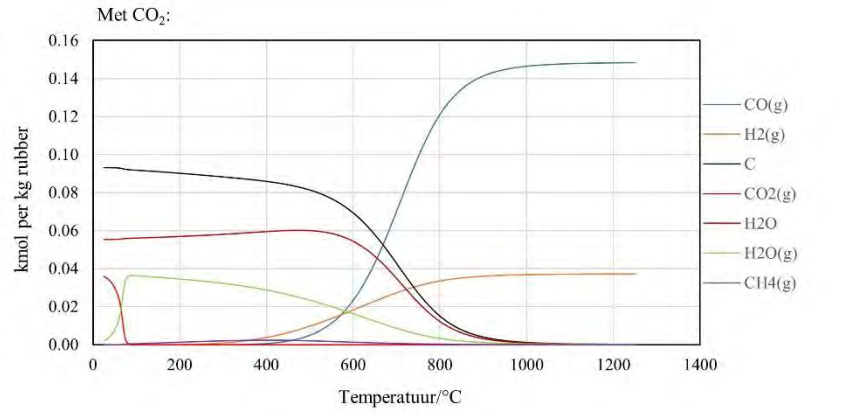
Reaksie 4.3 is endotermies in die voorwaarste rigting, en word deur entropieskepping gedryf.

4.5 Ewewigsamestelling en entalpiewaardes – HSC resultate vir 1 kg rubber

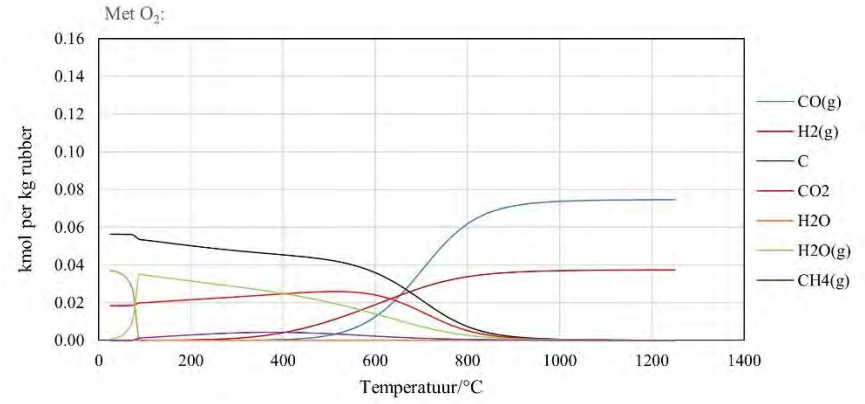
Die hoofresultate word grafies in Figuur 4-1 en Figuur 4-2 gegee. Die reaksie is wesenlik volledig by $>900\text{ }^{\circ}\text{C}$, met slegs CO en H_2 as produkte. In die geval van CO_2 en O_2 is die oorsprong van die waterstof ooglopend die elementinhoud van die rubber. Uit die aard van die saak lewer slegs water 'n $\text{H}_2:\text{CO}$ -molverhouding van >1 . Die reaksie met O_2 is eksotermies, en sterk endotermies vir CO_2 en H_2O .

Die entalpieverdelings vir die drie reaksies word in Figuur 4-2 opgesom. Energie kan m.b.v. twee roetes uit die afgasstroom herwin word, nl. deur verbranding en deur gebruik te maak van die aanvoelbare warmte deur bv. sinvolle integrasie met die oorhoofse proses. Vir insig word die aanvoelbare entalpie en die totale verbrandingsentalpie van die afgasstrome afsonderlik gestip. Laasgenoemde is in alle gevalle die hoogste waarde. Die netto entalpie is die verskil tussen die som van die aanvoelbare uitlaat-entalpie en die verbrandingsentalpie van die uitlaatgasstroom, en die insetentalpie wat deur die proses benodig word. Die netto entalpie uit die oksidante prosesse volg die orde: $\text{CO}_2 > \text{O}_2 > \text{H}_2\text{O}$.

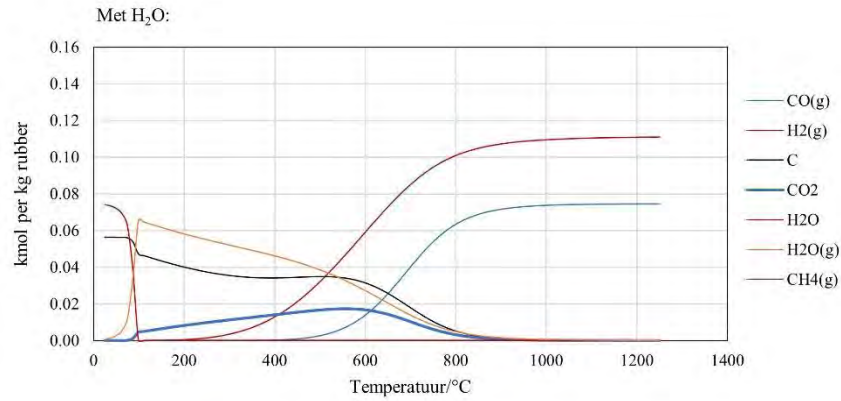
Die proses kan dus in beginsel selfonderhoudend wees ten opsigte van sy drywingsbehoefte.



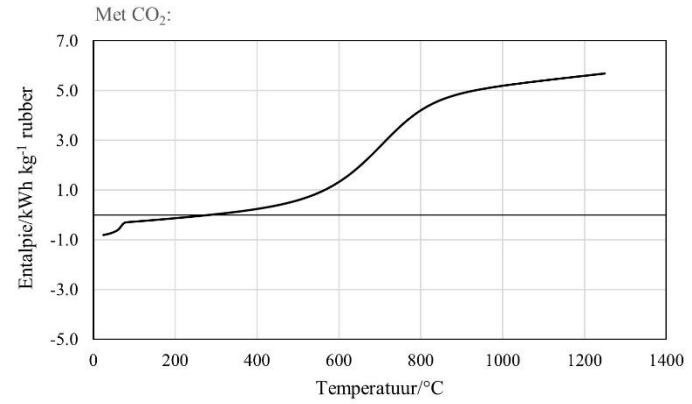
(a)



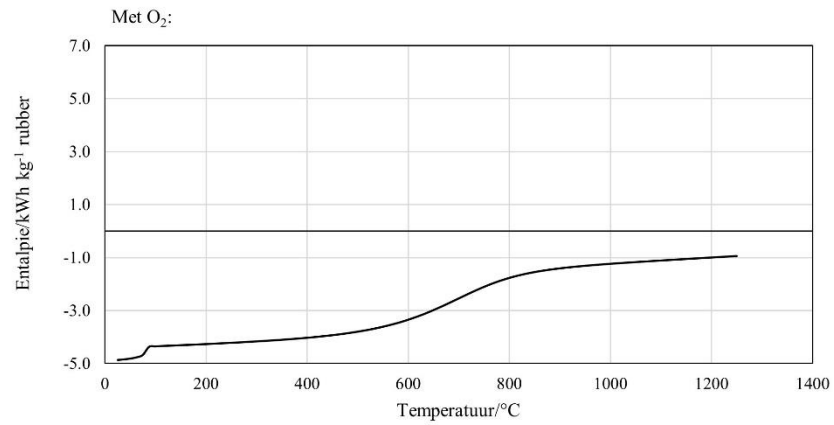
(b)



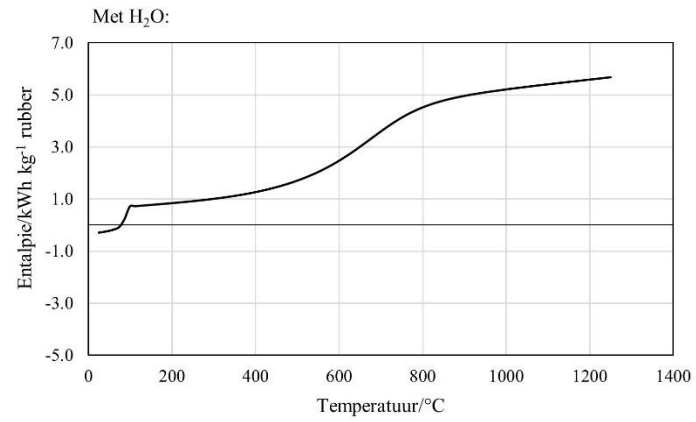
(c)



(d)

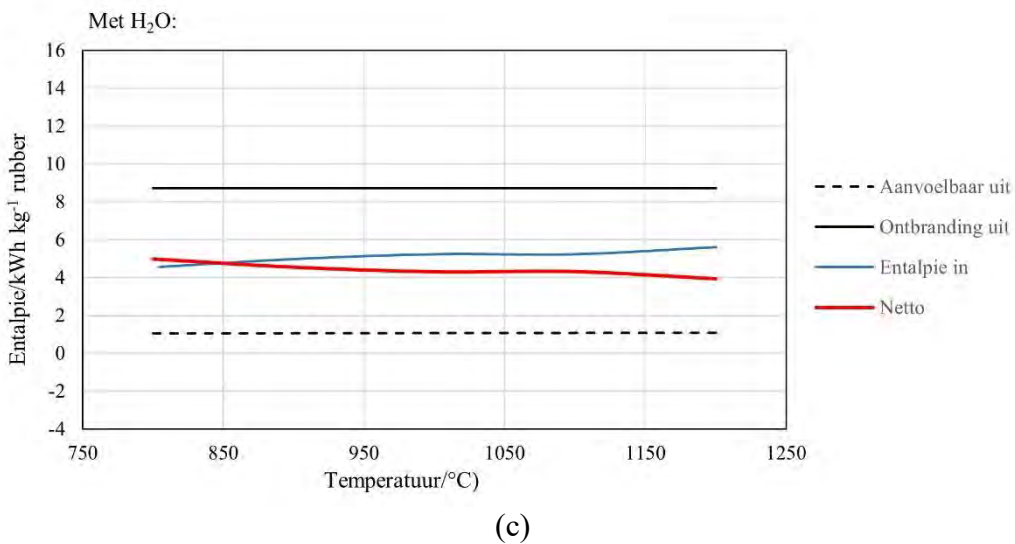
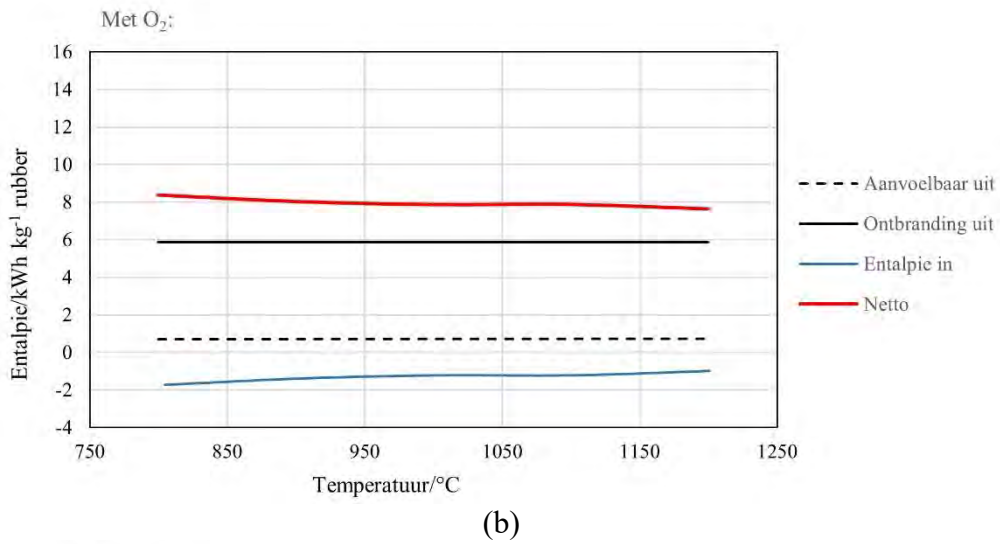
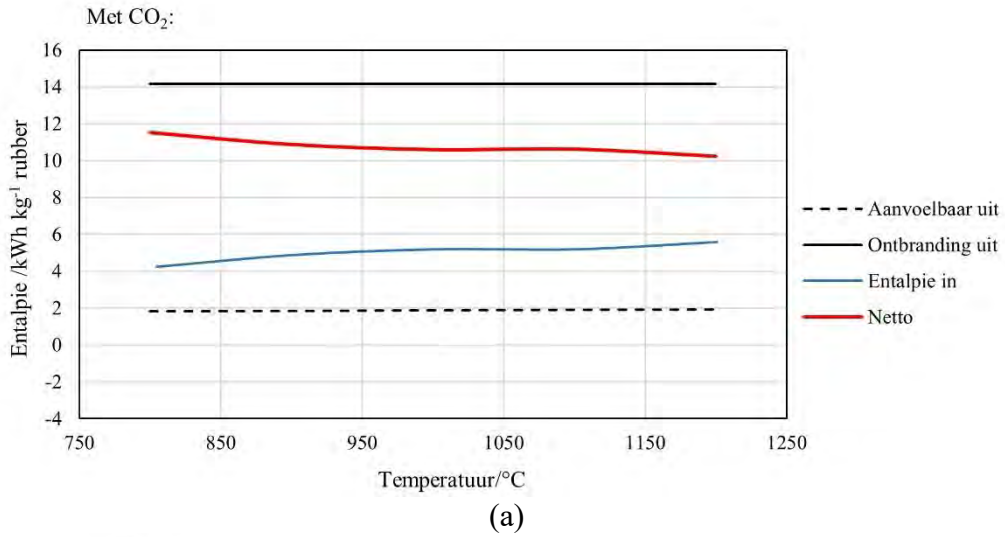


(e)



(f)

1
2
Figuur 4-1: Spesiëring tydens vergassing van 1 kg rubber met stoigiometriese hoeveelhede (a) CO₂, (b) O₂, en (c) H₂O, en die energiebehoefte vir vergassing met (d) CO₂, (e) O₂, en (f) H₂O.



Figuur 4-2: Entalpie-verdeling vir die vergassing van 1 kg rubber met (a) CO₂, (b) O₂, en (c) H₂O.

4.6 Opsommende syfers

Die drywingskoste vir die vergassing van uitskotrubber by die teikentemperatuur van 1 100 °C is 'n minimum van 5.2 kWh/kg rubber, en die maksimum energie wat uit die produkte herwin kan word is 14.2 kWh kg⁻¹, wat 'n netto energiewins van 10.6 kWh kg⁻¹ rubber lewer.

Hoofstuk 5.

Vergassingskinetika: TGA-eksperimente

Die inhoud van hierdie hoofstuk is 'n vertaalde weergawe van werk wat reeds gepubliseer is [226] as deel van die graadvereistes.

5.1 Inleiding

Gedurende vergassing ondergaan die rubber aanvanklik pirolise, met ontgassing en gasfase-reaksies en verkoling, gevolg deur 'n twee-fasereaksie met CO₂ wat die koolstof verbruik. Daar is verskeie verslae in die oop literatuur wat hierdie toestande aanspreek met gebruik van verskillende oksiderende gasse. Dit word weldra meer breedvoerig bespreek. Buiten die behoefte aan gemete data vir die teikenmateriaal in hierdie studie, is dit egter nodig dat die kinetiese parameters nie-oortuigende gebeurtenisse beskryf sodat dit geredelik in hitte-oordragmodelle geprogrammeer kan word. So, byvoorbeeld, bestaan die laetemperatuur-pirolisestap, hetsy dit onder N₂ of CO₂ uitgevoer word, uit verskeie oortuigende stappe, wat spesifiek is vir die unieke samestelling van die rubber. Vir hierdie studie is die termiese gedrag van plaaslike kommersiële afvalrubber monsters onder beide dinamiese en iso-termiese kondisies ondersoek m.b.v. termogravimetriese analise (TGA). Dataprosessering is volledig met spreitabel-sagteware gedoen. Die nuwigheid van hierdie werk lê in die toets van iso-termiese kinetika op dinamiese data en die metode wat aangebied word om modelle direk toe te pas vir alle verhittingstempo's, wat van belang kan wees vir navorsers op die gebied van rubberpirolise- en vergassing.

5.2 Mikpunt: opsomming

Die spesifieke mikpunt van hierdie deel van die navorsing was om 'n enkele stel kinetiese parameters, d.w.s. 'n enkele triplet, daar te stel vir elk van die piroliseprosesse, en 'n ander triplet vir die tru-Boudouard vergassingstap, en dan hierdie waardes te toets teen die eksperimentele data vir die onderskeie verhittingstempo's hier ter sprake.

5.3 Eksperimenteel

5.3.1 Materiale

Die monstermateriaal vir hierdie studie is verkry van Mathé Group (Pty) Ltd, 'n kommersiële Suid-Afrikaanse verskaffer van herwonne rubberprodukte. Hulle verwerk alle handelsmerke trokbande tot 1–5 mm snippers en granules, met in-situ verwydering van staal en polimeerversterking en sonder om loopvlak- en sywandrubber te skei. 'n Monster van Mathé “Premium Granulated Rubber (MRC 1,0–5,0.025.200)”, met 'n gemiddelde hoopdigtheid van

0.45 kg/m³ is vir hierdie studie gebruik. Om 'n redelik homogene monster vir die TGA ondersoek te verkry is 'n hoeveelheid van die materiaal in vloeibare N₂ gevries en toe met 'n lem-meule gemaal. Die materiaal is daarna gesif en die -100 µm fraksie behou. Die proksimale analise van die materiaal was: vog < 1 %; vlugstowwe 66–68 %; vaste koolstof 23–25 %; en as 7–8 %. Die elementanalise was: C 82.97 %; H 7.06 %; N 0.04 %; S 1.33 %, met die verskil bestaande uit as en O. Stikstof (4N) en CO₂ (3N), verkry van Afrox Pty Ltd, is in die TGA eksperimente gebruik.

5.3.2 Instrumentasie en monstervoorbereiding

Alle termiese-analises is uitgevoer met behulp van 'n Hitachi STA7300 horisontalebalk TGA/DTA instrument. Aluminakroesies, 5 mm × 6 mm diameter is in alle gevalle gebruik. Gasvloei was 'n konstante 20 cm³ min⁻¹. Alhoewel die sein-tot-ruisverhouding van die instrument voldoende was om goeie resultate met 1 mg monsters te verkry, het slegs monsters van ~20 mg en meer konsekwente resultate gelever as gevolg van die inherent nie-homogene oorspronklike monster. Dit was 'n nodige kompromie.

5.3.3 Dataprosessering

Termiese analise is 'n goed-gevestigde tegniek en die wiskundige interpretasie van termogramme dateer vanaf 'n geruime tyd voor die huidige era van hoëverrigting persoonlike rekenaars. Die eerste oorsig van TGA krommepassing is reeds in 1960 gepubliseer [227]. Vir hierdie werk is die riglyne van die 'Kinetics Committee of the International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)' [228, 229] breedweg gevolg.

Die onttrekking van kinetiese data uit reaksiedata behels per definisie die bepaling van van die kinetiese triplet, d.w.s. die model, $f(\alpha)$, the aktiveringsenergie, E_A , en die voor-eksponensiële faktor, k_0 , soos vervat in die differensiële snelheidswet:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) = f(\alpha)k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (5-1)$$

T en t is die absolute temperatuur en tyd respektiewelik en R die ideale gaskonstante. Die omsettingsgraad, α , word uitgedruk as

$$\alpha = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_{Fin}} \quad (5-2)$$

Hier is m_0 die aanvangsmassa van die monster, $m(t)$ is die monsternmassa op tydstep t , en m_{Fin} die finale massa van die betrokke termiese gebeurtenis.

Vir die tru-Boudouardreaksie is m_{Fin} die asinhoud. In die geval van pirolise is m_{Fin} vir die eerste (laetemperatuur) gebeurtenis geneem as die gemiddelde van 'n reeks gekose verteenwoordigende lopies. Vir die tweede pirolisegebeurtenis was m_{Fin} die gemiddelde van drie lopies geneem tot 1 100 °C en vir 15 min daar gehou. Slegs α -waardes tussen 0.05 en 0.95 is gebruik.

Die integrale vorm van vergelyking (5-1] is:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} = k(T)t = \frac{t}{\tau} \quad (5-3)$$

Hier is τ die voltooiingstyd van die reaksie.

Isotermiese lopies vir die eerste en tweede pirolisegebeurtenisse is uitgevoer onder suiwer stikstofatmosfeer en onder CO₂ vir die tru-Boudouardreaksie bo 550 °C. Die keuse van temperature vir hierdie lopies was gebaseer op die waarnemings tydens dinamiese lopies. Vir pirolise is die keuse van vasetoestandmodelle beperk tot die veertien opsies [229] in Tabel 5-1. Die modelle vir die tru-Boudouardreaksie is beperk tot die drie gas-vastestofgevalle [230] in Tabel 5-2.

Tabel 5-1: Kinetiese modelle vir vastetoestandreaksies.

	Reaksiemodel	Kode	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
1	Magswet	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
2	Magswet	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
3	Magswet	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
4	Magswet	P2/3	$(2/3)\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
5	Mampel (eerste-orde)	F1	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
6	Avrami-Erofeev	A4	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
7	Avrami-Erofeev	A3	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
8	Avrami-Erofeev	A2	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
9	Krimpemde sfeer	R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
10	Krimpemde silinder	R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
11	Eendimensionele diffusie	D1	$(1/2)\alpha^{-1}$	α^2
12	Tweedimensionele diffusie	D2	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$
13	Driedimensionele diffusie (Jander)	D3	$(3/2)(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
14	Driedimensionele diffusie (Ginstling-Brounshtein)	D4	$(3/2)[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$1 - (2/3)\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$

Tabel 5-2: Kinetiese modelle gebruik vir gas-vastetoestandreaksies.

	Reaksiemodel	Kode	$d\alpha/dt = f(\alpha)/\tau$	$g(\alpha) = t/\tau$	τ
1	Gasfilmdiffusiebeheer	L1	1	α	$\frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}}$
2	Aslaagdiffusiebeheer	L2	$[2(1 - \alpha)^{-1/3} - (1 - \alpha)^{-1}]^{-1}$	$1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)$	$\frac{\rho_B R^2}{6bDk_{eg} C_{Ag}}$
3	Krimpemde sfeer met chemiese reaksiebeheer	L3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$\frac{\rho_B R}{bk'' C_{Ag}}$

Notas: Levenspiel se simbole word gebruik. R is die radius van die vastestofpartikel, ρ_B is die digtheid daarvan, C_{Ag} is die konsentrasie van die reagerende gas en b is die stoigiometrie se koëffisient vir die reaksie, genormaliseer t.o.v. die vastestof, d.i. $\text{Fluïede} + b\text{Vastestof} \rightarrow \text{Produkte}$. k_g en k'' is die tempokonstantes en D_e is die diffusiekoëffisient van die produkte deur die aslaag

Vir die isotermiese analise is die integrale vorme van die modelle gestip as funksie van temperatuur. Die beste model is bepaal deur te toets vir optimum reglynigheid, m.a.w. die hoogste R^2 -waarde het die mees toepaslike model aangedui. Die aanvangswaarde is geneem as

die punt waar die temperatuur 'n konstante waarde bereik het. Nadat die aanvanklike passings gedoen is, is die tydskaal-nulpunte verskuif deur die helling/afsnypunt kwosient by te tel. Die temperatuurafhanklike snelheidskonstantes is bepaal uit die hellings.

Die mees toepaslike model is gekies deur die R^2 waardes, verkry uit die passings vir elk van die modelle, as inset te gebruik vir 'n variansie-analise (ANOVA, [231]) waaruit die mees toepaslike model gekies kon word. Die aktiveringsenergie en voor-eksponensiële terme vir die gekose model is daarna verkry uit die Arrhenius stipping. Die resultaat is vervolgens verfynd deur dit as aanvangswaardes te gebruik vir die nie-lineêre passing van die volle dinamiese TGA-datastel met gebruik van die bepaalde model vir elke termiese gebeurtenis.

Bykomstig hiertoe is die dinamiese data geanaliseer deur 'n direkte nie-lineêre passing van die gekombineerde datastelle van al die verhittingstempo's vir elke termiese gebeurtenis. Die Sestak-Berggren (S-B) vergelyking [(5-4)] is gebruik:

$$f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n[-\ln(1 - \alpha)]^p \quad (5-4)$$

Ten spyte van die algemene toepaslikheid en plooibaarheid van die S-B is gevind dat die nie 'n genoegsame passing oor volle stel verhittingstempo's kon verskaf nie. Die finale passing het óf die lae, óf die middelmatige, óf die hoë tempo termogramme bevoordeel. Eweneens het die modelle wat uit die isotermiese analise verkry is, nie bevredigend gepas oor die volle verhittingstempo bereik nie. Ná minder-suksesvolle pogings om 'n temperatuurafhanklikheid vir die voor-eksponensiële faktor en die aktiveringsenergie in te voer, is die beste resultate verkry deur dit funksies van die omsettingsgraad, α , te maak. Die uitdrukking vir die snelheidskonstante is dus verander na:

$$k(T, \alpha) = k_0 e^{q\alpha} e^{-\frac{E_A(1-r\alpha)}{RT}} \quad (5-5)$$

met $0 \leq r \leq 1$ en $q \geq 0$. Meesal het die twee parameters baie klein finale waardes bereik, wat van die benaderings eerder 'n numeriese optimeringshulpmiddel maak as om 'n breë reikwydte vir die twee kinetiese parameters te verskaf. Die data is in Microsoft Excel verwerk en m.b.v. die Solver sub-program [232] geoptimeer.

Die oorhoofse algoritme soos vervat in die sigblad word in Figuur 5-1 (onder) geïllustreer. Analise van die proses deur substitusie van die verhittingstempo, $\beta = dT/dt$, in

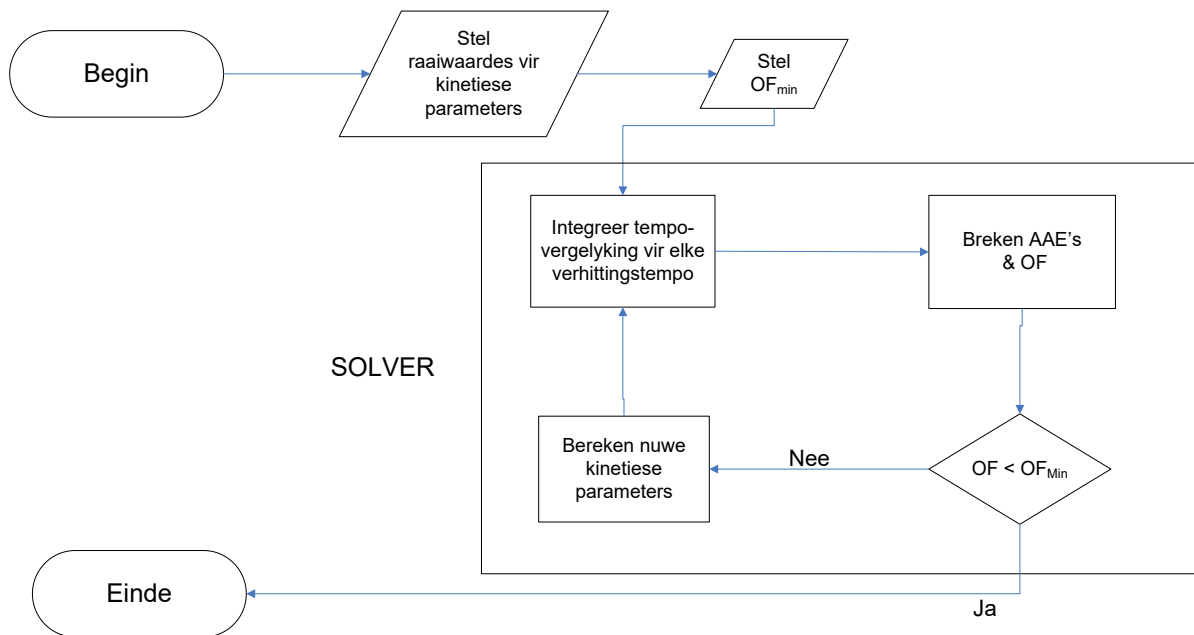
(5-1] lewer:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} f(\alpha) k(T, \alpha) = \frac{1}{\beta} f(\alpha) k_0 e^{q\alpha} e^{-\frac{E_A(1-r\alpha)}{RT}} \quad (5-6)$$

Euler se metode was voldoende gevind om vergelyking [(5-6)] numeries te integreer:

$$\alpha_{i+1} = \alpha_i + \frac{1}{\beta} f(\alpha_i) k_0 e^{q\alpha_i} e^{-\frac{E_A(1-r\alpha_i)}{RT_i}} \delta T \quad (5-7)$$

Die berekeningsvolgorde is as volg: lees die geraame waardes van die kinetiese parameters met die aanname dat die identiese datastel geld vir al die verhittingstempo's; lees die minimumwaardes vir die objektieffunksie (OF) om konvergensie te definieer; integreer die model vir elke verhittingstempo; bereken die gemiddelde absolute fout (GAF) tussen eksperimentele datapunte en modeldatapunte en bereken die OF as die onbeswaarde som van GAF's. Indien die OF nie die minimum waardestel bereik het nie, pas die parameters aan en herhaal die proses. Die proses eindig wanneer die gespesifiseerde waarde vir die OF bereik word.



Figuur 5-1: Vloeiagram vir nie-lineêre krommepassing.

Beginwaardes oor al die verhittingstempo's is verkry deur passing van die individuele modelle, waarna die gemiddelde waardes vir elke parameter bereken is om beginwaarde skattings te verkry.

Die lengte van die termogramlêers het gewissel tussen 3 000 en 30 000 rye. Afhanklik van die gespesifiseerde aantal iterasies het berekeningstye met 'n standaard i-7 SVE rekenaar met 8

GB geheue van 520 min geneem vir elke geskatte datastel. Oor die algemeen was die GRG nie-lineêre skema van die Microsoft Excel Solver subroetine voldoende. Ad hoc beperkinge is toegepas wanneer die optimeringswaardes in 'n duidelik verkeerde rigtingbeweeg het, bv. wanneer dit negatief geword het.

5.4 Eksperimentele beplanning

Dinamiese TGA analyses is uitgevoer teen verhittingstempo's tussen 2 en 20 °C min⁻¹ onder beide suiwer N₂ en CO₂ atmosfeer. Daarna is isotermiese analyses vir drie temperatuurbereike uitgevoer, nl. 200–350 °C en 600–1 000 °C onder N₂, en 720–920 °C onder CO₂. Hierdie bereike is proefondervindelik bepaal. Té hoë temperatuur het α waardes gelewer wat tydens aanvang van 'n lopie te hoog was, met té kort isotermiese reaksietye. Dinamiese pirolise onder CO₂ was identies met dié onder N₂ en is nie afsonderlik as 'n isotermiese geval aangespreek nie. Passing is slegs vir die dinamiese data gedoen. Die opwarming tot die isotermiese temperatuur was gedoen teen 80 °C min⁻¹. Die praktiese stabiele beheerbereik was 3–5 °C.

5.5 Resultate en bespreking

In die oop literatuur word 'n uitgebreide hoeveelheid werk t.o.v. ELB beliggaam, soos gesien kan word uit verskeie oorsigartikels waarna in Hoofstuk 1 verwys word. Produktvorming en samestelling word beïnvloed deur temperatuur, partikelgrootte, voertempo, verhittingstempo, gasvertoeftyd en reaktortipe [41, 233]. Termiese afbraak van van die rubberkomponente is te wyte aan depolimerisasie [234] en kraging van vlugtige produkte. Produksamestelling kan merkbaar verskil n.a.v. die oorsprong en fabriek van die ELB, die temperatuur en of die monster geneem is van die loopvlak of sywand [65]. In hierdie studie is kommersiële monsters bestaande uit loopvlak-en sywandrubber gebruik.

Pirolise begin rondom 250 °C met die vorming van teer en bandpirolise-olie (BPO) wat bestaan uit 'n komplekse mengsel van C₅–C₁₀ koolwaterstowwe [67, 75, 235-237]. Soos die temperatuur styg tot bokant sowat 450 °C word die koolwaterstowwe progressief deur Diels-Alder-tipe reaksies omgeskakel na aromatiese verbindings. Bo 600 °C ontbind die vlugtige produkte tot C₁–C₄ koolwaterstofgasse, CO₂ en spoorhoeveelhede CO, H₂S en H₂, wat by 800 °C maksimumopbrengs bereik [44, 233, 238, 239].

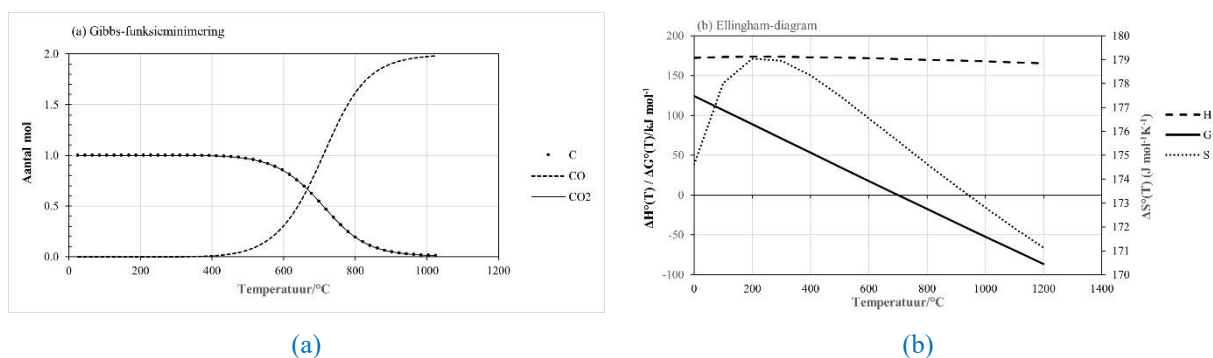
Swael is in banderubber teenwoordig as tiofene en anorganiese sulfiede. Gedurende pirolise word S aangetref in die tere, gevolg deur beduidende H₂S vorming tussen 500 °C en 700 °C. Bo 800 °C kom bykans 50 % van die S as sulfiede en sulfate voor in die kool [68, 240, 241].

Daar word aangevoer dat pirolise onder CO₂ die vorming van poli-aromatiese koolwaterstowwe beduidend onderdruk, wat dui op verskillende reaksiepaaië onder CO₂ en N₂ atmosfeer [69].

Die disproporsionering van CO om C en CO₂ te vorm is eerste beskryf deur Octave Boudouard toe hy Le Chatelier se beginsel toegepas het op koolstof en sy oksiede [76]:



Die termodinamies-voorspelde ewewigsamestelling vir die stoigiometriese reaksie word in Figuur 5-2(a) hieronder geïllustreer. Die reaksie is endotermies en word gedryf deur die meegaande verandering in entropie (Figuur 5-2(b)). Die terugwaartse reaksie, wat by temperature bo 700 °C beduidend word, kan gebruik word vir die vergassing van koolstofbevattende materiale.



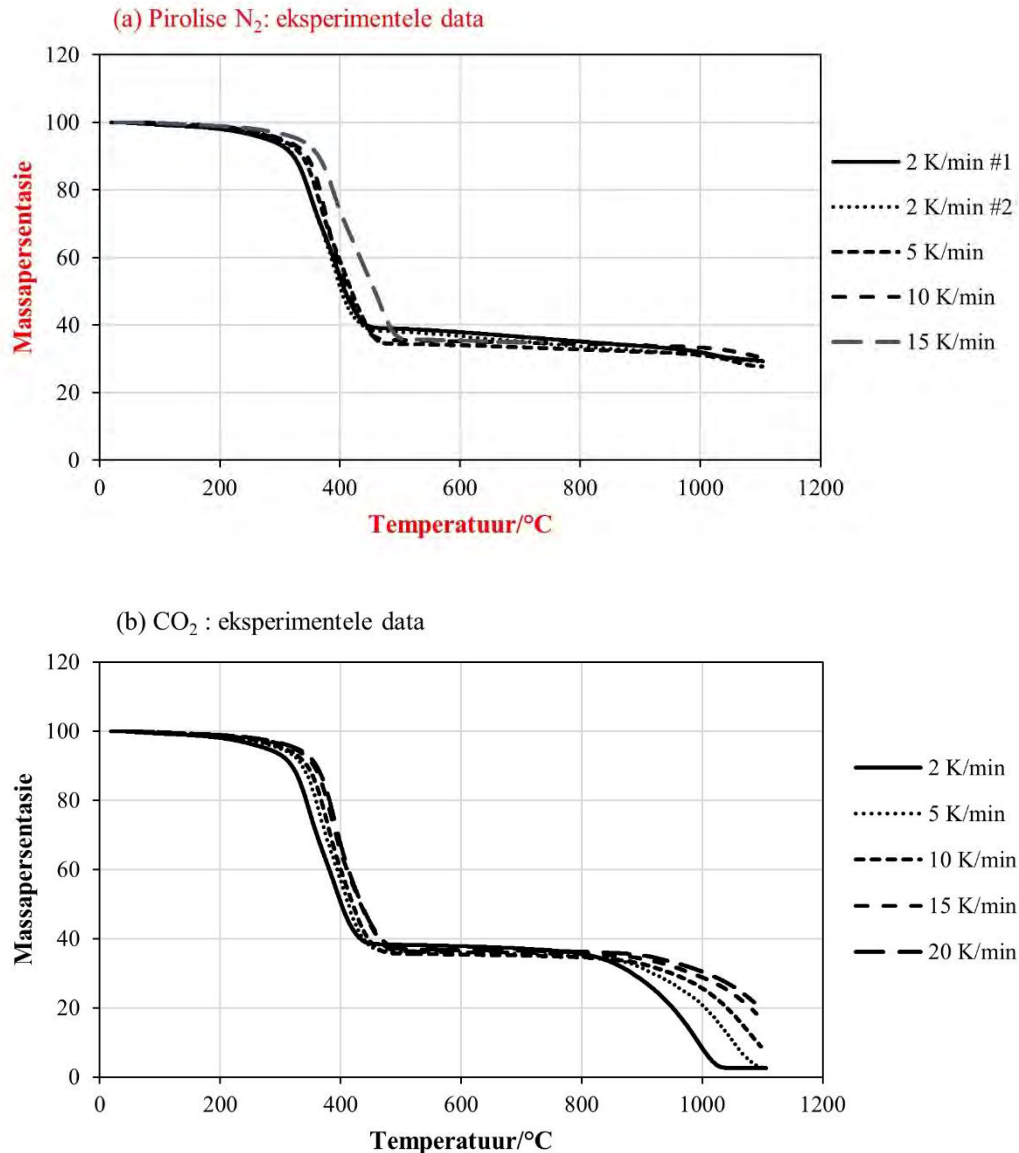
Figuur 5-2: Tru-Boudouardreaksie: (a) spesiëringsewewig kromme vir die stoigiometriese reaksie tussen CO₂ en grafiet en (b) die entalpie- en entropiebydraes tot die veranderinge in die Gibbs-energie vir die reaksie.

Kinetiese modelle is beskikbaar vir die tru-Boudouardreaksie en neem gewoonlik die kwaliteit van die vastestof in ag. Die eienskappe van die kooloppervlak is al in ag geneem [74]. Eweneens is die kompenserende effek van katalitiese elemente [78] en die invloed van koolpartikel disintegreer op die reaksiesnelheid ná 'n kritiese omsettingsvlak al beskryf [242]. Scott en medewerkers [243] het probleme ondervind met die breekbaarheid van banderubber koolpartikels, wat hierdie standpunt sou ondersteun. Die ondersoek van Struis en andere [244] na die katalitiese effek van metale op die vergassing van houtskool suggereer dat die teenwoordigheid van Zn in die matriks die reaktiwiteit teenoor CO₂ onderdruk oor die hele omsettingsbereik onder reaksiebeheerde toestande (800 °C). Daar kan redelikerwys aangeneem word dat dieselfde sal gebeur by banderubberkool waar Zn teenwoordig is in die as.

Die gestadigdetoestand kinetika van die Boudouardreaksie in die kinetiesbeheerde gebied word volgens Calo en Perkins [77] goed beskryf deur die heterogene-oppervlak model, gekoppel aan 'n suurstofuitruilproses. Dit mag egter nie geld vir alle koolreste onder alle kondisies nie, en hulle reken dat dit onmoontlik mag wees om die ware tempokonstante vir die reaksie vas te stel. Die suurstofuitruilmeganisme soos oorspronklik deur Ergun [245] voorgestel, word nog vry algemeen gebruik [243]. Issac en medewerkers [246] het getoon dat vergassing van banderubberkool met CO₂ 'n reaksie-orde van 0.62 by 1 000 °C vertoon, wat styg tot 0.92 by 1 300 °C, wat dui op diffusiebeheer. Die materiaal was makroporeus, met lae reaktiwiteit. Die katalitiese effek van askomponente was slegs waarneembaar by minder as 1 000 °C.

Die roudata t.o.v. dinamiese pirolise onder N₂ en die reaksie met CO₂, is te sien in Figuur 5-3 hieronder. Die resultate toon dat die verloop van die termiese ontbinding van banderubber tot en met omtrent 800 °C in beide gasatmosfere sterk ooreenstem. 'n Langsame aanvanklike massaverlies a.g.v. dehidrering word gevolg deur vervlugtiging en die begin van depolimerisasie tot naastebly 300 °C, waarna die depolimerisasiestempo vinnig toeneem tot 450–500 °C Die stadige massaverlies tussen 500 °C en 800 °C kan toegeskryf word aan die ontbinding en vervlugtiging van hoëmolmassa reste nog vasgevang in die verkoolde matriks.

Onder CO₂ vloei bo 800 °C vervlugtig die tru-Boudouardreaksie en die tempo versnel soos die temperatuur styg. Die algemene vorm van die krommes in Figuur 5-3 en die verskuiwing na hoër temperatuur met toenemende verhittingstempo is soortgelyk aan resultate in die literatuur gevind, bv. dié van Unapumnuk e.a. [247], Seidelt e.a. [53], en Cherbanski e.a. [248].



Figuur 5-3: TGA rou data onder (a) N₂ en (b) CO₂ vloei.

Die resultate van die isotermiese-kinetika analises word grafies in Figuur 5-4, Figuur 5-5 en Figuur 5-6 weergegee. Vir isotermiese analises is die R^2 bereken vir elk van die temperature waarby data versamel is, vir elk van die 14 vastetoestandmodelle in Tabel 5-1. Die gelineariseerde integrale vorme van die snelheidswette is hier gebruik. Daar is aanvaar dat die onsekerheid vir elk van die lopies ingesluit is in die gemiddelde R^2 vir elke model. Die resultate van 'n ANOVA-analise by die temperature waarby die data versamel is, word in Tabel 5-3 saamgevat. Vir slegs die laetemperatuur pirolise onder N₂ (Figuur 5-4) was die F waarde $> F_{krit}$, en $P < 0.05$ dus is daar slegs vir hierdie geval 'n statisties-beduidende verskil van variansie tussen modelle. Die diffusiemodel D3 het die hoogste R^2 en is dus die gekose model alhoewel 'n paargewyse t-toets vergelyking van die vier diffusiemodelle geen statistiese verskil kon

aandui nie. Die keuse van D3 is dus nie statisties robuust nie, maar is gedoen op grond van hoogste R^2 -waarde as maatstaf. Die gevolgtrekking hier is dat massa-oordrag die snelheidsbepalende meganisme is, sonder dat die presiese aard van die diffusie vasgepen kan word.

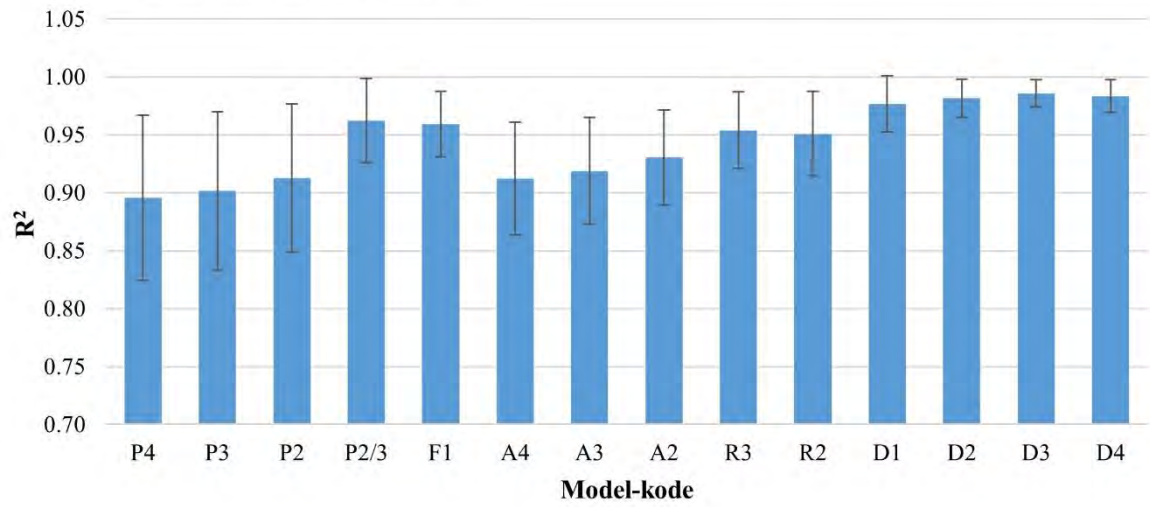
Die hoëtemperatuurpirolise onder N_2 (Figuur 5-5) sowel as die tru-Boudouardreaksie onder CO_2 (Figuur 5-6) toon geen beduidende variansieverskille tussen die verskillende modelle nie. Vir hierdie twee gevalle is die 1ste-orde Mampel model, F1 en die reaksiebeheerde krimpendepartikelmodel, L3, respektiewelik gekies op grond van hul hoogste berekende gemiddelde R^2 -waardes.

In die geval van die tru-Boudouardreaksie (Figuur 5-6) lei die baie hoë variansie van L1 tot die swak statistiese vergelyking. L3 is gekies op grond van die hoogste R^2 -waarde, soos gesê, en word verdedig as die fisies mees lewensvatbare model. Aangesien die asinhoud van die rubber laag is (67 %), is dit onwaarskynlik dat die aslaagdiffusie-beheerde geval, L2, toepaslik is.

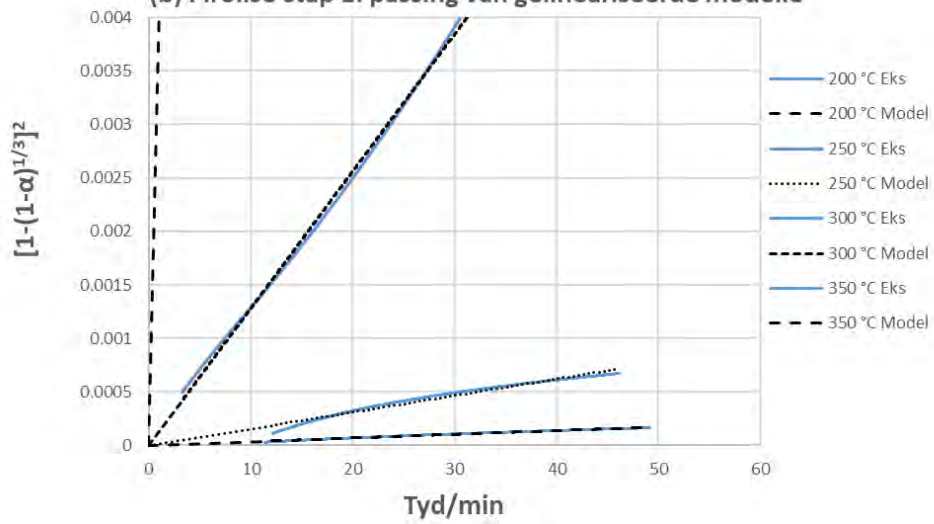
Tabel 5-3: ANOVA-analise vir die modelkeuses vanaf isotermiese data.

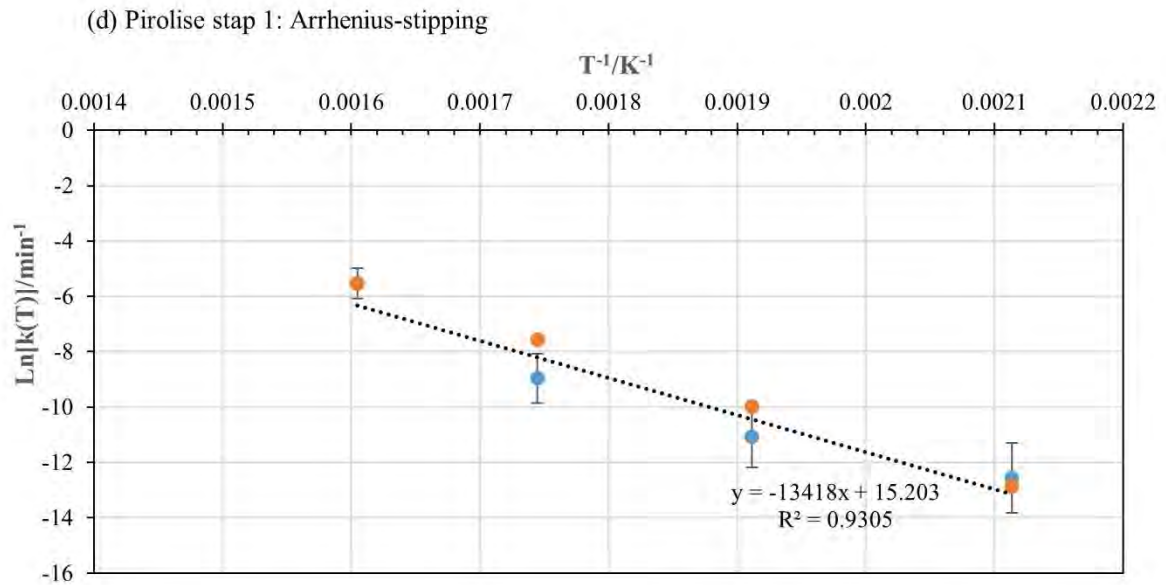
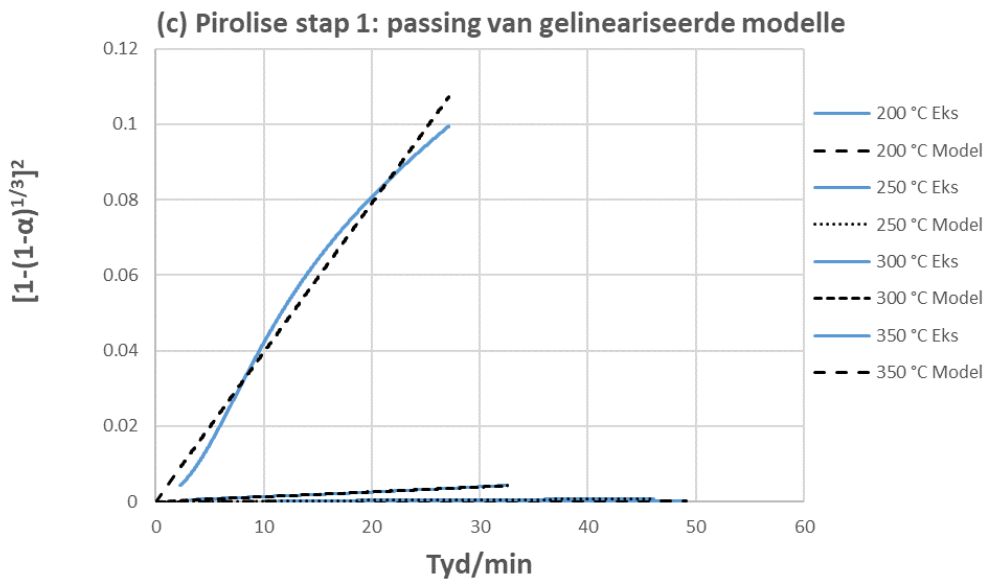
Model	Pierolise <550 °C			Pierolise >550 °C			Tru-Boudouard			
	Aantal T's	Gem R ²	Var	Aantal T's	Gem R ²	Var	Model	Aantal T's	Gem R ²	Var
P4	4	0.8956	0.0051	6	0.9741	0.0004	L1	6	0.9123	0.0317
P3	4	0.9015	0.0047	6	0.9763	0.0004	L2	6	0.9894	0.0004
P2	4	0.9126	0.0041	6	0.9801	0.0004	L3	6	0.9949	0.0001
P2/3	4	0.9624	0.0013	6	0.9899	0.0002				
F1	4	0.9593	0.0008	6	0.9931	0.0001				
A4	4	0.9124	0.0024	6	0.9845	0.0002				
A3	4	0.9188	0.0021	6	0.9864	0.0002				
A2	4	0.9306	0.0017	6	0.9895	0.0001				
R3	4	0.9539	0.0011	6	0.9926	0.0001				
R2	4	0.9509	0.0013	6	0.9919	0.0001				
D1	4	0.9767	0.0006	6	0.9875	0.0001				
D2	4	0.9817	0.0003	6	0.9868	0.0001				
D3	4	0.9860	0.0001	6	0.9835	0.0001				
D4	4	0.9833	0.0002	6	0.9860	0.0001				
F:			2.2450			1.1262				1.1900
F crit:			1.9612			0.3527				3.6823
P:			0.0241			1.8627				0.3314

(a) Pirolise stap 1: R²-gemiddeldes

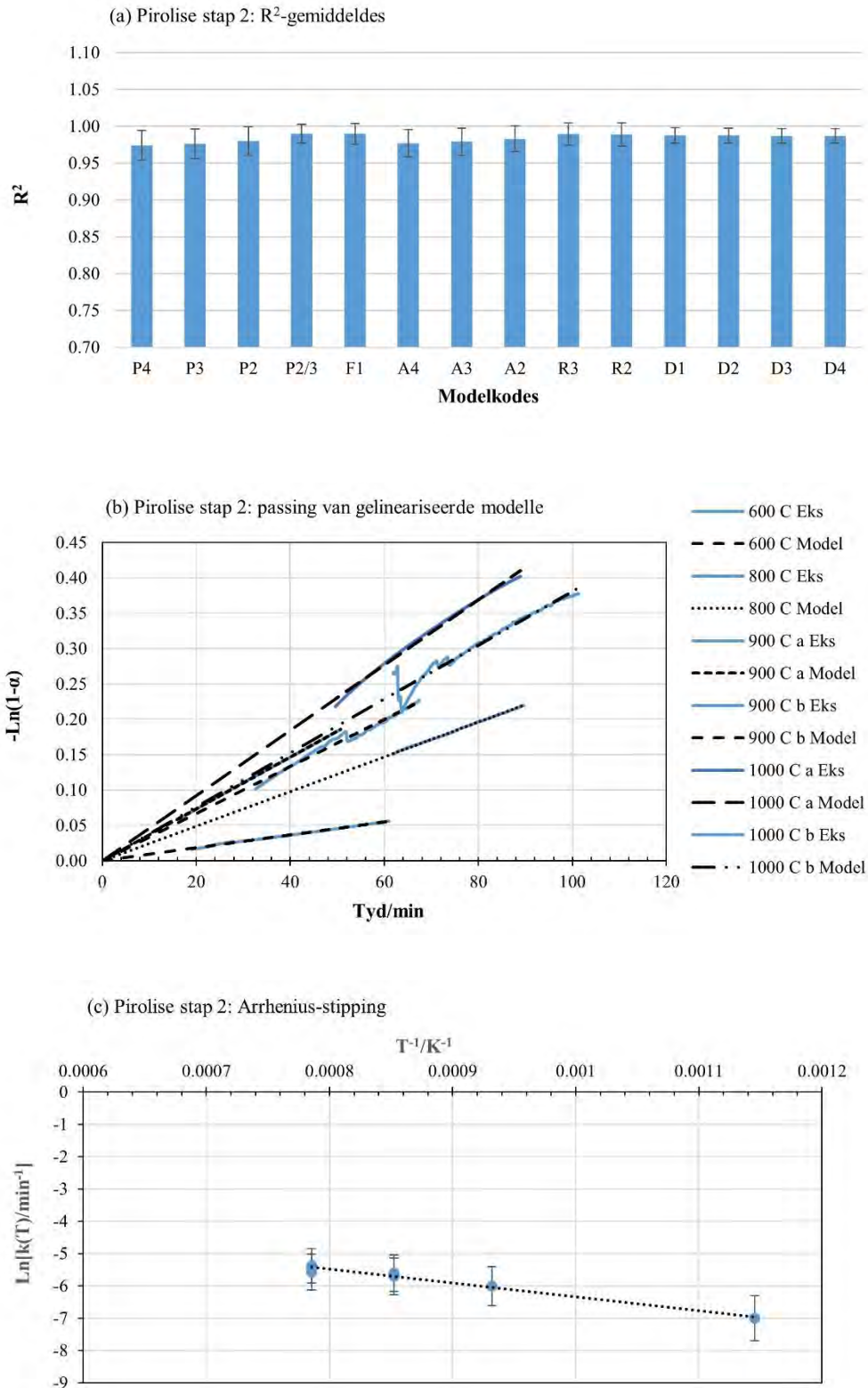


(b) Pirolise stap 1: passing van gelineariseerde modelle

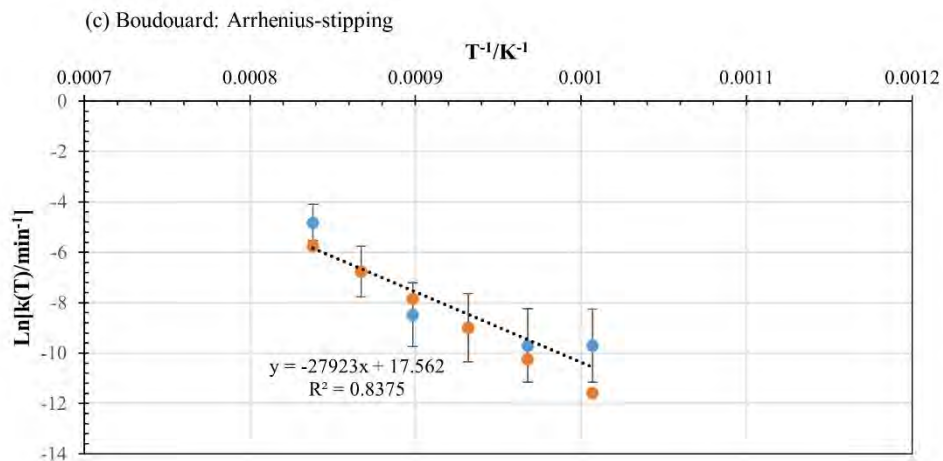
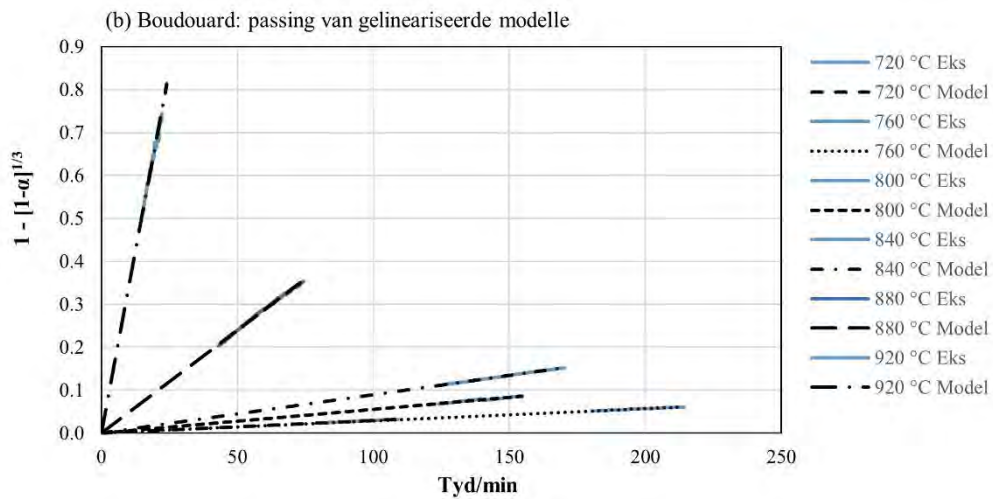
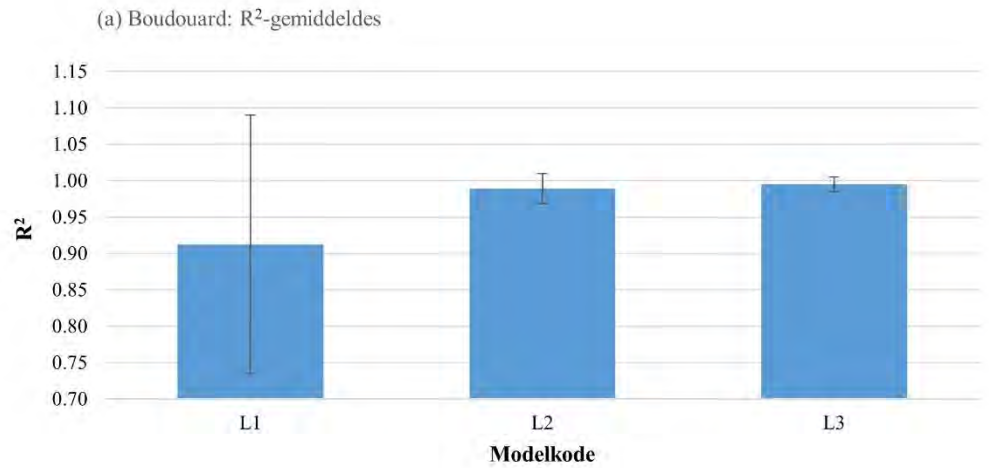




Figuur 5-4: Afleiding van die isothermiese kinetika van die eerste pirolisestap onder N_2 : (a) R^2 gemiddeldes oor die temperatuurgebied vir elke model; (b) en (c) eksperimentele data en modelpassing; en (d) Arrheniuskromme vir model D3.



Figuur 5-5: Afleiding van die isotermiese kinetika vir die tweede piroliseverskynsel onder N₂: (a) R² gemiddeldes en foutbalkies oor die temperatuurgebied vir elke model; (b) eksperimentele data en modelpassing; (c) Arrheniuskromme vir model F1.



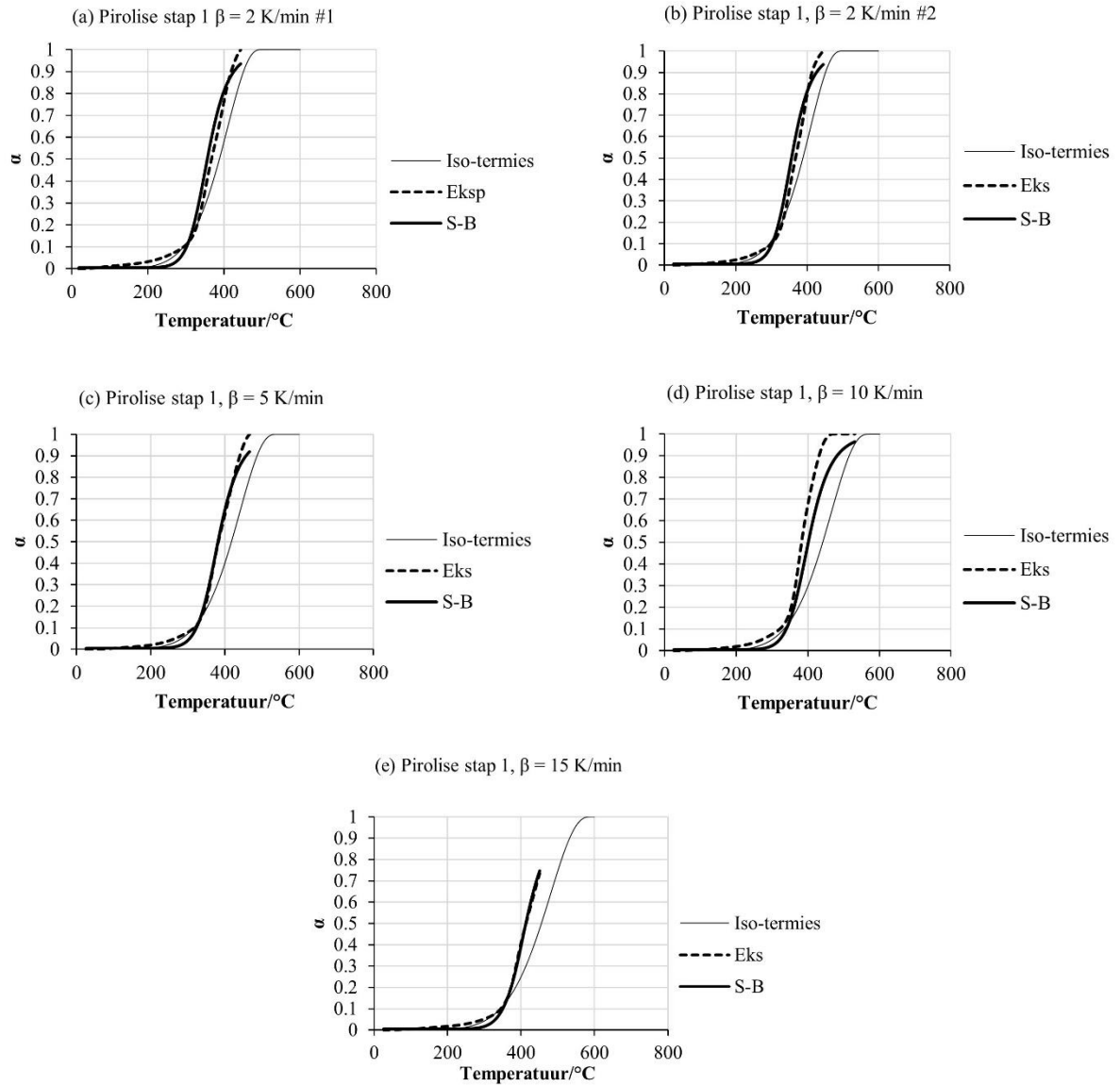
Figuur 5-6: Afleiding van die isotermiese kinetika vir die tru-Boudouardreaksie: (a) R^2 gemiddeldes en foutbalkies oor die temperatuurgebied vir elke model; (b) eksperimentele data en modelpassing; (c) Arrheniuskromme vir model L3.

Die isothermiese kinetiese parameters afgelei uit die Arrheniuskrommes in Figuur 5-4 tot Figuur 5-6, soos opgesom in Tabel 5-4 hieronder, is gebruik vir verdere verfyning van die model.

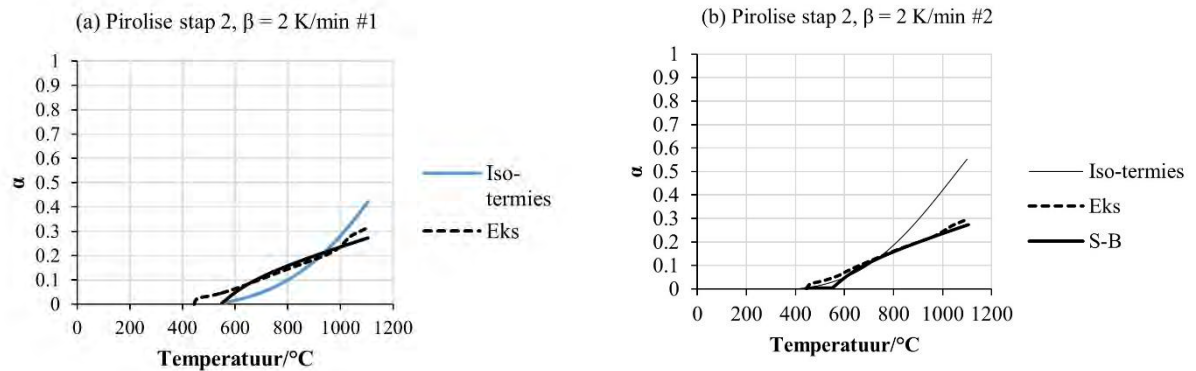
Tabel 5-4: Afgeleide isothermiese kinetiese parameters.

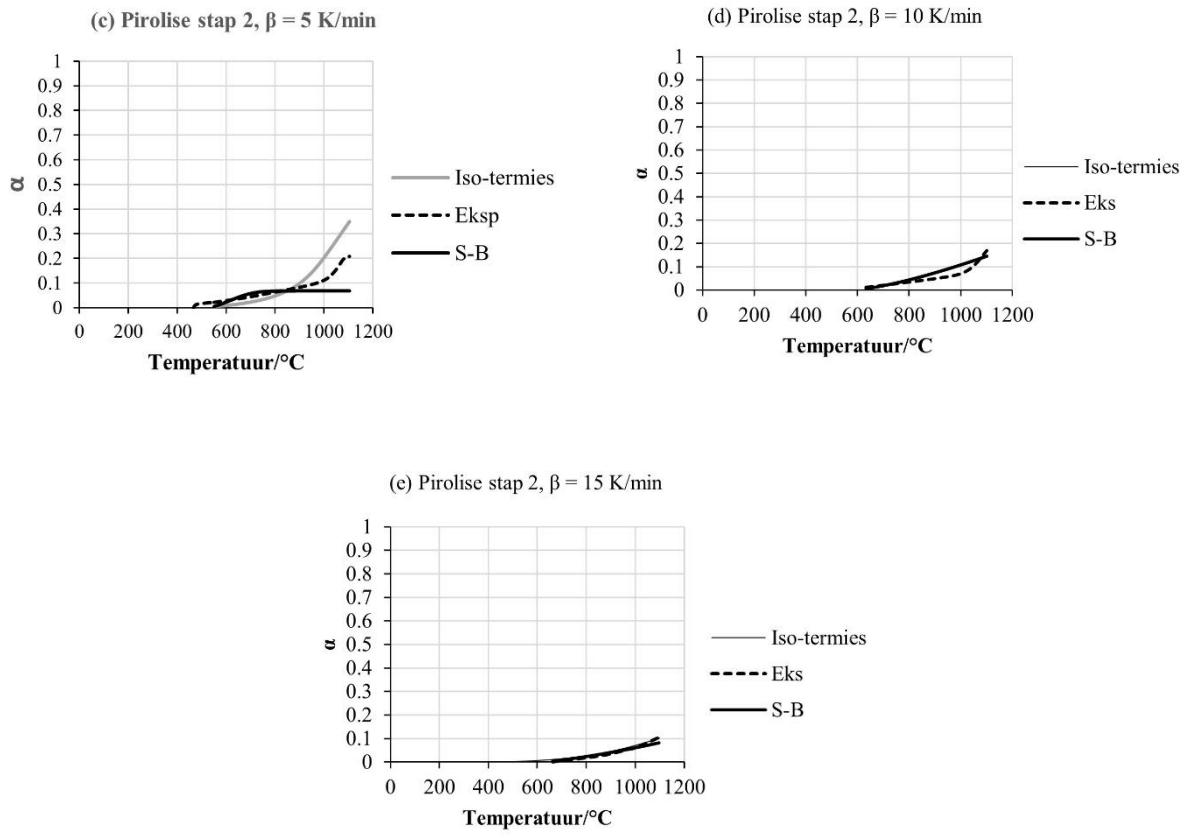
	Pirolise stap 1		Pirolise stap 2		Tru-Boudouard	
Model:	D3		F1		L3	
Temperatuurbereik	200–550 °C		550–1 000 °C		750–1 100 °C	
	Aanvanklik	Verfyn	Aanvanklik	Verfyn	Aanvanklik	Verfyn
q :	1	0	1	5.0×10^{-2}	1	5.664×10^{-3}
k_0 (min^{-1}):	4.006×10^6	7.337×10^8	1.286×10^{-1}	6.647×10^{-2}	4.232×10^7	2.580×10^6
r :	1	2.578×10^{-2}	1	1.0×10^{-2}	1	0
E_A (kJ mol^{-1}):	111.6	140.0	35.7	35.7	232.21	168.9

Analises van die dinamiese TGA-data word in Figuur 5-7 tot Figuur 5-11 getoon. Visuele beoordeling is vergemaklik deur die passings van die omsettingsprogressie afsonderlik vir elke verhittingstempo te stip. Die eerste en tweede pirolisegebeurtenisse onder N_2 word in Figuur 5-7 en Figuur 5-8 respektiewelik getoon en die termiese gedrag van die rubber onder suiwer CO_2 vloei in Figuur 5-9 en Figuur 5-10. Resultate van die modelvoorspellings verkry uit die nie-lineêre optimering m.b.v. die Sestak-Berggren (S-B) en die isothermiese kinetiese modelle word vertoon. Die kinetiese parameters vir die afgeleide kinetiese uitdrukkings word in Tabel 5-5 opgesom. Om die passings te evalueer is die gemiddelde absolute fout tussen model en eksperimentele waardes vir die $0.05 \leq \alpha \leq 0.95$ interval bereken en die gemiddeldes van die foute geneem oor die hele temperatuurgebied vir elke reaksie. Die resultate is te sien in Tabel 5-6. Simulasies van die oorhoofse massaverlieskrommes met gebruik van die isothermiese en dinamiese kinetiese parameters, 'n kombinasie van beide termiese gebeurtenisse, word in Figuur 5-11 getoon.



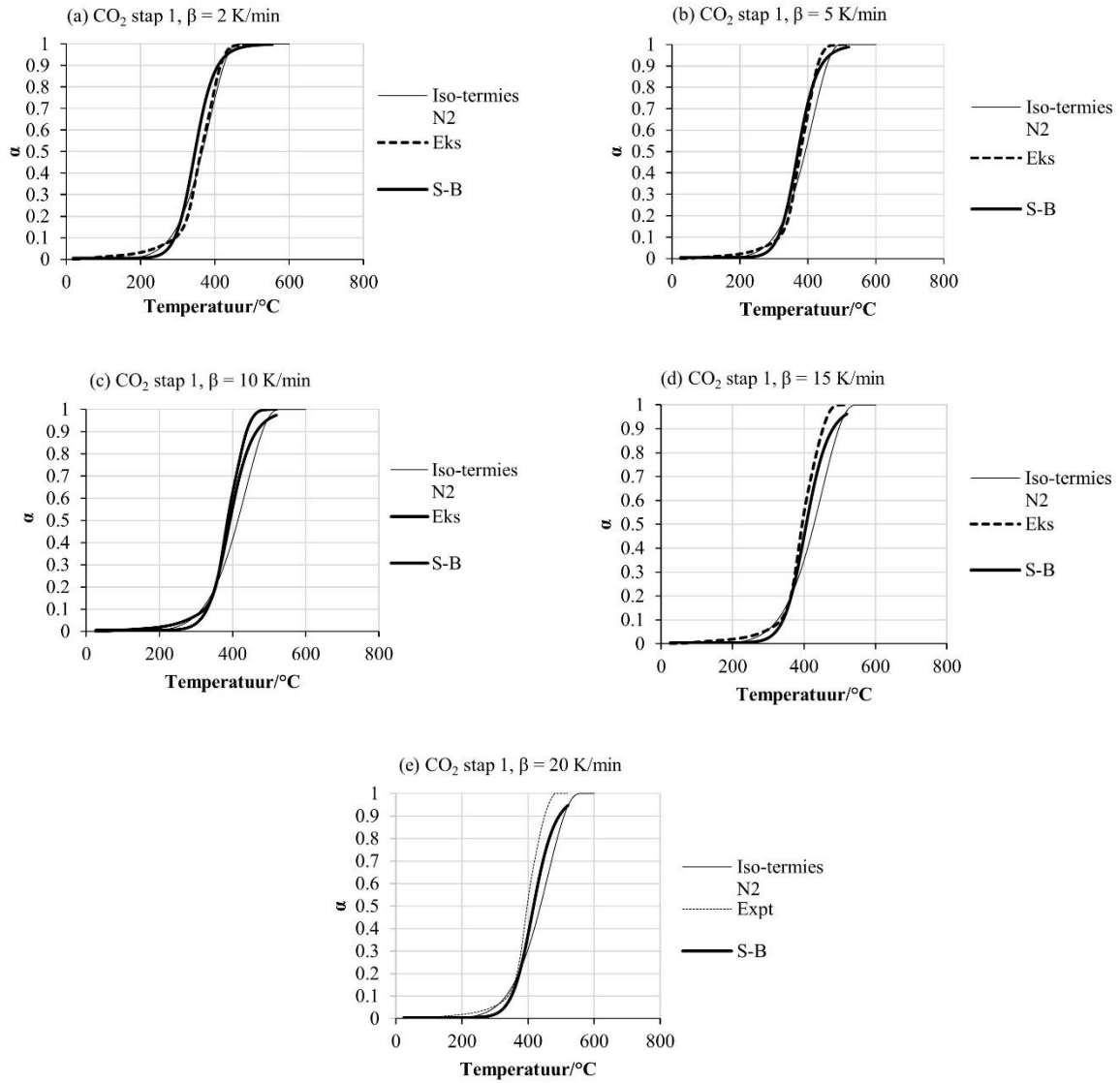
Figuur 5-7: Eerste termiese gebeurtenis onder suiwer N_2 . Krommes individueel gepas vir elke verhittingstempo.





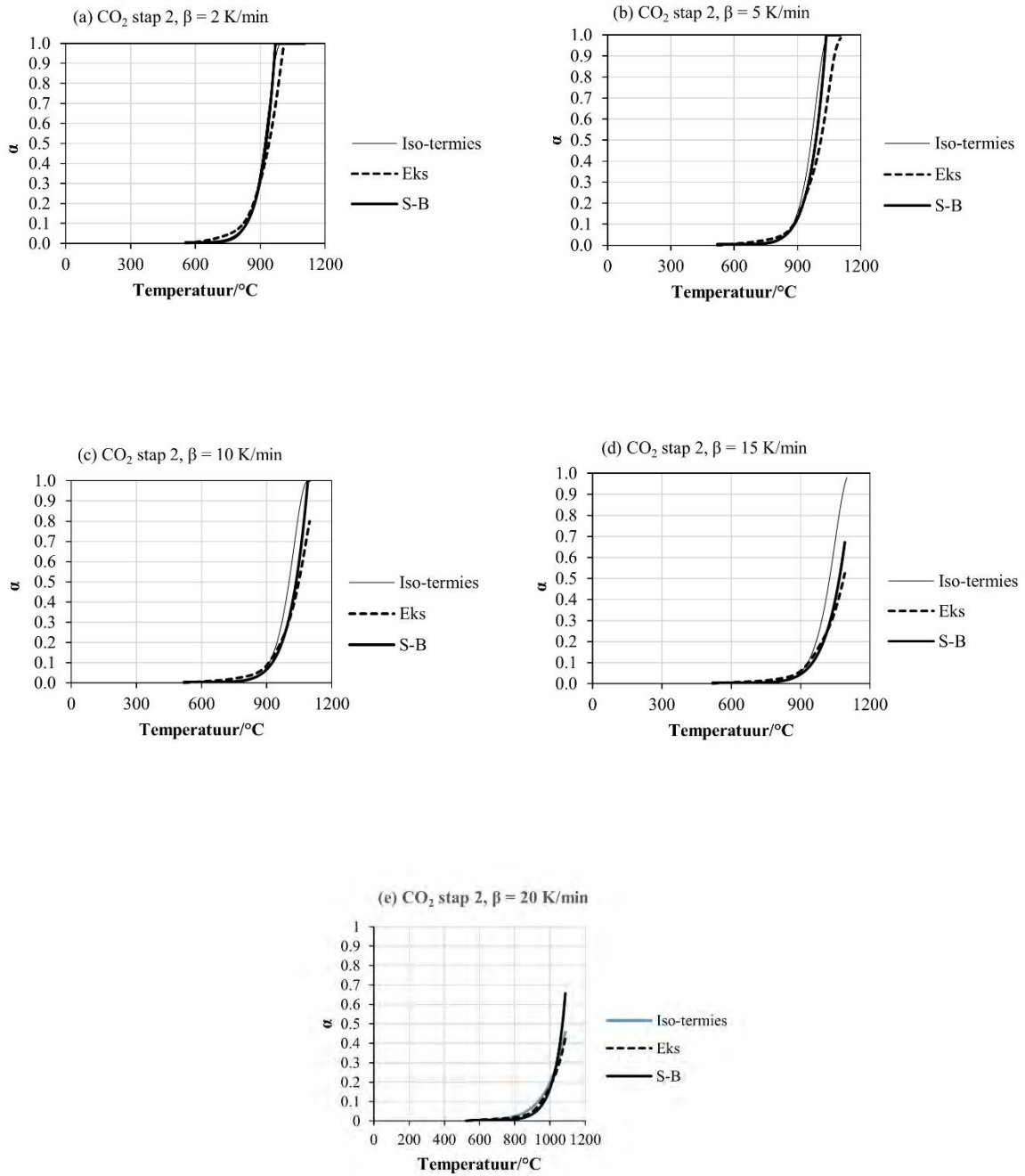
Figuur 5-8: Tweede termiese gebeurtenis onder suiwer N_2^* .

*Krommes individueel gepas vir elke verhittingstempo.



Figuur 5-9: Eerste termiese gebeurtenis onder CO₂*.

*Verkry deur direkte passing. Die lyne gemerk 'Iso-termies N₂' is verkry deur direkte nie-lineêre modelpassing van die ooreenstemmende N₂ pirolisedata. Krommes is individueel gepas vir elke verhittingstempo.



Figuur 5-10: Tweede termiese gebeurtenis, vergassing met CO₂ deur die tru-Boudouardreaksie, by verskillende verhitings tempo's*.

*Krommes is individueel gepas vir elke verhitings tempo.

Tabel 5-5: Afgeleide parameters vir die Sestak-Berggren-modelle.

S-B parameter	N ₂ stap 1	N ₂ stap 2	CO ₂ stap 1	CO ₂ stap 2
<i>m</i>	0 ⁵	2.000×10 ⁻¹	3.335×10 ⁻²	0
<i>n</i>	2.196	0	1.871	1.133×10 ⁻²
<i>p</i>	7.410×10 ⁻⁵	6.519×10 ⁻²	2.146×10 ⁻⁵	1.959×10 ⁻⁸
<i>q</i>	0	0	0	5.930×10 ⁻²
<i>r</i>	0	6.500×10 ⁻¹	7.952×10 ⁻⁴	0
<i>k</i> ₀ (min ⁻¹)	4.391×10 ⁸	6.775×10 ⁻³	3.882×10 ⁷	1.751×10 ⁴
<i>E</i> _A (kJ mol ⁻¹)	117.0	105.0	103.7	110.3

Tabel 5-6: Gemiddelde absolute foute tussen eksperimentele waardes en modelsimulasies vir dinamiese termogramme.

Reaksie	Isotermies	Sestak-Berggren
N ₂ pirolise 200–550 °C	2.1 %	3.4 %
N ₂ pirolise 550–1 000 °C	1.6 %	2.5 %
CO ₂ pirolise 200–550 °C	2.0 %	3.6 %
CO ₂ tru-Boudouard 750–1 100 °C	0.5 %	1.1 %

Alhoewel die S-B modelle vir ingenieurstoepassings aanvaarbare resultate opgelewer het, was voorspellings met die isotermies-afgeleide modelle in alle gevalle duidelik meer betroubaar (Tabel 5-6).

Daar bestaan altyd die moontlikheid dat beperkende effekte a.g.v. hitte- of massa-oordrag die voorspellings van chemiese modelle kan beïnvloed. Om dit te beoordeel kan benaderings, d.w.s. die foutfunksie, vir die verhittings- en diffusietye soos afgelei uit analitiese oplossings, vir Fourier en Fick se tweede wet gebruik word [249]. Die verhittingstyd word by benadering beskryf deur:

$$L = \sqrt{2\alpha_T\tau} \quad (5-9)$$

met *L* die karakteristieke padlengte van die hittevloei, τ die verhittingstyd en α_T die termiese diffusiwiteit soos uitgedruk deur:

$$\alpha_T = \frac{(1 - \varepsilon)\kappa}{(1 - \varepsilon)C_P\rho_B\kappa} = \frac{\kappa}{C_P\rho_B} \quad (5-10)$$

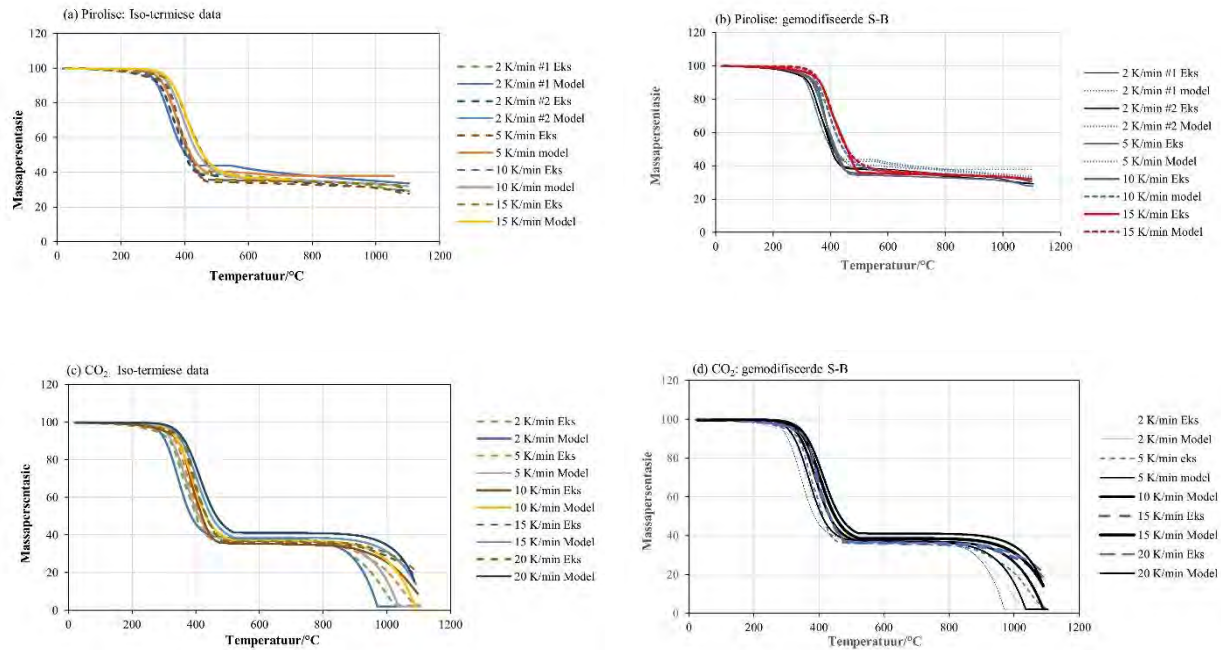
met *C_P* die spesifieke warmtekapasiteit, ρ_B die hoopdigtheid ('bulk density'), κ die termiese geleidingsvermoë en ε die vryruimte. Die hoopdigtheid was in hierdie geval 490 kg m⁻³. Deur

waardes van $C_p = 2010 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\kappa = 0.09 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ en $L = 2.5 \text{ mm}$, d.w.s. die helfte van die kroesiediameter, te gebruik is die geraamde verhittingstyd 3 040 s. Die diffusietyd van CO_2 van bo tot op die bodem van die monster kan beraam word uit:

$$L = \sqrt{2D\tau} \quad (5-11)$$

met D die self-diffusiekonstante. Met waardes van $L = 5 \text{ mm}$ vir die hoogte van die kroesie en $D = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, is die beraamde diffusietyd 0.11 s. 'n Vlugtige visuele beoordeling van die termogramme, bv. Figuur 5-9 en Figuur 5-10 toon dat die reaksietye vir die eerste pirolisestap en die tru-Boudouardreaksie wissel van rofweg 150 min tot 20 min vir stadige en vinnige verhittingstempo's respektiewelik. Dit is een- tot twee grootte-orde stadiger as die tyd vereis om 'n eenvormige temperatuurverdeling te bereik en twee- tot drie grootte-orde meer as die tyd benodig vir die CO_2 om die reaksie-oppervlakte te bereik. Daar kan dus met 'n redelike mate van sekerheid daarop aanspraak gemaak word dat die afwykings tussen die simulaties en die eksperimentele data nie toegeskryf kan word aan hitte- of massa-oordragverskynsels nie.

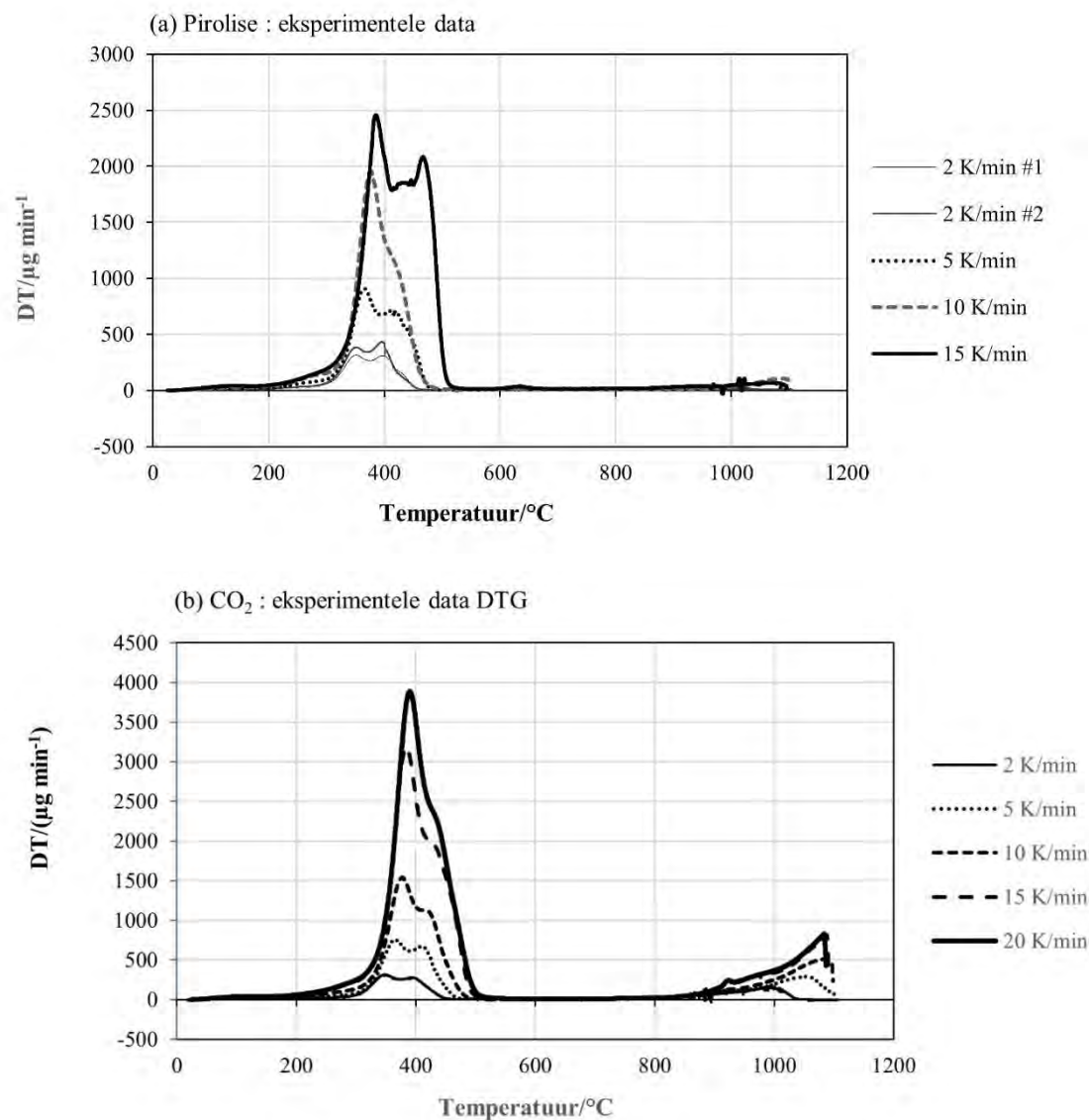
Cherbański e.a. [248] het tot 'n soortgelyke slotsom gekom, nl. dat vir monsters $< 100 \text{ mg}$ hitte-oordrag 'n weglaatbare effek het. Aylon e.a. [40] kom tot die gevolgtrekking dat die hitte-oordragtempo vir enkelpartikels $< 2 \text{ mm}$ geen waarneembare effek het nie. Dit is effe meer pessimisties as die gevolgtrekkings uit hierdie data-analise. 'n Meer redelike verklaring vir die powere voorspellings is dat óf die pre-eksponensiële faktor, A , óf die aktiveringsenergie, E_a , óf beide, aangespreek moet word as funksies van die temperatuur, of omsettingsgraad, α . Tydens die nie-lineêre passing van die dinamiese data is dit reeds gedoen. Natuurlik kan die bestaan van meer as een meganisme egter ook 'n rede wees.



Figuur 5-11: Simulasiekrommes onder suiwer N₂ en suiwer CO₂, met gebruik van isokinetiese parameters (boonste ry) en die gemodifiseerde Sestak-Berggren model (onderste ry).

Die algemene vorm van die eksperimentele TGA krommes in Figuur 5-3 en die verskuiwing na hoër temperature met toenemende verhittingstempo is soortgelyk aan ander in die literatuur gevind, bv. deur Unapumnuk e.a. [247], Seidelt e.a. [53], en Cherbanski e.a. [248].

Die differensiële termogravimetrie (DTG) krommes van toepassing op die roudata word in Figuur 5-12 (onder) gevind. Soos bo beredeneer is die verskuiwing na hoër temperature met toenemende verhittingstempo nie te wyte aan hitte-oordrag nie, maar moontlik eerder aan traagheid van die relevante reaksiekinetika.



Figuur 5-12: DTG krommes van die (a) pirolise and (b) tru- Boudouard termogramme.

Die DTG krommes van banderubber toon twee duidelik-waarneembare pieke wat toegeskryf kan word aan vervlugtiging, depolimerisasie en afbraak van bymiddels. Figuur 5-12 (a) toon die tipiese patroon van banderubberpirolise met pieke toeskryfbaar aan die depolimerisasie van natuurlike rubber (NR), butadienrubber (BR) en stireen-butadienrubber (SBR) en die tipiese verskuiwing van die maksima met toenemende verhittingstempo word ook hier waargeneem. Korter reaksietyd by hoër verhittingstempo's veroorsaak die verskuiwing in beide die tempo van, en die maksimum, massaverlies [250].

Die massaverlies tussen 100 °C en 200 °C is toeskryfbaar aan die vervlugtiging van plastiseermiddels [52, 53]. Die hoofpieke wat voorkom tussen 350–400 °C en 400–450 °C kan verklaar word n.a.v. die werk van Danon en medewerkers [234] wat m.b.v. DTG en

massaspektrometrie (MS) van die suiwer materiale getoon het dat NR, BR en SBR almal opeenvolgende primêre en sekondêre vervlugtigingsprosesse ondergaan. Die DTG-krommes kon gekorreleer word met die MS-ioonstroompeke van die hoof afbraakprodukte. Gedurende die primêre gebeurtenis het NR isopreen en dipenteen as depolimerisasieprodukte opgelewer, wat ooreenstem met die eerste DTG piek. Die hoëtemperatuur skouer is nie toegewys nie. In die geval van BR en SBR is twee duidelike pieke gevind wat ooreenstem met die eerste en tweede DTG-pieke — korreleerbaar met die stireen- en butadienmonomere. Die termolisepatrone van BR en SBR banderubber is a.g.v. die ooreenstemmende molekulêre struktuur moeilik onderskeibaar. Die SBR inhoud kan egter afgelei word van die hoeveelheid stireen in die afgas [251].

Cherop e.a. [252] het materiaal vanaf dieselfde verskaffer as in hierdie studie gebruik, in 'n TGA studie onderwerp aan dinamiese pirolise onder N_2 tot en met $600\text{ }^\circ\text{C}$. Hulle het geen verdere massaverlies bo $500\text{ }^\circ\text{C}$ waargeneem nie. Die DTG krommes het twee maksima vertoon, met die karakteristieke verskuiwing na hoër temperature met toenemende verhitings tempo. In Figuur 5-12 (a) is 'n verdere piek in die DTG kromme sigbaar in die gebied bo $600\text{ }^\circ\text{C}$ wat toegeskryf kan word aan die vervlugtiging van swaelbevattende vulkaniseringsmiddels wat op die kool agtergebly het [241].

Castaldi en Kwon [250] het die termiese afbraak van SBR by verskillende verhitings tempo's onder verskeie atmosfere, insluitend suiwer N_2 , bestudeer. Die afbraakprodukte is m.b.v. GC/MS geïdentifiseer as hoofsaaklik C_2 – C_5 koolwaterstowwe en aromatiese verbindings. Onder suiwer N_2 het pirolise plaasgevind in die gebied 230 – $430\text{ }^\circ\text{C}$ en die afgas het relatief groot hoeveelhede C_4 koolwaterstowwe, hoofsaaklik butaan, bevat. Aan die hoë kant van die temperatuurbereik is poliaromatiese koolwaterstowwe waargeneem a.g.v. gasfasereaksies van die stireenkomponent in SBR.

Die termolise van banderubber onder CO_2 atmosfeer (Figuur 5-12(b)) toon dieselfde algemene tendens sigbaar in Figuur 5-12(a) met dié verskil dat die DTG pieke nie goed onderskei is nie. Kwon en Castaldi [69] het die effek van CO_2 op die pirolise van SBR tot en met $700\text{ }^\circ\text{C}$ ondersoek. Die konsentrasies van n-butaan en stireen het by $390\text{ }^\circ\text{C}$ 'n maksimum in die afgas bereik, wat ooreenstem met die maksimum van die DTG kromme. Met stygende temperatuur het die aanvanklike C_4 koolwaterstowwe termies begin ontbind na C_1 – C_2 verbindings. Hierdie verskynsel was onder CO_2 verhoog in vergelyking met N_2 atmosfeer. Die konsentrasie stireen in die afgas was ook laer onder CO_2 atmosfeer. Dit mag 'n verklaring wees vir die teenwoordigheid van 'n skouer, eerder as 'n piek, in die DTG krommes hierbo.

Cherop e.a. [252], wat materiaal van dieselfde verskaffer as vir hierdie studie gebruik het, het hul resultate geïnterpreteer aan die hand van die Flynn-Wall-Osawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunrose (KAS) en Coats-Redfern metodes. Uit die iso-omsetting FWO en KAS modelle het hul 'n gemiddelde E_A van 207 kJ mol^{-1} bereken. In hierdie studie is vir N_2 atmosfeer E_a waardes van 117 kJ mol^{-1} en 140 kJ mol^{-1} respektiewelik bereken m.b.v. die Sestak-Berggren en Jander 3-D modelle en $E_A = 104 \text{ kJ mol}^{-1}$ onder CO_2 vloei m.b.v. die S-B model.

Danon e.a. [253] het 'n kombinasie van model-gebaseerde en modelvrye (Friedman, Kissinger tipe) vervlugtigingskinetika toegepas op suiwer NR, BR en SBR rubbers en mengsels daarvan en E_a -waardes van tussen 200 kJ mol^{-1} en 440 kJ mol^{-1} gevind.

Die veranderlikheid van banderubbersamestelling, eksperimentele kondisies en vele modelleringsbenaderings maak dit moeilik om gevolgtrekkings te maak deur vergelyking van die kinetiese parameters wat in die literatuur verskyn — soos bv. opgesom deur Quek en Balasubramanian [254], Menares e.a. [52] en Lopez e.a.[255]. Menares e.a. [52] en Wang e.a. [256] maak die gevolgtrekking dat geen enkele model die totale termoliseproses bevredigend kan beskryf nie. Die voor-eksponensiële faktor in die Arrheniusvergelyking kan nie sinvol bepaal word nie, deur watter model ookal, tensy die model of meganisme vooraf bepaal word. 'n Losse afhanklikheid van E_a van die omsettingsgraad dui op 'n enkel kinetiese model [65].

'n Aantal ondersoeke na die termiese analise van die tru-Boudouardreaksie is al gepubliseer, waarvan 'n lys van die mees pertinente in Tabel 5-7 verskyn.

Tabel 5-7: Vergelyking van kinetiese data vir die tru-Boudouardreaksie.

Outeurs	Materiaal	TGA regime	Model	E_A (kJ mol^{-1})	P_{CO_2} (atm)	Verwysing
Dutta e.a.	Steenkool kooks	Isotermies	Reaksiebeheer met intrapartikel diffusie	248	1	[257]
Lee en Kim	Bandekooks	Isotermies	*MVRM	238.9	0.3–1.0	[258]
Issac e.a.	Bandekooks	Isotermies	*RPM	174.9–177.0	1	[246]
Murillo e.a.	Bandekooks	Isotermies	*VM, MVM, CGSM, RPM	191.4–197.7	0.2–0.4	[259]
Betancur e.a.	Bandekooks	Isotermies	*CGSM, RPM, HMRPM	147.3–155.5	0.2–0.3	[260]
Hierdie werk	Bandekooks	Isotermies	*L3	201.7–223.1	1.0	

*MVRM - 'Modified Volume Reaction Model'; RPM - 'Random Pore Model'; VM - 'Volume reaction Model'; MVM - 'Modified Volume reaction Model'; CGSM - 'Changing Grain Size Model'; HMRPM - 'Hybrid Modified Random Pore Model'; L3 - Krimpde-sfeer reaksiebeheermodel.

Wanneer die Arrheniuskromme vir termolise onder CO₂ atmosfeer (Figuur 5-6) van nader beskou word is daar 'n diskontinuiteit sigbaar by ongeveer 840 °C wat interpreteer kan word as 'n aanduiding van 'n verandering in die snelheidsbepalende stap. Dit korrespondeer met 'n styging in die hoëtemperatuur DTG kromme (Figuur 5-12 (b)). Die diskontinuiteit word nie waargeneem in die Arrhenius-stipping gerapporteer deur Issac e.a. [246] nie. Hulle het begin met voorafverkoolde, uitgegloeide banderubbermonsters en redeneer dat die relatief hoë E_a tekenend is van 'n langsame reaksietempo. Verder het hulle gevind dat die reaktiwiteit van 'n suur-gewaste monster laer was as dié van die onbehandelde monsters, wat dui op die katalitiese effek van suuroplosbare spesies in die kool tydens vergassing.

In die huidige studie was die beginmateriaal egter rubber en daar kan verwag word dat gedurende die verloop van die waargenome tru-Boudouardreaksie die kool steeds strukturele veranderinge en ontgassing ondergaan, m.a.w. daar is 'n kontinue verandering in reaksiekondisies. In hierdie geval egter, is die doelwit die ontwikkeling van 'n enkele, maklik-implementeerbare model met redelike voorspellingsvermoë en daarom die lineêre lynpassing van die Arrhenius stipping vir die volle temperatuurbereik. Ten spyte van die data gelykstryking wat dit impliseer, gee die Levenspiel krimpendepartikel model met chemiese-reaksiebeheer (L3) vir die tru-Boudouard reaksie in suiwer CO₂ atmosfeer die beste passing in die temperatuurgebied 750–1 100 °C. Dit verskaf ook 'n fisies-betekenisvolle beskrywing, met 'n E_a van dieselfde grootte-orde as dié deur ander navorsers gerapporteer soos opgesom in Tabel 5-7.

Die meer komplekse modelle in die literatuur te vinde vereis aansienlik meer aandag aan karakterisering van die vastestof. Dutta e.a. [257] het bv. vir die volle implementering van hulle model die porositeit, digtheid, en porievolume en -grootte bepaal, en afgelei dat slegs porieë groter as 10–20 Å toeganklik is vir reaksie met CO₂. Vir partikels < 1 mm en monstergroottes < 35 mg was daar geen beduidende invloed op die reaktiwiteit van die koolmonsters nie en weglaatbare intrapartikeldiffusie, wat daarop dui dat tot en met 1 000 °C dat die proses onder chemiese-reaksie beheer is. Lee en Kim [258] het in hul werk 'n termobalans reaktor gebruik plaas van 'n kleinskaal TGA instrument. Hulle het die Mampel volumereaksiemodel, F1, aangepas deur die partiële druk van die CO₂ in ag te neem en uitstekende passings verkry vir die voorspelling van reaksietye in die gebied tussen 850 °C en 1 000 °C by $P_{CO_2} = 1$. Murillo en medewerkers [259] het die aktivering van 150 µm bandekool partikels met CO₂/N₂ mengsels bestudeer m.b.v. TGA oor die temperatuurbereik 850–1 000 °C, d.i., onder chemiese-reaksie beheer toestande. Kinetika is bereken met die Mampel VRM wat nie die kennis van die

morfologie vereis nie, MVRM wat die P_{CO_2} in ag neem en die CGSM en RPM waar beide P_{CO_2} en morfologiese faktore in ag geneem word. Die E_a -waardes gevind vir die volumemodelle was sowat 3 % laer as dié verkry vir die korrelgrootte- en lukraak-porie modelle, wat in die konteks van hierdie werk aanvaarbaar is vir die vereenvoudiging van die modellering. Betancur e.a. [260] het die vergassing van bandekool met CO_2/N_2 bestudeer, gebruikmakend van isotermiese TGA tussen 825 °C en 925 °C met 30 % CO_2 , en by 900 °C met verskillende CO_2/N_2 verhoudings. Hulle het gevind dat die beste passing vir hul data verkry is met die hibriede-gemodifiseerde-lukraak porie model (HMRPM), wat volgens hulle die mees toepaslike model vir toekomstige proses-opskaling is. Ook hierdie model vereis kennis van die porieverspreidingsienskappe, wat kan verskil tussen verskillende voermateriaal innames.

Die kinetiese parameters afgelei van die termogravimetriese data in hierdie studie laat 'n duimreël voorspelling toe vir die vereiste reaksietyd as funksie van partikelgrootte en reaktortemperatuur. Dit word geïllustreer in Hoofstuk 6.

5.6 Gevolgtrekkings

Kinetiese triplete kan afgelei word uit isotermiese TGA data vir die pirolise en CO_2 vergassing van skroot-banderubber. Die Arrhenius-stippings is nie ten volle lineêr nie, wat dui op verskeie komplekse, oorvleuelende individuele reaksies.

Indien die termiese gedrag van die rubber onder dinamiese, d.w.s. sê nie-isotermiese, kondisies met hierdie data gemaak wil word, word verfyning van die voor-eksponensiële faktore en aktiveringsenergieë vereis. Dit is gedoen deur die isotermiese waardes as wegspringplek vir nie-lineêre optimering te gebruik met die aanname dat beide parameters funksies van die omsettingsgraad is. Met die ge-optimeerde data is die gemiddelde absolute fout tussen eksperimentele- en modeldata ordelik 2 %. Met 'n alternatiewe benadering was die akkuraatheid effe swakker. Hier is die Sestak-Berggren vergelyking gebruik vir direkte nie-lineêre passing van die volle datastel, d.i., vir alle verhittingstempo's met lukraak beginwaardes, en daarna weer met aanname van die temperatuurafhanklikheid van die voor-eksponensiële faktor en aktiveringsenergie. Ten spyte van die algemeenheid van die standaard Sestak-Berggrenmodel, en met enkelwaardes vir die voor-eksponensiële faktor en aktiveringsenergie, is dit onvoldoende gevind vir die gelyktydige passing van alle verhittingstempo's.

Hoofstuk 6.

Buisoond-eksperimente

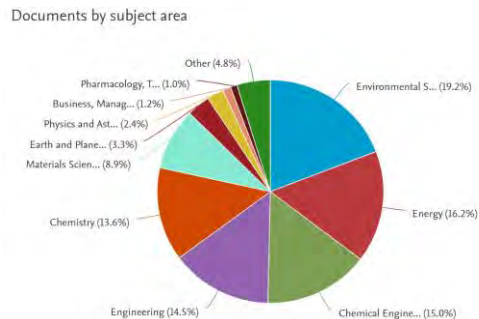
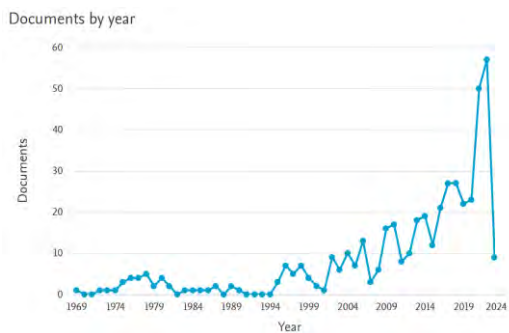
Die inhoud van hierdie hoofstuk is 'n vertaalde en aangepaste weergawe van 'n manuskrip getiteld "Arnold Alexander Jansen, Izak Jacobus van der Walt, Philippus Lodewyk Crouse, Pyrolysis and gasification of 520 mm rubber cubes under CO₂ flow", voorgelê aan *Reaction Chemistry & Engineering*, aanvaar vir publikasie.

6.1 Inleiding

Die vorige hoofstuk bevat die afleiding van empiriese kinetikaparameters uit isotermiese en dinamiese TGA data vir die pirolise en vergassing van sub-100 µm banderubberkorrels met CO₂ vanaf kamertemperatuur tot 1 100 °C. Bruikbare, eerder as noukeurig omskryfde modelle kon afgelei word: 3D diffusie vir die eerste pirolisegebeurtenis tot en met 550 °C; die Mampel model vir pirolise bokant 550 °C in die afwesigheid van CO₂; en krimpdepartikel chemies-beheerde reaksie tempobepalend vir die tru-Boudouardreaksie. Hierdie model-vergelykings het beter resultate gelever as die empiriese Sestak-Berggrenmodel.

Gedurende vergassing gaan die afvalrubber deur 'n aanvanklike pirolisefase tussen 300 °C en 600 °C met die vorming van CO₂, H₂, ligte koolwaterstofgasse, vlugtige (kondenseerbare) koolwaterstowwe en koolreste. Vergassing van die koolreste vorder dan teen 'n tempo tipies van die vergassingsagent, sy dit O₂, lug, stoom of CO₂ of mengsels daarvan. Ondersoeke m.b.v. TGA is beperk tot mg skaal en verteenwoordigende monsters wat so homogeen moontlik is, wat beteken dat 'n monster geneem word uit 'n groot massa wat gemaal is tot tipies 10–100 mikron partikels. Daar is voorheen berig dat vir partikels < 2 mm hitte-oordragverskynsels nie 'n beduidende effek op die kinetika het nie [40]. Vir industriële toepassings egter, moet die aansienlike koste om die materiaal na hierdie groottes af te maal deeglik in ag geneem word. Dit word dus wenslik om hitte-oordrag tesame met die chemiese kinetika te modelleer vir begrip van die pirolise-vergassingsproses [261-263].

Daar was die afgelope aantal jare toenemende aktiwiteit in die portuur-beoordeelde literatuur aangaande die termiese behandeling van uitskot banderubber, ongetwyfeld weens toenemende besorgdheid oor die omgewing en energie. Figuur 6-1 toon die resultaat van 'n Scopus literatuuranalise in dié verband vir die afgelope vyftig jaar.



Figuur 6-1: Scopus-analise van portuurbeoordeelde artikels in reaksie op die sleutelwoorde ‘waste’ EN ‘tyre’ EN ‘rubber’ EN ‘pyrolysis’.

Van direkte belang vir die werk wat hier aangebied word is: navorsingsverslae wat TGA gebaseerde kinetika van milligramgrootte monsters bevat; resultate t.o.v. die termiese gedrag van makroskopiese rubbermonsters; hitte- en massa-oordragmodelle vir die pirolise en vergassing van makroskopiese rubberkorrels; en artikels oor reaktorontwikkeling by tegnologiese gereedheidsvlak (TRL) 4 en hoër.

Artikels oor pirolise en vergassing gaan baie jare terug [14, 20, 23, 26, 38, 264, 265]. Reaksiëkinetika is hoofsaaklik m.b.v. TGA ondersoek [52, 227, 229, 247, 248, 252, 255, 261, 266-275] en uitgevoer onder óf isotermiese óf dinamiese verhitting. Partikelgroottes van ~100 mikron en milligramgrootte monsters is gebruik om massadiffusie en hitte-oordragverskynsels uit te skakel en te verseker dat die chemiese kinetika tempobepalend is. In industriële prosesse kan die afmaal koste van voermateriaal vinnig onaanneemlik word. Verskeie outeurs het aangetoon dat hitte-en massa-oordrag vir partikelgroottes bo ongeveer 2 mm in ag geneem moet word vir modellering [40, 43, 54, 261, 263, 268, 270, 274, 276-279].

Hierdie hoofstuk bou voort op die bestaande kennis om ’n bondige beskrywing van die rubberpirolise-vergassingsproses te ontwikkel sodat insetdata verskaf kan word vir die ontwerp van ’n plasma-gebaseerde afval-na-energie stelsel.

6.2 Mikpunt: opsomming

Die doelwit van hierdie ondersoek was om die toepaslikheid van mikroskaal werk (Hoofstuk 5) uit te brei en te toets op groot (5–20 mm) kubiese trekband loopvlakpartikels. Die pirolise-vergassingsgedrag van hierdie partikels in ’n buisoond onder N₂ en CO₂ vloei is ondersoek deur

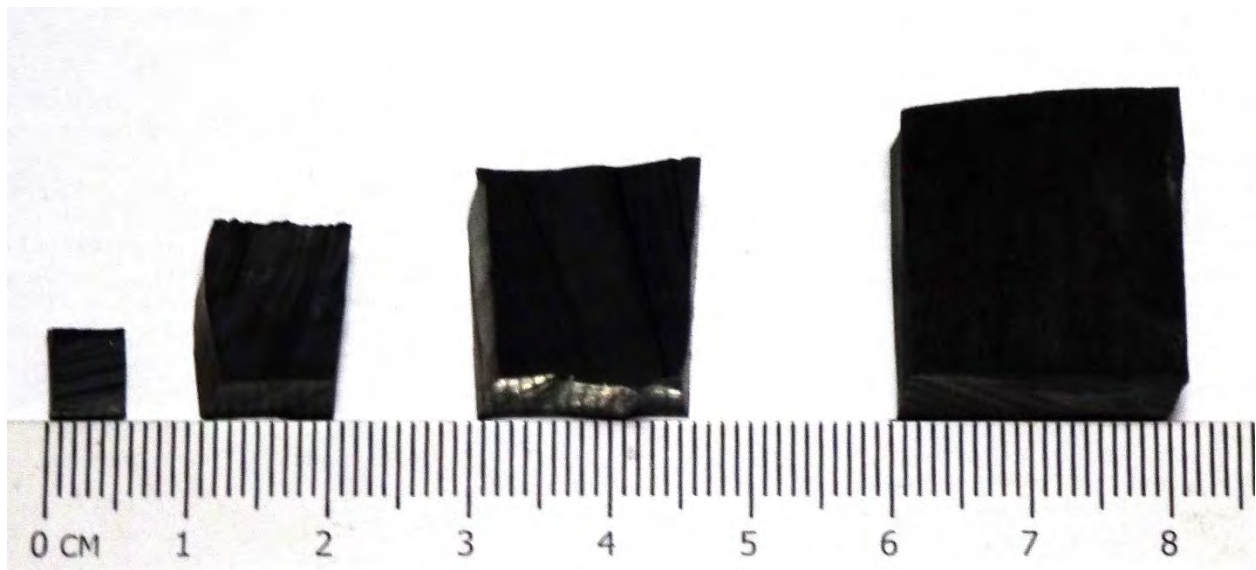
in situ video-opnames en gekorreleer met eerste-orde hitte-oordrag en kinetiese voorspellings. Die bandekooks opbrengs is bepaal vir verskeie temperatuur- en reaksietyd toestande. Die morfologie van die koolreste is ondersoek m.b.v. SEM/EDX en mikrofotografie. Spesifieke oppervlakareas en porositeit is bepaal deur BET analise.

6.3 Eksperimenteel

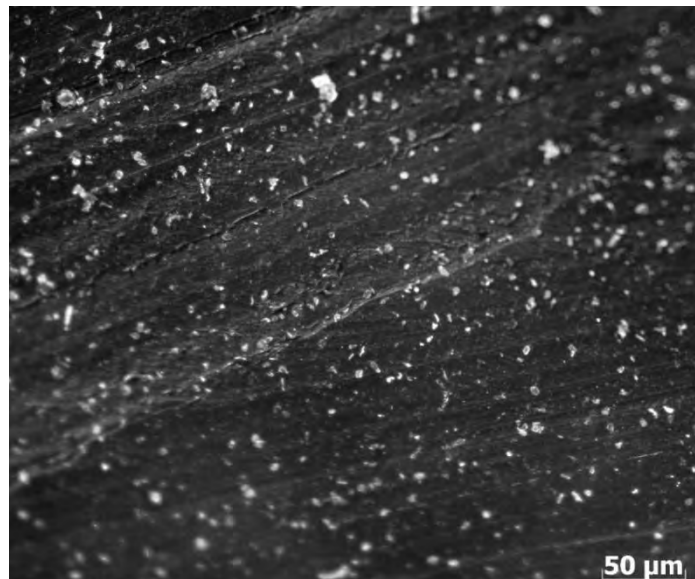
6.3.1 Materiale

Die monsters vir hierdie ondersoek gebruik, was afkomstig uit 'n stuk gedelamineerde trekkerbandloopvlak wat verkry is van die afvalhoop van 'n plaaslike bandehandelaar. Die rubber het geen tekstiel- of staalreste bevat nie. Die digtheid van die materiaal was 1.14 kg m^{-3} , soos bepaal m.b.v. Archimedes se beginsel. Kubiese blokkies van verskillende groottes is per hand uit die bronmateriaal gesny met gliserien as smeermiddel (Figuur 6-2). Die gesnyde vlakke het wit vlekies vertoon, vermoedelik anorganies vuller. (Figuur 6-3). Die proksimale- en elementanalise van die rubber hier gebruik word in Tabel 6-1 opgesom.

Argon, N_2 en CO_2 wat in die eksperimente gebruik is, is verkry van Afrox Pty Ltd (Afrox Edms. Bpk.).



Figuur 6-2: Tipiese voorbeelde van kubiese rubberblokkies uit trekkerband loopvlak gesny.



Figuur 6-3: Snyvlak van trekkerband loopvlak (10× optiese vergroting).

Tabel 6-1: Rubbereienskappe.

Komponent	Massa %
Gefikseerde koolstof	19.04
Vlugstowwe	70.81
As	10.15
C	74.495
H	6.556
N	0.025
S	2.196
O (deur verskil)	6.575

6.3.2 Toerusting

'n Skematiese voorstelling van die eksperimentele toerusting word in Figuur 6-4 getoon. Die monsters is verhit in 'n horisontale 2 340 W Carbotherm Model GHA 12/300 programmeerbare

buisoond (1). Die verhitte sone van die oond is 300 mm lank en kan kontinu bedryf word by 1 100 °C. Die alumina oondbuis (14) (84 mm buite- en 74 mm binnediameter, ~700 mm lank) is aan beide kante afgesluit met isoleersteenproppe (12) waardeur termokoppels (3, 4) gesteek is. Dun (1.2 mm) gevlegde VVS kables (10) is deur die endproppe gesteek sodat die monsterpan (18) heen-en-weer in en uit die verhitte sone van die oond getrek kon word (posisies 17 en 18, respektiewelik). Die bedryfsgas (Ar, N₂, CO₂) toevoer is beheer by 12 L min⁻¹ deur 'n rotameter (11), en voorverhit in 'n 4.6 m lange 6.4 mm buitenediameter VVS buis wat in 'n spiraal gerol is om in die oondbuis te pas. Die bedryfsgasstroom het die verhittingspiraal verlaat aan die einde van die oondbuis naaste aan die silika waarnemingsvenster (8). 'n VVS gaas steunplatform (16) is aan die binnekant van die gasverhittingspiraal geplaas sodat die monsterpan (18) vryelik in-en-uit die oond getrek kon word. Die punte van die gaasplatform is opgebuig sodat die monsterpan herhaalbaar in die middel van die warmzone en aan die koue end van die oond gestop kon word. Die monster is in 'n VVS gaas (0.2 mm draad, 16 maas) mandjie in die pan (64 × 40 × 14 mm diep, leë massa 42.2088 g) geplaas sodat enige stortings van materiaal tydens termolise opgevang en die residu geweeg kon word sonder onnodige verdere hantering.

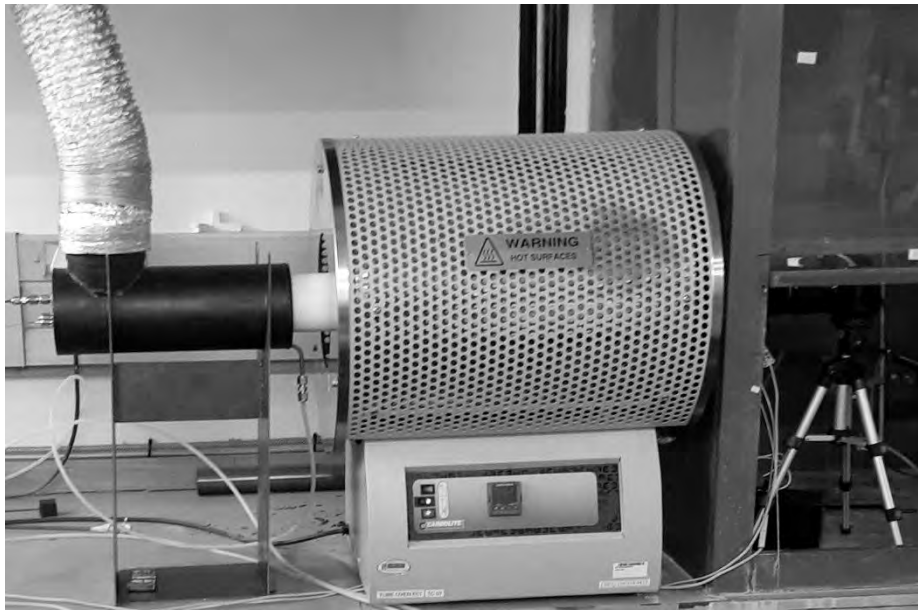
Die temperature by die afgasuitlaat (1), aanvanklike monsterposisie ('koue' sone)(2) en die werkposisie ('warm' sone) in die middel van die oond (3) is elke 2 s tydens 'n lopiese aangeteken m.b.v. K-tipe termokoppels en 'n Yokogawa digitale multikanaalregistreerder.

Die binnekant van die oondbuis is belig deur 'n 12 V LED lampie (7) gemonteer op die punt van 'n 12 mm boorsilikaatglas staaf waarvan die punte plat geslyp is vir eweredige beligting.

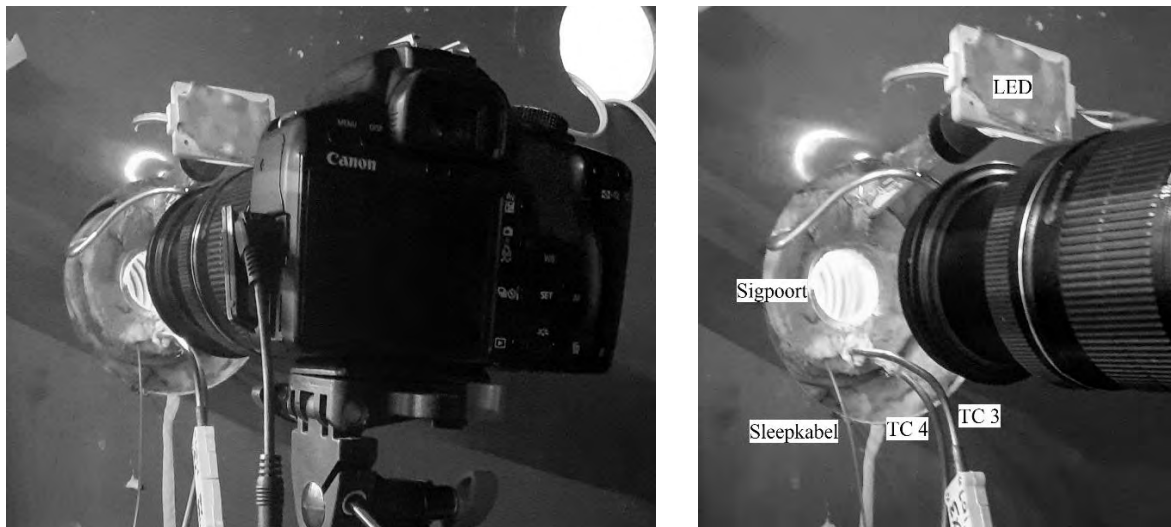
'n Driepoot-gemonteerde selfoon en Canon digitale kamera (9) is gebruik om video-opnames van die monstergedrag te maak via 'n 40 mm silikavenster (8) aan die warm einde van die oond.

'n Ventilasiëbuis (5) is om die koue einde van die oondbuis aangebring en aan die gebouventilasie gekoppel m.b.v. aluminium lugversorging-tipe konsertinabuis (13). Die warm afgas wat die oond verlaat by (12) is verkoel en verdun deur kamerlugvloei deur die annulus tussen die omhulsel en die oondbuis en die uitlaattemperatuur gemeet deur termokoppel TC2.

Figuur 6-5 toon 'n aansig van die oond en Figuur 6-6 die kamera opgestel voor die sentraalgemonteerde sigpoort aan die warm einde van die oond en die LED vir beligting van die binnerruim van die oond, veral by temperature laer as 800 °C.



Figuur 6-5: Algemene aansig van die eksperimentele opstelling.



Figuur 6-6: Aansigte van die kamera-opstelling.

6.3.3 Analitiese instrumente

Skanderende Elektronmikroskopie (SEM) van die kooksreste is gedoen m.b.v. 'n Quanta FEI 200 D instrument teen 15 kV versnelspanning. Tydens opname van die mikrograwe is EDX analyses gedoen met 'n EDAX Octane detektor met 'n kolgrootte parameter van 6.5 mm. TEAM elementkwalifiseringsagteware is gebruik vir visualisering en dataproessering. 'n Zeiss Discovery V20 Stereo Microskoop toegerus met 'n 5 MP digitale kamera en

dataproesseringsagteware is gebruik om beelde van die oppervlakeienskappe van die rubber en kooksreste te verkry. BET analises van die kooksreste is uitgevoer met 'n Micrometrics TriStar 3000 oppervlakarea en porositeit analiseerder. Proksimale analises is uitgevoer op enkel blokkies, gesny uit die moedermateriaal, m.b.v. 'n SDT Q600 V20.9 TGA instrument. Elementanalises (C, H, N, S) van die rubber en kooksreste is gedoen met 'n Thermo Scientific Flash 2000 Organiese Element Analiseerder en die O-inhoud met verskil bepaal.

6.3.4 Eksperimentele metode

Roetine-eksperimente is gedoen deur die verhittingsiklus van die oond vooraf in te stel vir 'n bepaalde stel eksperimente. Vir alle lopies op tot 860 °C was die temperatuur-oplooptempo 15 °C min⁻¹. Die beheertermokoppel van die oond is naby die verhittingselemente geplaas. Ondervinding het getoon dat, vir die buisoondgrootte in hierdie ondersoek gebruik, die stelpunt 50 °C bo die teikenwaarde moes wees a.g.v. die temperatuurgradient tussen die verhittingselemente en die binnekant van die buis. Vir temperature bo 860 °C was die oplooptempo 50 °C min⁻¹ tot binne 100 °C van die teikenwaarde en dan teen 15 °C min⁻¹ tot die stelpunt bereik is.

Voorbeelde van die rubberkubusse is te sien in Figuur 6-2. Die leë monsterpan en gaasmandjie is met en sonder die monster vóór elke lopie geweeg. Aan die einde van 'n lopie is die pan, met die gaasmandjie en kooksreste nog daarin, weer geweeg en die massaverlies is uit die verskil bereken.

Die pan en monster is by die 'koue' kant (posisie 12, Figuur 6-4) op die gaas stutplatform geplaas en die VVS sleepkabels daaraan vasgemaak sodat die pan in-en-uit die 'warm' sone van die oond getrek kon word. Nadat die endprop in die oondbuis teruggeplaas is, is die ventilasiebuis in posisie geplaas en die pan vir vrye beweging getoets deur dit heen-en-weer te sleep. Terwyl die oond nog koud is en met die pan in posisie in die warm sone is die kamera op die monster gefokus voor dit teruggetrek is na die koue sone. Die spoelgas (Ar of N₂) vloei is aangeskakel teen 7.7 NL min⁻¹ vir die temperatuur-oplooperperiode om CO₂ voorraad te bespaar.

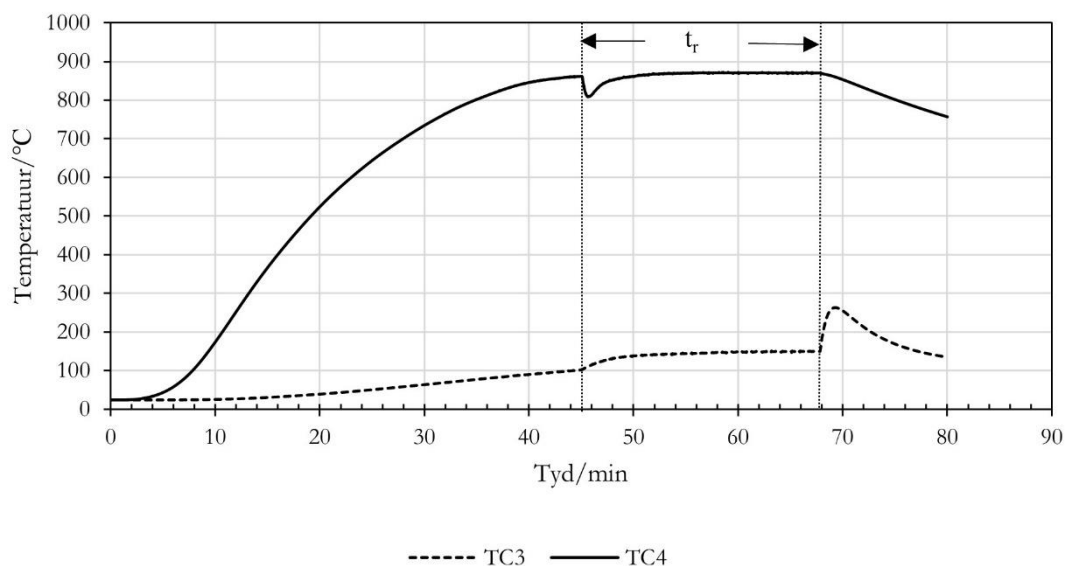
Die oond en dataregistreerder is aangeskakel met die monster in rus in die 'koue' sone. Die aangehaalde bedryfstemperature is gemeet m.b.v. termokoppels TC4 in die 'warm' sone en TC3 in die 'koue' sone. Hierdie termokoppels was ~10 mm weg van die respektiewelike monsterposisies geplaas en die gevolglike temperatuurgradiënte is as weglaatbaar beskou in die konteks van hierdie ondersoek. Die afgas-uitlaattemperatuur is geregistreer m.b.v. TC2.

Sodra die temperatuur in die middel van die oond (TC4) binne 5 °C van die stelpunt bereik het, is die spoelgas oorgeskakel na CO₂ (7.7 NL min⁻¹) en die video-opname begin. Ná 'n stabiliseringstyd van tipies 2 min is die monster ingetrek na die 'warm' sone en die reaksie per video-opname gevolg. Wanneer die beplande reaksietyd verstreke was is die monster teruggetrek na die beginposisie in die 'koue' sone, die spoelgas oorgeskakel na Ar, die oond afgeskakel en die monster toegelaat om af te koel. Hierna is die monster uit die oond verwyder en geweeg.

6.3.5 Data-opname

Temperatuurdata is deurlopende vir elke lopie met 2 s intervalle aangeteken deur 'n Yokogawa Model DX 2030-3-4-2 digitale dataregisterder, na die tyd afgelaai en vir analise omgeskakel na Microsoft Excel[®] formaat.

Reaksietye kon redelik akkuraat bepaal word deur stipping van die temperatuurrekords van termokoppels TC3 ('koue' sone) en TC4 ('warm' sone) — 'n skerp daling vanaf TC4 kon waargeneem word tydens die intrek van die monsterpan aan die begin van die eksperiment en 'n skerp piek vanaf TC3 by die uittrek daarvan aan die einde van 'n lopie. Die verskil tussen die twee tye is geag die reaksietyd te wees. 'n Tipiese voorbeeld word in Figuur 6-7 geïllustreer.



Figuur 6-7: Effek van die in- en uittrek van 'n monster op die temperatuur.

Video- en fotografie is roetinegewys gedoen met 'n driepoot-gemonteerde digitale enkellens reflekskamera. Die video-opnames is tipies 2 min. vóór monsterplasing in die 'warm' sone

aangeskakel. Video's is vir die eerste 10–15 min. tydens 'n lopie geneem vir waarneming van die fisiese veranderinge tydens pirolise en stilfoto's elke 5 min. daarna om 'n rekord te hê van die veel stadiger vergassingsproses waar nodig.

Gedurende die terugspeel van die video's met VLC Media Player[®] is foto's m.b.v. die sagteware geneem en looptye aangeteken deur die video te stop op die oomblik van monsterplasing, t_0 , die begin van pirolise en ontgassing en geselekteerde tye daarna om die proses visueel te volg. Die pirolise- en ontgassingsproses is geag voltooi te wees wanneer die monstertemperatuur dié van die omgewing aangeneem het, soos beoordeel aan die eenvormige kleur van die beeld. Deur t_0 af te trek van die aanvangstyd, soos vervat in die betrokke video-lêer nommer, kon die video-data vir verdere analise gekorreleer word met die interne horlosie van die dataregistreerder. Videofoto's en stilfoto's is geredigeer m.b.v. XnView[®] sagteware deur die uitsny- en verstek-kleurnormaliseringfunksies te gebruik. Kleurbeelde is daarna omgeskakel na 64-bis monochroom formaat. Na voltooiing van 'n lopie is die monster toegelaat om af te koel, die pan met inhoud geweeg en die massaverlies aangeteken.

6.3.6 Eksperimentele beplanning

Die eksperimentele program word opgesom in Tabel 6-2.

Tabel 6-2: Opsomming van eksperimentele kondisies.

Eksp. no	Prosesgas	Blokkie nom. wand lengte	Blokkie nom. volume	Blokkie ware volume	Aanvangsmassa	T	Tyd
		(mm)	(cm ³)	(cm ³)	(g)	(°C)	(min)
220329_2	CO ₂	5	0.125	0.147	0.1676	863	23
220224_1	N ₂	10	1.00	0.965	1.0989	635	22
220324_3	CO ₂	10	1.00	1.204	1.3710	863	20
220329_1	CO ₂	15	3.375	3.199	3.6440	456	21
220302_1	N ₂	15	3.38	3.2836	2.843	640	22
220302_2	CO ₂	15	3.375	3.493	3.9789	640	20
220310_1	CO ₂	15	3.375	2.508	2.8566	873	10
220322_1	CO ₂	15	3.375	3.252	3.7040	864	14
220310_2	CO ₂	15	3.38	3.116	3.5488	882	20
220318_1	CO ₂	15	3.38	3.178	3.6196	860	20
220316_1	CO ₂	15	3.38	2.540	2.8935	861	45
220324_1	CO ₂	15	3.38	3.363	3.8303	862	20
220505_1	CO ₂	15	3.38	3.712	4.2275	990	20
220328_1	CO ₂	20	8.00	8.112	9.2394	864	23

Die massaverskille tussen nominaal ewe groot blokkies kan toegeskryf word aan hoe moeilik dit is om die monsters akkuraat met die hand te sny.

6.4 Resultate en bespreking

Video-opnames het die fisiese veranderinge van die monsters tydens verhitting duidelik gewys. Die algemene waarneming by die laer temperature was daar 'n duidelik-waarneembare verhittingsfront wat deur die materiaal beweeg, met meegaande blaas- of borrelvorming op die verhitte rubber en vrystelling van 'n rokerige damp. By die hoër temperature het die monster energiek uitmekaargeskiet a.g.v. snelle verhitting en vervlugtiging, met die vorming van sagte, breekbare kookskorrels. Uit vorige TGA-resultate [226] is dit bekend dat by temperature laer as 500 °C slegs pirolise plaasvind, ongeag of dit onder N₂ of CO₂ vloei is. Die residu ná pirolise was 33–38 % van die aanvangsmassa. Bo 500 °C onder N₂ word slegs 'n klein addisionele massaverlies waargeneem. Onder CO₂ atmosfeer begin die tru-Boudouardreaksie net bokant

800 °C en die kooksreste vergas om 2 mol CO per mol CO₂ te lewer. Met tipiese TGA verhittingstempo's is die proses voltooi by tussen 1 000 °C en 1 200 °C wat slegs anorganiese as agterlaat. Die proses vind dus plaas in twee stappe, nl. pirolise gevolg deur vergassing, soos deur vele vorige navorsers, bv. Cetin e.a. [280], bevestig is. Tydsprong-beelde (*Eng. 'time lapse images'*) vir die pirolise van 10- en 15 mm blokkies by 635 °C onder N₂ vloei word onderskeidelik in Figuur 6-8 en Figuur 6-9 vertoon. Die beelde is nougesny (*Eng. 'close-cropped'*) om die verhittingseffekte van naderby te toon. Weens die geometrie van die toerusting kon die monster nie op die hartlyn van die oond geplaas word nie. Dit, tesame met die aanvanklike afskermingseffek van die koue monsterpan, het gelei tot die duidelik-asimmetriese verhitting van die monster.



0 s (a)



10 s (b)



15 s (c)



18 s (d)



21 s (e)



120 s (f)

Figuur 6-8: Tydsprong-beelde vir die pirolise van 'n 10 mm rubberblokkie by 635 °C onder N₂ vloei (Eksp. 220224_1).

Die beelde in Figuur 6-8 (a)–(f) illustreer die vordering van die verhitte reaksiesone gedurende pirolise en vervlugting. Die monster is in hierdie geval op 'n gaasrakkie geplaas en bedek met 'n gaasdeksel om materiaalverlies tydens verhitting en fragmentering te beperk.

Figuur 6-8 (a) toon die monster op die oomblik van plasing teen die stop in die middel van die 'warm' sone, d.w.s. by t_0 . Na 10 s (Figuur 6-8 (b)) is blaasvorming duidelik sigbaar. Figuur

6-8 (c) en (d) wys hoe die reaksiefront gevorder het na 15 s en 18 s respektiewelik. Na 21 s, (Figuur 6-8(e)), is die sigbare blaasvorming voltooi en die monster het begin verkrummel. Na 120 s is die monster egalig-gekleur en word aanvaar dat dit isotermies is.

Figuur 6-9 bied die tydsprong-beelde vir die termiese ontbinding van 'n 15 mm rubberblokkie by 635 °C onder CO₂ atmosfeer.



0 min (a)



1 min (b)



1.5 min (c)



2.5 min (d)



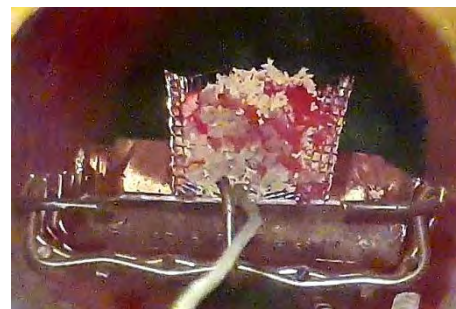
3 min (e)



5 min (f)



13 min (g)

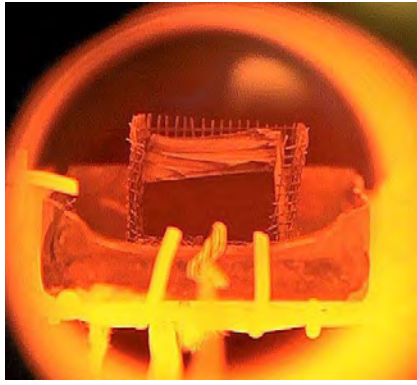


20 min (h)

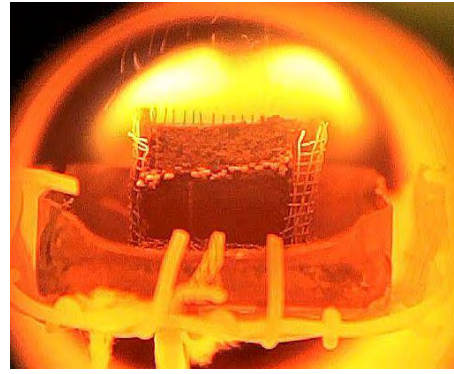
Figuur 6-9: Tydsprong-beelde van 'n 15 mm monster gedurende pirolise by 635 °C onder CO₂ vloei (Eksp. 220302_2).

Die tydsprong-beelde in Figuur 6-9(a)–(h) toon die volumeverandering van 'n 15 mm blokkie soos pirolise by 635 °C onder CO₂ vloei vorder. Die monster was na 5 min (Figuur 6-9 (f)) egalig verhit en dus isotermies. In hierdie geval is die monsterhouer 'n gaasmandjie sonder deksel, in teenstelling met die opstelling vertoon in Figuur 6-8. Larsen e.a. [277] het spesifiek

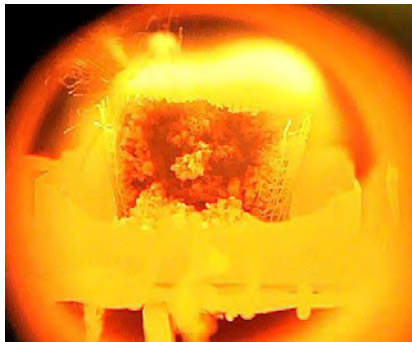
hul pirolisemonsters in 'n gaasmandjie ingeperk om die effek van swelling tee te werk. In 'n industriële proses is swelling en granulering inherent deel van die proses en dit behoort in ag geneem te word by die ontwerp van 'n reaktor. In hierdie geval is die volumetoename rofweg op 70 % geskat deur die relatiewe hoogtes van die materiaal direk van die video-opname op die skerm te meet by $t = 0$ (40 mm) en $t = 3$ min. (68 mm) waar dit die maksimum bereik het. Die tydsprong-beelde in Figuur 6-10 volg die energieke ontbindingsproses van 'n 15 mm rubberblokkie onder CO_2 atmosfeer by 990°C .



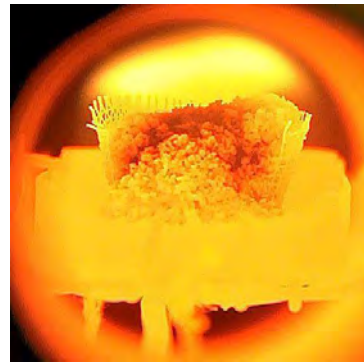
0 s (a)



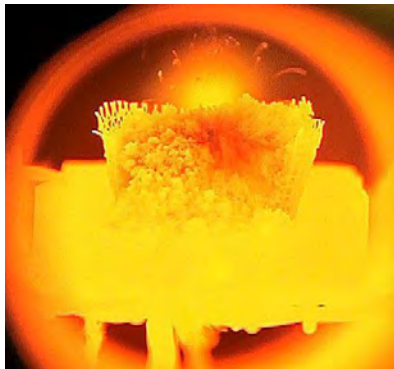
9 s (b)



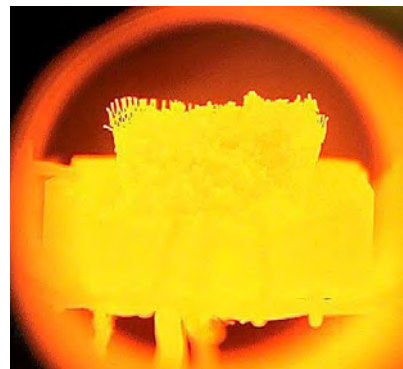
74 s (c)



124 s (d)



154 s (e)



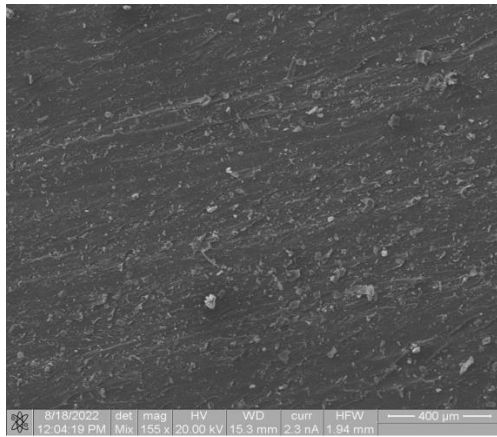
182 s (f)

Figuur 6-10: Tydsprong-beelde van pirolise en vergassing van 'n 15 mm rubberblokkie onder CO_2 by $990\text{ }^\circ\text{C}$ (Eksp. 220505_1).

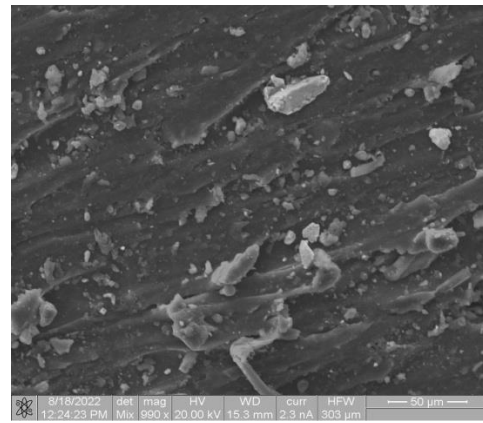
Figuur 6-10 (a) toon die monster op die oomblik (t_0) van plasing in die oond. Die vrystelling van rokerige damp, reeds sigbaar (kwadrant regs bo), bereik min-of-meer gestadigde toestand reeds na 9 s (Figuur 6-10 (b)). Die blaasvorming, waargeneem tydens pirolise by $635\text{ }^\circ\text{C}$

(Figuur 6-8), is egter nie hier sigbaar nie, wat lei tot die gevolgtrekking dat verhitting so vinnig by hierdie temperatuur plaasgevind het dat blaasvorming selfs teen 30 raampies per sekonde nie meer waarneembaar is nie. Deeltjies het byna onmiddelik van die oppervlakte begin skiet, sigbaar as die ligspoortjies in die kwadrant links bo in Figuur 6-10 (b) en die monster begin reeds verkrummel. Skielike rookuitbarstings en fyn partikelspoortjies is sigbaar in die kwadrant links bo, Figuur 6-10 (c). Figuur 6-10 (d) en (e) toon hele gedeeltes van die verkolende monster wat uitgeskiet word, sigbaar as dowwe areas in die kwadrante regs onder en die monster begin inmeekaarsak. Na sowat 150 s begin die rookwolk afneem, maar die spore van warm partikels is steeds sigbaar (Figuur 6-10 (e)). Die massa bereik na 182 s (Figuur 6-10 (f)) uiteindelik temperatuurewewig met die omgewing soos waarneembaar aan die eenvormige kleur van die beeld en die afwesigheid van die rookwolk, wat dui op volledige vervlugting. Die gemiddelde verhittingstempo van die monster tussen plasing vanaf die koue sone (22 °C) en temperatuurewewig by 990 °C was $5.3 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$. Die verkrummeling van die koolreste toon dat, wanneer die piroliseproses voltooi is, die vergassingstempo beheer behoort te word deur die kinetika soos bepaal deur TGA (krimpende partikel, chemiese reaksie beheer), oordrag van reagensgas en produkte deur, en interpartikel hitte-oordrag in, die resulterende partikelbedding. In die tru-Boudouardreaksie sal die chemiese reaksie die tempobepalende stap wees.

SEM beelde van die oppervlakmorfologie van 'n oorspronklike rubbermonster en die koolreste verkry by 650 °C onder N_2 en 990 °C onder CO_2 word aangebied in Figuur 6-11 en Figuur 6-12 respektiewelik. Figuur 6-11 (a) by $\times 155$ vergroting toon korrelagtige materiaal oor die oppervlak versprei. Figuur 6-11 (b) wys 'n gedeelte van die oppervlak teen $\times 1\ 000$ vergroting. Die K-lyne van die liggekleurde korrels vertoon 'n sterk teenwoordigheid van Ti, Si en O, en 'n bietjie Fe. Die beelde in Figuur 6-12 wys die morfologie van die koolresidu na 20 min. by 650 °C onder N_2 (a) en na 20 min. by 990 °C onder CO_2 vloei (b) soos verkry met gekombineerde SEM-BSE (tru-verstrooide elektron modus) en SEM-SE (sekondêre-elektron modus) by $\times 155$ vergroting.



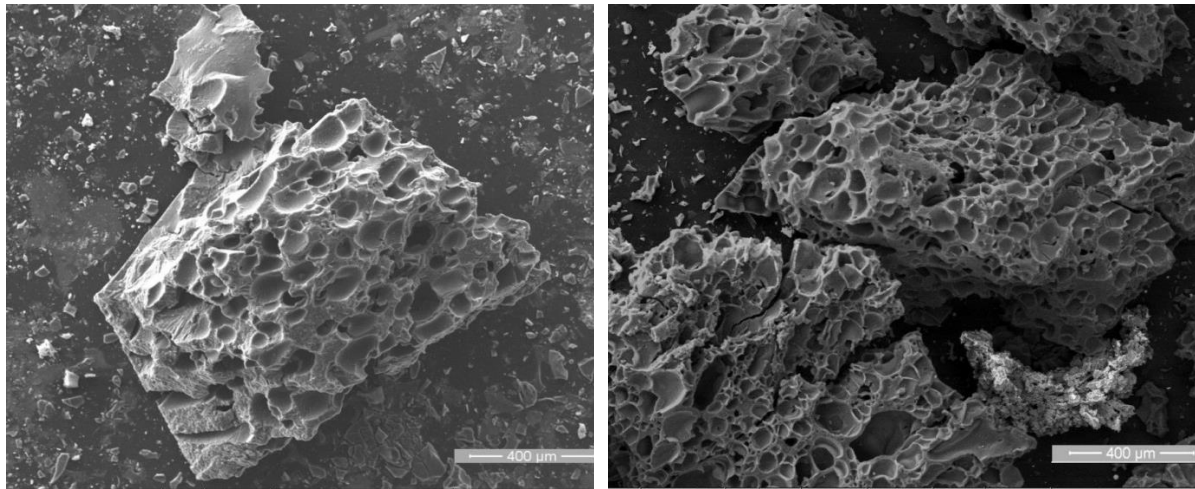
(a)



(b)

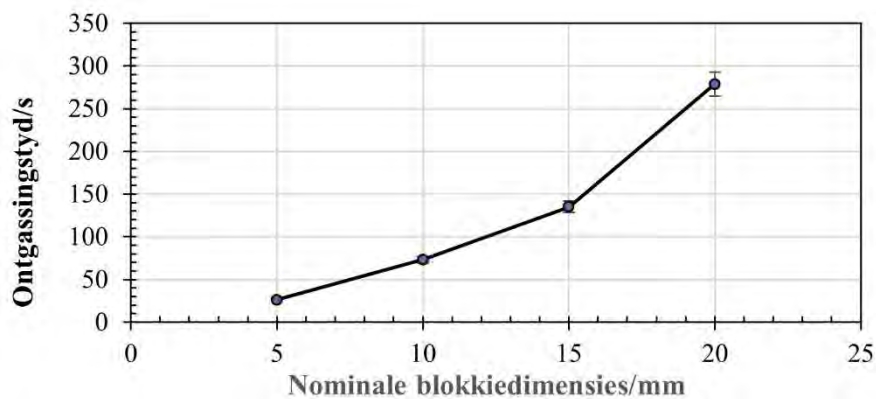
Figuur 6-11: Oppervlakmorfologie van 'n onbehandelde rubbermonster. Gekombineerde sekondêre-elektron- en tru-verstrooide elektron SEM beelde (a) by $\times 155$ and (b) by $\times 1\ 000$ vergroting.

Alhoewel dit nie onmiddelik opval uit die videografiese data nie, suggereer die poriemorfologie (Figuur 6-12) duidelik dat die rubber smelt en die ontwikkelende gasse as borrels in die vloeibare fase versamel. Die toenemende pirolise het 'n verlies aan elastisiteit in die gesmelte fase en toenemende verkoling tot gevolg. Op 'n sekere stadium kan die verkolende materiaal nie meer meegee om die gasse vry te stel nie, met die gevolg dat dit uitmekaar spat. By laer temperature vorder die proses stadiger sodat groter gasborrels vorm voordat die materiaal begin breek. By hoë temperature kan die ontgassingsproses taamlik heftig wees en daar word kennis geneem dat in baie gevalle die stof en partikels wat so verstrooi word nie volledig versamel kon word nie, vandaar die aansienlike foute in die eksperimentele residuele – massa data.



Figuur 6-12: SEM beelde van die oppervlakmorfologie van die residu (a) na 20 min by 650 °C onder N₂ vloei, en (b) na 20 min by 990 °C onder CO₂. Beide is by ×155 vergroting (Eksp. 220301_1).

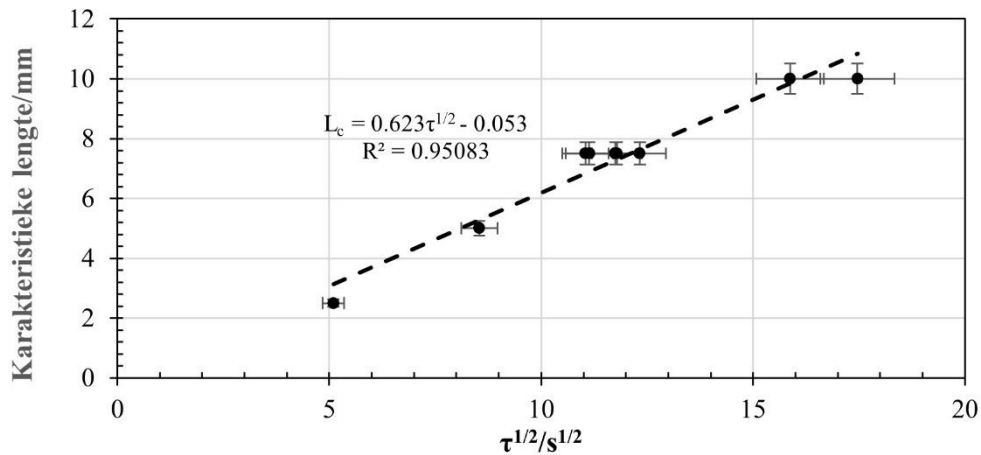
In Figuur 6-13 hieronder, is die tyd geneem vir volledige pirolise gestip as funksie van die rubberblokkiegrootte by 860 °C. Die reaksietye is verkry uit die video-opnames by die punt waar geen verdere dampontwikkeling waargeneem kon word nie en die eenvormige beeldkleur temperatuurewewig aangedui het. Reaksietye het gewissel van minder as 1 min vir 'n 5 mm blokkie, tot tussen 4 en 5 min vir 'n 20 mm blokkie. Die verloop is duidelik parabolies, wat daarop dui dat die proses hitte-oordragedrewe is.



Figuur 6-13: Afhanklikheid van vervlugtigingstyd van nominale blokkie-afmetings by 860 °C.

Wanneer die karakteristieke lengte, geneem as helfte van die kubus sylengte, teen die vierkantswortel van die reaksietyd by 860 °C, gestip word (Figuur 6-14) lewer die passing 'n

reguit lyn binne 'n 5 % foutgrens en kan die termiese geleidingsvermoë van die rubber uit die helling bereken word.



Figuur 6-14: Evaluering van termiese diffusiwiteit by 860 °C.

Hittegeleidingsvermoë van 'n voorwerp kan by benadering beskryf word in terme van die karakteristieke lengte, L_c , die termiese diffusiwiteit, α_T , en die karakteristieke tyd, τ_c deur

$$L_c = (2\alpha_T\tau_c)^{1/2} \quad (6-1)$$

Waar die termiese diffusiwiteit per definisie die verhouding die termiese geleidingsvermoë, κ , en die produk van die spesifieke warmtekapasiteit, C_p , en die digtheid, ρ , van die materiaal is (b.v. [249]), d.w.s.

$$\alpha_T = \frac{\kappa}{C_p\rho} \quad (6-2)$$

Met L_c as die monsterradius en τ_c as volle pirolisetyd, kon 'n waarde van $0.194 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ vir die termiese diffusiwiteit bereken word wat goed vergelyk met dié bereken met literatuurwaardes vir die fisiese eienskappe soos gesien kan word in Tabel 6-3. Let op dat die lineêre passing in Figuur 6-14 'n eindige negatiewe afsnypunt het. Die passing is nie deur die oorsprong gedwing nie.

Tabel 6-3: Vergelykende fisiese eienskappe.

Materiaal	αr (mm ² s ⁻¹)	κ (W/(m K))	C_p J/(kg K)	ρ (kg m ⁻³)
Hierdie ondersoek	0.194	-	-	-
*Butadieen-akrilonitriërubber +C	0.22	0.418	1443	1 340
*Stireen-butadieënrubber + CB	0.14	0.243	1757	1 000
**Bandrubber	0.281	0.38	1230	1 100

*Thermtest databasis [281], ** Yang e.a. [54].

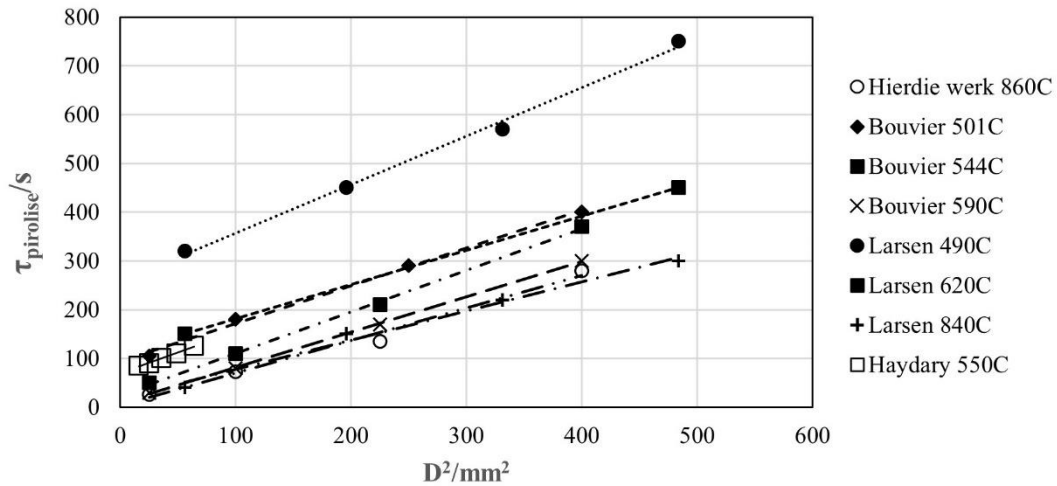
Die kinetiese triplet voorheen afgelei vir die piroliseproses [226] word beskryf as aanpasbaar om die effek van partikelgrootte af te skat. Die Jander 3D diffusievergelyking word gegee deur Verg (6-3) (sien bv. [282]):

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{2/3}\right]^2 = \frac{t}{\tau}; \quad \frac{1}{\tau} = \frac{2kD}{R_0^2} \quad (6-3)$$

Die veranderlike en die parameters het hul gewone betekenis en word aangegee in die nomenklatuurtabel: α is die omvang van die reaksie, gedefinieer in terme van die massa, m as $[(m_0 - m_t)]/[m_0 - m_{fin}]$ met onderskrifte 0 , t , and f_{in} wat die aanvanklike, by tyd t , en finale respektiewelik aandui; k is 'n Arrhenius-tipe snelheidskonstante (in in hierdie geval dimensieloos); D is die diffusiekonstante van die migrerende spesie deur die vaste produklaag, nl. die produk-gasse wat gedurende pirolise gevorm word; R_0 is die aanvanklike monsterradius. Die koëffisient van t aan die regterkant van verg (6-4) is voorheen verkry as 'n enkele temperatuurafhanklike Arrhenius tempokonstante ($1/\tau$) uit TGA data [226] waar die monster bestaan het uit <100 μm rubberkrummels. Om die uitdrukking vir groter partikels te gebruik is dit as eerste benadering vermenigvuldig met die gemiddelde vierkant van die eksperimentele partikelradius en gedeel deur die aanvanklike radius van die partikel. Dit was onbevredigend en ook onnodig, soos hieronder getoon sal word. Die parameters wat hier gebruik word is geneem uit [226] en word weergegee in Tabel 6-5.

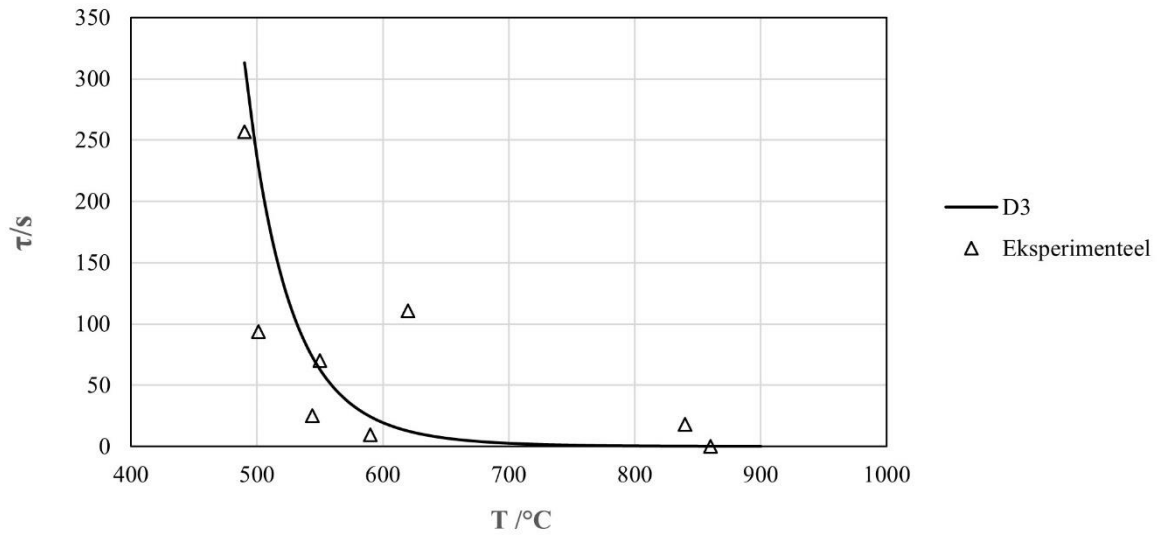
Sistematiese ondersoeke van die pirolise van rubbermonsters van 10 mm grootte-orde is al gepubliseer. Oor die algemeen is die resultate gebruik om numeriese oplossings vir Fourier II te kalibreer vir die piroliseproses. Volle pirolisetye as funksie van partikelgrootte en temperatuur, afgelei uit die gepubliseerde data van Bouvier e.a. [43], Larsen e.a. [277], en Haydary e.a. [270], is saam met die resultate van hierdie ondersoek in Figuur 6-15 gestip. Die

$\tau_{pirolise}$ teen D^2 stippings, d.w.s. volle pirolisetye teen partikeldiameter, is lineêr met baie klein variasies in helling. Die $\tau_{pirolise}$ afsnitte neem af met stygende temperatuur en benader nulwaarde rondom 900 °C. Die rou pirolisedata uit die literatuur is geneem uit [43, 277, 283].



Figuur 6-15: Rou pirolisedata geneem uit die literatuur en huidige werk.

Die afsnit-waardes stem baie bevredigend ooreen met die volle pirolisetye soos bereken uit die 3D-diffusiemodel wat afgelei is uit die pirolise van $<100 \mu m$ partikels, d.i., verg (6-6) in Tabel 6-5. Die volle pirolisetye is geneem as die inverse van die tempokonstante vir enige gegewe temperatuur. Eksperimentele- en modeldata is gestip in Figuur 6-16. Aangesien die afsnitte geëkstrapoleerde waardes vir nul diameter partikels is, maak dit perfekte sin. Al die waardes verkry uit die eksperimentele-literatuur data is in Tabel 6-4 opgesom.



Figuur 6-16: Model- en eksperimentele pirolisetye vir $D \sim 0$ mm.

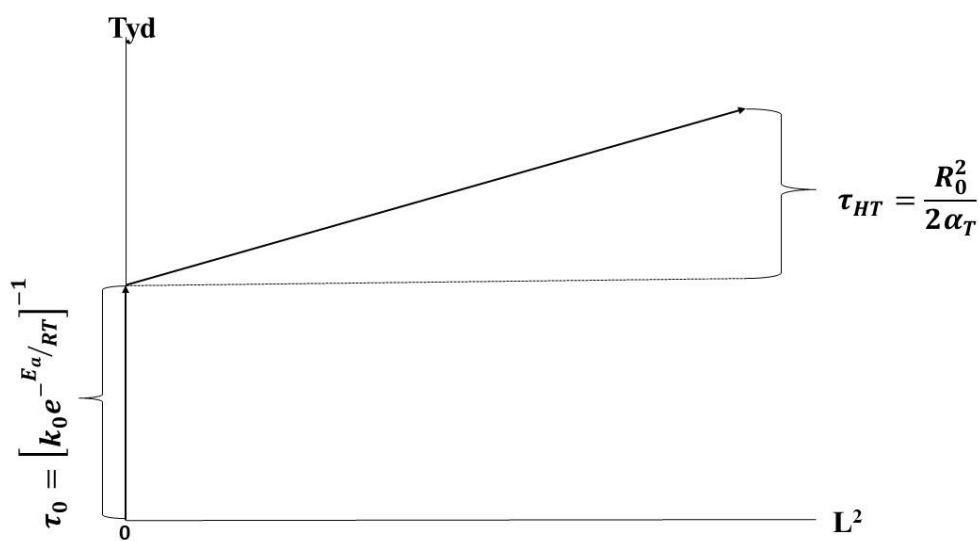
Tabel 6-4: Opsomming van termiese diffusiwiteite en $D = 0$ pirolisetyd afsnitte.

T (°C)	$\tau_{0,model}$ (s)	$\tau_{0,eksperimenteel}$ (s)	α_T ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	Verwysing
490	312.9	256.8	0.126	[277]
501	228.7	93.8	0.161	[43]
544	72.8	25.1	0.147	[43]
550	62.7	70.1	0.149	[270]
590	24.3	9.5	0.173	[43]
620	12.6	110.5	0.178	[277]
840	0.3	17.8	0.209	[277]
860	0.2	0	0.194	Hierdie werk
Gemiddeld:			0.166 ± 0.026	

Die gevolgtrekking kan dus gemaak word dat die volle pirolisetye van cm-grootte rubbermonsters beraam kan word uit die algebraïese som van pirolisetyd van sub-mm krummels en die termiediffusietyd τ_{HT} vir die groter monster m.b.v. vergs. (6-1) en (6-6), dus:

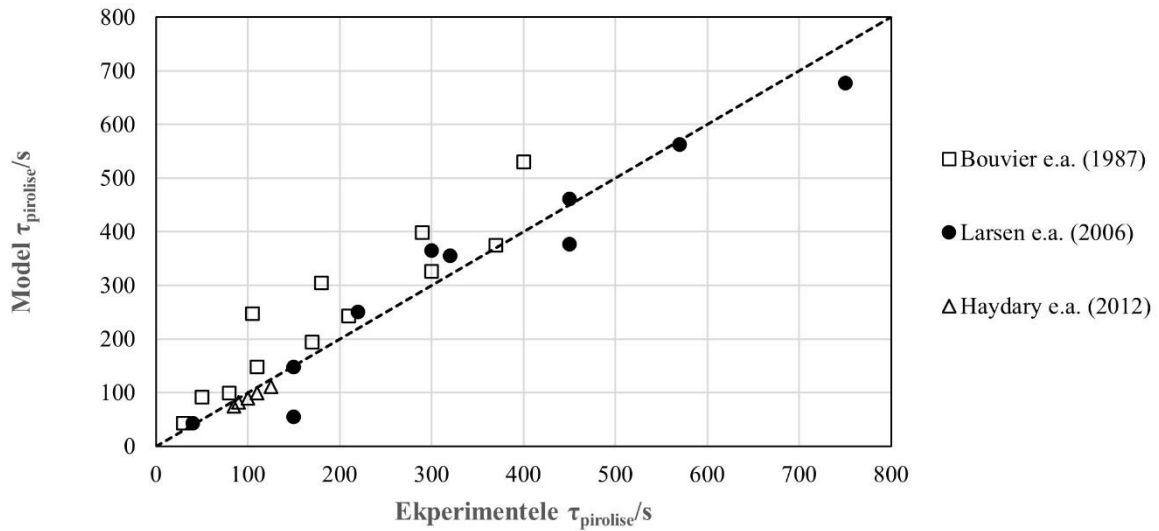
$$\tau_{pyrolysis} = \tau_0 + \tau_{HT} = \left[k_0 e^{-E_a/RT} \right]^{-1} + \frac{R_0^2}{2\alpha_T} \quad (6-4)$$

soos ook grafies geïllustreer in Figuur 6-17.



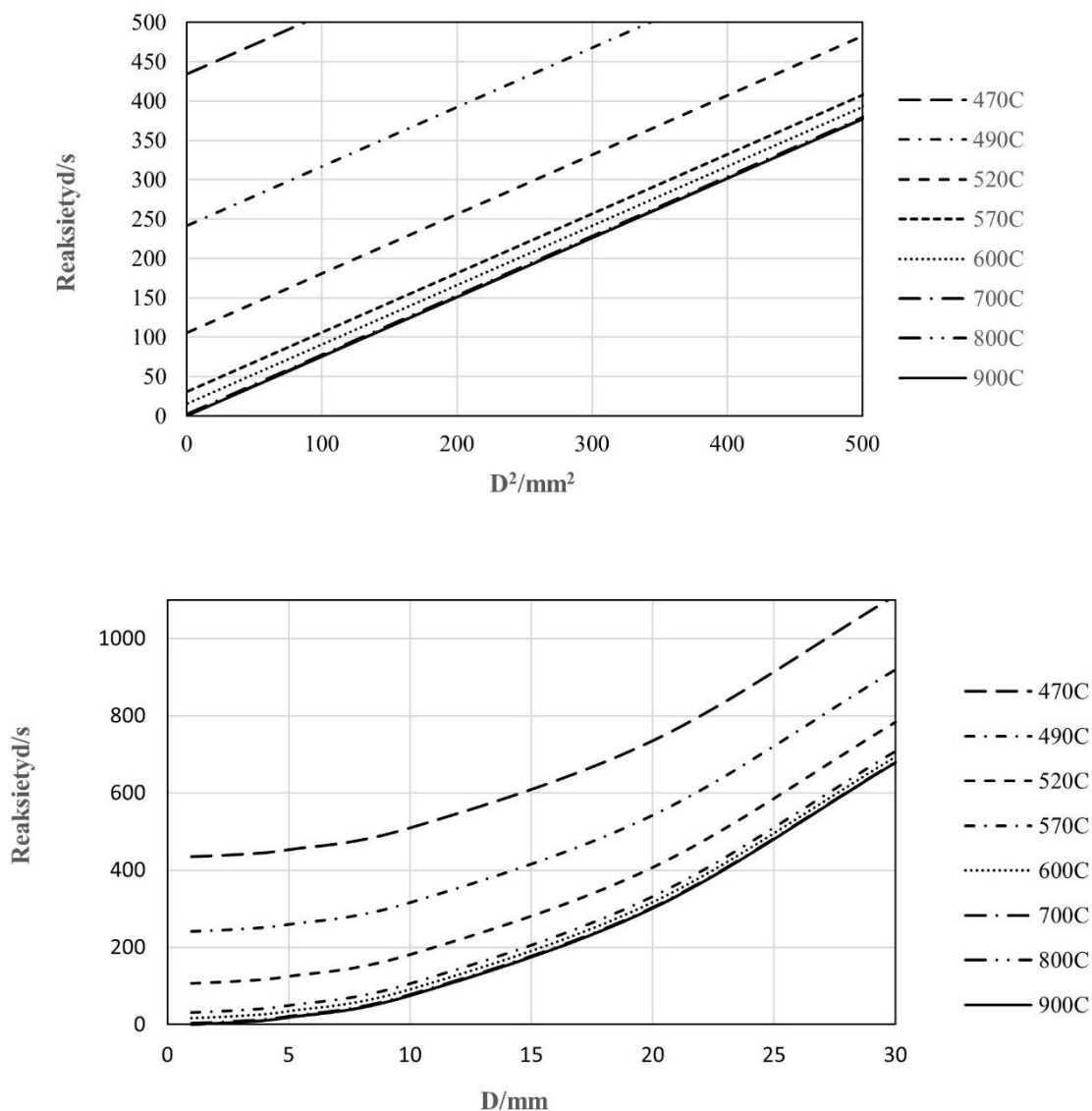
Figuur 6-17: Heuristiese skatting van rubberpirolisetyd.

'n Wiskundige verantwoording vir verg (6-4) kan gevind word in Bylae B. Eksperimentele waardes uit die literatuur en dié afgelei uit verg (6-4) word in Figuur 6-18 vergelyk. Die absolute persentasieverskil is $\sim 20\%$.



Figuur 6-18: Skattings van pirolisetye vir eksperimentele waardes uit die literatuur $T \geq 490$ °C.

Pirolisetye bereken met verg. (6-4) word in Figuur 6-19 aangebied as funksie van temperatuur en afmetings. In die gebied 800–900 °C word die voorspelde pirolisetyd < 1 s en vir alle praktiese doeleindes weglaatbaar en die prosestempo word beheer deur hitte-oordrag alleen. Let op dat verg (6-1) temperatuur-onafhanklik is en dus 'n heuristiese, eerder as akkurate, uitdrukking is. Die een feit wat dit nie aanspreek nie is dat by hoë temperature die pirolise en verkoling so vinnig plaasvind dat die druk só vinnig styg a.g.v. vervlugting dat die materiaal uitmekaar skiet, die geometrie verlore gaan en die uitdrukking nie langer geld nie. In die temperatuurbereik van hierdie werk verskaf die lyn 'n werkbare limiet vir die verwagte pirolisetempo's en 'n nuttige empiriese duimreël.



Figuur 6-19: Pirolisereaksie bereike vir banderubber: gemengde chemiese-reaksie- en hitte-oordragbeheer bokant die soliede (900 °C) lyn; effektiewe hitte-oordragbeheer slegs onder die lyn

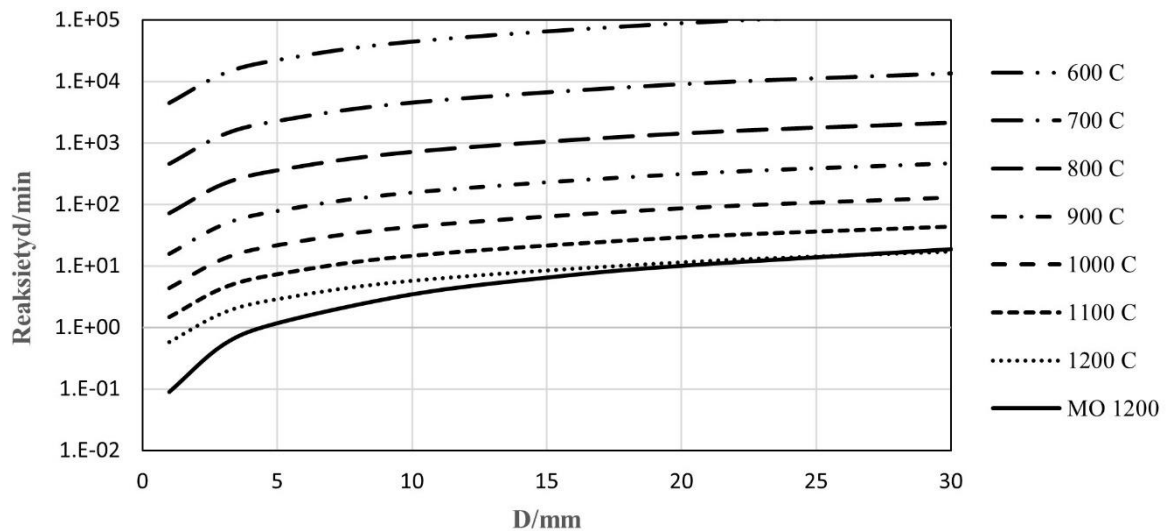
In die geval van die tru-Boudouardreaksie sou mens verwag dat genoegsame CO₂ die tempobepalende faktor sal word. Om te beoordeel by welke temperatuur en monstergrootte dit sal plaasvind en of dit problematies sal word kan 'n raming van die massa-oordragtempo vergelyk word met die chemiese reaksietempo vir die krimpde-partikel geval. Die stel vergelykings wat gebruik word om die massa-oordrag beperkte geval te evalueer, word in Tabel 6-5 opgesom. Die afleiding van die uitdrukking word in Bylae C gegee aangesien dit nie in die literatuur opgespoor kon word nie.

Tabel 6-5: Opgesomde kinetiese data vir pirolise en die tru-Boudouardreaksie in integrale vorm as $g(\alpha) = \frac{t}{\tau}$.

$g(\alpha)$	τ (min)	Verg. no
Pirolise		
$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	$\left[k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \right]^{-1}$	$k_0 = 7.337 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$ $E_a = 1.40 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (6-5)
Tru-Boudouard – chemiese reaksie beheer		
$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$\left[\frac{k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} C_{CO_2}}{\rho_C R_0} \right]^{-1}$	$k_0 = 2.58 \times 10^6 \text{ m min}^{-1}$ $E_a = 1.69 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (6-6)
Tru-Boudouard – massa-oordrag beheer		
$1 - (1 - \alpha)^{2/3}$	$\left[\frac{Sh D_{CO_2} C_{CO_2}}{\rho_C R_0^2} \right]^{-1}$	$Sh = 2 + 0.522 Re^{1/2} Sc^{1/3}$ $Re = \frac{\rho_{CO_2} u_{CO_2} R_0}{\mu_{CO_2}}$ $Sc = \frac{\mu_{CO_2}}{\rho_{CO_2} D_{CO_2}}$ (6-7)

Hier is: C_{CO_2} die partiële druk van die CO₂, uitgedruk as massa per; ρ die digtheid met die onderskrif wat óf C óf CO₂ aandui; D_{CO_2} die self-diffusiekonstante van CO₂; Sh die Sherwoodgetal; Re die Reynoldsgetal; Sc die Schmidtgetal; en μ_{CO_2} die CO₂ viskositeit.

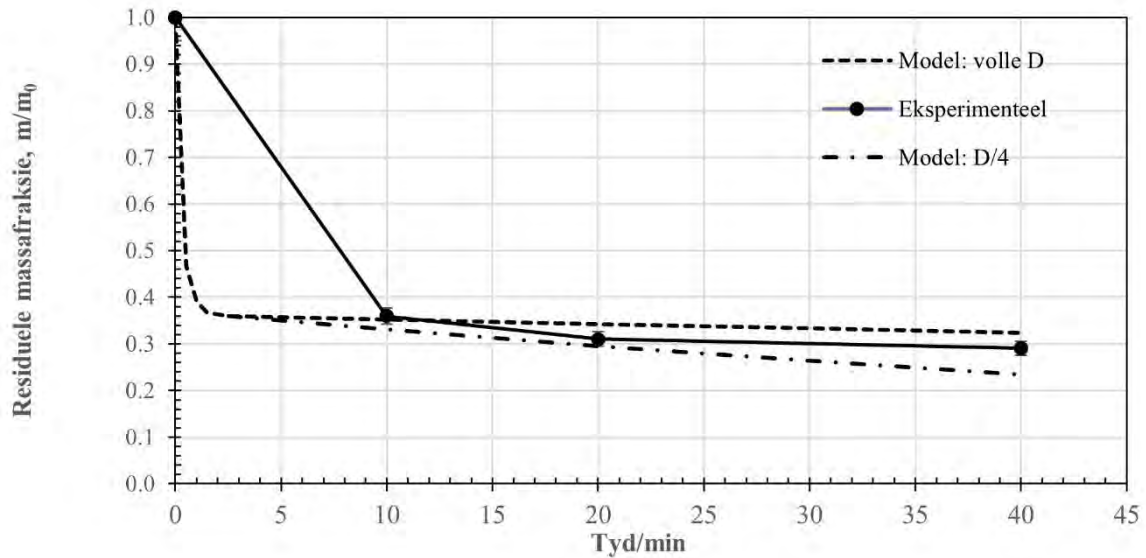
Figuur 6-20 toon die voorspelde reaksietye vir die tru-Boudouardreaksie slegs vir vergassing – sonder die pirolisestap – vir verskeie temperature en partikelgroottes. Die massa-oordragbeheerde reaksies bereken vir tipiese Reynoldsgetal waardes (8–250) in die temperatuurgebied 200–1 200 °C. Die gasfase-eienskappe van CO₂ is verkry m.b.v. die termodinamiese sagtewarepakket Terra [141]. By lae temperature is die massa-oordragtempo's beduidend vinniger as die chemiese reaksietempo's. Vir die groter partikels konvergeer die voorspelde massa-oordragtempo's eers by 1 200 °C met die chemiese reaksietempo's. Bokant hierdie temperatuur is die chemiese reaksietempo's vinniger as die massa-oordragtempo's, wat dan die tempobepalende stap word. Die beplande plasma-gesteunde vergassing is beplan vir die bereik van 900–1 100 °C. Onder suiwer CO₂ atmosfeer kan massa-oordragbeheer redelikerwys uitgesluit word wanneer die reagens goed vermeng is en die verkoolde rubber voermateriaal nie ophoop nie.



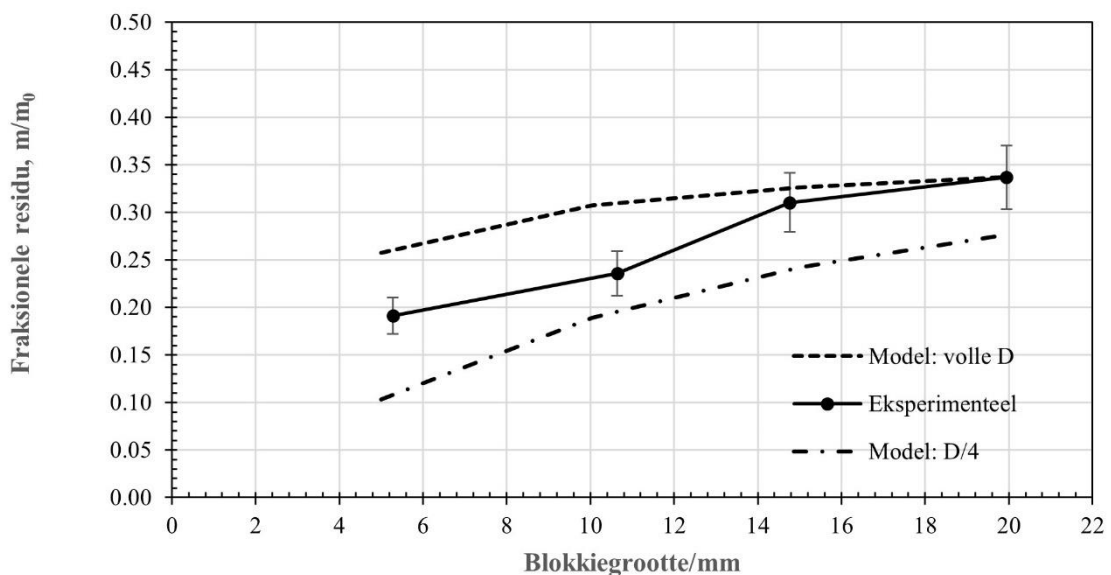
Figuur 6-20: Voorspelde reaksietye vir verskillende rubbermonstergroottes vir krimpende partikels onder chemiese-reaksie- en massa-oordrag (MO) beheer.

In Figuur 6-21 is die tydafhanklike waardes gestip vir die residufraksie van 'n 15 mm rubberkubus by 860 °C, onder suiwer CO₂. Daar is 'n vinnige aanvanklike vervlugting, gevolg deur 'n aanmerklik stadiger massaverlies tydens vergassing deur die tru-Boudouardreaksie. Die grootte van die partikel skep 'n belangrike probleem met die gebruik van die krimpende-partikel chemies-beheerde model (verg. (6-6)). Soos hierbo bespreek, verbreekel die monster gedurende pirolise en vorm 'n hoop geagglomereerde sub-mm fragmente. Akkurate modellering sal karakterisering van partikelgrootteverspreiding, partikelmorfologie en -porositeit vereis, wat buite die bestek van die huidige verkenende ondersoek val, waar die slegs gesoek is na breë, semi-kwantitatiewe riglyne. Modelvoorspellings vir die volle oorspronklike afmeting, D, en D/4 is gesuperponeer op die eksperimentele datapunte, wat die algemene tendens volg en redelik binne hierdie grootteband val vir $D \geq 10$ mm.

Die massafraksie kool- en asreste verkry ná 20 min reaksietyd onder suiwer CO₂ by 860 °C is gestip as funksie van blokkie-afmetings (Figuur 6-22). Vir 'n 20 mm blokkie het die tru-Boudouardvergassing na 20 min nog skaars begin, terwyl dit vir 'n 5 mm blokkie reeds goed op pad is. Weereens is die modelvoorspellings vir monstergroottes D en D/4 op die eksperimentele datapunte en weereens val laasgenoemde redelik goed binne die bandwydte.



Figuur 6-21: Tydafhanklike residufraksie vir 15 mm rubberblokkies onder CO₂ vloei by 860 °C.



Figuur 6-22: Afmetingafhanklike residufraksie na 20 min onder CO₂ vloei by 860 °C.

Soos in die inleiding genoem is daar vele modellering- en eksperimentele ondersoekes in die oop literatuur te vinde. Die resultate daar gerapporteer is grootliks in ooreenstemming met die eksperimentele bevindinge wat hier gerapporteer word. Sommige gepubliseerde resultate is nie bruikbaar nie omdat dit versamel is in ander belangstellingsvelde. 'n Paar van die meer relevante publikasies word nou bespreek.

Die verslae van die outeurs wie se data in hierdie publikasie gebruik is, bevat almal modelle van verskillende vlakke van sofistikasie. Bouvier e.a. [43] gebruik 'n ruwe termiese model wat 'n eenvormige temperatuurverdeling aanvaar asook eenvoudige kinetiese modellering vir hul

redelik groot monsters. Hulle pas hul dinamiese massaverliesdata met eenvoudige sigmoïdale krommes en demonstreer goeie ooreenstemming tussen modellering en eksperiment. Die model wat deur Haydary e.a. ontwikkel is, is aansienlik meer gesofistikeerd. Dit koppel die kinetika as energie-put aan Fourier II in 'n sferiese koördinaatstelsel met toepaslike begin- en randkondisies. Die temperatuur van die monsteroppervlak word aangeneem die oondtemperatuur te wees. Hulle rapporteer reaksietye van 50–130 s vir partikelgroottes 4–8 mm, soos gemeet met isotermiese TGA by 550 °C. Ooreenstemming tussen model- en eksperimentele data is goed en hul eksperimentele tydwaardes is gebruik in hierdie ondersoek. Die model wat ontwikkel is deur Larsen e.a. [277] is selfs meer omvattend en sluit hitteoordrag deur beide konveksie en straling in, tesame met faseveranderinge.

Yang e.a.. [54] modelleer die reaksie as 'n bewegende front wat begin met smelting, gevolg deur borreling en vervasting met gebruik van Fourier II in diskrete formaat vir silindriese koördinate, vir hitte-oordrag slegs deur straling. Hulle model is gekalibreer teen metings geneem van 'n aansienlik groter monster as wat in hierdie ondersoek gebruik is – 'n silinder van 40 mm diameter, 60 mm hoog – en by temperature tot 480 °C. Die blaasvorming wat hier waargeneem is (Figuur 6-8) bevestig hul idee van 'n plastiese oorgangsfase gevolg deur vervasting wat in hierdie geval 120 s was vir 'n 10 mm blokkie by 635 °C (Figuur 6-8 (f)).

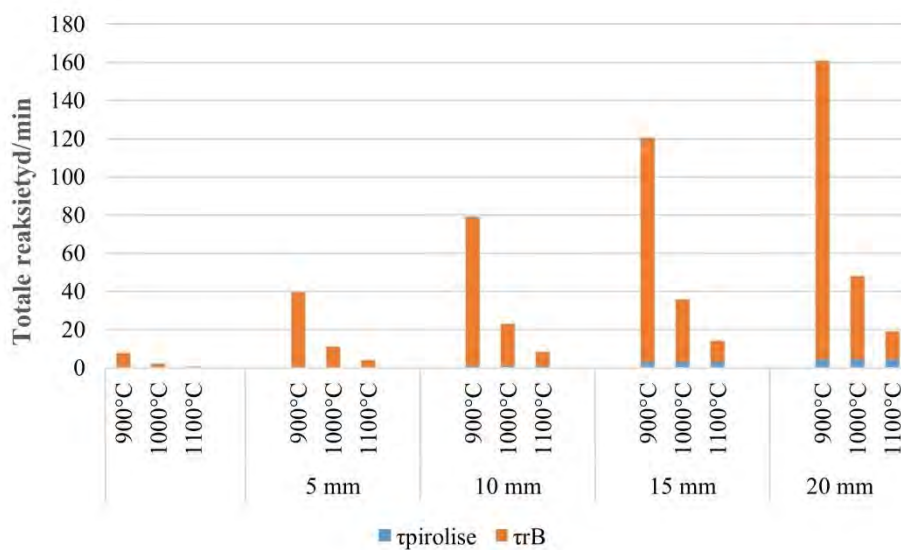
Aylon e.a. [40] ondersoek die invloed van partikelgrootte op die pirolise van rubberpartikels (2 mm, 1 mm and <1 mm) in 'n vastebed (platenmandjie) TGA opstelling. Hulle vind dat vir hierdie partikelgroottegebied die vervlugtigingskrommes in alle gevalle oorvleuel het en dat die monsters volle omskakeling bereik het. Hulle kom tot die gevogtrekking dat die invloed van hitte-oordrag weglaatbaar is en gebruik sub-1 mm materiaal vir die res van hul ondersoek waar die monster meer verteenwoordigend en homogeen van samestelling was. Dit stem ooreen met ons bevindings. Hulle werk is egter uitgevoer met gebruik van 'n konstante verhittingstempo en hul reaksietye kon nie direk vergelyk word met die data – wat onder isotermiese kondisies versamel is – van hierdie ondersoek nie.

Die modellering waarna in die vorige paragraaf verwys word gebruik sonder uitsondering eindigeverskil diskretisering van die toepaslike vergelykings en doelgemaakte kode. 'n Artikel deur Khiari e.a. [284] wat onlangs verskyn het, rapporteer 'n meer reken-intensiewe analise van rubberpirolise met die gebruik van 'n eindige-verskil kommersisële sagtewaremodel. Die model is ontwikkel vir kubiese monsters met die gebruik van: vyf gelyktydige chemiese reaksies met kinetiese parameters geneem van Cheung e.a. [262]; konvektiewe hitte-oordrag na die monsteroppervlakte; dampvloei vanaf die binnekant van die monster; en waardes van

fisiiese eienskappe wat verander na gelang van die omsettingsgraad. Hulle het 'n temperatuurgebied laer as dié van belang vir die huidige ondersoek, verken. Die verhittingspatroon wat die model voorspel, stem ooreen met dié in Figuur 6-8. Hulle rapporteer vir 'n 20 mm blokkie by 550 °C 'n reaksietyd van 3300 s om 'n omsetting van 60–65 % te bereik – 'n grootte-orde langer as dié wat hier berig word – wat getuig van die kompleksiteit van die probleem.

Min is in die ope literatuur beskikbaar t.o.v. makro-monster vergassing met CO₂.

Die resultate wat hierbo aangebied word laat toe dat dit geëkstrapoleer kan word na die partikelgrootte en temperatuurgebied van toepassing vir plasmaproessering van banderubber – sien Figuur 6-23. Die eksperimentele waarnemings toon dat die rubbervoer verkool en dat die kooks verkrummel na sub-mm fragmente. Die reaksietempo vir die tru-Boudouard sal dus identies bly en reaksietyd toeneem met monstergrootte. Die hitte-oordragtempo tydens pirolise sal egter die latente tyd vir die reaksie oorheers.



Figuur 6-23: Totale voorspelde pirolise-vergassingstye vir verskillende groottes rubberpartikels in die temperatuurbereik 900–1 000 °C.

6.5 Gevolgtrekkings

Vir reaktorontwerpdoeleindes vir die pirolise en tru-Boudouard vergassing van skroot bandepartikels in die bedryfsgebied van 900 °C tot 1 100 °C kan die relevante resultate as volg opgesom word:

- Hitte-oordrag is die tempobepalende stap vir die eerste pirolisegebeurtenis en die reaksiekinetika kan geïgnoreer word. Vanselfsprekend sal beide die entalpie vir

verhitting en bindingsplyting/vorming, d.i. pirolise, in ag geneem moet word vir akkurate energiebehoefte;

- Tydens pirolise verkool die rubberblokke en fragmenteer tot sub-mm partikels;
- Die fragmente ondergaan geredelik die tru-Boudouardreaksie en die tempo sal beïnvloed word deur die CO₂ partiële druk. Indien die plasmabrande met 'n ander gas as CO₂ bedryf word, sal die verdunningseffek in ag geneem moet word;
- Vir akkurate modellering sal die partikelgeometrie, -morfologie, -oppervlakarea, --porositeit, ens. in berekening moet word;
- Daar word verwag dat die tempo van die tru-Boudouardreaksie eers bo 1 200 °C beïnvloed sal word deur CO₂ diffusie na die kookspartikeloppervlak vir kooksreste met toeganklike reaksieoppervlaktes.

Hoofstuk 7.

Plasma-eksperimente

7.1 Inleiding

Die eksperimentele werk is uitgevoer m.b.v. 'n nuut-opgerigte 15 kW(e) plasma-vergassingstelsel. Die program het dus noodwendig die eerste inbedryfstelling daarvan ingesluit. Die toerusting was ontwerp om organiese materiaal met lug, suurstof en stoom, of kombinasies daarvan, te vergas waar die reaksiekinetika vinnig is. Die reaktorvolume (4.7 L) bied onder normale bedryfskondisies by 1 000 °C 'n gas- en partikelvertoefyd van die orde 2 s, wat, soos aangetoon sal word, onvoldoende is vir die bereiking van ewewig in die tru-Boudouardreaksie. Aangesien sulke toerusting 'n aansienlike kapitaalkuitgawe vereis, was die bou van 'n nuwe reaktor buite die kwessie.

7.2 Mikpunt

Onderweg na die uiteindelijke ontwerp van 'n plasmagesteunde vergassingsproses is die voorafgaande kleinskaal enkellading-ondersoeke met TGA (kinetika) en buisoonnd (gedrag van enkelpartikels) uitgebrei na die kilogramskaal met kontinue materiaaltoevoer. Prosesinligting soos energieverbruik, massa-en energiebalanse, afgas- en residusamestelling, en die korrelasie moes verkry word, wat tesame met die voorafgaande resultate in die ontwerp van 'n loodsaanleg gebruik sal word.

7.3 Eksperimenteel

Die plasma eksperimente is voorafgegaan deur 'n termogravimetriese studie (mg skaal) onder N₂, O₂ en CO₂ vloei, teen 2, 5, 10, 15 en 20 °C/min, tussen kamertemperatuur en 1 100 °C (Hoofstuk 5). Die resultate is verwerk tot 'n praktiese kinetikamodel. Hierna is die pirolise en vergassing van diskrete (kubiese) rubbermonsters met 5–20 mm sywandlengtes onder beheerde kondisies in 'n buis-oond uitgevoer waartydens die hitte-oordrag gedrag van die materiaal onder N₂ en CO₂ vloei ondersoek is oor die gebied 400–1 100 °C (Hoofstuk 6). Hieropvolgend is beplan vir 'n reeks vergassingseksperimente op kg h⁻¹ skaal in 'n termiese-plasma reaktor om data te versamel wat m.b.v. die verkreeë kinetika- en hitte-oordragdata vir die ontwerp van 'n loodsaanleg gebruik kan word. Vergassing van rubbermonsters in 30 kW (nominale) N₂-plasma-opstelling teen voertempo's van 0.5 tot 2.5 kg/h is beplan.

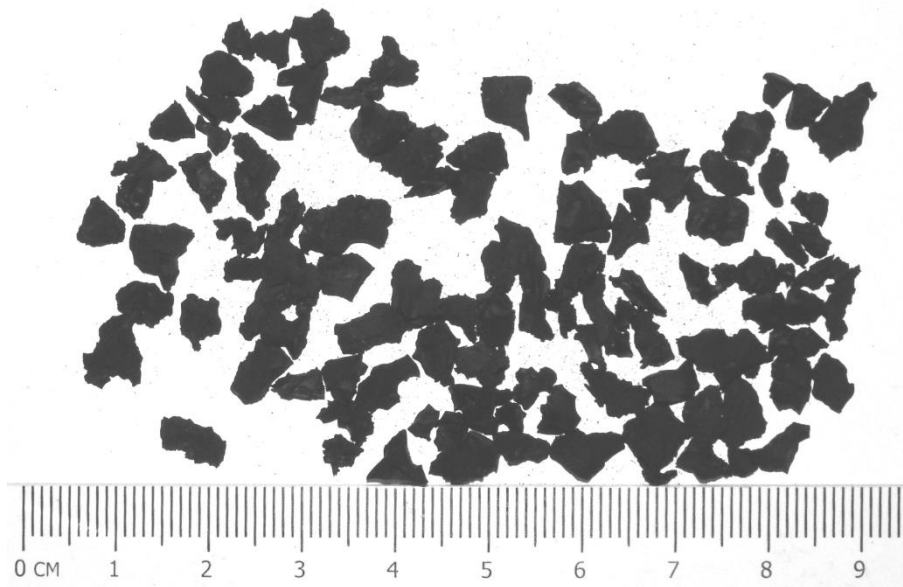
7.3.1 Materiale

Die interne hitteoordrag in die monsters word o.a. bepaal deur die kleinste afmeting van die partikel. Drie verskillende banderubbermonsters is gebruik vir die vergassingseksperimente,

nl. <1 mm skaafsels (Figuur 7-1), 3–5 mm rubberkorrels (Figuur 7-2), verskaf deur Mathé en loopvlakmateriaal verskaf deur 'n plaaslike versolingshandelaar en versnipper en gesif is om 'n 6–12 mm.fraksie te verkry (Figuur 7-3)



Figuur 7-1: Rubberskaarfsels.



Figuur 7-2: Rubberkorrels.



Figuur 7-3: Rubbersnippers.

Die hoop- en gepakte (ingeskud) digthede van die rubberpartikels word in Tabel 7-1 opgesom. Weens die hoekige, oneweredige vorm van die 6–12 mm snippers was daar prakties geen verskil tussen die los en gepakte hoopdigthede nie.

Tabel 7-1: Hoopdigthede van rubbermonsters.

Monster	Los hoopdigtheid (kg/m ³)	Gepakte hoopdigtheid (kg/m ³)
< 1 mm skaafsels	288.5	361.1
3–5 mm korrels	481.5	515
6–12 mm snippers	485.7	485.7

Literatuurwaardes vir die proksimale en elementsamestelling [222] van voertuigbande word in Tabel 4-1 en Tabel 4-2 respektiewelik getoon tesame met analyses van die rubber in hierdie studie gebruik.

7.3.2 Toerusting

Aangesien die produkgas brandbaar en plofbaar is, is die plasmatoerusting gehuisves in 'n 45 m³ instap-dampkas met ventilase via 'n plaaslike afsuigskerm bokant die toerusting (390 m³/h, 8.7 lugruilings/h). Die kragbron, prosesgasvoorraad, afgas-monsterpunt, prosesbeheer- en registreertoerusting is buite die veiligheidsafskorting aangebring.

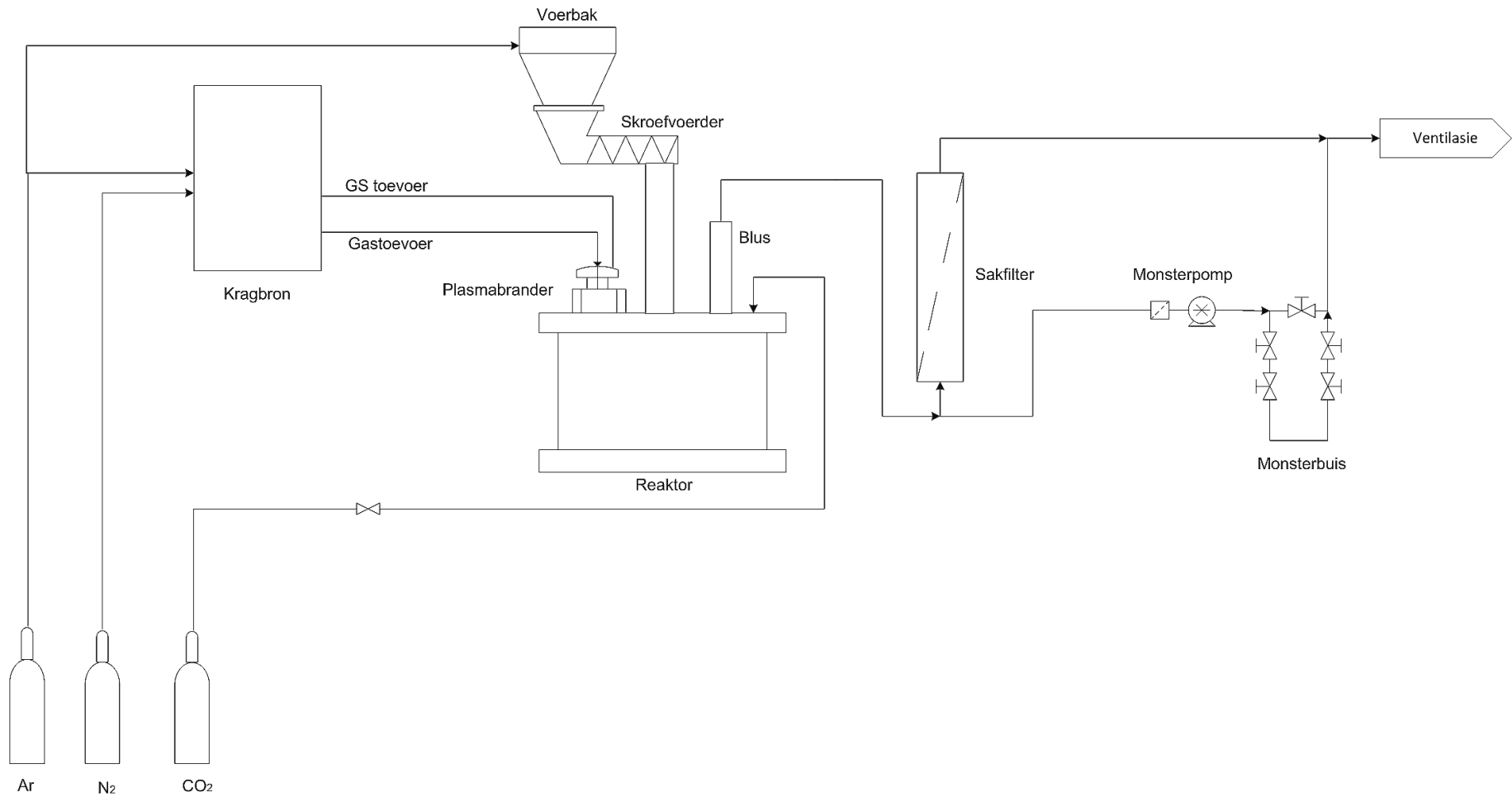
'n Vereenvoudigde prosesvloei-diagram van die plasmatoerusting word in Figuur 7-4 getoon. Aansigte van die toerusting, filtreer-en monsterneming en koelwater-beheerstelsel is te sien in Figuur 7-5 en Figuur 7-6. Koelwater na die plasmabrande, reaktor, voerbuis en blushitteruiler word voorsien vanaf 'n voorraadtenk via 'n hitteruiler en verkillerlus. Die koelwatervloei is beheer aan die stroom-af kant van die toerusting om die druk in die stelsel konstant te hou (Figuur 7-7, Figuur 7-8).

'n 30 kW stroombeheerde gelykstromkragbron bedien 'n waterverkoelde nie-oordragboog plasmabrande wat op die deksel van die reaktor gemonteer is. Die energietoevoer na die plasmabrande word beheer deur die stroom te verstel. Die spanning pas outomaties aan na gelang van die gasvloei en stroom/spanningkarakteristieke van die brande. Die plasma entalpie word beheer deur die gasvloei en/of elektriese stroom stelpunt te verander en sodoende kan die reaktortemperatuur gerieflik beheer word. Stikstof word normaalweg as plasmagas gebruik en die oksideermiddel (O_2 , CO_2 , stoom, lug of kombinasies daarvan) by 'n afsonderlike punt ingelaat na gelang van die eksperimentele mikpunte. Plasmagasvloei, asook die koelwater vloei en temperatuurstyging by die anode en katode, word gemeet sodat die termiese doeltreffendheid en plasma entalpie bereken kan word.

Die reaktor is teen 1 000 – 1 200 °C bedryf en is belyn met 'n chemies weerstandige vuurvaste materiaal, omring deur isoleermateriaal en 'n waterverkoelde huls. Die voermateriaal word teen 'n gekose konstante tempo m.b.v. 'n gekalibreerde skroefvoerder deur 'n water-verkoelde koppelstuk by die reaktor ingelaat. Die skroefvoerder word bedien vanuit 'n lugdigte voorraadbak wat met Ar gespoel word.

Die warm produkgas verlaat die reaktor deur 'n waterverkoelde dubbelwand blushitteruiler waar dit vinnig afgekoel word om vorming van ongewenste byprodukte en besoedelstowwe te onderdruk.

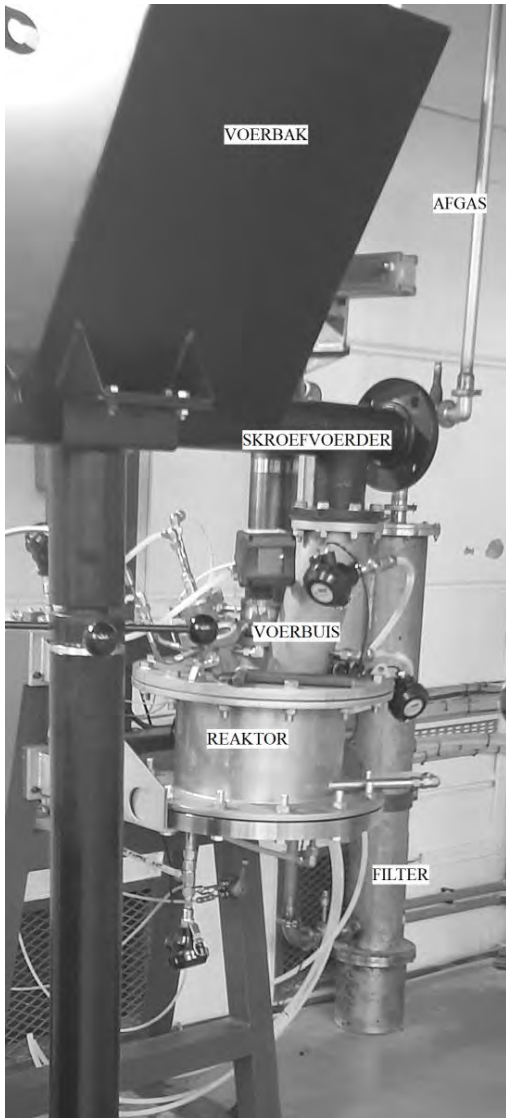
1



2

3

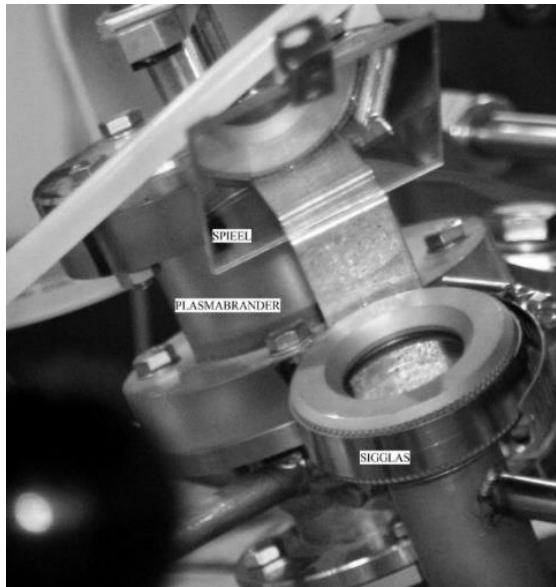
Figuur 7-4: Vereenvoudigde vloediagram van die eksperimentele plasmavergasserstelsel.



(a)



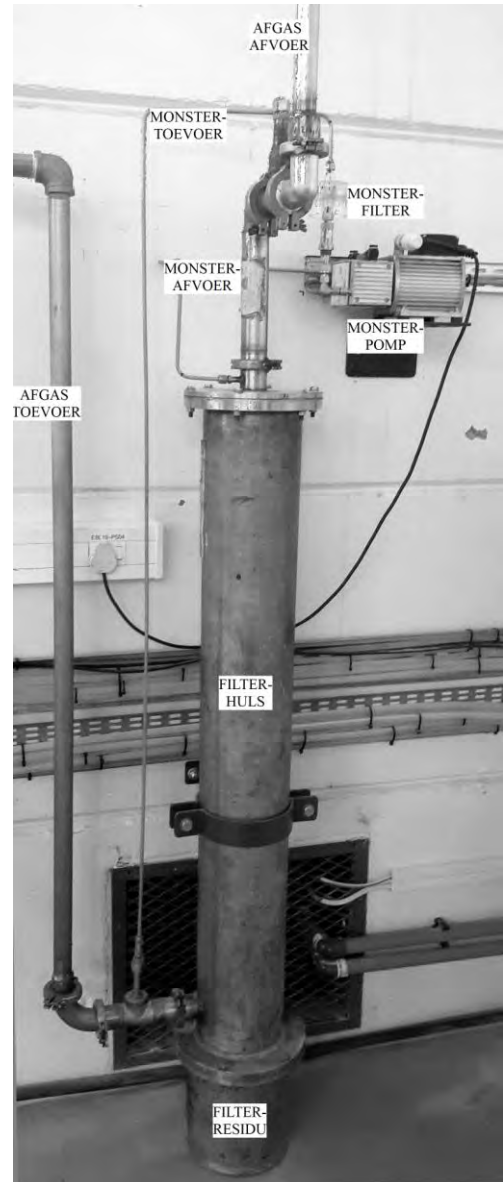
(b)



(c)



(d)

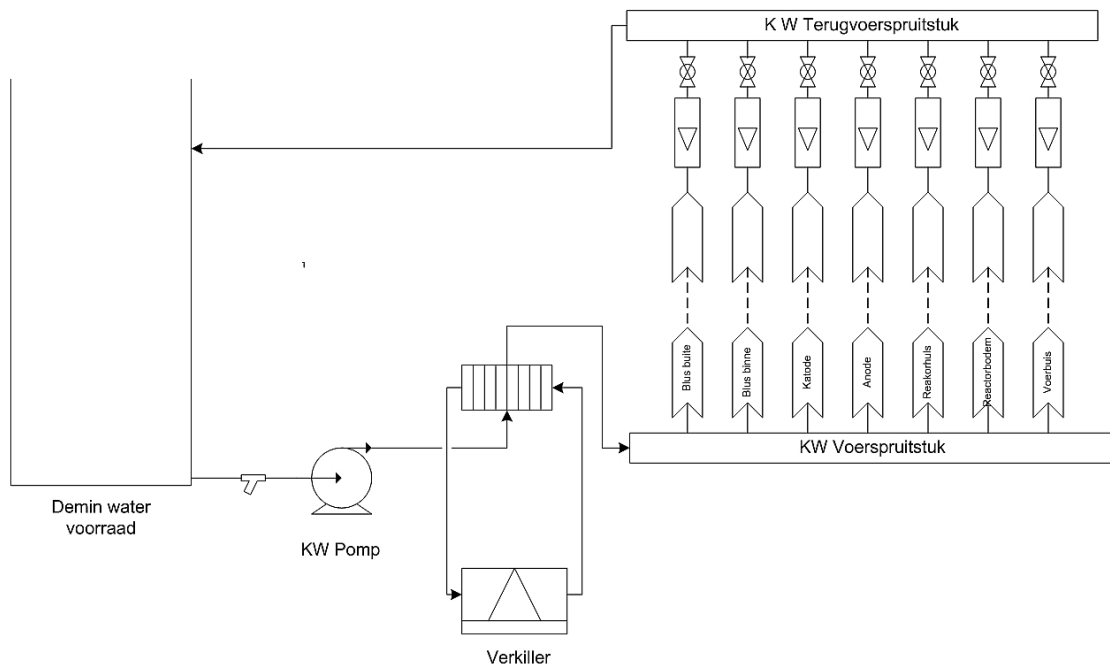


(e)

Figuur 7-5: Aansigte van die plasmavergassingtoerusting (a), (b) plasmareaktor en voerbak (c) sigpoort met spieël (d) Instrumentasiepaneel (e) Afgasfilter en monsterpomp.

7.3.2.1 Koelwaterstelsel

Die plasmabranders en reaktortoerusting is verkoel deur 'n 1.5 bar gesloteluss-deminwaterstelsel bestaande uit 'n voorraadtank, sentrifugale pomp, plaathitteruiler en verkiler. Komponente is voorsien deur individuele lyne vanaf 'n toevoerspruitstuk. Die watervloei is aan die uitlaatkant gemeet met rotameters soos geïllustreer in Figuur 7-6 en Figuur 7-7.



Figuur 7-6: Vereenvoudigde koelwatervloei-diagram.



Figuur 7-7: Koelwaterbeheer.

7.3.2.2 Kragbron en plasmabranders

'n 30 kW stroombeheerde GS kragbron met 'n 200 V/150 A operasionele venster is gebruik. Die 15 kW plasmabranders is inbedryfgestel met Ar en dan oorgeskakel na N₂ teen 'n konstante

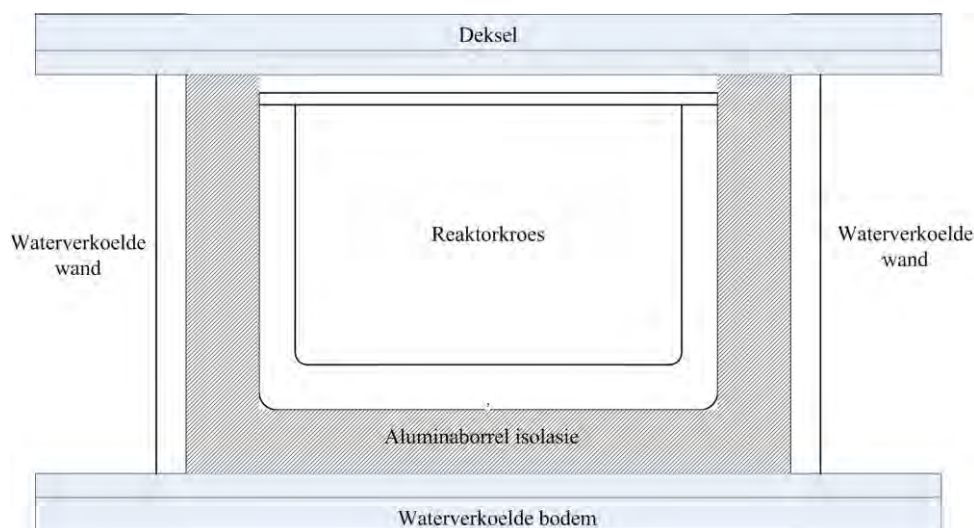
vloei van 34.6 L/min (2.4 kg/h). Die eenvoudigste manier om die temperatuur in die reaktor te verstel is deur die plasmastroom, en dus die entalpie van die plasma te verander. Dit is ook moontlik om die entalpie van die plasma te verstel deur die gasvloei te verander, maar dit bemoeilik die energiebalans berekening. Die energieverliese en elektrodeleefte in die plasmabrande is o.a. afhanklik van die plasma-entalpie, sodat daar 'n optimum praktiese bedryfsvenster is.

7.3.2.3 Voerbak en skroefvoerder

Vastestoftoevoer na die reaktor was vanaf 'n lugdigte voerbak wat met 2.36 kg/h Ar deurgespoel is om terugvloei van sintesegas na die houder te voorkom. Die vastestof word uit die bak gevoer met 'n spiraalskroef waarvan die snelheid beheer kan word vanaf die eksterne beheerpaneel (Figuur 7-9). Die voerder is vir elk van die gebruikte partikelgroottes (<1 mm, 3–5 mm en 6–12 mm) gekalibreer.

7.3.2.4 Reaktor

Die reaktor bestaan uit 'n silindriese vlekvrystaal houder met waterverkoelde sywande en bodem (Figuur 7-5). In die reaktorhuls is 'n 4.7 L silikonkarbid kroes – 200 mm binnediameter, 150 mm diep, met 20 mm dik wande – aangebring. Die kroes is omring met aluminaborrel-isolasie van 36 mm aan die kante en 10 mm op die waterverkoelde bodem. Die bokant van die kroes is bedek met 'n 10 mm silikonkarbid dekplaat, aan die bokant bedek met 'n 5 mm laag keramiekwolisolasië. Die boonste deksel van die reaktor, waarop die plasmabrande, blushitteruiler, 'n sigpoort en voerbuis gemonteer is, is slegs deur konveksie verkoel. 'n Skematiese deursnitvoorstelling van die reaktor word in Figuur 7-8 getoon.



Figuur 7-8: Skematiese deursnit van die plasmareaktor.

7.3.2.5 Blushitteruiler

Die afgas verlaat die reaktor deur 'n waterverkoelde dubbelwand blushitteruiler toegerus met 'n ossilerende skraper om stofaanpaksels te verwyder wat deur termoforese op die koue wande neerslaan.

7.3.2.6 Afgasfilter

Die afgasstroom word finaal gesuiwer deur 'n hoë-doeltreffendheid (Gortex, PTFE) sakfiltreerstelsel en vrygelaat in die ventilasiesstelsel.

7.3.2.7 Monsterneming

Gasmonsters is onttrek vanaf die inlaat van die afgasfilter, gefiltreer en gepomp na 'n monsterpunt buite die afskermingsgebied waar dit in gasdigte U-buise versamel is vir GC analise (Figuur 7-4, Figuur 7-5(e)).

Na afloop van 'n stel eksperimente is monsters van die verkoelde residu uit die reaktor en afgasfilter geneem vir TGA en BET analise, waarna die toerusting skoongemaak is en die residu versamel en geweeg is. Foto's is ook geneem met 'n Zeiss optiese mikroskoop toegerus met 'n digitale kamera.

7.3.3 Analitiese instrumente

Verkoolde residu is geanaliseer m.b.v. Quanta FEI 200 D skandeer-elektronmikroskoop (SEM) by 'n versnelspanning van 15 kV. EDX analyses is tydens opnames gedoen met 'n EDAX Octane detektor met kolgrootte van 6.5 mm. TEAM elementkwalifikasiesagteware is gebruik.

Oppervlakarea en porositeitsmetings is uitgevoer met 'n Micrometrics TriStar 3000 instrument. Proksimale samestellinganalises is uitgevoer d.m.v. 'n SDT Q600 V20.9 Build 20 TGA instrument. C, H, N en S is bepaal met 'n a Thermo Scientific Flash 2000 Organiese Element Analiseerder en O is deur verskil afgelei.

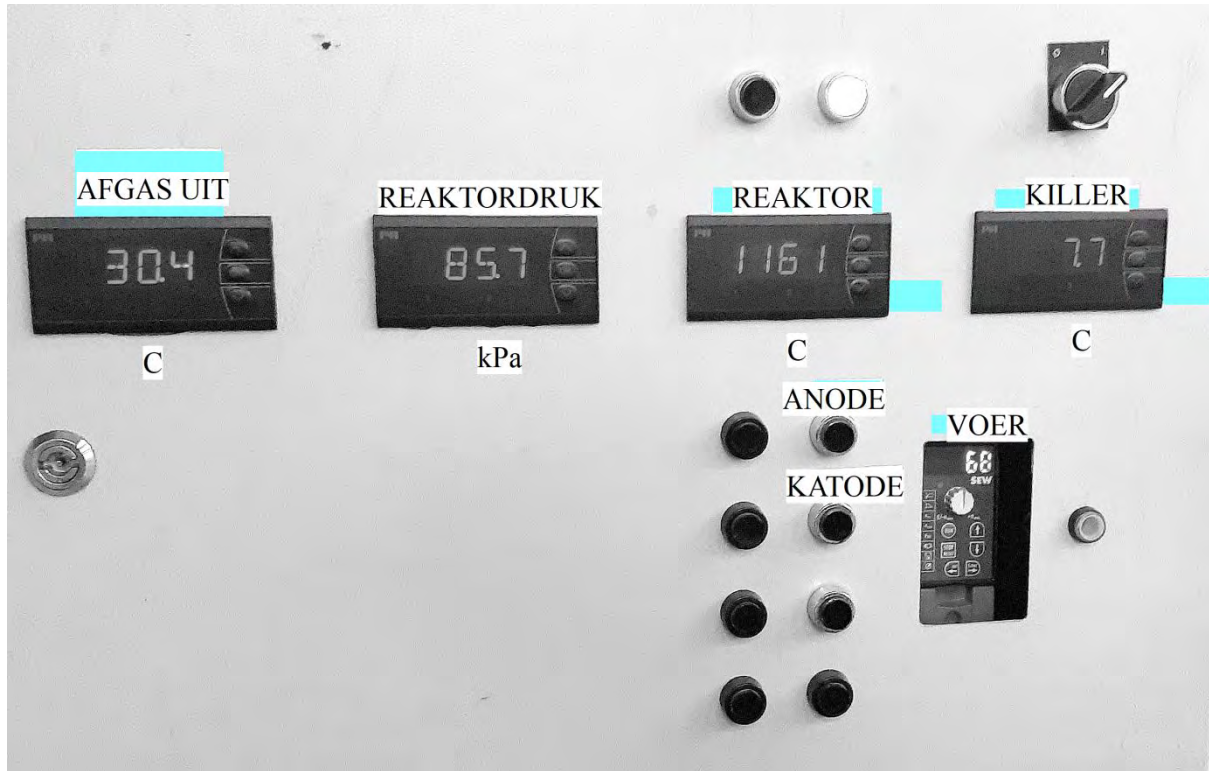
Optiese mikroskopie is gedoen met 'n Zeiss Discovery V 20 stereomikroskoop toegerus met 'n Zeiss Axiocam digitale kamera gekoppel aan 'n rekenaar en toepaslike sagteware.

Gassamestelling het deur gaschromatografie geskied. Proses-en plasmagasvloeieters is m.b.v. 'n Gillian "Gillibrator" borrelvloeieter gekalibreer.

7.3.4 Data-opname

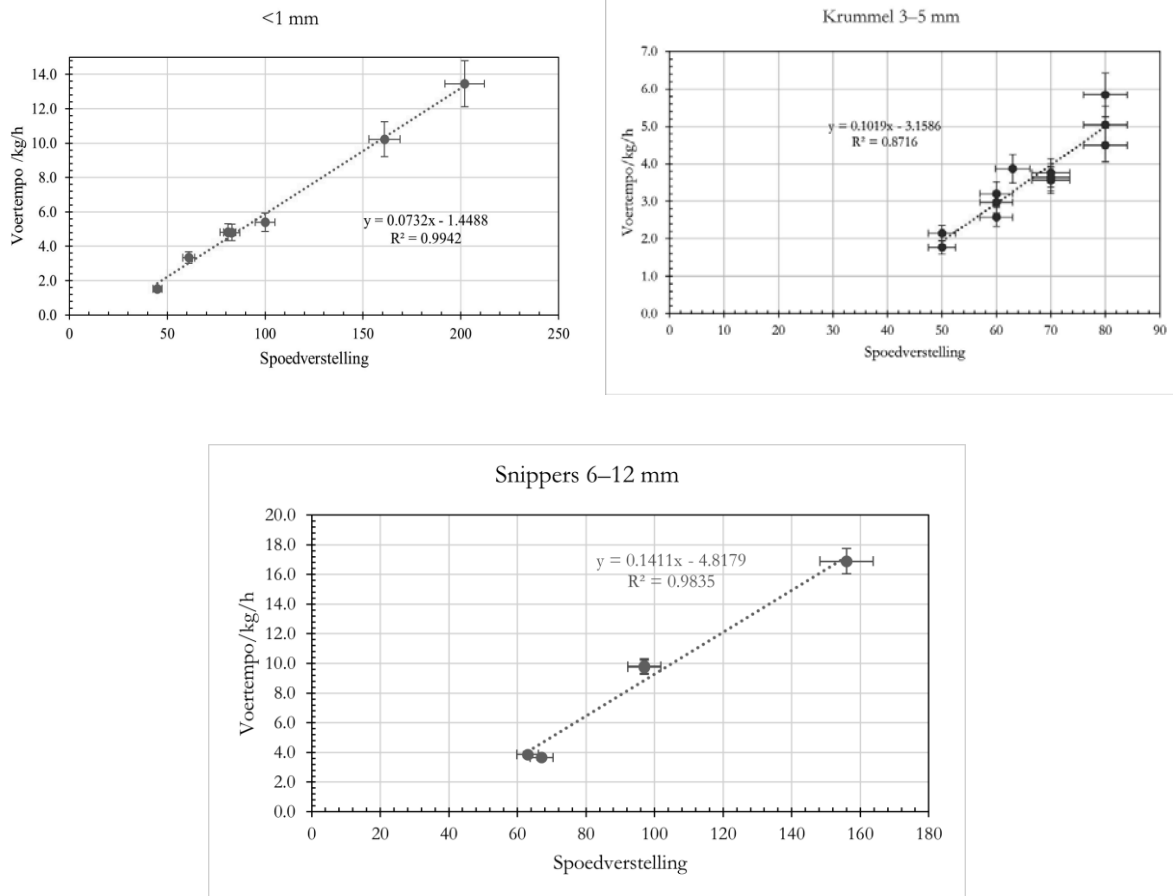
- Gasvloeie is vooraf ingestel en per hand aangeteken.
- Die plasma het baie stabiel geloop en die krag-inset (V, A) is met 10–20 min intervalle per hand aangeteken.
- Die skroefvoerder is vooraf gekalibreer vir elk van die rubberpartikel groottes.
- Koelwatervloeie is stroom-af van die toerusting gereguleer om die druk in die stelsel konstant te hou (Figuur 7-7). Die vloeie is deurgaans konstant gehou en by die aanvang van elke lopie aangeteken.
- Koelwatertemperature is gemeet m.b.v. resistiewe temperatuur detektors (RTD's), aangebring by die koelwaterinlaatspruitsuk en by die uitlate van die reaktorkomponente: katode, anode, voerstuk, binne- en buiteblushulse. Koelwatertemperature is met 10 s intervalle opgeneem deur 'n Eurotherm 6100 multikanaalregistreerder en as Excel-lêers verkry.
- Die reaktortemperatuur is gemeet d.m.v. R-tipe- en die gastemperatuur by die blusuitlaat met K-tipe termokoppels. Hierdie, en die koelwaterinlaat temperatuur (killer), reaktortemperatuur en -druk en voerderverstelling is op die beheerpaneel vertoon (Figuur 7-9). Die inligting op die beheerpaneel is tydens inbedryfstelling per hand neergeskryf, maar daarna vir die duur van elke lopie d.m.v. video-opname

geregistreer. Hierdie inligting is met die tydsverloop van die dataregistreerder gesinchroniseer en vir elke 10 s interval daarna vanaf die video per hand ingevoer in die ooreenstemmende Excelblad.



Figuur 7-9: Instrumentasie- en beheerpaneel

Die kalibrasiekrommes vir die skroefvoerder word in Figuur 7-10 getoon.



Figuur 7-10: Voerderkalibrasiekrommes vir verskillende partikelgroottes.

Die fyner materiaal (<1 en 3–5 mm) het betroubaar gevoer. Die 6–12 mm materiaal het probleme veroorsaak a.g.v. die gaping tussen die skroef en die huls van die voerder – die stukke rubber het in die gaping vasgesit en die voerder tot stilstand gebring. In 'n poging om die wrywing te oorkom, is die materiaal in die voerbak met 'n gliserien/watermengsel bespuit sodat 'n dun gliserienlagie die partikel kon smeer. Hierdie poging was slegs gedeeltelik suksesvol en daar moes gedurig tydens 'n lopiese gekyk word of die skroef nog draai. Van eweredige voer was daar min sprake.

7.3.5 Eksperimentele beplanning

Tydens die oorspronklike beplanning is aandag gegee aan 'n reeks moontlike oksideermiddels, nl. CO₂, CaCO₃/dolomiet, stoom, lug en suurstof en kombinasies daarvan. Uiteindelik sal die keuse gemaak moet word op grond van die ekonomie en singasaanwending, hetsy vir kragopwekking met binnebrandenjins of turbines, FT sintese of direkte verbranding.

Vir die doel van hierdie reeks eksperimente is CO₂ as oksideermiddel gebruik. Ontwrigting deur die Covid epidemie, en ander faktore, het 'n vertraging van byna twee jaar in die aanvanklik-beplande skedule veroorsaak. Met beperkte oorblywende tyd beskikbaar moes die ondersoek ingeperk word tot die reeks eksperimente soos in Tabel 7-2 uiteengesit.

Tabel 7-2: Opsomming van plasma-eksperimente uitgevoer.

Eksp. no	Partikelgrootte (mm)	Voer (kg/h)	N ₂ (kg/h)	CO ₂ (kg/h)	Plasma (kW _e)	Reaktor (°C)(min)	Reaktor (°C)(maks)
Inbedryfstelling							
220908_1			2.54	4.6	12	865	898
220913_1			2.54	1.36	12.87	990	1017
220915_1	<1	0.5	2.04	1.9	16.7	965	1037
220922_1	<1	0.75	2.42	1.9	14.72–15.8		1057
Eksperimente							
220928_1	<1	1	2.42	1.9	15.6	845	1026
		1.5	2.42	1.9	15.6	837	1023
221005_1	<1	0.5	2.42	1.9	15.84	994	1235
		0.75	2.42	1.9	15.18	1160	1203
221020_1*	3–5	0.5	2.42	0	15	947	1246
	3–5	0.75				846	1441
	3–5	1				1394	1574
221102_1	3–5	1.73	2.42	1.9	16.6	981	1163
221123_1	3–5	1.73	2.42	1.9	16.56	970	1157
221207_1	6–12		2.42	1.9		1985	1192

*Lopie na 50 min gestaak om toerusting te beskerm teen oorverhitting; **4 kg h⁻¹ (nom), lopie moes na 45 min gestaak word weens voerfaling.

Die eksperimentele werk is voorafgegaan deur 'n uitgebreide inbedryfstellingsfase. As gevolg van die kompleksiteit en koste daaraan verbonde, kon geen materieële modifikasies aan die toerusting gemaak word nie.

Aanvanklik is 'n ge-automatiseerde 15 kW kragbron, met ingeboude N₂ en Ar massavloeiometers, wat geprogrammeer kon word om die inbedryfstelling en van die plasma automaties te doen. Dit het egter onklaar geraak en moes vervang word met 'n 30 kW eenheid wat per hand bedryf word. Dit het o.a. die kalibrasie van die nodige gasvloeitometers vereis.

Die inbedryfstelling het die aftasting van die parameterruimte t.o.v. plasmagasvloei, CO₂ vloei, Ar vloei na die voerbak, die kalibrasie van die gasvloeimeters, temperatuur in die reaktor, en energieverliese na die koelwater behels. 'n RTD is by die koelwater inlaatspruitstuk aangebring en die uitlees oor 'n gebied van 0 °C (smeltende ys) tot 55 °C gekalibreer teen 'n

kwiktermometer met 'n 1 °C resolusie. Die uitlees het 'n afwyking van +3 °C getoon, is vervang en herkalibreer. Hierdie keer het die afwyking gewissel van +0.56 °C by 0 °C tot +0.75 °C by 40 °C en kon 'n meer akkurate berekening van die energiebalans gemaak word.

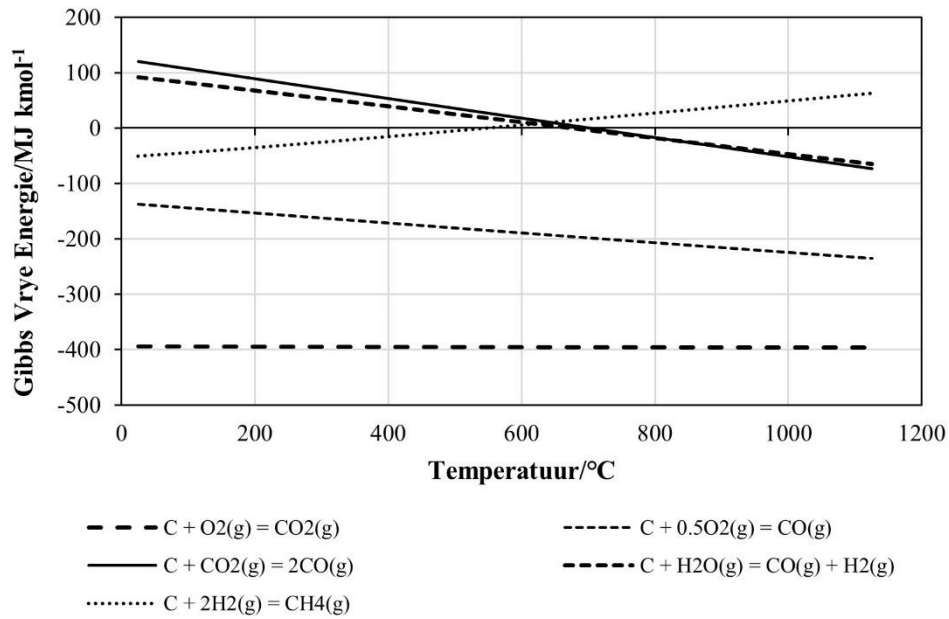
Die invloed van partikelgrootte en voertempo is ondersoek deur tydens 'n lopie die rubber in 15 min stappe te voer teen 0.5, 0.75 en 1 kg/h vir elk van die drie partikelgroottes. Onder die heersende kondisies was die maksimum voertempo tot 1 kg/h beperk deur die vertoefyd in die reaktor. Die voerder is oorspronklik ontwerp om lae hoopdigtheid versnipperde materiaal (papier, biomassa) te voer. Hier moes dus in die heel onderste bereik van die toerusting gewerk word en moes die voerder met berekende tussenposes aan- en afgeskakel word om die gewenste oorhoofse tempo te verkry – wat die bedryf van eksperimentele lopies aansienlik gekompliseer het. Vir die aan/afskakelperiodes is 'n algoritme in Excel geskryf wat die voerderkalibrasiekromme en gewenste tempo vir elke tempoverandering tydens 'n lopie in ag geneem het. 'n Tipiese voorbeeld word in Bylae B getoon

Gasmonsters is geneem tydens elke stadium van 'n eksperiment. Vanweë die tydsbeperking en die hoeveelheid arbeid daaraan verbonde, is vastestofmonsters slegs aan die einde van 'n kampanje uit die reaktor en afgasfilter geneem vir oppervlak- en TGA analyses.

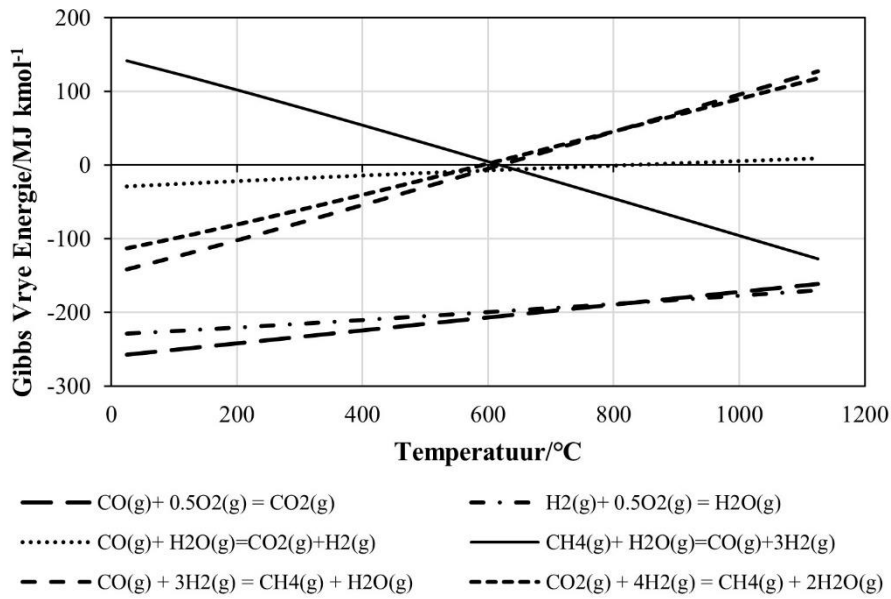
7.4 Resultate en bespreking

7.4.1 Stelselgedrag

Ellinghamdiagramme vir die reeks moontlike vergassingsreaksies om 'n aanduiding te kry van voorkeurreaksies in die verskillende temperatuurgebiede, word in Figuur 7-11(a) en (b) getoon:



(a)

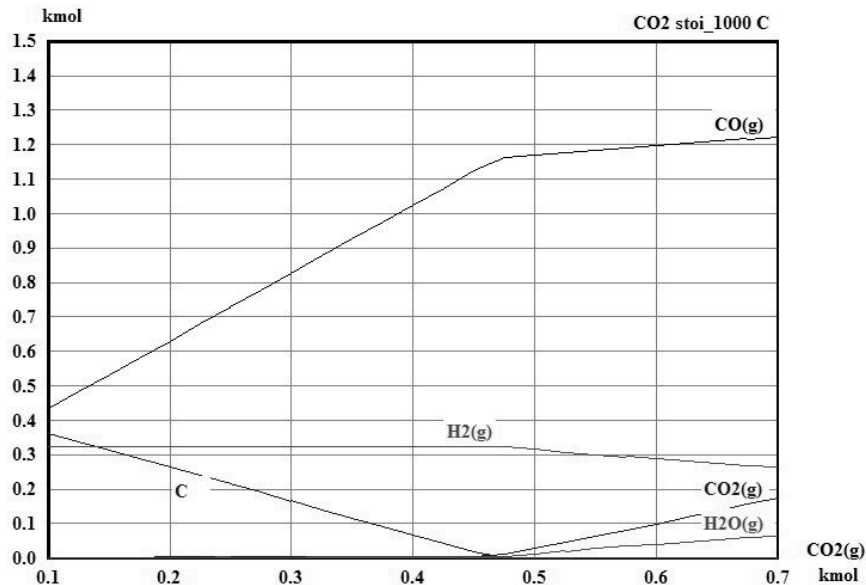


(b)

Figuur 7-11: Ellinghamdiagramme van vergassingsreaksies

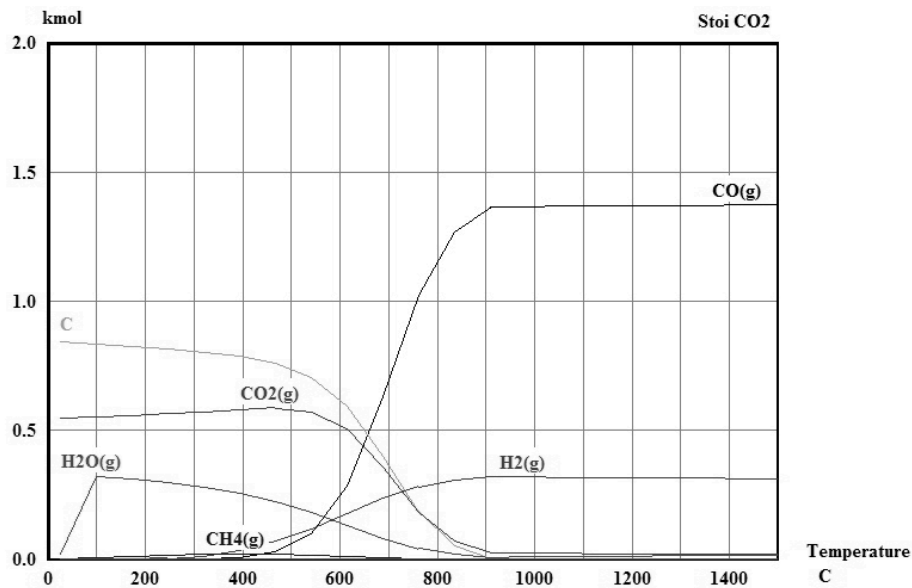
Tydens die eksperimentele kampanje is die toerusting na afloop van 'n eksperimentreeks oop- en skoongemaak. Tydens hierdie aksie is groot hoeveelhede koolneerslag in die pypwerk stroom-af van die blushitteruilersonde en in die filtreerstelsel gevind. Bykans geen residu het in die reaktor agtergebly nie. 'n Stofsuier is vooraf geweeg, gebruik om die materiaal so

akkuraat moontlik te verwyder en daarna weer geweeg om 'n massabalans te probeer bereken – nie baie suksesvol nie, en omdat die werklike afgasvloei nie bepaal kon word nie, eintlik onmoontlik. Toevlug moes geneem word tot eerste-orde modellering om hoegenaamd 'n denkbeeld te vorm van wat verwag kan word onder meer ideale bedryfstoestand. Die modellering het die berekening van die ideale ewewigsamestelling m.b.v. HSC Chemistry (Figuur 7-12, Figuur 7-13), en die benaderde vertoef tyd van die gasse in die reaktor en die uitsaksnelheid van die kookspatikel behels.



Figuur 7-12: Modellering vir bepaling van die stoigiometriese CO₂ voer by 1 000 °C

Die modellering in Figuur 7-12 is gebruik om die stoigiometriese hoeveelheid CO₂ voer vir 'n vaste rubbersamestelling te bepaal. In praktyk sal 'n klein oormaat CO₂ toegevoer word om die koolstof volledig te verbruik.



Figuur 7-13: Ewewigsamestelling van hoofkomponente.

Figuur 7-13 toon die ewewigsamestelling van die hoof-vergassingsprodukte, bereken met die stoigiometrie toevoer van CO_2 soos in Figuur 7-12 geïllustreer.

'n Voorbeeld van die berekening van die gasvertoefyd in die reaktor en die uitsaksnelheid van die kookspartikels met gebruik van Yalin se getal en Stokes se wet word in Tabel 7-3 weergegee.

Yalin se getal [285] vir partikels > 2 mm word gegee deur:

$$V_s = \frac{(\rho_p - \rho_m)gd^3}{\rho_m\mu^2} \quad (7-1)$$

Vir partikels < 2 mm word Stokes se wet [286] toegepas, wat in hierdie geval vir 100 mikron grootte gedoen is:

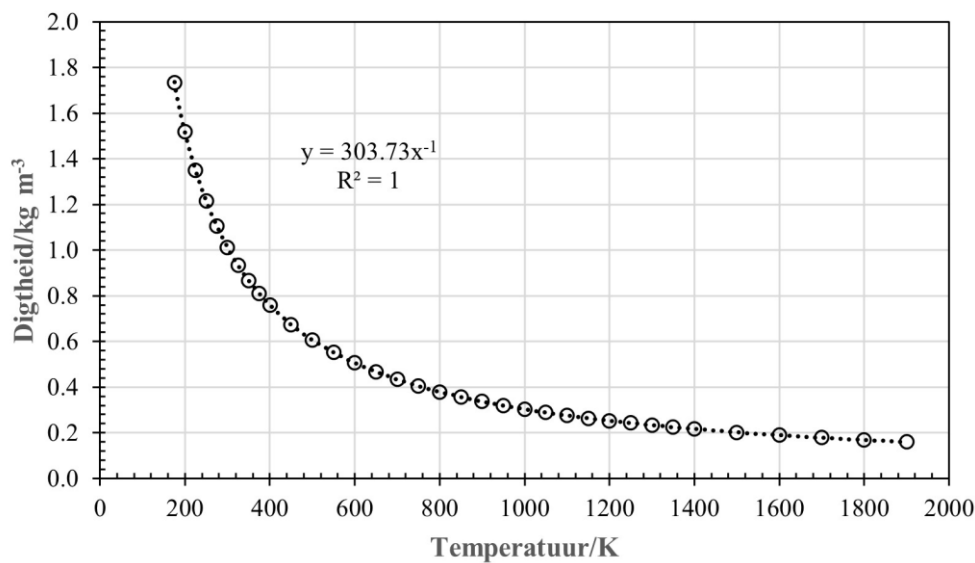
$$V_s = \frac{(2/9)gd^2(\rho_p - \rho_m)}{\mu} \quad (7-2)$$

Hier is V_s die uitsaksnelheid, g die swaartekragversnellingskonstante, d die partikeldiameter, ρ_p die partikeldigtheid en ρ_m en μ respektiewelik die digtheid en kinematiese viskositeit van die medium is. 'n Berekening van die gasvertoefyd en partikel-uitsaksnelheid by tipiese

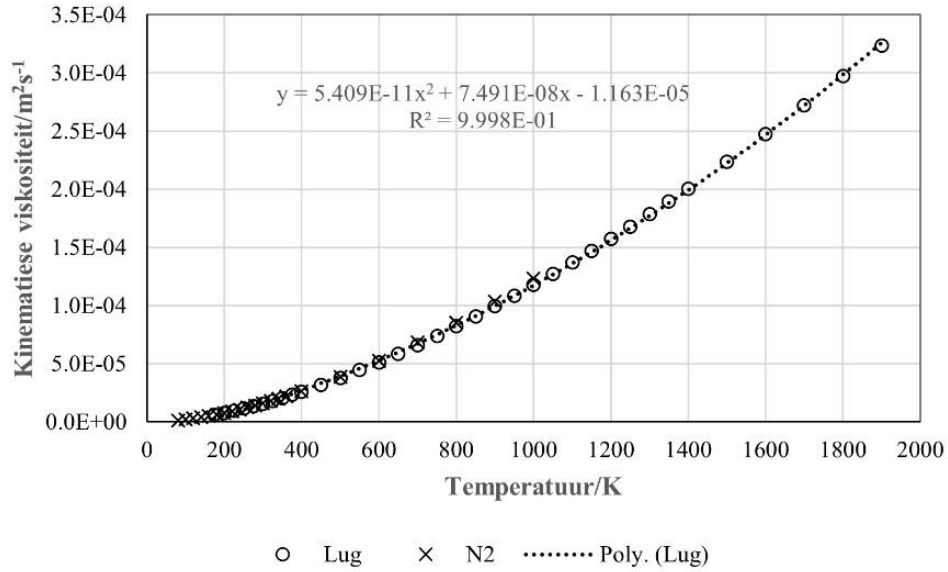
eksperimentele kondisies word in Tabel 7-3 getoon. Daar is verskeie verfydings gebaseer op Stokes wat die vormfaktor van die partikels en die Reynoldsgetal in ag neem [287, 288]. Ter wille van eenvoud is hier aanvaar dat die partikels sferies is, wat nie streng korrek is nie – hoe minder sferies die partikels van dieselfde gemiddelde deursnee en digtheid, hoe stadiger die uitsaksnelheid [288]. Die berekening m.b.v. [(7-2)] lewer dus 'n boonste limietwaarde.

Soos uit die syfers in Tabel 7-3 gesien kan word, is die gasvertoeftyd by 1 000 °C van die orde 1 s en die lineêre gasvloeisnelheid ongeveer 0.15 m s⁻¹, wat 'n orde groter is as die Stokes uitsaksnelheid vir 100 µm partikels.

Om 'n idee te kry van die invloed van temperatuur en partikelgrootte op die uitsaksnelheid in die Stokes regime, is die berekening uitgebrei om, met die eksperimentele reaktorkondisies in Tabel 7-3 as uitgangspunt, die temperatuurafhanklikheid van ρ_m en μ in verg (7-2) te stip (Figuur 7-14 en Figuur 7-15) deur standaard-data uit The Engineering Toolbox [289-291] te gebruik. Die passings is gebruik om die data in Tabel 7-3 te bereken. Die resultaat kan in Figuur 7-16 gesien word. Die kromme vir 100 mikron partikels, waarvoor slegs een datapunt in Tabel 7-3 getoon word, word met 'n aaneenlopende lyn beklemtoon.



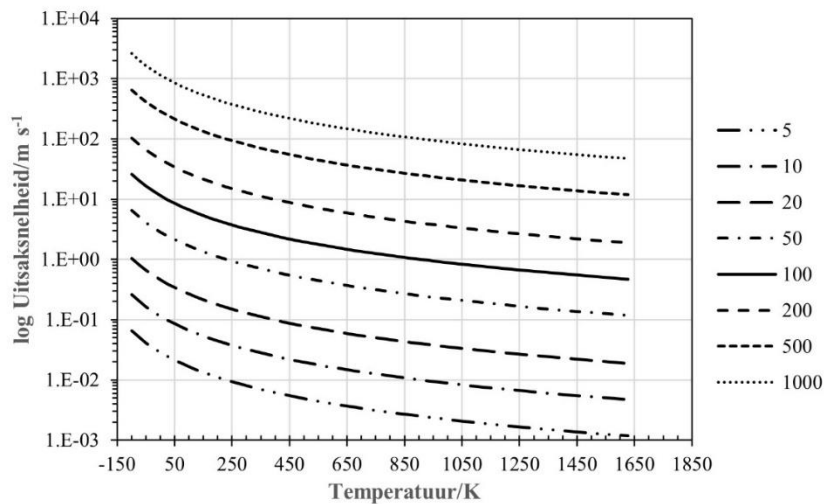
Figuur 7-14: Digtheid van lug by 86 kPa (0.85 atm).



Figuur 7-15: Kinematiese viskositeit van lug, N₂.

Die digtheid van lug by 86 kPa, bereken uit standaard kinematiese viskositeit van die gas (medium) in Tabel 7-3 is bereken aan die hand van die passing van gepubliseerde data vir N₂ (Engineering Toolbox) soos getoon in Figuur 7-15.

$$\mu_{lug,N_2} = 5.409 \times 10^{-11}T^2 + 7.491 \times 10^{-8}T - 1.163 \times 10^{-5} \quad (7-3)$$



Figuur 7-16: Die verband tussen uitsaksnelheid, temperatuur en partikelgrootte (µm) by 0.85 atm.

Gegewe hierdie baie benaderde berekening is dit nie verbasend dat die singasopbrengste nie naastebly die teoretiese waardes bereik het nie. In Hfst 6 is getoon dat die beraamde reaksietyd

vir die tru-Boudouard vergassing by 1 000 °C van die orde van 1–50 min is. Die reaktor was dus 'n paar ordegroottes te klein vir die doel.

1

Tabel 7-3: Reaktorvertoeftyd en partikel uitsaksnelheid

Rubber voertempo	0.5 kg h ⁻¹	0.161 cm ³ g ⁻¹		
Reaktor binmedia:	0.2 m	Diepte	0.15 m	
Buitedia	0.24 m	Hoogte	0.18 m	
Gasvertoeftyd berekening			Uitsaksnelheid berekeningparameters	
Reaktorvolume	4.71×10 ⁻³ m ³		Temperatuur	T 1273 K
Reaktor area	3.14×10 ⁻² m ²		Partikel digtheid**	ρ _p 700 kg m ⁻³
Temp	1 000 C		Gasdigtheid	ρ 0.277 kg m ⁻³
	1273 K		Swaartekragversnelling	g 9.8 m s ⁻²
N ₂ vloei	2.9×10 ⁻³ m ³ s ⁻¹	10.26 m ³ h ⁻¹	Partikeldiameter	d 1×10 ⁻⁴ m
Ar vloei	4.32×10 ⁻⁴ m ³ s ⁻¹	1.56 m ³ h ⁻¹	Kinetiese viskositeit (lug, N ₂)	μ 1.71×10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
CO ₂ vloei	1.42×10 ⁻³ m ³ s ⁻¹	5.1 m ³ h ⁻¹		
Produkte	6.12×10 ⁻⁴ m ³ s ⁻¹	2.2 m ³ h ⁻¹		
Totaal	4.7×10 ⁻³ m ³ s ⁻¹	16.91 m ³ h ⁻¹		
Maks. Vertoeftyd	1.00 s			Uitsaksnelheid
Min. Gassnelheid	0.15 m s ⁻¹		Yalin (> 2 mm)	(ρ _p -ρ _m)gd ³ /ρ _m μ ² 9.92×10 ⁻¹ m s ⁻¹
			Stokes (< 2 mm)	2/9(ρ _p -ρ _m)gd ² /μ 8.89×10 ⁻² m s ⁻¹

* Eksp 220928; ** [292, 293]

2

3

4

5

'n Raming van die gasvloeisnelheid in die reaktor is gemaak aan die hand van die tipiese eksperimentele plasmagas- Ar skutgas- en CO₂ vloei. Die ewewigs-gassamestelling is m.b.v. HSC Chemistry bereken vir 'n voertempo van 10 kg/h en daaruit is die singasopbrengs, gemiddelde molmassa, volumetriese- en massavloei bereken vir 'n vastestofvoer van, in hierdie geval, 0.5 kg/h, soos getoon in Tabel 7-3.

Tabel 7-4: Gasdigthede

	kg m ⁻³ (NTD*)	kg m ⁻³ (STD**)
Lug	1.205	1.029
N ₂	1.165	1.251
O ₂	1.331	1.429
H ₂ O(g)	0.804	–
H ₂	0.08375	0.0899
Sintese gas [#]	0.569	0.622

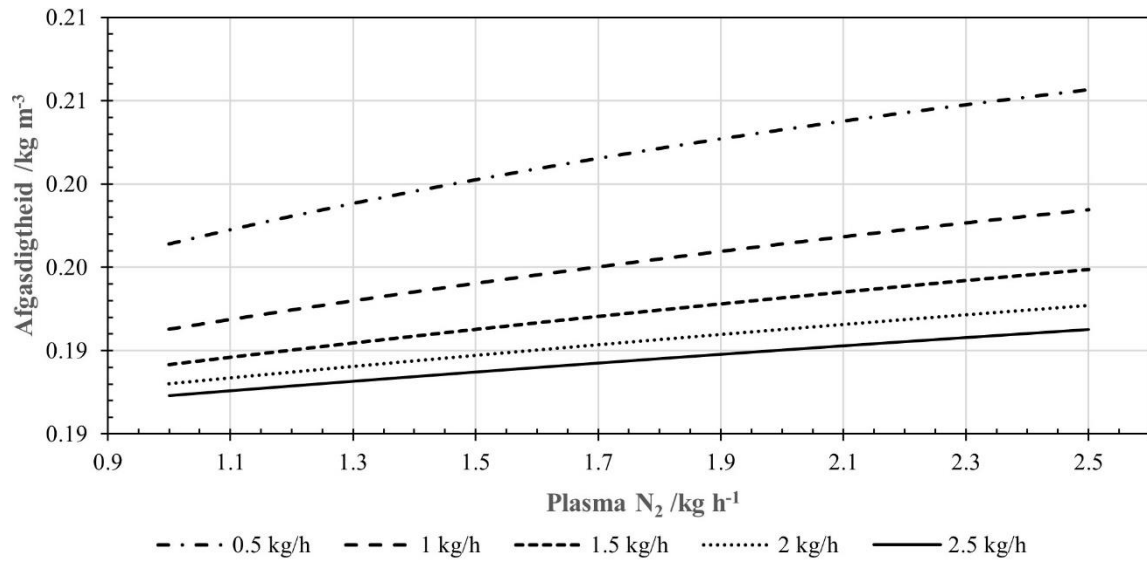
*(20°C, 101.3 kPa) **(0 °C, 101.3 kPa); # Bereken vanaf verg. (7-4).

Die digtheid van die sintese gas in Tabel 7-4 is bereken uit

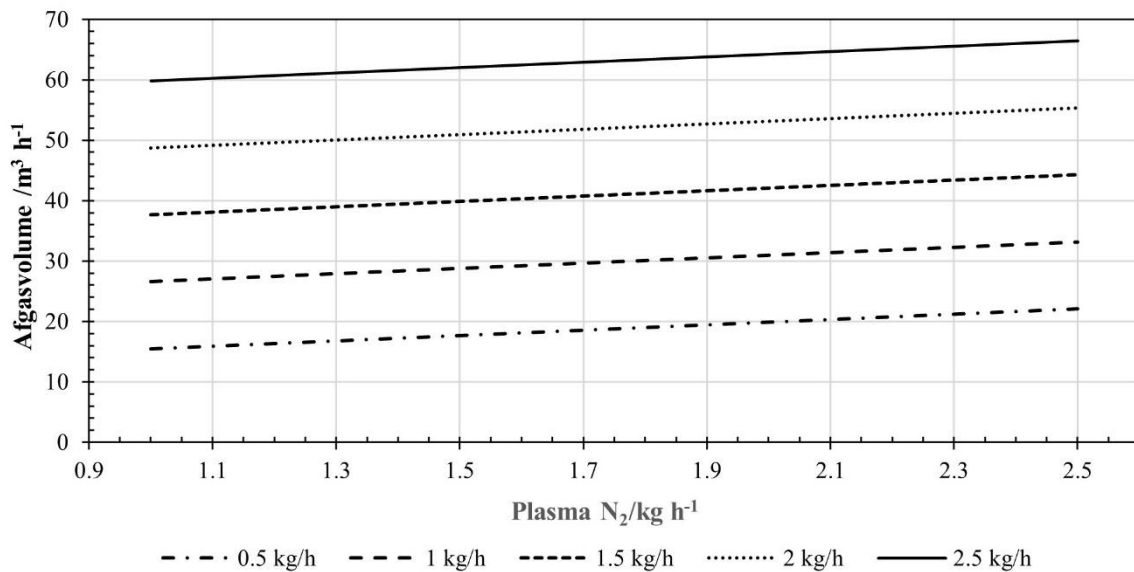
$$\rho_g = \frac{pM_g}{RT} \quad (7-4)$$

Hier dui ρ_g die gasdigtheid (kg m⁻³) aan, p die sisteemdruk (atm), M_g die molmassa van die sintese gas (kg kmol⁻¹), R die universele gaskonstante (0.0821 m³ atm kmol⁻¹ K⁻¹) en T die absolute temperatuur. M_g is bereken vanaf die ewewigsamestelling oor die gebied 900 – 1 200 °C soos gemodelleer m.b.v. HSC Chemistry.

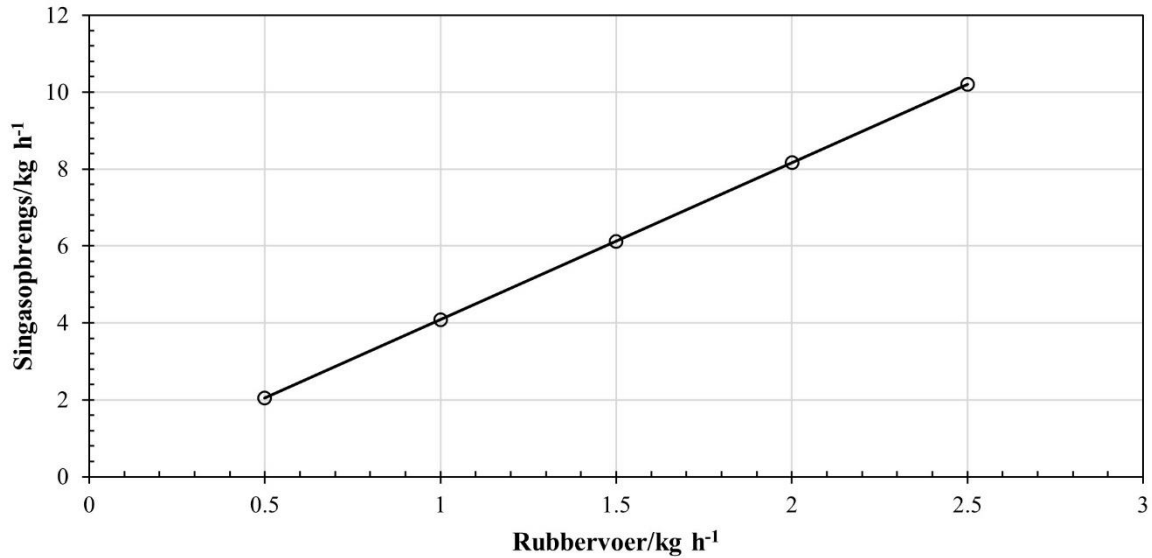
Soos bo, is die gemiddelde sintese gassamestelling oor die temperatuurgebied 850–1273 °C, gebruik om die teoretiese afgangdigtheid (Figuur 7-17) en -vloeitempo (Figuur 7-18) by die eksperimentele kondisies van 40 °C en 87 kPa sowel as die teoretiese gasopbrengs (Figuur 7-19) te bereken.



Figuur 7-17: Berekende afgasdigtheid as funksie van plasmagas vloei by verskillende rubbervoertempo's.



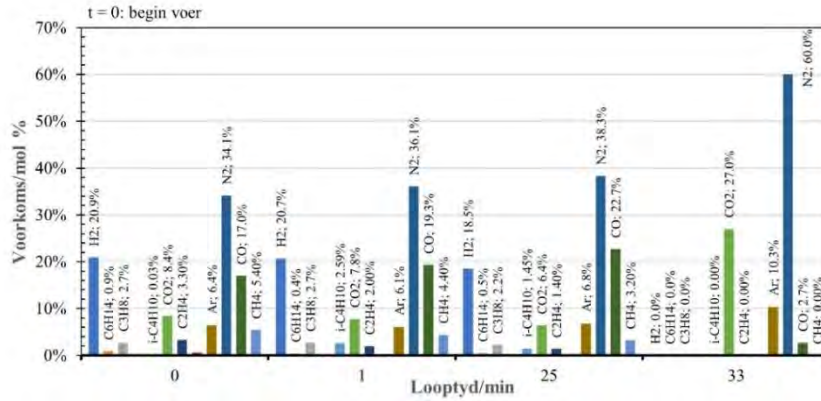
Figuur 7-18: Afgasvolume. Afhanklikheid van plasmagasvloei en rubbervoertempo's.



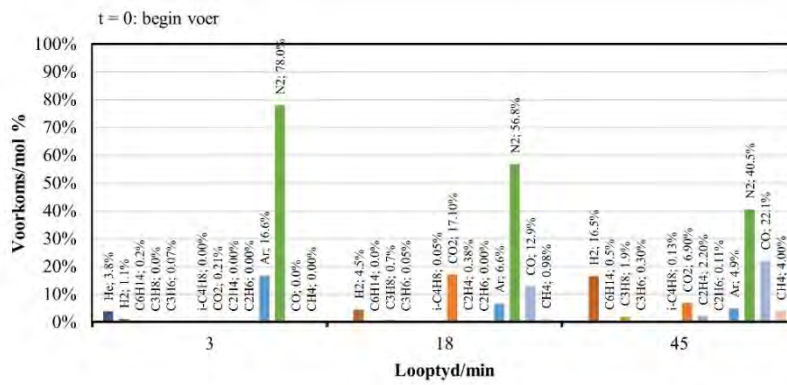
Figuur 7-19: Berekende sintesegasopbrengs as funksie van rubbervoertempo.

7.4.2 Eksperimentele resultate: <1 mm skaafsels

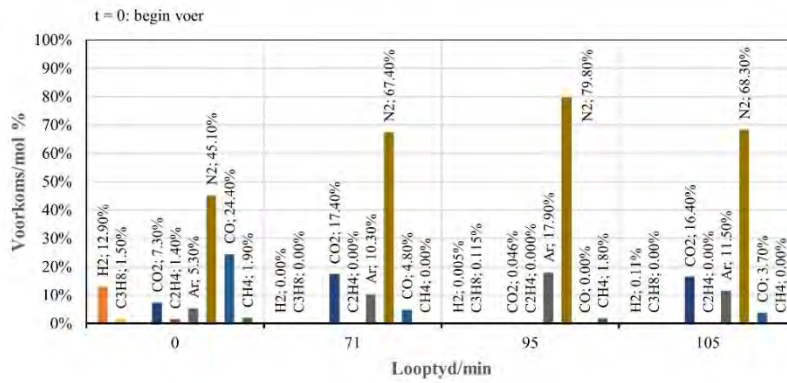
Hierdie reeks eksperimente is uitgevoer met <1 mm rubberskaafsels teen voertempo's vanaf 0.5 – 1.5 kg h⁻¹ in die temperatuurgebied 1 000 – 1 200 °C. Die gastoevoere (N₂, Ar en CO₂) is deurgaans konstant gehou. Alhoewel die energietoevoer na die plasma verstel was om die gewenste temperatuur in die reaktor te bereik, was die gasentalpie nie konstant nie, a.g.v. wisselende energieverliese, veral vanaf die anode. Waar die datavangs (per hand in die eerste eksperimente) dit toegelaat het, is energiebalanse bereken. Die singasopbrengste van die eksperimente kon bereken word vanaf die elementverhoudings van die gasanalises en die bekende N₂ en Ar toevoer. Die resultate word in Figuur 7-20 en Tabel 7-5 tot Tabel 7-8 opgesom.



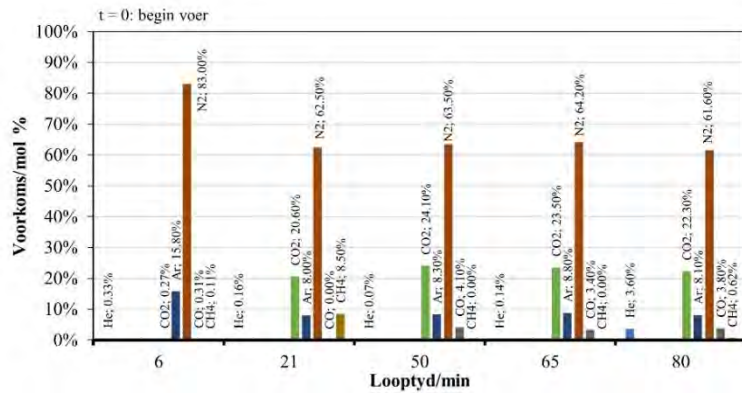
(a) Eksp. 220915_1



(b) Eksp. 220922_1



(c) Eksp. 220928_1



(d) Eksp. 221005_1

Figuur 7-20: Tydafhanklike gassamestellings, rubberskaafsel-vergassing.

Tabel 7-5: Sintesegas-samestelling en berekende opbrengste, <1 mm skaafsels.

Eksp 220915_1		t = 0: begin voer							
Analise no	1		2		3		4		
Looptyd (min)	0.17		1		25		33		
Samestelling	mol	% m/m	mol	% m/m	mol	% m/m	mol	% m/m	
Totale C	0.532	31%	0.57	32%	0.50	29%	0.30	14%	
Totale H	1.167	6%	1.22	6%	0.94	5%	0.00	0%	
Totale O	0.338	27%	0.35	26%	0.36	27%	0.57	36%	
Totale N	0.341	24%	0.36	24%	0.38	26%	0.60	33%	
Totale Ar	0.064	13%	0.06	12%	0.07	13%	0.10	16%	
Totaal	100%		100%		100%		100%		
Ar + N ₂ (kg h ⁻¹)	2.36		2.67		2.67		2.67		
Singas (kg h ⁻¹)	4.17		4.87		4.19		2.69		
Singas H _c (MJ kg ⁻¹)									
Afgas (kg h ⁻¹)	6.53		7.53		6.86		5.36		
Afgas H _c (MJ kg ⁻¹)	-3.91		-4.04		-3.50		-0.22		

Tabel 7-6: Sintesegas-samestelling en berekende opbrengste, <1 mm skaafsels.

Eksp 220922_1		t = 0: begin voer					
Analise no	1		2		3		
Looptyd (min)	1		16		43		
Samestelling	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	
Totale C	0.016	0.67%	0.34	13.53%	0.48	22.45%	
Totale H	0.054	0.19%	0.21	0.69%	0.84	3.30%	
Totale O	0.004	0.23%	0.47	24.78%	0.36	22.39%	
Totale N ₂	0.780	75.88%	0.57	52.32%	0.41	44.23%	
Totale Ar	0.166	23.03%	0.07	8.67%	0.05	7.63%	
Totaal	100.00%		100.00%		100.00%		
Ar + N ₂ (kg h ⁻¹)	2.93		2.93		2.93		
Singas (kg h ⁻¹)	0.03		1.88		2.72		
Singas H _c (MJ kg ⁻¹)							
Afgas (kg h⁻¹)	2.97		4.81		5.66		
Afgas H _c (MJ kg ⁻¹)	-0.37		-1.67		-3.42		

Tabel 7-7: Sintesegas-samestelling en berekende opbrengste, <1 mm skaafsels.

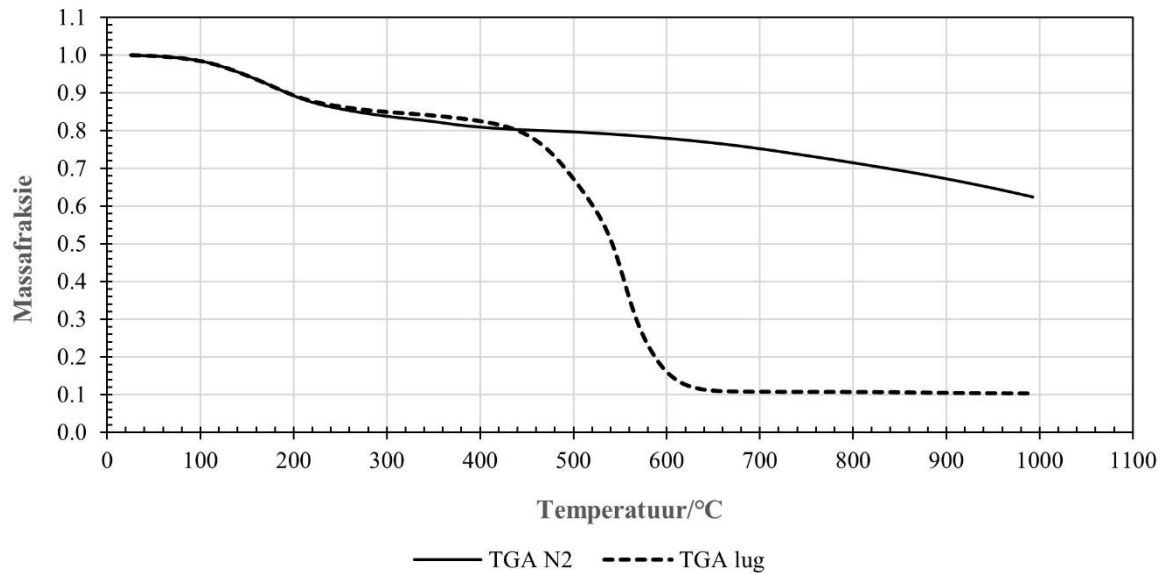
Eksp 220928_1		t = 0: begin voer							
Analise no	1		2		3		4		
Looptyd (min)	0		71		95		105		
Samestelling	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	
Totale C	0.43	19.22%	0.22	8.31%	0.03	0.68%	0.201	7.55%	
Totale H	0.69	2.58%	0.22	0.70%	0.10	0.20%	0.002	0.01%	
Totale O	0.39	23.24%	0.40	19.65%	0.00	0.03%	0.365	18.26%	
Totale N ₂	0.45	47.07%	0.67	58.57%	1.60	85.43%	1.366	59.82%	
Totale Ar	0.05	7.89%	0.10	12.76%	0.18	13.66%	0.115	14.36%	
Totaal	100.00%		100.00%		100.00%		100.00%		
Ar + N ₂ ((kg h ⁻¹))	2.93		2.93		2.93		2.93		
Singas (kg h ⁻¹)	2.41		1.18		0.03		1.02		
Singas H _c (MJ kg ⁻¹)									
Afgas (kg h ⁻¹)	5.34		4.11		2.96		3.96		
Afgas H _c (MJ kg ⁻¹)	-2.91		-0.41		-0.72		-0.31		

Tabel 7-8: Sintesegas-samestelling en berekende opbrengste, <1 mm skaafsels.

Eksp 221005_1		t = 0: begin voer									
Analise no	1		2		3		4		5		
Looptyd (min)	6		21		50		65		80		
Samestelling	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	
Totale C	0.01	0.50%	0.29	15.61%	0.28	14.13%	0.27	13.57%	0.3	14.05%	
Totale H	0.02	0.06%	0.34	1.55%	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.0	0.11%	
Totale O	0.01	0.45%	0.41	29.45%	0.52	34.92%	0.50	33.88%	0.5	33.90%	
Totale N ₂	1.66	77.85%	0.63	39.11%	0.64	37.11%	0.64	37.78%	0.6	37.77%	
Totale Ar	0.16	21.13%	0.08	14.28%	0.08	13.84%	0.09	14.77%	0.1	14.17%	
Totaal	100.00%		100.00%		100.00%		100.00%		100.00%		
Ar + N ₂ (kg h ⁻¹)	2.73		2.73		2.73		2.73		2.73		
Singas (kg h ⁻¹)	0.03		2.39		2.63		2.47		2.53		
Singas H _c (MJ kg ⁻¹)											
Afgas (kg h ⁻¹)	2.76		5.12		5.37		5.20		5.26		
Afgas H _c (MJ kg ⁻¹)	-0.25		-1.39		-0.33		-0.27		-0.28		

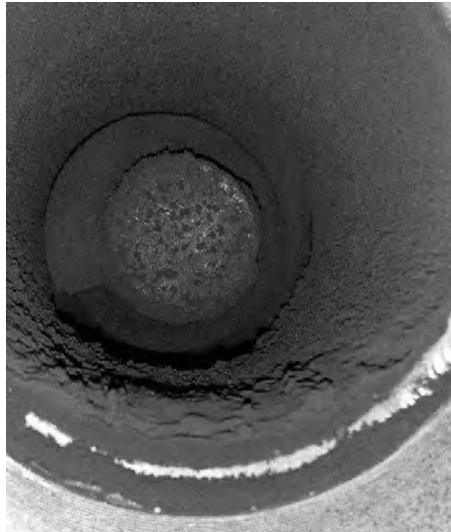
TGA analyses onder stikstof- en lugvloei is gedoen op 'n tipiese vastestofresidu verkry vanaf die prosessering van 'n <1 mm rubberpartikels (Eksp. 221005_1) onder toevoer van 34.09 NL min⁻¹ N₂, 17.19 NL min⁻¹ CO₂ en 6.96 NL min⁻¹ Ar. Die gekombineerde resultate teen 'n verhittingstempo van 10 °C min⁻¹ (Figuur 7-21) toon duidelik dat die kooksresidu a.g.v. die kort vertoefyd in die reaktor steeds bykans 40 % vlugtige komponente bevat het, soos gesien kan word aan die stikstof-pirolisekromme. Dit suggereer onvolledige pirolise en/of die

teenwoordigheid van geadsorbeerde hoë molmassa materiaal soos bv. tere wat ook subjektief bevestig is deur die sterk teeragtige geur van die kooksreste Die verloop van die oksidasiekromme is identies aan dié van die pirolisekromme tot $\pm 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, wat daarop dui dat geen oksidasie-reaksies in hierdie temperatuurgebied plaasvind nie, en 'n asresidu van 10.3 %.



Figuur 7-21: Termogramme van kooksresidu van <1 mm rubber onder stikstof- en lugvloei (Eksp. 221005_1).

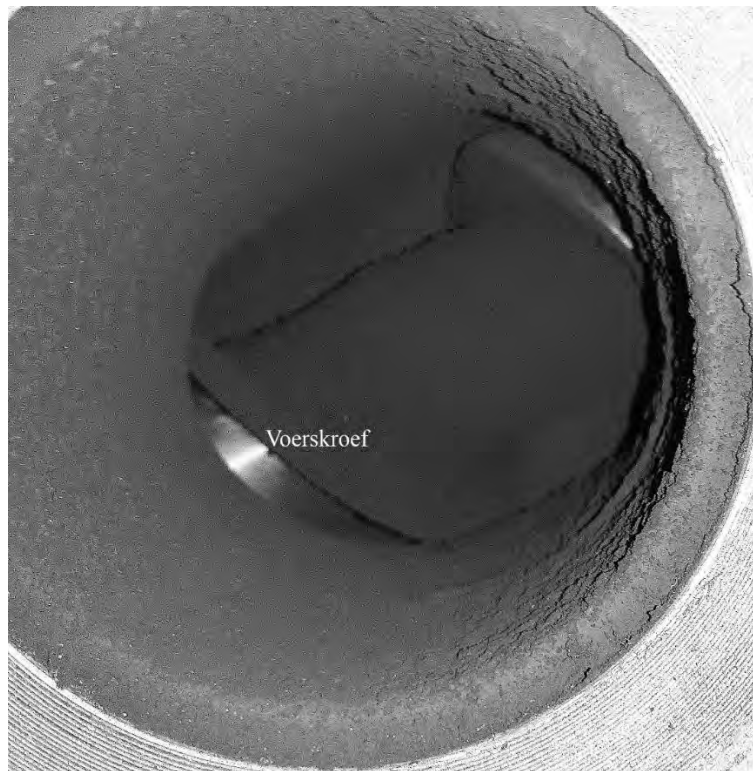
Fyn koolstofresidu het oral op koue dele van die toerusting neergeslaan (termoforese) , sodat die versameling en opstel van redelike massabalansse bykans onmoontlik was. Die neerslag in die waterverkoelde voerbuis en bodem van die reaktorkroes en op die voerskroef word in Figuur 7-22 (a) – (c) getoon.



(a)



(b)



(c)

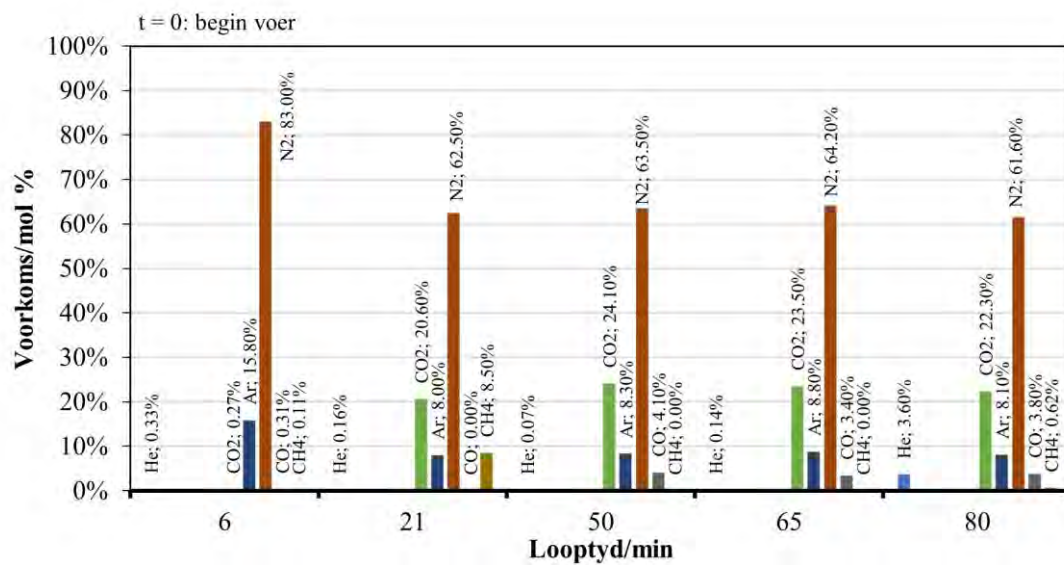
Figuur 7-22: Kooksneerslae in die toerusting. (a), (b) neerslag in die voerbuis; (c) neerslag op die voerskroef.

'n Lopie (Eksp. 221005_1) is gedoen met <1 mm rubberpartikels teen 'n voertempo van 0.75 kg h^{-1} , verdeel in 6 pulse van 3 min. elk, met 2 min tussenposes. Met $t = 0$ die punt waar die plasma aangeskakel is, is die voerder telkens vir 3 min aangeskakel by $t = 25, 30, 35, 40, 45$ en

50 min. Die plasma-inset was 15.84 kW(e) en die gemiddelde reaktortemperatuur tydens die proses was 1170 °C.

Die eerste drie pulse (t = 25, 30 en 35 min) is sonder CO₂ toevoer gedoen en dus gepiroliseer. Die afgasmonsters waarvan die analises in Figuur 7-23 gesien word, is geneem op die tye soos op die x-as vertoon. Die 31 min monster toon hoofsaaklik die N₂ plasmagas en voerbak He spoelgas met <1 % CO₂, CO en CH₄ as piroliseprodukte.

Vanaf die vierde puls (t = 40 min) is CO₂ teen 1.9 kg h⁻¹ toegevoer todat die lopie na 108 min gestaak is. Tydens hierdie verloop is CO as produk van die tru-Boudouard te sien. Die CO₂:CO verhouding in die laaste drie monsters was konstant 6:1, wat dui op gestadigde toestande. Die vertoef tyd was egter te kort om die tru-Boudouard volledig te laat verloop. Die N₂:Ar verhouding het ook konstant gebly.



Figuur 7-23: Gassamestelling, 0.75 kg h⁻¹ <1 mm partikels (Eksp. 221005_1).

Die resultaat van duplikaat BET-analises op die kooksresidu verkry uit pirolise (Eksp. 221005_1) word in Tabel 7-9 vertoon.

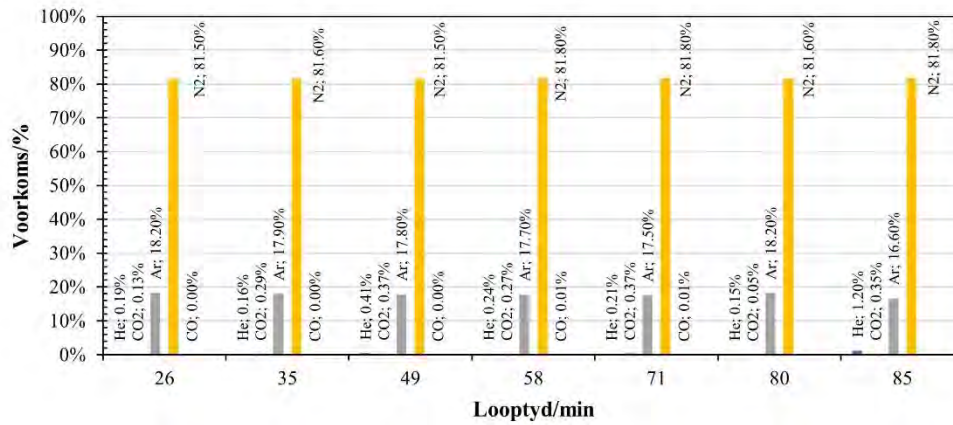
Tabel 7-9: Oppervlak-analise van koolresidu uit tru-Boudouard vergassing

Oppervlakarea (m² g⁻¹)	Duplikaatwaardes	
Enkelpunt oppv. area by $p/p^{\circ} = 0.30$	54.88	46.02
BET oppv. area	56.74	47.91
t-Stipping eksterne oppv. area	62.11	56.62
BJH Adsorpsie kumulatiewe oppv. area porieë 17 000 Å en 3 000 000 Å wyd	57.9	53.09
BJH Desorpsie kumulatiewe oppv. area porieë 17 000 Å en 3 000 000 Å wyd	59.89	55.69
Porievolume (cm³ g⁻¹)		
Enkelpunt adsorpsie: totale porievolume: porieë <777.963 Å wyd by $p/p^{\circ} = 0.97$	0.169	0.18
Enkelpunt desorpsie totale porievolume: porieë <19.64 Å wyd by $p/p^{\circ} = 0.15$	0.022	0.018
t-Stipping mikroporie volume	-0.0029	-0.0047
BJH Adsorpsie kumulatiewe volume, porieë tussen 17 000 Å en 3 000 000 Å width	0.27	0.27
BJH Desorption cumulative volume of pores between 17 000 Å en 3 000 000 Å wyd	0.26	0,27
Poriegrootte (Å)		
Adsorpsie gem. poriediameter (4V/A m.b.v. BET)	113.44	146.13
Desorpsie gem. poriediameter (4V/A m.b.v. BET)	15.17	14.76
BJH Adsorpsie gem. poriewydte (4V/A)	183.28	204.60
BJH Desorpsie gem. poriewydte (4V/A)	176.32	194.60

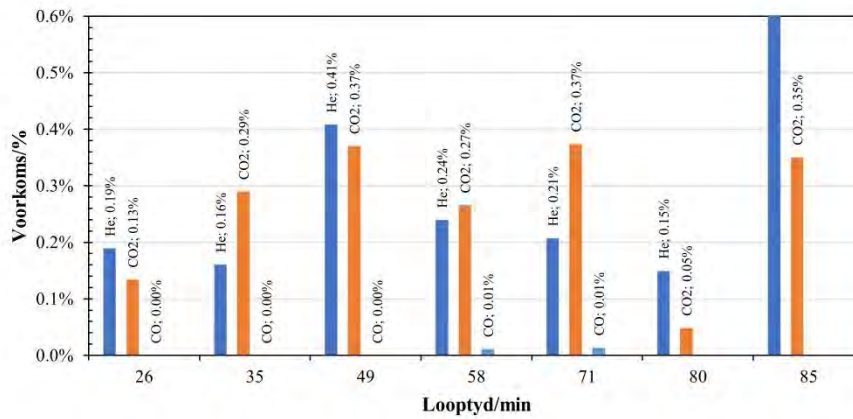
7.4.3 Eksperimentele resultate: 35 mm krummels

Hierdie reeks eksperimente is uitgevoer met 35 mm rubberkorrels teen voertempo's van 0.5 – 1 kg h⁻¹ in 'n temperatuurbereik van 1 000 – 1 400 °C. Twee van die eksperimente is uitgevoer onder CO₂ vloeitru-Boudouard reaksie en een onder pirolisekondisies. Laasgenoemde lopies is gestaak om die toerusting te beskerm toe die temperatuur tot 1570 °C gestyg het. Met behulp van video-opnames kon die instrumentpaneellesings met die data vanaf die prosesregistreerder gekorreleer word en was dit moontlik om rudimentêre energiebalanse te bereken, soos hieronder getoon. Daar is nie gepoog om die entalpie van die verkoelde afgasstroom in berekening te bring nie.

Die gasanalises vir die piroliselopies (Eksp. 221020_1) word in Figuur 7-24 getoon en 'n opsomming van die gasopbrengs in Tabel 7-10 tot Tabel 7-12.



(a) Hoofkomponente



(b) Singaskomponente

Figuur 7-24: Gasanalise: piroliseprodukte (Eksp. 221020_1).

1 Tabel 7-10: Sintesegas samestelling en berekende opbrengste, 35 mm krummels

Eksp 221020_1														
Analises	1		2		3		4		5		6		7	
t = 0: plasma aan	10:32:00		10:41:20		10:55:10		11:04:00		11:17:00		11:25:50		11:38:00	
Looptyd (min)	26		35		49		58		71		80		85	
Samestelling	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m
Totale C	0.00	0.05%	0.00	0.12%	0.00	0.15%	0.00	0.11%	0.00	0.15%	0.00	0.02%	0.00	0.14%
Totale H	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.01%	0.00	0.00%	0.00	0.00%
Totale O	0.00	0.14%	0.01	0.31%	0.01	0.39%	0.01	0.29%	0.01	0.41%	0.00	0.05%	0.01	0.38%
Totale N ₂	1.63	75.70%	1.63	75.85%	1.63	75.84%	1.64	76.12%	1.64	76.19%	1.63	75.82%	1.64	77.15%
Totale Ar	0.18	24.11%	0.18	23.73%	0.18	23.62%	0.18	23.49%	0.18	23.24%	0.18	24.11%	0.17	22.33%
Totaal	100.00%		100.00%		100.00%		100.00%		100.00%		100.00%		100.00%	
N ₂ + Ar (kg/h)	2.93		2.93		2.93		2.93		2.93		2.93		2.93	
Singas (kg/h)	0.0057		0.0125		0.0160		0.0118		0.0168		0.0021		0.0153	
Afgas (kg/h)	2.94		2.95		2.95		2.95		2.95		2.94		2.95	
Afgas H _c (MJ kg ⁻¹)	0.00		0.00		0.00		0.00		0.01		0.00		0.00	

2

3

1 Tabel 7-11: Sintesegas samestelling en berekende opbrengste, 35 mm krummels

Eksp 221102_1																				
Analises	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10	
Tyd	10:15:00		10:20:00		10:25:00		10:30:00		10:35:00		10:40:00		10:45:00		10:50:00		10:55:00		11:00:10	
t = 0: voer begin	0		5		10		15		20		25		30		35		40		45	
Samestelling	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m
Totale C	0.00	0.12%	0.00	0.10%	0.00	0.03%	0.00	0.10%	0.00	0.05%	0.00	0.06%	0.00	0.04%	0.00	0.06%	0.00	0.07%	0.00	0.10%
Totale H	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.01%
Totale O	0.01	0.32%	0.01	0.27%	0.00	0.08%	0.01	0.28%	0.00	0.14%	0.00	0.15%	0.00	0.12%	0.00	0.16%	0.00	0.19%	0.00	0.25%
Totale N	1.59	73.39%	1.60	74.05%	1.61	74.46%	1.61	74.43%	1.61	74.57%	1.60	73.95%	1.61	74.62%	1.61	74.53%	1.59	73.84%	1.60	74.23%
Totale Ar	0.20	26.16%	0.19	25.58%	0.19	25.42%	0.19	25.18%	0.19	25.23%	0.20	25.84%	0.19	25.22%	0.19	25.25%	0.20	25.90%	0.19	25.40%
Totaal	100%		100%		100%		100%		100%		100%		100%		100%		100%		100%	
N ₂ + Ar (kg/h)	2.93		2.93		2.93		2.93		2.93		2.93		2.93		2.93		2.93		2.93	
Singas (kg/h)	0.0131		0.0110		0.0034		0.0113		0.0057		0.0062		0.0047		0.0066		0.0077		0.0108	
Afgas (kg/h)	2.95		2.95		2.94		2.95		2.94		2.94		2.94		2.94		2.94		2.95	
Afgas H _c (MJ kg ⁻¹)	0.00		0.00		0.00		0.00		0.00		0.00		0.00		0.00		0.00		0.00	

2

1

2 Tabel 7-12: Sintesegas samestelling en berekende opbrengste, 35 mm krummels

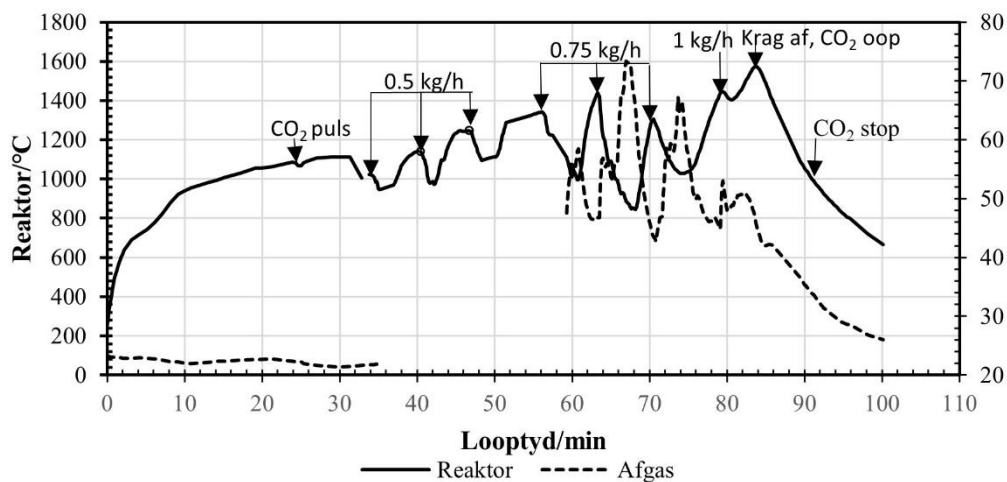
Eksp 221123_1											
Analises	1		2		3		4		5		
t = 0: voer begin	09:46:00		09:57:00		10:07:00		10:17:00		10:27:00		
Looptyd (min)	4		15		25		35		45.		
Samestelling	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	
Totale C	0.40	20.86%	0.37	16.92%	0.42	22.74%	0.00	0.05%	0.39	22.11%	
Totale H	0.83	3.60%	0.34	1.30%	0.94	4.25%	0.00	0.00%	0.83	3.90%	
Totale O	0.33	22.38%	0.39	23.58%	0.33	23.28%	0.00	0.14%	0.31	23.36%	
Totale N	0.78	46.79%	0.93	49.58%	0.68	42.77%	1.61	74.60%	0.68	44.30%	
Totale Ar	0.04	6.36%	0.06	8.63%	0.04	6.95%	0.19	25.21%	0.03	6.34%	
Totaal	100%		100%		100%		100%		100%		
N ₂ + Ar (kg/h)	2.93		2.93		2.93		2.93		2.93		
Singas (kg/h)	2.59		2.11		2.97		0.01		2.86		
Afgas (kg/h)	5.52		5.04		5.90		2.94		5.80		
Afgas H _c (MJ kg ⁻¹)	-8.36		-4.70		-9.85		-3.65		-9.07		

3

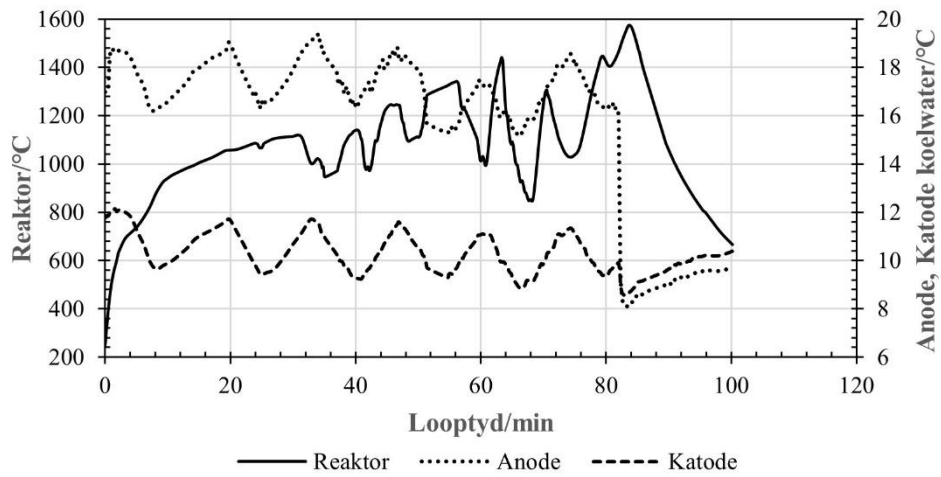
4

Die verloop van reaktor- en afgastemperatuur by 0.5 kg/h, 0.75 kg/h en 1 kg/h voerpulse tydens plasmapirolise word in Figuur 7-25 geïllustreer. Dit toon duidelik die daling van die reaktortemperatuur ná elke voerpuls. Figuur 7-26 illustreer die verband tussen die reaktortemperatuur en die ooreenstemmende hittelas op die plasmabrande. Dit is opmerklik dat die watertemperature bykans presies uit fase met die reaktortemperatuurwisselinge is, soos tevens ook die afgastemperatuur (Figuur 7-27). Die onderbroke afgastemperatuurlyn is te wyte aan onderbreking van die videodata.

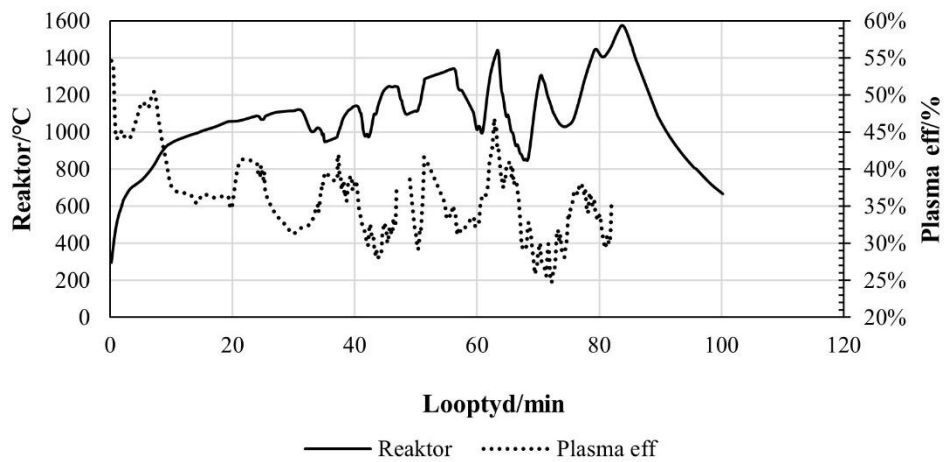
Die plasma is afgeskakel om die toerusting te beskerm toe die temperatuur bykans 1600 °C bereik het. Na die toerusting afgekoel het is die reaktor oopgemaak – dit was tot bo vol koolresidu (Figuur 7-28), wat waarskynlik verantwoordelik was vir die hoë eindtemperatuur. 'n Foto van die koolresidu (10× vergroting) is te sien in Figuur 7-29 – die materiaal is geagglomereer.



Figuur 7-25: Pirolise- en afgas temperatuur by verskillende voertempo's. (Eksp. 221020_1).



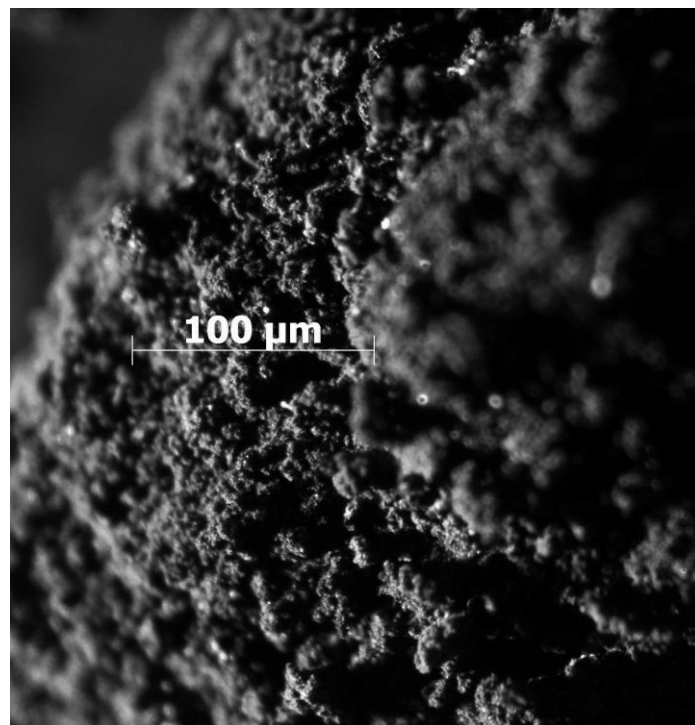
Figuur 7-26: Verband tussen reaktortemperatuur en plasmaverkoelwater temperature. (Eksp. 221020_1).



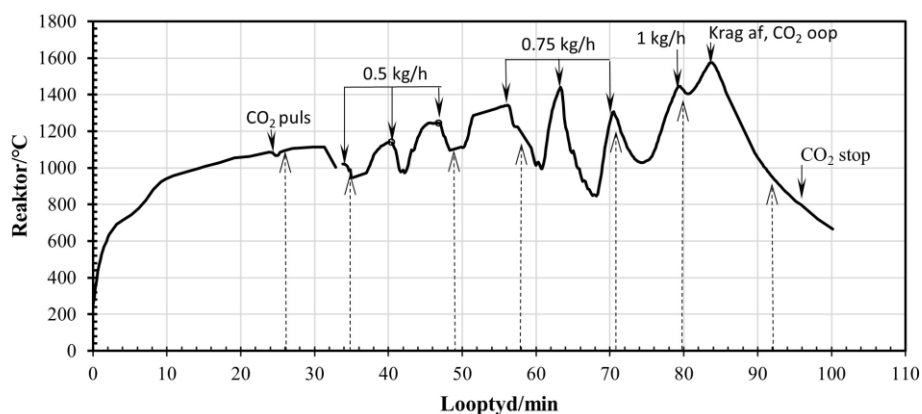
Figuur 7-27: Verband tussen reaktortemperatuur en plasma termiese effektiwiteit (Eksp. 221020_1).



Figuur 7-28: Die vol reaktor na afloop van plasmapirolise (Eksp. 221020_1).



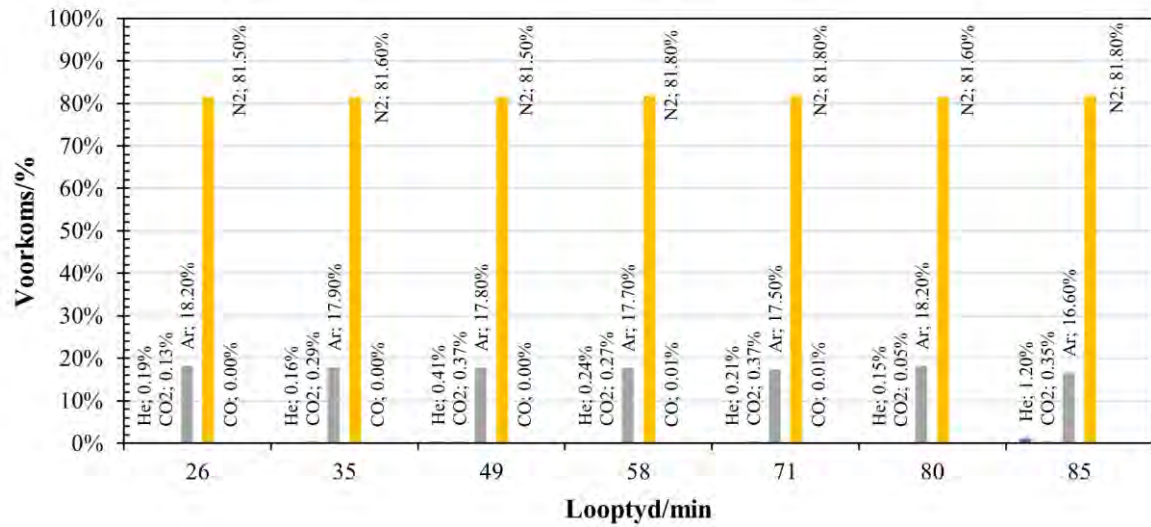
Figuur 7-29: Materiaal uit die reaktor herwin na plasmapirolise (Eksp. 221020_1).



Figuur 7-30: Plasmapirolise – monsterneming (Eksp. 221020_1)

Figuur 7-30 illustreer die monsternemingstye (stippellyne) gedurende plasmapirolise lopie, waarvan die ooreenstemmende analyses in Figuur 7-31 (a) (hoofkomponente) en (b) (singaskomponente) gesien kan word. Die singaskomponente was in 'n baie lae konsentrasie (opbrengs) teenwoordig (Tabel 7-13). Moontlik het die pirolise só vinnig plaasgevind dat, in kombinasie met die kort gasvertoefyd, die monsters nie verteenwoordigend was nie. In die literatuur is daar vele bewyse van relatief hoë gasopbrengste, veral by hoë verhittingstempo's en -temperature [21, 23, 41, 45, 51, 57, 63, 64, 247, 276, 294]. Die fisiese eienskappe, toepassings, vertoefyd van piroliseprodukte in verskillende tipes pirolisereaktore word uitvoerig bespreek deur Acevedo e.a. [292] Gao e.a. [293].

Dit is duidelik dat die neem van grypmonsters vir gaschromatografie onder nie-gestadigde toestande nie van veel nut is nie. Daar word inlym singasanaliseerders bemark bv. [Direct Energy](#) en [Nova Gas](#), wat bv. tot agt singaskomponente gelyktydig kan analiseer en GC/MS tegnieke kan vervang.



Figuur 7-31: GC analyses – plasmapirolise (Eksp. 221020_1)

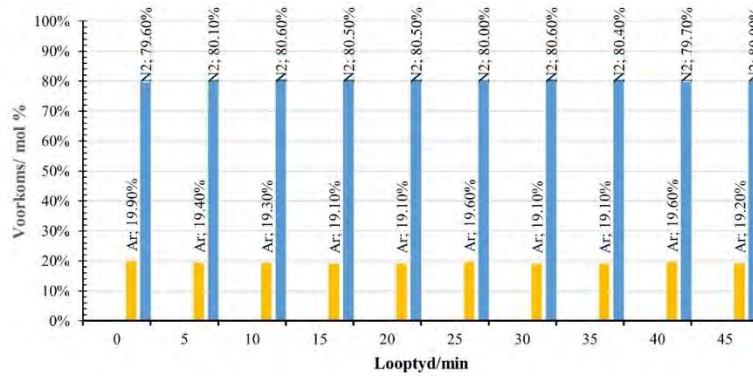
Tabel 7-13: Opsomming van afgassamestelling en opbrengs, piroliseproses

Eksp 221020														
Analises	1		2		3		4		5		6		7	
t = 0: plasma aan	10:32:00		10:41:20		10:55:10		11:04:00		11:17:00		11:25:50		11:38:00	
Looptyd (min)	26		35		49		58		71		80		85	
Samestelling	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m
Totale C	0.00	0.05%	0.00	0.12%	0.00	0.15%	0.00	0.11%	0.00	0.15%	0.00	0.02%	0.00	0.14%
Totale H	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.01%	0.00	0.00%	0.00	0.00%
Totale O	0.00	0.14%	0.01	0.31%	0.01	0.39%	0.01	0.29%	0.01	0.41%	0.00	0.05%	0.01	0.38%
Totale N ₂	1.63	75.70%	1.63	75.85%	1.63	75.84%	1.64	76.12%	1.64	76.19%	1.63	75.82%	1.64	77.15%
Totale Ar	0.18	24.11%	0.18	23.73%	0.18	23.62%	0.18	23.49%	0.18	23.24%	0.18	24.11%	0.17	22.33%
Totaal	100.00%		100.00%		100.00%		100.00%		100.00%		100.00%		100.00%	
N ₂ + Ar (kg/h)	2.93		2.93		2.93		2.93		2.93		2.93		2.93	
Singas (kg/h)	0.0057		0.0125		0.0160		0.0118		0.0168		0.0021		0.0153	
Afgas (kg/h)	2.94		2.95		2.95		2.95		2.95		2.94		2.95	

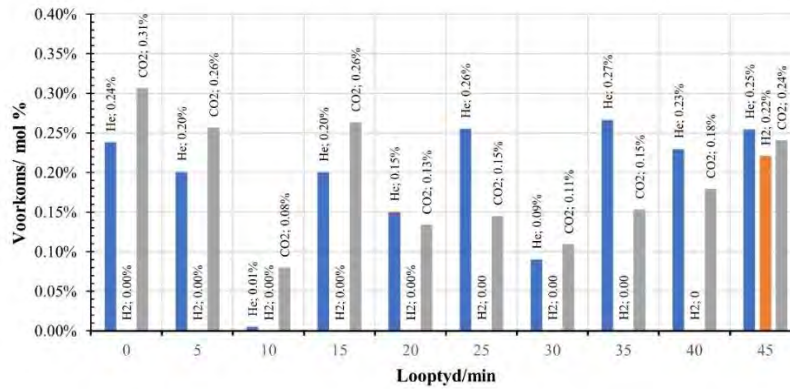
7.4.4 Tru-Boudouard prosessering

Vir Eksp 221102 is 3–5 mm krummels gevoer teen 1.73 kg/h vir 50 min onder CO₂ (1.9 kg/h). Daar is 1.44 kg in totaal gevoer en 0.7 kg (40.4 %) kool herwin uit die reaktor en filter. GC monsters is elke 5 min geneem vanaf $t = 0$ min, die begin van rubbertoevoer. Analiseresultate en die berekende gasopbrengs is saamgevat in Figuur 7-32 en Tabel 7-14. Die Reaktor- en afgas temperatuurverloop, tesame met die monsternemingspunte word in Figuur 7-33 getoon en die energiebalans vir die lopie in Figuur 7-34.

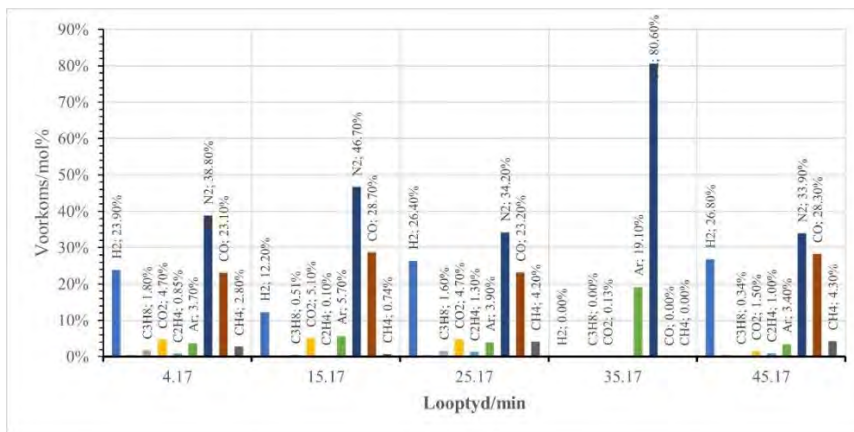
Eksperiment 221102 is herhaal (Eksp 221123). Die gasanalises en opbrengsberekeninge is ingesluit in Figuur 7-32 en Tabel 7-14. Die verloop van die reaktor- en afgastemperature en monsternemingspunte word in Figuur 7-35 getoon. Plasmadrywing was gemiddeld 16.1 kW teenoor die 16.4 kW in die geval van Figuur 7-34. Die energiebalans van die lopie word in Figuur 7-36 geïllustreer.



(a)



(b)

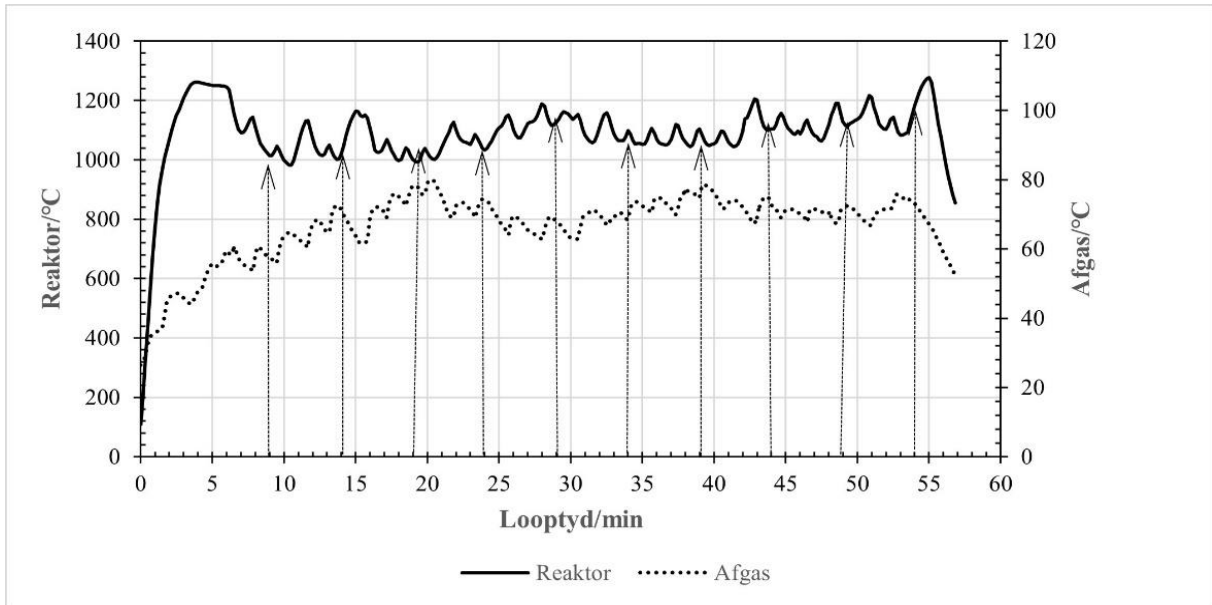


(c)

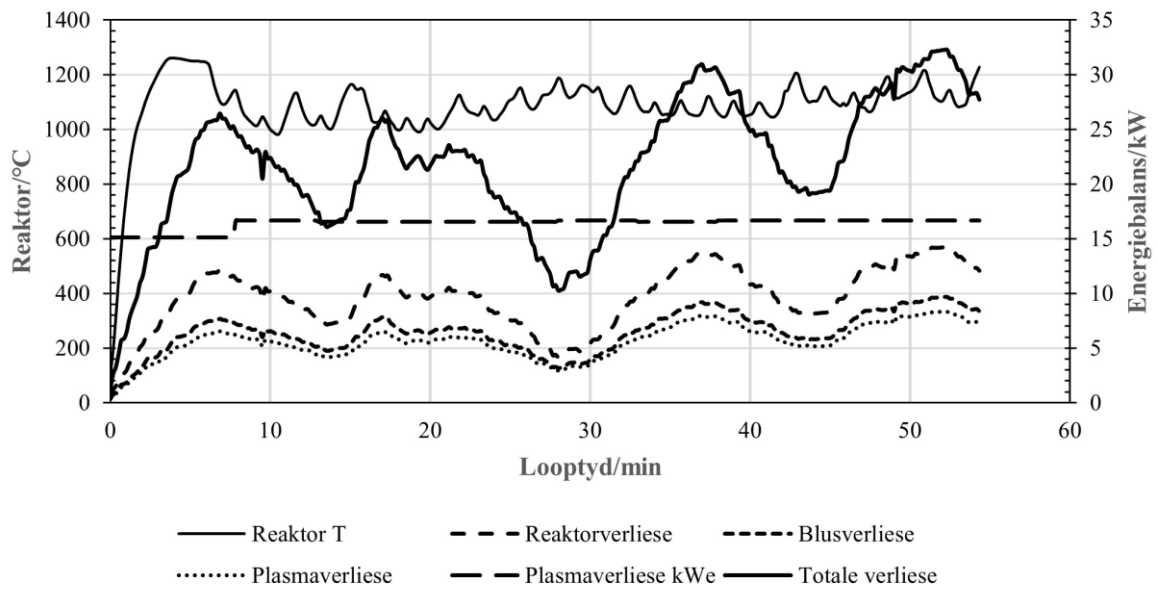
Figuur 7-32: Afgaskomponente, tru- Boudouardproses. (a), (b) Eksp. 221102_1; (c) Eksp. 221123_1.

Tabel 7-14: Samestelling en singasopbrengs, tru- Boudouard proses

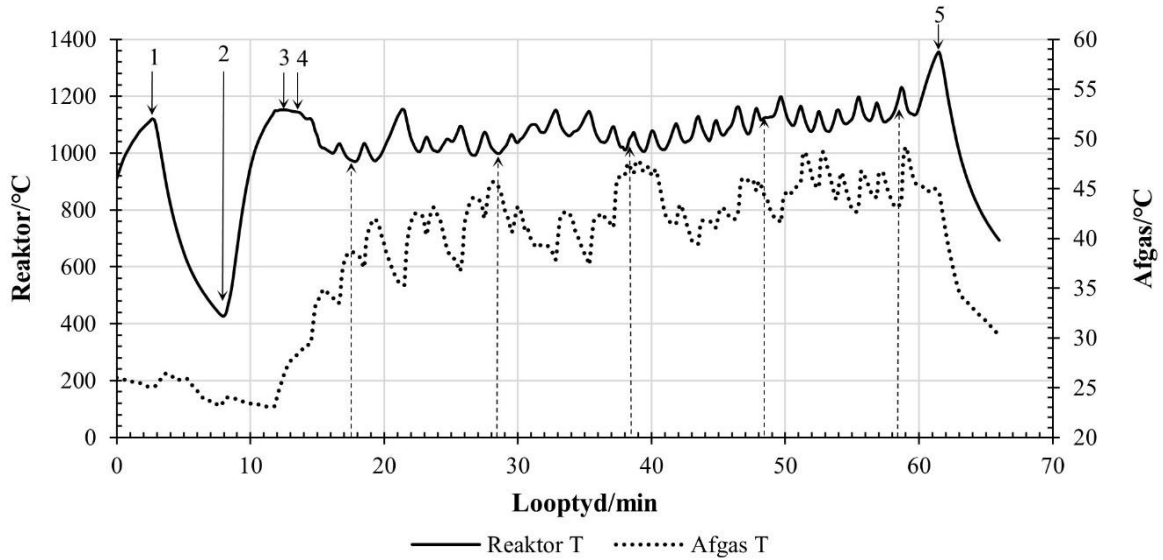
Eksp 221102																				
Analises	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10	
Tyd	10:15:00		10:20:00		10:25:00		10:30:00		10:35:00		10:40:00		10:45:00		10:50:00		10:55:00		11:00:10	
t = 0: voer begin	0		5		10		15		20		25		30		35		40		45	
Samestelling	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m
Totale C	0.00	0.12%	0.00	0.10%	0.00	0.03%	0.00	0.10%	0.00	0.05%	0.00	0.06%	0.00	0.04%	0.00	0.06%	0.00	0.07%	0.00	0.10%
Totale H	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.00%	0.00	0.01%
Totale O	0.01	0.32%	0.01	0.27%	0.00	0.08%	0.01	0.28%	0.00	0.14%	0.00	0.15%	0.00	0.12%	0.00	0.16%	0.00	0.19%	0.00	0.25%
Totale N	1.59	73.39%	1.60	74.05%	1.61	74.46%	1.61	74.43%	1.61	74.57%	1.60	73.95%	1.61	74.62%	1.61	74.53%	1.59	73.84%	1.60	74.23%
Totale Ar	0.20	26.16%	0.19	25.58%	0.19	25.42%	0.19	25.18%	0.19	25.23%	0.20	25.84%	0.19	25.22%	0.19	25.25%	0.20	25.90%	0.19	25.40%
Totaal	100%		100%		100%		100%		100%		100%		100%		100%		100%		100%	
N2 + Ar (kg/h)	2.93		2.93		2.93		2.93		2.93		2.93		2.93		2.93		2.93		2.93	
Singas (kg/h)	0.0131		0.0110		0.0034		0.0113		0.0057		0.0062		0.0047		0.0066		0.0077		0.0108	
Afgas (kg/h)	2.95		2.95		2.94		2.95		2.94		2.94		2.94		2.94		2.94		2.95	
Eksp 221123_1																				
Analises	1		2		3		4		5											
t = 0: voer begin	09:46:00		09:57:00		10:07:00		10:17:00		10:27:00											
Looptyd (min)	4		15		25		35		45											
Samestelling	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m	Mol	% m/m										
Totale C	0.40	20.86%	0.37	16.92%	0.42	22.74%	0.00	0.05%	0.39	22.11%										



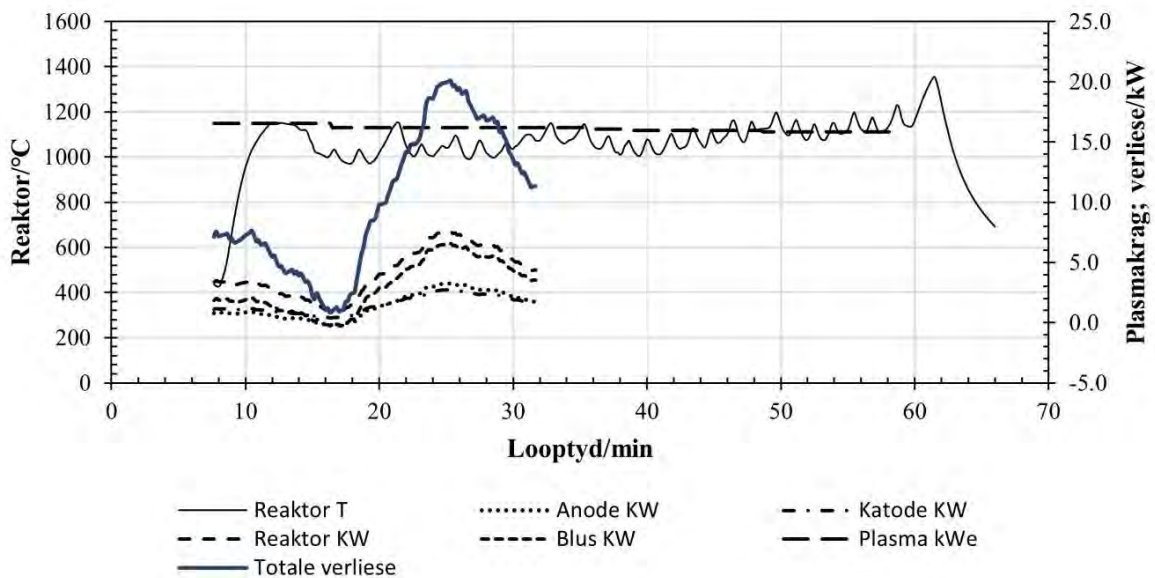
Figuur 7-33: Reaktor- en afgastemperatuur; monsternemingstye (Eksp. 221102_1)



Figuur 7-34: Energiebalans (Eksp. 221102_1)



Figuur 7-35: Reaktor, afgastemperatuur en monsterpunte (Eksp. 221123_1). (1) Kragbron val uit; (2) Kragbron aan; (3) CO₂ voer begin; (4) rubbervoer begin; (5) plasma afgeskakel.



Figuur 7-36: Energiebalans (Eksp. 221123_1)

7.5 Gevolgtrekkings

Die verlangde temperatuurbereik (900–1 200 °C) was maklik haalbaar met 15–16 kWe elektriese kraginset. Die leë reaktor het binne die bestek van 5 min operasionele temperatuurbereik. Die effek van die endotermiese pirolise-en vergassingprosesse was duidelik sigbaar aan die temperatuurskommelings wat tydens die pulserende rubbervoer waargeneem is. Die

pulserende voer was te wyte aan die baie lae skroef-rotasiespoed – wat nie oorspronklik ontwerp was vir hierdie materiaal digtheid en voertempo nie. Die kompromie was onderbroke voer deur die aan-en afskakel van die voerder.

Die reaktorvolume was gans te klein vir die verlangde partikelvertoefitye, met die gevolg dat koolstofomsetting laag was – die voermateriaal spat weens die vinnige verhitting in die reaktor uitmekaar, dus was die praktiese partikelgrootte van die orde 100 μm . Die benaderde gasvloeiensnelheid in die reaktor (0.15 m s^{-1}) was 1.7 maal groter as die uitsaksnelheid vir 'n 100 μm sferiese partikel, volgens Stokes bereken.

Die gasvertoefityd in die reaktor was by benadering van die orde 1 s, by verre onvoldoende vir volledige omsetting. Daarby was die CO_2 verdun tot $\leq 30 \%$ van die gasinhoud, wat die reaksiesnelheid negatief beïnvloed.

Die voor-aansig oppervlakte van die anode was direk aan hitte-oordrag vanaf die oond en sy inhoud blootgestel. Gevolglik het die termiese doeltreffendheid, van die plasma, soos normaalweg bereken ($kW_{el}(\text{in})$ - koelwaterverliese), van die normale 60–65 % by tye gedaal tot so laag as 25 % weens die ekstra hittelas op die anodeverkoeling. Daar word aanbeveel dat in soortgelyke opstellings die voorste aansig van die plasmabranders afgeskerm word met 'n geskikte vuurvaste- en isolasielaag.

Nie al die relevante prosesparameters is per data-opnemer geregistreer nie en daarom moes videogrepe van die instrumentpaneeldata gebruik word om die inligting volledig te kon hê – dit was 'n uiters tydrowende proses. Die betroubaarheid van hierdie metode kon nie bepaal word nie.

Grypmonsters vir gasanalise is onbetroubaar in gevalle van nie-gestadigde bedryf soos hier gedoen moes word. Veel eerder moet die gassamestelling deurlopend gemoniteer word met geskikte instrumentasie. Dit is dus, al is daar hier met 'n ompad-metode gepoog om 'n massabalans te doen, onmoontlik om 'n sinvolle verband met teoreties-berekende waardes (bv. Met HSC Chemistry) te trek.

Hoofstuk 8.

Voorgestelde Vergassingsaanleg

8.1 Inleiding

Die konsep-vloeiagram (Figuur 8-1) wat hier voorgestel word is van 'n allotermiese proses waarvan die energiebehoefte deur plasmabranders verskaf word. Tydens bedryf word die CO₂ aangevul deur dit uit die uitlaatgas van die kragopwekker te herwin m.b.v. 'n Skarstrom drukwissel adsorpsieproses (DWA) (Eng 'Pressure Swing Adsorption' (PSA)) [295]. Elektrisiteit word geheel of gedeeltelik deur die kragopwekker verskaf, waarvan die plasma's 'n groot deel sal verbruik

In hierdie voorstel word die sintesegasstroom in 'n water-gas omskakeling en metaneringstap gebruik om CH₄ te verskaf vir 'n binnebrand gasenjinn-generator. Laasgenoemde kan meer doeltreffend bedryf word as 'n singasenjinn op grond van die verskil in die verbrandingswarmtes.

Die keuse sal natuurlik uiteindelik op grond van tegno-ekonomiese, veiligheid- en omgewingsimpak oorwegings geskied.

Rubberskroot van motorbande word in 'n plasma-gesteunde (allotermiese) proses met CO₂ by 1 000–1 100 °C vergas deur die tru-Boudouardreaksie onder kinetiese beheer. Die skroot kan met of sonder die staaldraad-inhoud gevoer word, wat deur die oorhoofse prosesekonomie bepaal word. Die reaktor, blustoerusting en die plasing van, en tipe plasmabranders moet doelspesifiek ontwerp word – die res van die komponente sal standaard prosestoerusting wees. Die sintesegas ondergaan 'n opsionele water-gas verskuiwing/metaneringstap en word in 'n gasenjinn/kragopwekker gebruik om elektrisiteit op te wek. Hitte, CO₂ en N₂ word uit die enjinn-uitlaatgas herwin. Die alkali in die skropperoplossing word geregenereer met kalk en die CaCO₃ daaruit herwin m.b.v. flotasie.

Daar word veronderstel dat voldoende CO₂ en elektrisiteit beskikbaar is vir inbedryfstelling en rugsteun.

8.2 Prosesbeskrywing

Versnipperde rubberskroot word deur 'n lugdigte afsluitsluis (LS-1) en voerbak voorsien aan 'n wisselbare-spoed skroefvoerder (V-1). Om die vorming van plofbare singas/lugmengsel in die voerbak te voorkom, word dit deurgaans gespoel met 'n gedeelte van die CO₂ benodig vir die vergassingsreaksie. Energie vir die endotermiese tru-Boudouardvergassing word voorsien deur een of meer plasmabranders wat met N₂ bedryf word. Die reaktortemperatuur is tipies 1 000–1 100 °C. Die warm sintesegas verlaat die reaktor deur 'n opsionele sekondêre plasmareaktor

waar enige oorblywende teer gekraak word, gevolg deur 'n hoëtemperatuur hitteduiler waar stoom opgewek word en die gas na 700–800 °C verkoel word. Hierna word die gasstroom tot sowat 40 °C geblus in 'n watersproeierring en in 'n nat skropper met alkali (KOH of NaOH) van H₂S, CO₂ en vlieg-as gestroop.

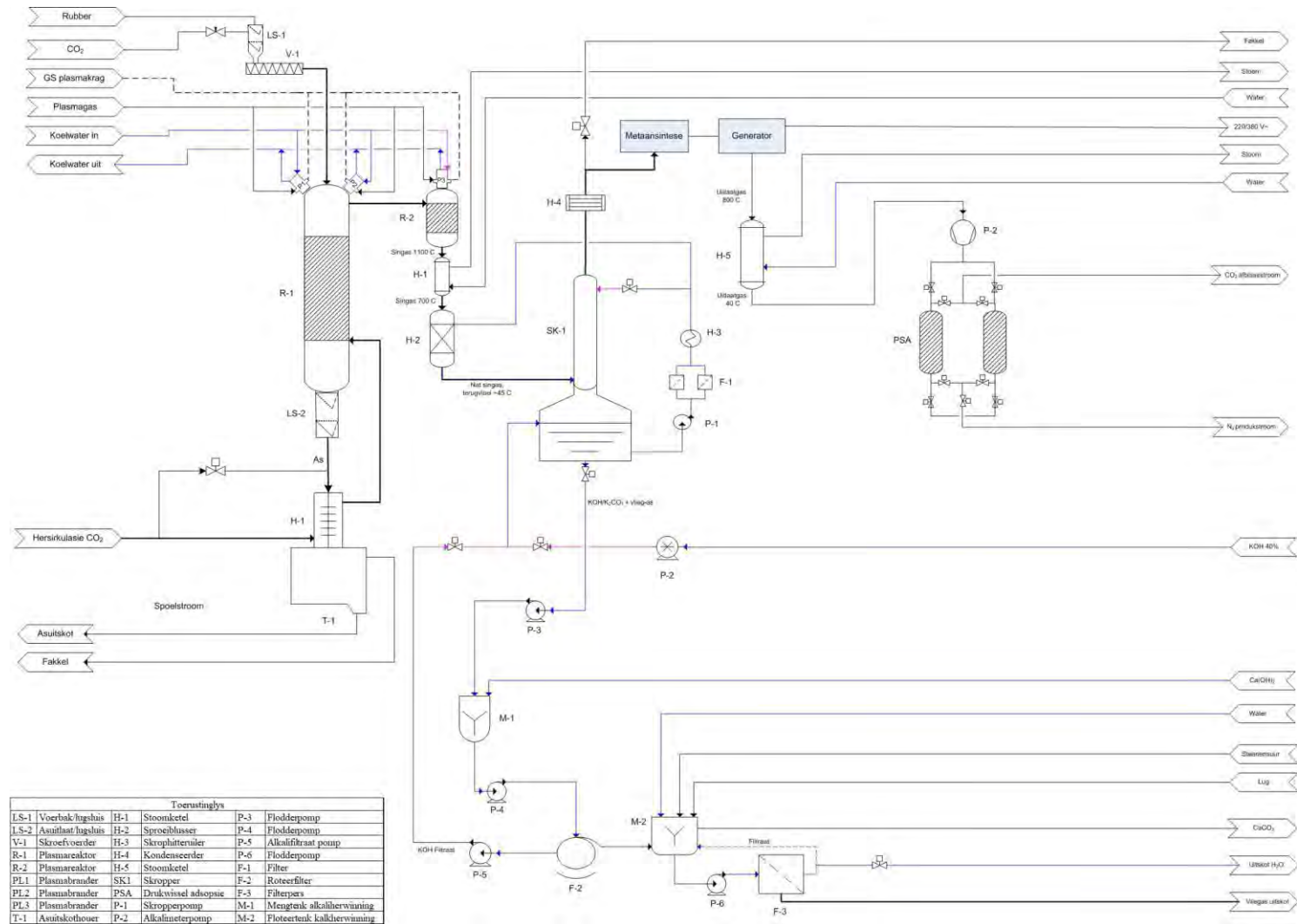
Die gesuiwerde singas vloei na 'n gasenjin-generatorstel om elektrisiteit op te wek waarvan 'n gedeelte of alles, na die aanleg teruggevoer word. Voorsiening word gemaak om CO₂ en N₂ uit die uitlaatgas te herwin deur drukwissel-adsorpsie.

Die as en metaalreste verlaat die reaktor deur 'n lugdigte afsluitsluit en 'n gasverkoelde hitteduiler waar die as afgekoel en die CO₂ voorverhit word.

Tydens pirolise verdeel die swael in die rubber sal verdeel tussen die gas-, kondensaat- en vastefases (par 5.5). Met voldoende vertoefyd en vermenging en temperatuur in die reaktor kan verwag word dat die teerinhoud in die produkgas van plasmavergassing weglaatbaar sal wees [296, 297]. Daar kan dus verwag word dat geen noemenswaardige kondensaat stroom-af van die reaktor sal voorkom nie en dat die swael in só 'n geval tussen die vaste residu en die gasfase sal verdeel.

8.3 Konsep-prosesvloei-diagram

Die konsep PVD word in Figuur 8-1 getoon.



1
2

Figuur 8-1: Voorgestelde vereenvoudigde prosesvloei-diagram vir tru-Boudouardvergassing met CO₂.

8.4 Eenheidsoperasies

8.4.1 Voervoorbereiding

Voervoorbereiding geskied deur versnippering tot 'n ekonomies-gewenste grootte. Aangesien hitte-oordrag bepaal word deur die kleinste afmeting en dit die pirolisetyd beïnvloed, word op grond van die eksperimentele data (Hfst. 6) aanbeveel dat dit beperk word tot 20 mm. Daar sal noodwendig 'n bepaalde (tans onbekende) partikelgrootteverspreiding wees wat die ontwerp van die voerskroef sal bepaal.

8.4.2 Vastestofvoer

Vastestofvoer vind plaas deur 'n gasdigte afsluitsluis (LS-1) wat konstant met CO₂ gespoel word om inlek van lug en termiese terugdiffusie van sintesegas en fyn rubberkool, en dus vorming van plobbare mengsels, te voorkom.

Die veranderbaresnelheid voerskroef (V-1) word ontwerp om aan die partikelgrootte en rheologie en prosesvereistes te voldoen.

8.4.3 Plasmabranders

Die plasmabranders (P-1,2,3) is van die nie-oordragboog tipe. Op hierdie stadium word aanvaar dat die plasmagas N₂ is. Daar is egter reeds hoëdoeltreffendheid ($\eta \geq 75\%$) plasmabranders van 200 kW ontwikkel wat met 'n mengsel van CO₂ en CH₄ bedryf word [298] en die verbrandingswaarde van die singas aansienlik sal verhoog in vergelyking met die N₂ plasmagas opsie. Die termiese doeltreffendheid en die elektrodeleefte is van primêre belang.

8.4.4 Plasmareaktor

Die ontwerp van die reaktor (R-1) is 'n projek op sy eie. Die basiese konstruksie sal bestaan uit 'n asweerstandige vuurvaste binneruimte omring met hoëtemperatuur isolasie en 'n waterverkoelde huls. Hoe groter die reaktor, hoe laer sal die energieverliese daaruit wees.

8.4.4.1 *Bestaande vergassingsreaktore*

Soos hierbo (Hfst. 6 en Hfst. 7) ontwikkel, is die temperatuur en vertoefteyd van die vastestof in die reaktor van kardinale belang om aanvaarbare omsetting te verseker.

Eksperimenteel is gevind (Hoofstuk 6) dat die rubber tydens die pirolisestap by hoë temperature verkrummel en uitmekaarspat, en dat die tru-Boudouardreaksie snelheidbepalend is. Die model wat in Hfst 6 ontwikkel is toon dat reaksietye sterk afhanklik is van temperatuur en minder so van partikelgrootte (Figuur 6-23). Tydens die plasmavergassingseksperimente (Hoofstuk 7) is gevind dat die temperatuur in die reaktor in ooreenstemming met die rubber voerpulse geskommel het tussen 900 °C en 1 100–1 200 °C. Dit kan moontlik toegeskryf word aan die feit dat die voerskroef nie vir die materiaal of voertempo's ontwerp was nie. Noodwendig sou die reaksietempo dus ook geskommel het. Daarbenewens is opgemerk dat die grootste deel van die rubberkool die reaktor voortydig verlaat deur termoforese en meesleuring in die gasstroom. Die modellering bandevergassing deur Janajreh e.a. [82] het getoon dat koolstofomsetting dramaties daal namate die vloeisnelheid in die reaktor toeneem, selfs met lug-vergassing. Wat hier dus kortliks in oënskou geneem word, is reaktortipes met die minimum bewegende dele, wat in die omgewing van atmosferiese druk bedryf kan word, en fyn partikels kan hanteer, bv. die verskillende tipes sweefbedreaktore [299].

Omdat die vastestof tydens die pirolisestap uitmekaarspat sal die koolresidu fynverdeel wees, en sal dit weens die relatief stadige tru-Boudouardreaksie óf 'n baie groot reaktor, óf 'n vastestof-ontkoppel/hersirkulasiestadium vereis. Een van die moontlikhede is 'n hersirkulerende sweefbedreaktor. Die vertoef tyd van die partikels kan ook veleng word deur die plasma branders tangensiaal in die reaktor te monteer om die sentrifugale kragte van die gasvloei te benut om die kool teen die wand van die reaktor te deponeer.

Daar is verskeie oorsigte en beskrywings van vergassingsreaktore in die literatuur, waarvan hier slegs na enkele verwys word – Malkow [300], Breault [301] en Higman & van der Burgt [299]. Oorsigte van sweefbed- en spuitbedreaktore in die algemeen en plasmagebaseerde in besonder, is in die literatuur te vinde [91, 302, 303]. Skrootrubberverwerking is al gedoen in sweefbed- en hersirkulerende vastebed- reaktore [44, 304, 305] en spuitbedreaktore [23], [81], [233, 238, 239, 306-308]. Hierdie reaktore vir gas-vastestofreaksies het die voordele van uitstekende vermenging, hitte- en massaoordrag, en prosessering kontinuïteit, veral in hoëtemperatuur toepassings, o.a. produksie van koolwaterstowwe uit steenkool. In spuitbedreaktore is die aksiale vermenging tot 3 grootte-orde meer as in sweefbeddens en tot 90 % van 'n N₂ plasma se energie word aan die partikels oorgedra [303] wat groot voordeel sou inhou vir die vergassing van rubberkool.

Verskillende plasmareaktore word bespreek deur Hetland [309]; Sanlisoy [89]; Gomez [86]; Huang [58]; Tang [58, 310]; Howling [311] en sweefbed/gepaktebedreaktore deur o.a. Conesa [45]; Ongen [304] en Patabhi [305].

Hunt e.a. [312, 313] het die effek van mikrogolfbestraling op die tru-Boudouardreaksie ondersoek. Selektiewe mikrogolfverhitting van geaktiveerde koolstof by 2.45 GHz het die oënskynlike aktiveringsenergie en entalpie van reaksie by 900 °C dramaties verlaag – E_a vanaf 118.4 kJ mol⁻¹ na 38.5 kJ mol⁻¹ en dH vanaf 183.3 kJ mol⁻¹ na 33.4 kJ mol⁻¹. Die temperatuur waarby CO die hoofproduk word het in die proses gedaal van 643 °C by konvensionele verhitting, tot 213 °C onder mikrogolfverhitting.

Volgens Lemmens e.a. [314] het plasmategnologie potensiaal vir die vergassing van hoë kaloriëwaarde afval omdat die temperatuur en suurstoftoevoer onafhanklik van mekaar beheer kan word. Hulle beskryf eksperimente met 'n loodsskaal metallurgiese oond met 'n hol grafiëtkatode en beheerde lugtoevoer. Die oondtemperatuur was 1600 °C. Vanweë die heterogene aard van die afvalvoer (gebriketteerde plastiek en afval matte) was die singassamestelling wisselvallig. Die CO:CO₂ het gewissel tussen 5:1 en 8:1. Die gemiddelde afgassamestelling (vol %) was: CO, 17.6; H₂, 3.6; CO₂, 3.6; koolwaterstowwe, 2.8, en die balans vermoedelik N₂. Kragverbruik vir die plasma was tussen 82 kW en 112 kW en die maksimum afvalvoer 22 kg h⁻¹.

Die samestelling van banderubber is egter baie meer homogeen en verdien dié tipe oond, moontlik toegerus met 'n Söderbergelektrode, CO₂ toevoer en afgangslus o.i. verdere aandag.

Dit lyk dus asof 'n vorm van hersirkulerende sweefbed- of spuitbedreaktor aangewese is in die geval van plasma verhitting met 'n nie-oordragboog brander. By die temperature in die vooruitsig gestel, moet egter in gedagte gehou word dat as-klinker en -slakvorming problematies kan wees in hierdie tipe reaktore. Die werk van Hunt e.a. op die invloed van MG bestraling en die gebruik van 'n metallurgiese boogdoel deur Lemmens e.a. kan gerus verder ondersoek word.

8.4.5 Sekondêre plasmareaktor

Voorsiening word gemaak vir 'n opsionele sekondêre plasmareaktor (R-2) waar die singas “gepoleer” word in gasfasereaksies om enige oorgedraagde vlugtige verbindings te kraak tot koolstof en lae molmassaverbindings.

8.4.6 Hoëtemperatuur-hitteruiler

Hitte-energie uit die warm sintesegas word in 'n hoëtemperatuur hitteruiler (H-1) herwin, in hierdie geval as hoëdruk stoom. Die sintesegas koel af van $\sim 1\ 100\ ^\circ\text{C}$ tot $< 700\ ^\circ\text{C}$.

8.4.7 Afgasblus

Die sintesegas word ná die uitlaat van H-1 met skropoplossing in 'n sproeitoring (H-2) geblus tot $\sim 45\ ^\circ\text{C}$. Die blusoplossing vloei saam met die gasprodukte terug na die skropper [315].

8.4.8 Skropper

Die skropper (R-3) word bedryf met KOH oplossing wat deur verdunning van 40 % loog verkry is. Hier word suurgasse (CO_2 , H_2S) en vliegreste verwyder. Die warm skropoplossing word gefiltreer (F-1) en deur hitteruiler (H-3) in die leweringslyn verkoel. Die versadigde sintesegas uitlaatstroom word gedroog in 'n verkilde kondenseerder (H-4) wat by $4\text{--}6\ ^\circ\text{C}$ bedryf word.

8.4.9 Metanering

'n Opsionele water-gas verskuiwing- en metaneringstap word ingesluit om die singas na CH_4 en so ook die verbrandingswarmte, op te gradeer. Gasenjins wat met metaan beryf word, is goed-gevestigde en betroubare tegnologie, met termiese doeltreffendheid in die omgewing van 38 %.

8.4.10 Kragopwekker

Die keuse van kragopwekker-enjin sal berus op tegno-ekonomiese faktore. Die direkte gebruik van singas is wyd ondersoek. Die leser word verwys na twee onlangse oorsigartikels [316, 317] waar die uitdagings van singasenjins beskryf word. Die outeurs het egter besluit dat gasenjins wat metaan as brandstof gebruik, meer geskik is as gasenjins wat singas as brandstof gebruik, grootliks as gevolg van die relatief lae verbrandingswarmte van singas vergeleke met metaan. Groter, en duurder enjins moet dus vir singas gebruik word om dieselfde hoeveelheid krag op te wek (I J van der Walt, persoonlike kommunikasie).

8.4.11 Afvalstrome

8.4.11.1 KOH regenerasie

Die skropoplossing word hergenereer deur 'n systroom af te trek en met kalk te meng (M-1), in dromfilter F-2 te filtreer en die filtraat na die skropper te hersirkuleer. Die CaCO_3 /vliegaste word in tenk M-2 met steariensuuroplossing gefloeter om CaCO_3 te herwin, terwyl die vliegastpresipitaat deur filterpers F-3 herwin word. Die filtraat word na die flotasietenk hersirkuleer en die vaste uitskot word na die reaktor R-1 teruggevoer.

8.4.11.2 CO_2 en N_2 herwinning

Daar is verskeie tipes tegnologie [318] vir die verwydering van CO_2 uit 'n gasstroom – vastebed adsorpsie-desorpsie (Skarstromsiklus [295]), industriële absorpsie/desorpsie met etanolamiene, die algemeen-bekende reaksie met bv. CaO of alkali-oplossings, membrane [319] en krio-distillasie [320].

In hierdie proses (Figuur 8-1) word die skeiding en herwinning van CO_2 en N_2 met 'n Skarstromsiklus voorgestel en nou verder bespreek.

'n Verskeidenheid van chemies/fisiese adsorbente soos zeoliete, geaktiveerde koolstof en metaal-organiese materiale kan in die Skarstromsiklus (adsorpsie/desorpsie met druk- of temperatuurwisseling) gebruik word. Zeoliete en geaktiveerde koolstof is die mees algemene. Modellerings van CO_2 vangs vanaf uitlaatgasse met die Skarstromsiklus is gedoen deur Chou e.a. [321]. Hernandez e.a. [322] het die effekte van Na-, Mg- en Ca-uitruiling van vulkaniese zeoliet (erioniet) op die adsorpsie van CO_2 en N_2 ondersoek. Die beste reultate is met Na uitruiling behaal. Die materiaal is egter veselagtig, en, soos asbes, skadelik vir die mens. Na e.a. [323] kon 99.8 % suiwer CO_2 teen 34% opbrengs uit kragstasie-afgas herwin met geaktiveerde koolstof as adsorbent.

In 'n vergelykende studie het Kacem e.a. [324] met zeoliet en geaktiveerde koolstof adsorbente CO_2/N_2 en CO_2/CH_4 skeiding ondersoek. Hulle het gevind dat die koolstof ten volle regenererebaar was – teenoor 'n aanvanklike afname en eindelik stabilisering by zeoliete – en by drukke bo 4 bar die beter adsorpsiekapasiteit gehad het. 95 % suiwer CH_4 kon uit die CO_2/CH_4 mengsel herwin word. Koolstofadsorbente lewer egter die beste reultate by 10–20 bar, terwyl 4 bar tipies vir zeoliete is.

Pirngrube e.a. [325] berig dat, alhoewel zeoliet-adsorpsie met vakuum minder energie as die etanolamien-adsorpsie proses vereis en bevredigende herwinning (>90 %) en suiwerheid (>95 %) van CO₂ gee, vog in die gasstroom nadelig vir volle regenerasie is. Die baie lae druk wat vereis word is 'n struikelblok vir grootskaalse kommersiële toepassing.

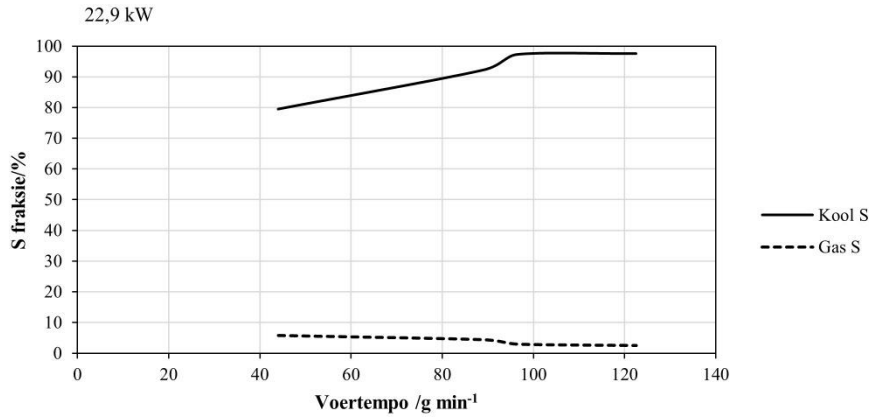
Li e.a. [326] bied 'n oorsig van metaal-organiese adsorbente (*Eng. 'Metal Organic Frameworks', (MOF)*) aan. Nugent e.a. [327] stel 'n strategie voor vir die ontwikkeling van metaal-organiese materiale wat optimale adsorpsie-eienskappe vir CO₂ openbaar.

Geaktiveerde koolstof adsorbente kan hier 'n goeie keuse wees, aangesien enige sodanige afval na die vergassingsreaktor teruggevoer kan word.

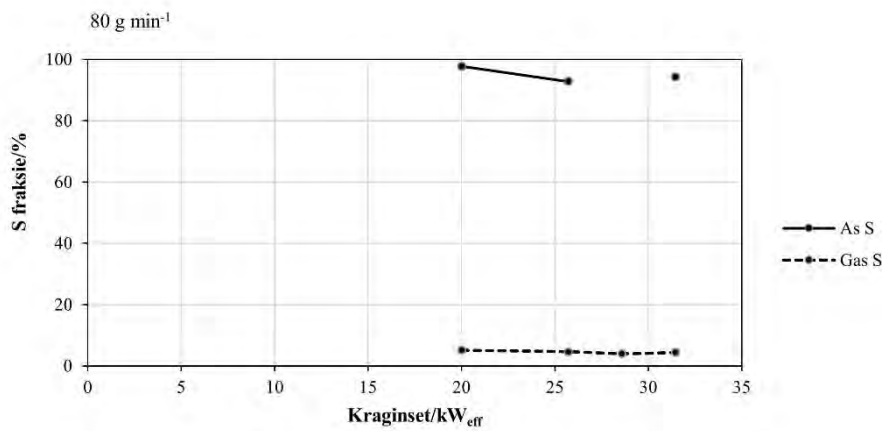
8.4.11.3 Swaelverwydering

Susa e.a. [328] berig dat vertoef tyd en temperatuur die belangrikste parameters is vir die verdeling van S tussen die rubberkool en tere tydens bandepirolise. By 650 °C is daar 'n toename van S in die kool met reaksie tyd, en by 750 °C byna presies die omgekeerde. Hu en medewerkers [241] het die lot van S tydens vinnige pirolise ondersek. Bykans helfte van die S-inhoud was na pirolise nog in die vaste residu teenwoordig. Soos verwag kan word, is met toenemende temperatuur (500–800 °C) al hoe meer S-verbindinge in die gasfase gevind, hoofsaaklik H₂S. Lanteigne e.a. [329] het m.b.v gepubliseerde data en TGA 'n swaelverlies selektiwiteitsfaktor ontwikkel wat in kommersiële pirolise-aanlegte gebruik kan word om abnormale bedryfskondisies te identifiseer en ook prosesoptimering te doen.

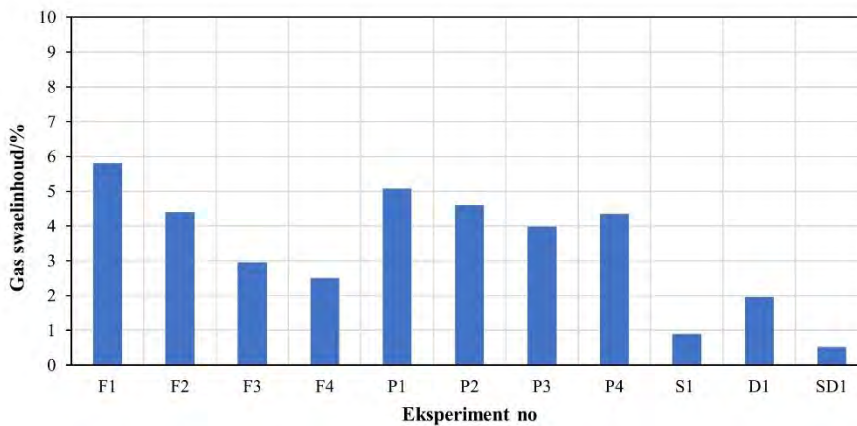
Tang e.a. [62] het die verspreiding en spesiëring van swael tydens die plasmapirolise van fynverdeelde (0.1–0.15 mm) banderubber, met 'n 1.57 % m/m S, ondersoek. Stippings van hulle data (Figuur 8-2) met die aanname dat die plasmabrand 65 % effektief was, toon dat (a) by konstante kraginset (22.9 kW_{eff}, eksp F1–F4,) die swaelfraksie in die vaste residu toeneem met voertempo en dié van die gas ooreenstemmend afneem. By konstante voertempo (b), (80 g min⁻¹, eksp P1–P4) het die kraginset bykans geen invloed op die swaelverdeling gehad nie. Die opsomming van die swaelinhoud in die gasfraksie (c) sluit drie eksperimente by konstante krag (22.9 kW_{eff}) en rubbervoer (76 g min⁻¹) in waar stoom (S1, 80 ml min⁻¹), dolomiet (D1, 10 % m/m) en gekombineerd (SD1) saam met die monster gevoer is. Stoom alleen het 'n groter effek op die swaelinhoud in die afgas gehad as dolomiet alleen terwyl die kombinasie die beste gewerk het. Interessant genoeg, toon 'n berekening uit hul eksperimentele data dat, hoewel die insetkrag en plasmagas vloei gewissel het, die plasma-entalpie deurgaans konstant was.



(a)



(b)



(c)

Figuur 8-2: Effek van kraginset (a) en voertempo (b) op S verdeling. (c) Opsomming, afgas swaelinhoud.

Aangesien die as droog uit die reaktor herwin word, kan CaCO_3 bv. by die voer gevoeg word om H_2S in die reaktor te vang as (hidroliseerbare) CaS (smp 2525 °C). Dit laat saam met ZnS (subl. 1700–1900 °C) – vanaf die ZnO vulkaniseeragent – egter steeds die swaelkontaminasie in die as waarna omgesien moet word.

Mamrosh en medewerkers [330, 331] wys daarop dat alkaliskroppers lank reeds gebruik word om suurgasse, bv. H_2S , uit petroleumindustrie gasstrome te skrop. Aangesien CO_2 ook met die alkali reageer, kan die teenwoordigheid daarvan in só 'n gasstroom egter probleme skep, veral by hoë konsentrasies, wat tot onnodig hoë alkaliverbruik en moontlike verstoppings in toerusting lei weens karbonaatneerslae. Die reaksie van CO_2 met alkali is egter veel stadiger as dié van H_2S en as die gasstroom vir 'n baie kort tyd (0.01–0.2 s) met die alkali kontak het, kan selektiwiteite van 26:1–34:1 oordrageenhede ten gunste van H_2S teenoor CO_2 absorpsie behaal word met b.v. 'n valstroom statiese menger. Venturiskroppers kan ook vir die doel gebruik word. Aanbevelings vir die oorweging van só 'n kort-kontaktyd proses gemaak, o.a. wanneer relatief min H_2S verwyder moet word, CO_2 teenwoordig is, maar nie aan 'n spesifikasie moet voldoen nie, en die $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{S}$ tipies $< 5:1$ is. Die belangrikste saak by die ontwerp van hierdie absorbeerder is dat die kontaktyd kort genoeg moet wees om dit in die kinetikaregime te kan bedryf eerder as die termodinamiese ewewigsregime.

Die keuse van swaelverwyderingsproses sal dus 'n onafhanklike studie vereis. Hier is slegs kortliks na die literatuur verwys. 'n Oorsig van prosesse kan gevind word op die webwerf van die Amerikaanse National Energy Technology Laboratory ([NETL](#)).

8.4.11.4 *Asuitskot*

Die vliegass filterkoek van F-3 uit die CaCO_3 herwinningstap word na die vergassings reaktor teruggestuur waar dit herprosesseer word. Die as word uit die bodem van R-1 verwyder deur afsluit-lugsluis LS-2, CO_2 -verkoelde hiteruiler H-1 en afvalhouer T-1. Die as-ontlaaistelsel word met CO_2 gespoel wat na die fakkels afgevoer word.

8.4.12 Instrumentasie

PLC/SCADA prosesbeheer word vereis.

Prosesinstrumentasie sluit in, maar nie tot hierdie lys beperk nie,

- Reaktor en afgang temperature en drukke;
- Koelwatersisteem druk, vloeie en in- en uitlaatemperatuur by verkoelde toerusting;
- Pompmonitering;
- Prosesgasvloeie, druk en beheer (massavloeibeheerders);
- Kraglewering na die plasmabranders (V, A);
- Plaaslike instrumente met alarms soos deur die bedryfsveiligheidsanalise vereis;

- Rubbervoertempo (bv. vragsele en voerskroef opm);
- Deurlopende monitering van produkgasvloei en samestelling ([NETL](#), [Directindustry.com](#), [Nova.gas.com](#)). Ondervinding (Hfst 7) het getoon dat grypmonsters vir GC analises van nature onbevredigend sal wees vir bedryfstoestande en prosesbeheer, veral onder ongestadigde bedryf. Conesa e.a. [45] het ~5 L gasmonsters in kommersiël-beskikbare gasdigte DuPont “Tedlar” (polivinielfluoried) sakke versamel vir analise, wat die probleem met grypmonsters ook sal uitskakel;
- Brandbare gas verklikkers in die rubbervoerbak, ventilasie en op strategiese plekke in die aanleg;
- Ventilasieloeitempo en laevloei alarms;
- Motorbeheersentrum.

8.4.13 Dienste

8.4.13.1 Elektrisiteit

Genoegsame krag moet van die netwerk beskikbaar wees om die aanleg in bedryf te stel, waarna oorgeskakel word na die plaaslike kragopwekker vir die totale of gedeeltelike lewering.

8.4.13.2 Water

Proseswater word benodig vir die koelwaterstelsel en lae geleidingsvermoë gedemineraliseerde water vir die plasmabranders.

8.4.13.3 Ventilasie

Geforseerde ventilasie word vereis vir alle dele van die vervoerbare aanleg wat in geslote ruimtes gehuisves word. Toegewyde plaaslike ventilasie word voorsien op strategiese plekke soos deur die veiligheidsverslag vereis.

8.4.13.4 Prosesgasse

Die vergassingsoksidant en skutgas is CO₂. Die plasmas word met N₂ bedryf. Genoegsame voorraad vir inbedryfstelling en rugsteun word voorsien in silinderkassette. Voorsiening word gemaak om beide in voldoende suiwerheid uit die generatorstel uitlaatgas te herwin deur wisseldrukadsorpsie (Skarstrom-siklus [295]). Die plasma N₂ in die produkgasstroom word aangevul deur dié uit die verbranding in die generatorstel, wat ook 'n netto oormaat produseer.

'n Gedeelte van die herwonne N_2 word aangewend as plasmagas en instrumentasielug wanneer die aanleg reeds in bedryf is. Aangesien 2 mol CO, en uiteindelik CO_2 , geproduseer word vir elke mol C in die voer, sal daar 'n netto oorskot CO_2 wees as potensiële inkomstestroom.

8.4.13.5 Instrumentlug

Skoon, droë N_2 vanaf die gasskeidingstap word in die plek van instrumentlug gebruik vir instrumentasie en klepaktivering.

8.4.13.6 Koelwater

Gedemineraliseerde koelwater word vir die plasmabranders benodig. Dit word deur 'n veelstadium sentrifugale pomp onttrek uit 'n voorraadtenk en teen 6 bar aan die aanleg voorsien. Die druk in die deminwaterlus gehandhaaf deur die vloeibeheer aan die stroom-af kant van die toerusting te plaas waarvandaan die water na die voorraadtenk hersirkuleer word. Verkoeling vind plaas deur 'n plaathitteruiler en koeltoring. Die kapasiteit moet voldoende wees om die temperatuurstyging by elke stuk verkoelde toerusting tot $\sim 5^\circ C$ te beperk. Die temperatuurstyging by die anode kan egter soveel as $20^\circ C$ wees.

8.4.14 Prosesmodellering:

Marias [332] bespreek die faktore wat in ag geneem moet word tydens die modellering van reaktore vir die termiese behandeling van afval- of biomassa en illustreer met voorbeelde. Daar word gewaarsku teen oor-komplisering van modelle wat die praktiese waarde van die modellering kan verlaag.

Janajreh e.a. [81-83] het gevind dat soos vloeisnelheid styg, C-omsetting afneem en dat plasmavergassing met lug/stoom minder doeltreffend as konvensionele vergassing met lug.

Kreitzberg e.a. [333] het die vergassing van $\sim 100 \mu m$ koolpartikels by verskillende partiële drukke CO_2 in N_2 in 'n kleinskaal sweefbed bestudeer. Hulle het gevind dattemperatuur 'n meer merkbare invloed op die tru-Boudouardreaksie het as die P_{CO_2} – by $900^\circ C$ en $P_{CO_2} = 0.2$, was die reaksie halfleetyd ($t_{1/2}$) 172 s, teenoor 20 s by $1100^\circ C$. By $1000^\circ C$ en $P_{CO_2} = 0.2$ was die $t_{1/2} = 32.5$ s en by $P_{CO_2} = 0.8$ was $t_{1/2} = 21$ s. Nie-lineêre passing van Langmuir-Hinshelwood reaksiemodel het 'n meer akkurate model van die reaksiekinetika gegee as 'n lineêre passing.

8.5 Bedryfsveiligheid

Daar is 'n hele reeks veiligheidsuitdagings by energie-uit-afval aanlegte`ter sprake [334]. Om die ooglopende te benadruk – deeglike veiligheidsevaluasies volgens die relevante bedryfsveiligheid wetgewing, Wet 85 van 1993 [335] en standaard [SANS 10139, 2021] word benodig. Die lys hieronder dui slegs die hoofpunte aan, in geen besondere volgorde:

- Veilige in- en uitbedryfstelling prosedures;
- Brande in bandopgaarhope is uiters moeilik om te blus [12, 30, 31] – beperk voermateriaalinventaris tot die bedryfs-noodsaaklike;
- Brande en ontploffings van die sintesegas, waarvan die risiko verhoog word deur die potensiële fynverdeelde koolswartinhoud daarvan;
- Koolswart kontaminasie in die werkplek – gevaar van stofontploffings. Goeie huishouding is integraal deel van veiligheid;
- Strategies-geplaaste brandbare-gas verklikkers;
- Vrylatings/lekkasie van sintesegas – die CO-inhoud is toksies (ACGIH TLV: 20 dpm; CDC IDLH: 200 dpm) – Persoonlike moniteringsinstrumente;
- Verstikkende gasse (N₂, CO₂, en Ar) word in die proses gebruik;
- 'n Fakkels – skadeloosstelling van enige doelbewuste/toevallige vrylatings van sintesegas;
- Die rubbervoerbak – laai deur 'n afsluit-lugsuis en spoel deurgaans met inerte skutgas (CO₂);
- Asverwydering – hittebestande afsluitsuis;
- As-uitskot houers – Deurgaans gespoel met CO₂;
- Gasdigtheid van toerusting is ononderhandelbaar. Sub-atmosferiese bedryf – voorkoming van luglekke na binne. Bo-atmosferiese bedryf – voorkoming van gaslekke na die omringende aanlegruimte;
- Voeldoende plaaslike ventilasie op strategiese plekke, insluitend monsternemingspunte;
- Oordruk-toestande en nood-afsluiting – gasherleiding na die fakkels;
- Vonkvrye elektriese/skakeltoerusting, instrumentasie waar van kritiese belang.
- Toerusting en pyplyne moet elektries verbind en geaard wees volgens standaard veiligheidsvoorskrifte vir plobbare/brandbare gas omgewing.

- Vermyding van vonkontladings wat gas- en stofonploffings kan veroorsaak

8.6 Omgewingsfaktore en regulasies

Voordat 'n aanleg opgerig en inbedryfgestel kan word, sal 'n omgewingsimpakstudie uitgevoer moet word in terme van die Omgewingsbewaringswet (Wet 107 van 1998), soos gewysig (Kennisgewing no 40772, Staatskoerant, 7 April 2017) en voldoen moet word aan die voorskrifte van die Omgewingswet (Wet 59 van 2008; Wet 26 van 2014) en die Afvalbande Regulasies (Kennisgewing no 41157, Staatskoerant, 29 Sept 2017) in terme van uitvloeisels.

In hierdie geval kan verwag word dat die afvalstrome swaelverbindings soos ZnS, H₂S, COS en moontlik onwelriekende organiese verbindings sal bevat. Geaktiveerde koolstoffilters in afgasstrome en die ventilasiesistelsel kan vrylatings beperk – en potensiëel ook weerstand van die publiek. Die versadigde filtermateriaal kan na die vergasser teruggevoer word.

8.7 Gepubliseerde tegno-ekonomiese studies

Daar kon slegs drie studies t.o.v. die tegno-ekonomie van afvalvergassing en -pirolise in Suid-Afrika waarby bande betrokke is in die oop literatuur gevind word. Die res van die literatuur wat hier aangehaal word, is elders gedoen.

Ozonoh e.a. [336] het 'n tegno-ekonomiese analise gedoen van 'n 5 MW ko-vergasser van Suid-Afrikaanse (Matla) steenkool, biomassa en bandeskroot vir hitte- en elektrisiteitproduksie. Beleggingskoste en die effek van mengverhoudings, veral met biomassa (dennesaagsels), op vrylatings en winsgewendheid is veral oorweeg. Die netto huidige waarde, interne opbrengskoers en terugbetaalperiode is gebruik vir beoordeling van 'n besigheidsscenario na 10, 11, 17 en 18 jaar, met en sonder die koste van voermateriaal ingesluit. Soos verwag kan word, is winsgewendheid beter sonder voermateriaalkoste. Die effek van mengverhouding op vrylatings word ook aangespreek. Die outeurs beveel aan dat die studie verder verfyn word.

Nkosi e.a. [72] het 'n besigheidsmodel ontwikkel vir 'n bandepirolise-aanleg in Gauteng. Data is versamel uit die literatuur, persoonlike onderhoude en aanlegbesoeke en bevind dat die terugbetaalperiode en leeftydverwagting vir 'n 3.5 t d⁻¹ aanleg 5 j en 15 j respektiewelik is. Winsgewendheid kan verhoog word deur hoëwaarde produkte te lewer. 'n Stabiele en lewensvatbare, geregleerde mark behoort geskep te word. Verdere gedetailleerde studie van

die die omgewingsimpak en beleidsraamwerk t.o.v. pirolise-aanlegte in Suid-Afrika word benodig.

In 'n onlangse studie het Fajimi en Oborien [337] die ekonomie van die ko-produksie van singas en geaktiveerde koolstof deur bandevergassing ondersoek. Drie reaktortipes, nl sweefbed, vastebed en roteeroond is oorweeg. Hiervan het die vastebedvergasser die hoogste singas- en koolstofopbrengs gelewer. Met 'n minimumprys van \$1 kg⁻¹ vir singas en \$2 kg⁻¹ vir die geaktiveerde koolstof was die vastebed vergasser die hoogste opbrengste op belegging en die kortste terugbetaaltyd gehad. Die sensitiwiteitsanalise het getoon dat die minimum singasprys, bedryfskoste inflasiekoers en kapitaalkoste die grootste effek op die netto huidige waarde van die proses het.

Machin e.a. [338] het die tegniese lewensvatbaarheid van bandevergassing vir kragopwekking d.m.v binnebrandenjins en gasturbines ondersoek in 'n omvattende analise van 'n aanleg gebaseer op 'n borrelbedvergasser en 'n industriële-skaal binnebrandenjin (Jenbacher) en 'n stel van vyf parallelgeskakelde gasturbines (Flex Turbine). Massa- en energiebalanse is vir beide gevalle uitgevoer oor die hele aanleg. Die binnebrandenjin is meer doeltreffend vir elektrisiteitopwekking as die gasturbines (7.67 MJ kg⁻¹ en 6.06 MJ kg⁻¹ resp), maar die herwinbare termiese energie in die uitlaatgasse is minder as by gasturbines (10.62 MJ kg⁻¹ en 13.03 MJ kg⁻¹ resp.). Die totale herwinbare energie verskil egter nie veel nie. Vir suiwer kragopwekking is die binnebrandenjin egter die beter keuse.

'n Duisternis fisiese en tegnologiese parameters is betrokke by die beoordeling van enige vergassingsprojek [339] en dan word besluitneming nog verder gekompliseer deur markte, regulasies, tyd en ander risiko's. Inset- en uitsetpryse kan wisselvallig wees en die kommoditeits- en energiemarkte moet dopgehou word om moontlik onseker toekomstige kontantvloei te evalueer. Prosesvrylatings en (toekomstige) nuwe regulasies moet nie uit die oog verloor word nie. Risikobestuur, die globale energiemark, die ekonomiese evaluasie van 'n vergassingsaanleg en 'n reeks ander faktore, o.a. stochastiese prysmodelle, word aangespreek.

Achinas e.a. [340] het plasmavergassing van afvalbrandstof (*Eng. "refuse derived fuel", (RDF)*) in 'n sweefbedreaktor bestudeer. Daar was ten tye van publikasie min internasionale ervaring met plasmagesteunde sweefbeddens, en slegs vir klein- en middelslag aanlegte, maar volgens die outeurs moet dit nie verdere navorsing ontmoedig nie. Hulle modelleer die proses

met die metodiek van Mountouris e.a. [341] en doen 'n energie- en eksergie-analise. Die doeltreffendheid (η) volgens die eerste wet is:

$$\eta = \frac{HW_{singas}}{LHW_{afval} + E_{plasma}} = 0.34 \quad (8-1)$$

waar HW_{singas} die totale energie, insluitend die aanvoelbare, in die singas is, LHW_{afval} die laer verhittingswaarde van die afval en E_{plasma} die elektriese verbruik van die plasma.

Volgens die tweede wet, waarvolgens alle makroskopiese prosesse onomkeerbaar is, is die doeltreffendheid:

$$\eta = \frac{\text{Chemiese eksergie}_{singas}}{\text{Chemiese eksergie}_{afval} + E_{plasma}} = 0.27 \quad (8-2)$$

Die outeurs bespreek verder die invloed van statutêre maatreëls en subsidies op die lewensvatbaarheid van plasmavergassing, bv. of dit beskou kan word as 'n hernubare energiebron, die prys van elektrisiteit en wegdoenfooie – wat alles spesifiek van plaaslike faktore afhanklik is.

Met die insette in hul studie het Bi e.a. [342] tot die gevolgtrekking gekom dat pirolise die mees winsgewende herwinningstegnologie vir uitskotbande is en dat die skaal van die onderneming 'n kritieke rol speel in die terugbetalingsperiode tot op 50 000 t a⁻¹ skaal, waarna die voordele van skaal baie stadiger toeneem.

Die Universiteit van Kalifornië [7] het 'n uitgebreide kontrakstudie van pirolise, vergassing en vervloeiing van voertuigbande onderneem, wat die prosesse wêreldwyd, die omgewingsimpak, die produkte en markte daarvoor en leeftydbedryfskoste dek. Hulle beveel aan dat:

- Alhoewel gevorderde tegnologie die permitvereistes (in die VSA) kan haal, moet aandag ook gegee word aan spoor-besoedeldstowwe, bv. dioksiene;
- Daar moet aandag gegee word aan die vervanging van petroleumprodukte met bande as hulpbron;
- Bandesamestelling (rubberformulering, vullers, staal, ens) en die verdeling tussen motor- en swaarvoertuigbande verander met tyd en dit kan 'n invloed op langtermynwinsgewendheid hê;

- Die gebruik van bande as addisionele voermateriaal by bestaande pirolise/vergassing/vervloeiingsfasiliteite behoort ondersoek te word;
- Die tegnologie moet deel vorm van die groter strategie om die storting van bande te verminder en indien dit 'n verskeidenheid van produkte kan lewer, kan die lewensvatbaarheid en bemarkbaarheid daarvan moontlik verhoog word.

Tang e.a. [310] het die koste en kostesensitiwiteit van 'n plasma piroliseproses vir die produksie van singas en koolswart gemodelleer en voorlopig gevind dat die proses op industriële skaal kompetierend kan wees. Verdere eksperimentele inligting rakende die termiese optimalisering van prosesverliese, plasmadoeltreffendheid en prosesondisies word benodig vir meer akkurate modellering.

Hoofstuk 9.
Opsommende Gevoltrekkings en
Aanbevelings

9.1 TGA-kinetika

'n Werkbare empiriese reaksiekinetika model vir rubberpirolise/vergassing is ontwikkel. Verfyning van die voor-eksponensiële faktore en aktiveringsenergieë word vereis vir dinamiese verhittingskondisies. Die isotermiese waardes is as wegspringplek vir nie-lineêre optimering gebruik met die aanname dat beide parameters funksies van die omsettingsgraad is. Met die ge-optimeerde data is die gemiddelde absolute fout tussen eksperimentele- en modeldata ordelik 2 %.

Ook direkte nie-lineêre datapassing is gedoen met die Sestak-Berggrenvergeljking vir alle verhittingstempo's met lukraak beginwaardes, en daarna weer met aanname dat die voor-eksponensiële faktor en aktiveringsenergie temperatuurafhanklik is. Ten spyte van die algemeenheid daarvan en met enkelwaardes vir die voor-eksponensiële faktor en aktiveringsenergie, is die standaard Sestak-Berggren onvoldoende gevind vir die gelyktydige passing van alle verhittingstempo's.

9.2 Buisoondeksperimente

Fotografiese waarneming van die pirolise/vergassing by 450–650 °C bevestig Yang e.a. [54] se model van vastestof → plastiese fase met vervlugtiging → verkoling en vergassing. Waarnemings bo 800 °C toon hitte-oordrag en ontgassing só vinnig dat die materiaal uitmekaarspat in sub-mm korrels, waar grootte 'n weglaatbare invloed op hitte-oordrag het. 'n Bevredigende verband kon getrek word tussen grootte en pirolisetyd verskillende temperature in die gebied 450–1 100 °C en grootte en vergassingtyd by 800–1 100 °C. In die lig van die eksperimentele waarnemings sal die reaksietyd vir die tru-Boudouard dus identies bly en die hitte-oordragtempo vereis vir pirolise sal oorheers. Vergassing vind dus in twee stappe plaas, nl. pirolise (grootte-afhanklik), en vergassing (kinetika-afhanklik). Bo 1 200 °C sal massa-oordrag tempobepalend word. Die voorspelde reaksietye volgens die krimpendepartikel model vir 'n bepaalde blokkiegrootte in die gebied 800–1 100 °C is bykans eksponensiëel afhanklik van temperatuur. Dit wissel bv vir 'n 10 mm blokkie tussen ~8 min by 1 100°C en ~900 min by 800 °C, en vir 'n 20 mm blokkie tussen ~10 min en ~1 000 min by ooreenstemmende temperature.

9.3 Plasma-eksperimente

Die eksperimente is uitgevoer met 'n bestaande opstelling, bv. wat betref vertoeftyd en voertempo, nie spesifiek vir die doel ontwerp was nie.

Die verlangde temperatuurbereik (900–1 200 °C) was maklik haalbaar met 15–16 kWe elektriese kraginset. Die leë reaktor het binne die bestek van 5 min operasionele temperatuur bereik.

Die effek van die endotermiese pirolise-en vergassingprosesse was duidelik sigbaar aan die temperatuurskommelings wat waargeneem is tydens die pulserende rubbervoer – die gevolg van die baie lae skroef-rotasiespoed, wat nie oorspronklik ontwerp was vir hierdie materiaal digtheid en voertempo nie. Die kompromie was onderbroke voer deur die aan- en afskakel van die voerder.

Die reaktorvolume was gans te klein vir die verlangde partikelvertoeftye, met die gevolg dat koolstofomsetting laag was. Soos tydens die buis-oond eksperimente (Hfst 6) waargeneem is sal die voermateriaal weens die vinnige verhitting in die reaktor uitmekaarspat, en die praktiese partikelgrootte was van die orde 100 μm . Volgens Stokes se wet bereken was die benaderde gasvloeiensnelheid in die reaktor (0.15 m s^{-1}) 1.7 maal groter as die uitsaksnelheid vir hierdie grootte sferiese partikels. Die gasvertoeftyd in die reaktor was by benadering van die orde 1 s, by verre onvoldoende vir volledige omsetting deur die tru-Boudouardreaksie. Daarby was die CO_2 verdun tot $\leq 30 \%$ van die gasinhoud, wat die reaksiesnelheid negatief beïnvloed.

Die voor-aansig oppervlakte van die anode was direk aan hitte-oordrag vanaf die oond en sy inhoud blootgestel. Weens die bykomende hittelas het die normale 60–65 % termiese doeltreffendheid van die plasma, by tye gedaal tot so laag as 25 %. Daar word aanbeveel dat in soortgelyke opstellings die voorste aansig van die plasmabrande afgeskerm word met 'n geskikte vuurvaste- en isolasielaag.

Nie al die relevante prosesparameters is per data-opnemer geregistreer nie en moes videogrepe van die instrumentpaneeldata gebruik word om die inligting volledig te kon hê – 'n uiters tydrowende proses. Die betroubaarheid van hierdie metode kon nie bepaal word nie.

Grypmonsters vir gasanalise is onbetroubaar in gevalle van nie-gestadigde bedryf soos hier gedoen moes word. Veel eerder moet die gassamestelling deurlopend gemoniteer word met geskikte instrumentasie. Dit is dus, al is daar hier met 'n ompad-metode gepoog om 'n

massabalans te doen, onmoontlik om 'n sinvolle verband met teoreties-berekende waardes (bv. met HSC Chemistry) te trek.

9.4 Voorgestelde plasmaproseses

Die volgende aanbevelings en gevolgtrekkings word gemaak t.o.v. die voorgestelde plasmaproseses

- Reaktorontwerp: Besondere aandag word benodig vir reaktorontwerp – tipe, vertoefyd, hitte-oordrag, slakvorming, asverwydering, temperatuurprofiel;
- Voermeganisme: Doelspesifieke ontwerp van voermeganisme, hetsy skroef of vibreerder (indien lg. nie grootteklassifikasie veroorsaak nie);
- Partikelgrootte van rubber: voorbereikoste, invloed op hitte-oordrag;
- Plasmagas: Verbrandingswaarde van singas moet voldoende wees indien bedoel vir kragopwekking kragopwekker;
- Plasmabrande: Gebruik CO₂/CH₄ brander met grafiëtkatode soos bv. Mostaghimi e a bo aangehaal;
- Termoforese van baie fyn roet sal deel bly van die proses;
- Moniteer kontinu alle parameters op een plek – prosesregistreerder. T, P, V, A, gasvloei, samestelling;
- Oksideermiddel: kombineer met stoom of O₂ indien C:H₂ reg moet wees vir F-T;
- Ondersoek effek van MG op vergassing verder in kombinasie met plasma.

Bronnelys

- [1] NASA, Graphic: The relentless rise of carbon dioxide, NASA, (2023).
https://climate.nasa.gov/climate_resources/24/graphic-the-relentless-rise-of-carbon-dioxide/.
- [2] Global tire recycling industry analysis by rubber type, by product type, by end user and by geography & COVID-19 impact with market outlook 2017-2030, (2020).
<https://www.goldsteinresearch.com/report/global-tire-recycling-industry-market-trends-analysis>.
- [3] S.H.H. Oelofse, Draft industry waste management plan _tyres, CSIR, (2020).
<https://sawic.environment.gov.za/documents/11444.pdf>
- [4] World's biggest tyre graveyard: Incredible images of Kuwaiti landfill site that is home to seven million wheels and so huge it can be seen from space, Daily Mail Online, (2013).
<https://www.dailymail.co.uk/news/article-2337351/Worlds-biggest-tyre-graveyard-Incredible-images-Kuwaiti-landfill-site-huge-seen-space.html>.
- [5] Mideast in Pictures: Huge fire rips through tire yard in Kuwait, XINHUANET, (2021).
http://www.xinhuanet.com/english/2021-04/29/c_139915671.htm.
- [6] A. Jain, Compendium of Technologies for the Recovery of Materials/Energy from End of Life (EoL) Tyres_Final Report, United Nations Environment Programme (UNEP): International Environmental Technology Centre (2016). <https://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/31533>
- [7] C. Hackett, T. Durbin, C. Bufalino, D. Gemmill, J. Pence, Technology evaluation and economic analysis of waste tire pyrolysis, gasification, and liquefaction (620-2006-0004), University of California, Riverside, (2006). <https://www.simekeninc.com/uploads/aK5HXQaL/CIWMB-Pyrolysis-Gasification-Report-62006004.pdf>;
<https://www2.calrecycle.ca.gov/Publications/Download/774>
- [8] A. Rowhani, T.J. Rainey, Scrap tyre management pathways and their use as a fuel – A review, Energies, 2016, pp. 888. [<https://doi.org/10.3390/en9110888>]
- [9] Global_Recycling, Tire Recycling Riding On, Global Recycling, MSV Mediaservice & Verlag GmbH Münchner Str. 48, 82239 Alling/Biburg, Germany, 2019, pp. 4 – 9.
- [10] Basel_Convention_Technical_Guidelines, Revised technical guidelines for the environmentally sound management of used and waste pneumatic tyres, UNEP Basel Convention, (2013).
<https://digitallibrary.un.org/record/750929?ln=en>
- [11] Basel_Convention_Expert_Working_Group, Fact sheets on specific waste streams, Expert Working Group on Environmentally Sound Management, Fifth meeting, Bratislava, Slovakia, , (2016),

<http://www.basel.int/Implementation/CountryLedInitiative/Meetings/FifthmeetingoftheExpertWorkingGrouponESM/Overview/tabid/5189/Default.aspx>.

- [12] S.L. Poole, Special Report: Scrap and Shredded Tire Fires, US Fire Administration, (1998).
https://www.interfire.org/res_file/pdf/Tr-093.pdf
- [13] A. Mohajerani, L. Burnett, J.V. Smith, S. Markovski, G. Rodwell, M.T. Rahman, H. Kurmus, M. M, A. Arulrajah, S. Horpibulsuk, F. Maghool, Recycling waste rubber tyres in construction materials and associated environmental considerations: A review, Resources, Conservation & Recycling, 2020, [<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104679>]
- [14] M. Labaki, M. Jeguirim, Thermochemical conversion of waste tyres – a review, Environmental Science and Pollution Research, 2017, pp. 9962 – 9992. [<https://doi.org/10.1007/s11356-016-7780-0>]
- [15] C. Pellegrino, F. Faleschini, C. Meyer, Recycled materials in concrete, in: S. Mindess (Ed.) Developments in the Formulation and Reinforcement of Concrete, Woodhead Publishing(2019), pp. 442. ISBN 978-0-08-102616-8. [<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102616-8.00002-2>]
- [16] ETRMA, ETRMA: Europe recycling 94% of its used tires, Rubber News, Rubber News Staff, 2018,
- [17] ETRMA, End of Life tyre management, 2017, European Tyre and Rubber Manufacturers Association, (2021). <https://www.etrma.org/key-topics/circular-economy/>.
- [18] USTMA, 2017 U.S. Scrap Tire Management Summary, U S Tire Manufacturers Association, (2020). <https://www.ustires.org/scrap-tire-markets>.
- [19] USEPA, Facts and figures about materials, waste and recycling, United States Environmental Protection Agency, (2019). <https://www.epa.gov/facts-and-figures-about-materials-waste-and-recycling/durable-goods-product-specific-data#VehicleTires>.
- [20] E. Muzenda, A comparative review of waste tyre pyrolysis, gasification and liquefaction (pgl) processes, Int'l Conf. on Chemical Engineering & Advanced Computational Technologies (ICCEACT'2014) Pretoria (South Africa) (2014).
http://iieng.org/images/proceedings_pdf/5240E1114021.pdf.
[<http://dx.doi.org/10.15242/IIIE.E1114021>]
- [21] D. Czajczynska, R. Krzyzynska, H. Jouhara, N. Spencer, Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: A review, Energy, 2017, pp. 1121 – 1131. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.042>]
- [22] S.T. Kumaravel, A. Murugesan, A. Kumaravel, Tyre pyrolysis oil as an alternative fuel for diesel engines – A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, pp. 1678 – 1685.
[<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.035>]

- [23] J.D. Martinez, N. Puy, R. Murillo, T. Garcí'a, M.V. Navarro, A.M. Mastral, Waste tyre pyrolysis—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, pp. 179 – 213.
[\[http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.038\]](http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.038)
- [24] B.O. Oboirien, B.C. North, A review of waste tyre gasification, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, pp. 5169-5178. [\[https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.057\]](https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.057)]
- [25] V. Torretta, E.C. Rada, M. Ragazzi, E. Trulli, I.A. Istrate, L.I. Cioca, Treatment and disposal of tyres: Two EU approaches. A review, *Waste Management* 2015, pp. 152 – 160.
[\[http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.018\]](http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.018)
- [26] P.T. Williams, Pyrolysis of waste tyres: A review, *Waste Management*, 2013, pp. 1714 – 1728.
[\[http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.003\]](http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.003)
- [27] University_of_California_Riverside, Technology evaluation and economic analysis of waste tire pyrolysis, gasification, and liquefaction, California Environmental Protection Agency Integrated Waste Management Board, (2006).
- [28] M. Juma, Z. Korenova, J. Markos, L. Jelemensky, M. Bafnec, Experimental study of pyrolysis and combustion of scrap tyre, *Polymers for Advanced Technologies*, 2007, pp. 144 – 148.
[\[https://doi.org/10.1002/pat.811\]](https://doi.org/10.1002/pat.811)
- [29] A. Mavukwana, C. Sempuga, Recent developments in waste tyre pyrolysis and gasification processes, *Chemical Engineering Communications*, 2020,
[\[https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1864624\]](https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1864624)
- [30] FEMA, Special Report: Scrap and Shredded Tire Fires, Department of Homeland Security United States Fire Administration National Fire Data Center, (1998).
https://www.interfire.org/res_file/pdf/Tr-093.pdf
- [31] Environmental_Engineering_and_Contracting_Inc., Tire pile fires: Prevention, response, remediation, Integrated Waste Management Board, (2002).
<https://www.ifv.nl/kennisplein/Documents/20020923-IMWB-Tire-pile-fires.pdf>
- [32] A. Lonnermark, P. Blomqvist, Emissions from tyre fires, SP Swedish National Testing and Research Institute, (2005). <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:962334/FULLTEXT01.pdf>
- [33] J. Downard, A. Singh, R. Bullard, T. Jayarathne, C.M. Rathnayake, D.L. Simmons, B.R. Wels, S.N. Spak, T. Peters, D. Beardsley, C.O. Stanier, E.A. Stone, Uncontrolled combustion of shredded tires in a landfill e Part 1: Characterization of gaseous and particulate emissions
Atmospheric Environment, 2015, pp. 195 – 204. [\[http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.059\]](http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.059)
- [34] USEPA, Tire-Derived Fuel, U S Environmental Protection Agency Web Archive, (2016).
<https://archive.epa.gov/epawaste/conservation/materials/tires/web/html/tdf.html>.

- [35] Portland_Cement_Association, Portland Cement Association, (2013).
<https://archive.epa.gov/epawaste/conserva/materials/tires/web/pdf/brochure5-08.pdf>.
- [36] S. Singh, W. Nimmo, B.M. Gibbs, P.T. Williams, Waste tyre rubber as a secondary fuel for power plants, *Fuel*, 2009, pp. 2473 – 2480. [<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.026>]
- [37] W.M. Lewandowski, K. Januszewicz, W. Kosakowski, Efficiency and proportions of waste tyre pyrolysis products depending on the reactor type – A review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, pp. 25–53. [<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.018>]
- [38] A. Quek, R. Balasubramanian, Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals—A review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, pp. 1 – 16.
[\[http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.016\]](http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.016)
- [39] F. Campuzano, J. Martinez, A. Santamaria, S. Sarathy, W. Roberts, Pursuing the End-of-Life Tire Circularity: An Outlook toward the Production of Secondary Raw Materials from Tire Pyrolysis Oil, *Energy Fuels*, 2023, pp. 8836–8866. [<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00847>]
- [40] E. Aylon, M.S. Callen, J.M. Lopez, A.M. Mastral, R. Murillo, M.V. Navarro, S. Stelmach, Assessment of tire devolatilization kinetics, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2005, pp. 259 – 264. [<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.09.006>]
- [41] A. Alsaleh, M.L. Sattler, Waste Tire Pyrolysis: Influential Parameters and Product Properties, *Current Sustainable/Renewable Energy Reports*, 2014, pp. 129 – 135.
[\[https://doi.org/10.1007/s40518-014-0019-0\]](https://doi.org/10.1007/s40518-014-0019-0)
- [42] D.I. Aslan, P. Parthasarathy, J.L. Goldfarb, S. Ceylan, Pyrolysis reaction models of waste tires: Application of master-plots method for energy conversion via devolatilization, *Waste Management*, 2017, pp. 405 – 411. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.06.006>]
- [43] J.M. Bouvier, F. Charbel, M. Gelus, Gas-Solid Pyrolysis of Tire Wastes - Kinetics and Material Balances of Batch Pyrolysis of Used Tires, *Resources and Conservation*, , 1987, pp. 205-214.
[\[https://doi.org/10.1016/0166-3097\(87\)90003-4\]](https://doi.org/10.1016/0166-3097(87)90003-4)
- [44] J.A. Conesa, R. Font, A. Marcilla, Gas from the Pyrolysis of Scrap Tires in a Fluidized Bed Reactor, *Energy & Fuels*, 1996,, pp. 134 – 140. [<https://doi.org/10.1021/ef950152t>]
- [45] J.A. Conesa , I. Martiän - Gullöän , R. Font, J. Jauhiainen, Complete study of the pyrolysis and gasification of scrap tires in a pilot plant reactor, *Environmental Science Technology*, 2004, pp. 3189 – 3194. [<https://doi.org/10.1021/es034608u>]
- [46] E. Machin, D. Pedroso, J. de Carvalho, Energetic valorization of waste tires, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, pp. 306–315. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.110>]

- [47] D.Y.C. Leung, C.L. Wang, Kinetic Modeling of Scrap Tire Pyrolysis, *Energy & Fuels*, 1999, pp. 421 – 427. [<https://doi.org/10.1021/ef980124l>]
- [48] P.T. Williams, S. Besler, D.T. Taylor, The pyrolysis of scrap automotive tyres The influence of temperature and heating rate on product composition, *FUEL*, 1990, pp. 1474–1482. [[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(90\)90193-T](https://doi.org/10.1016/0016-2361(90)90193-T)]
- [49] S.-Q. Li, Q. Yao, Y. Chi, J.-H. Yan, C. K-F, Pilot-Scale Pyrolysis of Scrap Tires in a Continuous Rotary Kiln Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, pp. 5133 – 5145. [<https://doi.org/10.1021/ie030115m>]
<https://doi.org/10.1021/ie030115m>]
- [50] G. Lopez, M. Olazar, R. Aguado, G. Elordi, M. Amutio, M. Artetxe, J. Bilbao, Vacuum pyrolysis of waste tires by continuously feeding into a conical spouted bed reactor, *Industrial Engineering and Chemical Research*, 2010, pp. 8990 – 8997. [<https://doi.org/10.1021/ie1000604>]
- [51] J.D. Martínez, R. Murillo, T. García, A. Vesesa, Demonstration of the waste tire pyrolysis process on pilot scale in a continuous auger reactor, *Journal of Hazardous Materials* 2013, pp. 637 – 645. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.077>]
- [52] T. Menares, J. Herrera, R. Romero, P. Osorio, L.E. Arteaga-Pérez, Waste tires pyrolysis kinetics and reaction mechanisms explained by TGA and Py-GC/MS under kinetically-controlled regime, *Waste Management*, 2020, pp. 21 – 29. [<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.027>]
- [53] S. Seidelt, M. Muller-Hagedorn, H. Bockhorn, Description of tire pyrolysis by thermal degradation: behaviour of main components, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, pp. 11 – 18. [<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.03.002>]
- [54] J. Yang, P.A. Tanguy, C. Roy, Heat transfer, mass transfer and kinetics study of the vacuum pyrolysis of a large used tire particle, *Chemical Engineering Science*, 1995, pp. 1909 – 1922.
- [55] G. Zang, J. Jia, Y. Shi, T. Sharma, A. Ratner, Modeling and economic analysis of waste tire gasification in fluidized and fixed bed gasifiers, *Waste Management* 2019, pp. 201 – 211. [<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.070>]
- [56] K.P. Bhatt, S. Sanjay Patel, D.S. Upadhyay, R.N. Patel, A critical review on solid waste treatment using plasma pyrolysis technology, *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 2022, pp. 108989. [<https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108989>]
- [57] J.S. Chang, B.W. Gu, P.C. Looy, F.Y. Chu, C.J. Simpson, Thermal plasma pyrolysis of used old tires for production of syngas, *Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 1996, pp. 1781–1799. [<http://dx.doi.org/10.1080/10934529609376456>]

[58] H. Huang, L. Tang, Pyrolysis treatment of waste tire powder in a capacitively coupled RF plasma reactor, *Energy Conversion and Management*, 2009, pp. 611 – 617.

[<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.10.023>]

[59] H. Huang, L. Tang, C.Z. Wu, Characterization of gaseous and solid product from thermal plasma pyrolysis of waste rubber, *Environmental Science and Technology*, 2003, pp. 4463 – 4467.

[<https://doi.org/10.1021/es034193c>]

[60] G. James, S.K. Nema, A.S.T. S, P. Vadivel Murugan, A comparative analysis of pyrolysis and gasification of tyre waste by thermal plasma technology for environmentally sound waste disposal, Heraklion 2019: 7th International conference on sustainable solid waste management. , (2019).

[http://uest.ntua.gr/heraklion2019/proceedings/pdf/HERAKLION2019_James_etal.pdf

[<http://uest.ntua.gr/heraklion2019/proceedings/proceedings.html>

[61] A.S. Lerner, Bratsev, A N, V.E. Popov, V.A. Kuznetsov, A.A. Ufimtsev, S.V. Shengel', D.I. Subbotin, Production of hydrogen-containing gas using the process of steam plasma gasification of used tires, *Glass Physics and Chemistry*, 2012, pp. 511 – 516.

[<https://doi.org/10.1134/S1087659612060041>]

[62] L. Tang, H. Huang, An investigation of sulfur distribution during thermal plasma pyrolysis of used tires, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2004, pp. 35–40. [<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.02.001>]

[63] L. Tang, H. Huang, Thermal plasma pyrolysis of used tires for carbon black recovery, *Journal of Materials Science*, 2005, pp. 3817 – 3819.

[64] N. Akkouche, M. Balistrrou, K. Loubar, S. Awad, M. Tazerout, Heating rate effects on pyrolytic vapors from scrap truck tires, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2017, pp. 419 – 429.

[<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.10.005>]

[65] M. Wang, L. Zhang, A. Lei, M. Irfan, Y. Du, W. Di, Comparative pyrolysis behaviors of tire tread and side wall from waste tire and characterization of the resulting chars, *Journal of Environmental Management*, 2019, pp. 364 – 371. [<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.091>]

[66] C. Díez, O. Martínez, L.F. Calvo, J. Cara, A. Moran, Pyrolysis of tyres. Influence of the final temperature of the process on emissions and the calorific value of the products recovered, *Waste Management*, 2004, pp. 463 – 469. [<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2003.11.006>]

[67] E.E. Kwon, M.J. Castaldi, Investigation of thermo-gravimetric analysis (TGA) on waste tires and chemical analysis including light hydrocarbons, substituted aromatics, and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH), 15th North American Waste to Energy Conference, NAWTEC15-3218, Miami, Florida USA (2007). [<https://wtert.org/wp-content/uploads/2020/10/nawtec15-3218.pdf>].

[<https://doi.org/10.1115/NAWTEC15-3218>]

- [68] M. Kyari, A. Cunliffe, P.T. Williams, Characterization of oils, gases, and char in relation to the pyrolysis of different brands of scrap automotive tires, *Energy & Fuels* 2005, pp. 1165 – 1173. [<https://doi.org/10.1021/ef049686x>]
- [69] E.E. Kwon, H. Yi, M.J. Castaldi, Utilizing Carbon Dioxide as a Reaction Medium to Mitigate Production of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Thermal Decomposition of Styrene Butadiene Rubber, *Environmental Science Technology*, 2012, pp. 10752 – 10757. [<http://dx.doi.org/10.1021/es301933p>]
- [70] E.F. Elbaba, C. Wu, P.T. Williams, Catalytic pyrolysis-gasification of waste tire and tire elastomers for hydrogen production, *Energy Fuels*, 2010, pp. 3928 – 3935. [<https://doi.org/10.1021/ef100317b>]
- [71] I.F. Elbaba, P.T. Williams, High yield hydrogen from the pyrolysis catalytic gasification of waste tyres with a nickel/dolomite catalyst, *Fuel*, 2013, pp. 528 – 536. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.067>]
- [72] N. Nkosi, E. Muzenda, T.A. Mamvura, M. Belaid, B. Patel, The development of a waste tyre pyrolysis production plant business model for the Gauteng Region, South Africa, *Processes*, 2020, [<https://doi.org/10.3390/pr8070766>]
- [73] L. Waldheim, Gasification of waste for energy carriers A review, *IEA Bioenergy*, (2018). [<https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2019/01/IEA-Bioenergy-Task-33-Gasification-of-waste-for-energy-carriers-20181205-1.pdf>] [ISBN 978-1-910154-56-4.]
- [74] P. Lahijani, Z.A. Zainal, M. Mohammadi, A.R. Mohamed, Conversion of the greenhouse gas CO₂ to the fuel gas CO via the Boudouard reaction: a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, pp. 615 – 632. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.034>]
- [75] E.E. Kwon, M.J. Castaldi, Mechanistic understanding of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the thermal degradation of tires under various oxygen concentration atmospheres, *Environmental Science and Technology* 2012, pp. 12921 – 12926. [<http://dx.doi.org/10.1021/es303852e>]
- [76] D. Fauque, Boudouard, Octave (1872-1923). Professeur de Chimie appliquée aux industries de chaux, ciments, verreries et céramiques (1914-1923), *Les professeurs du Conservatoire National des Arts et Métiers. Dictionnaire biographique 1794-1955*, Institut national de recherche pédagogique, Paris (1994), pp. 218 – 230. [https://www.persee.fr/doc/inrp_0298-5632_1994_ant_19_1_8410].
- [77] J.M. Calo, M.T. Perkins, A heterogeneous surface model for the “steady-state” kinetics of the boudouard reaction, *Carbon*, 1987, pp. 395 – 407. [[http://doi.org/10.1016/0008-6223\(87\)90011-X](http://doi.org/10.1016/0008-6223(87)90011-X)]

- [78] P.A. Nikolaychuk, A.V. Kolesnikov, The study of compensation effect in reverse Boudouard reaction on graphite in presence of activating additives, *ChemXpress*, 2014, pp. 078 – 088.
- [79] M. Policella, Z. Wang, K.G. Burra, A.K. Gupta, Characteristics of syngas from pyrolysis and CO₂-assisted gasification of waste tires, *Applied Energy*, 2019, pp. 113678.
[<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113678>]
- [80] M.F. Irfan, M.R. Usman, K. Kusakabe, Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review, *Energy* 2011, pp. 12 – 40. [<https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.10.034>]
- [81] I. Janajreh, S.S. Raza, Gasification of Waste Tires, 2nd International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Athens, Greece (2014).
https://www.researchgate.net/publication/263890341_Gasification_of_Waste_Tires.
- [82] I. Janajreh, S.S. Raza, Numerical simulation of waste tyres gasification, *Waste Management & Research*, 2015, pp. 1 – 9. [<https://doi.org/10.1177/0734242X15573656>]
- [83] I. Janajreh, S.S. Raza, A.S. Valmundsson, Plasma gasification process: Modeling, simulation and comparison with conventional air gasification, *Energy Conversion and Management*, 2013, pp. 801 – 809. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2012.03.010>]
- [84] N.R. Mitta, S. Sergio Ferrer-Nadal, A.M. Lazovic, J.F. Perales, E. Velo, L. Puigjaner, Modelling and simulation of a tyre gasification plant for synthesis gas production, Elsevier, The Netherlands, (2006), 0-444-52257-3, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1570794606803044>.
[[https://doi.org/10.1016/S1570-7946\(06\)80304-4](https://doi.org/10.1016/S1570-7946(06)80304-4)]
- [85] J. Heberlein, A. Murphy, Thermal plasma waste treatment, *Journal Of Physics D: Applied Physics*, 2008, pp. 20 – [<https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/5/053001>]
- [86] E. Gomez, D. Rani, C.R. Cheeseman, D. Deegan, M. Wise, A.R. Boccaccini, Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, pp. 614 – 626. [<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.017>]
- [87] F. Fabry, C. Rehm, V.-J. Rohani, L. Fulcheri, Waste Gasification by Thermal Plasma: A Review, *Waste and Biomass Valorization*, S, 2013, . <10.1007/s12649-013-9201-7>.<hal-00786123>, 2013, pp. 421 – 439. [<https://doi.org/10.1007/s12649-013-9201-7>]
- [88] NETL, Plasma Gasification, National Energy Technology Laboratory (NETL),, (2019).
<https://netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/westinghouse>.
- [89] A. Sanlisoy, M.O. Carpinlioglu, A review on plasma gasification for solid waste disposal, *International Journal of Hydrogen Energy* 2017, pp. 1361 – 1365.
[<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.008>]

- [90] L. Rao, P. Carabin, G. Holcroft, Plasma waste gasification: Decentralized approach to production of energy from waste, 2014,
- [91] D. Sathiyamoorthy, Plasma spouted/fluidized bed for materials processing, Journal of Physics: Conference Series 2010 [<https://doi.org/10.1088/1742-6596/208/1/012120>]
- [92] P.G. Rutberg, V.A. Kuznetsov, A.N. Bratsev, V.E. Popov, S.V. Shtengel, A.A. Ufimtsev, Use of carbon dioxide in the chemical synthesis technologies, plasma gasification and carbon production, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, (2011). [<https://doi.org/10.1088/1757-899X/19/1/012003>]
- [93] P.G. Rutberg, A.N. Bratsev, V.A. Kuznetsov, I.I. Kumkova, V.E. Popov, A.V. Surov, Plasma gasification of organic containing substances as a promising way of development of alternative renewable power engineering Journal of Physics: Conference Series 406 012024, 2012, [<https://doi.org/10.1088/1742-6596/406/1/012024>]
- [94] M. Hrabovsky, M. Konrad, V. Kopecky, M. Hlina, T. Kavka, O. Chumak, A. Maslani, G. Van Oost, Plasma Aided Gasification of Biomass and Plastics using CO₂ as Oxidizer, International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology & Sustainable Energy, ISNTP 7, St. John's, Newfoundland, Canada (2010). [<https://www.researchgate.net/publication/266672217>].
- [95] Tendler M, Rutberg P, V.O. G, Plasma based waste treatment and energy production, Plasma Physics and Controlled Fusion, 2005, pp. A219–A230. [doi:10.1088/0741-3335/47/5A/016]
- [96] V.A. Kuznetsov, I.I. Kumkova, A.S. Lerner, V.E. Popov, Equilibrium analysis of hydrogen production using the steam-plasma gasification process of the used car tires, 12th High-Tech Plasma Processes Conference (HTPP-12), Bologna (Italy) (2012). [<https://doi.org/10.1088/1742-6596/406/1/012023>]
- [97] C.O. Okoye, I. Jones, M. Zhu, Z. Zhang, D. Zhang, Manufacturing of carbon black from spent tyre pyrolysis oil - A literature review, Journal of Cleaner Production, 2021, [<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123336>]
- [98] E.L.K. Mui, D.C.K. Ko, G. McKay, Production of active carbons from waste tyres—a review, Carbon, 2004, pp. 2789 – 2805. [<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.06.023>]
- [99] A. Sharma, A. Sharma, J.B. Joshi, R.K. Jain, R. Kasilingam, Application of high-grade carbon produced from tyre waste using advanced thermo-chemical technology, Materials Today: Proceedings, 2021, pp. 3117–3120. [<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.589>]
- [100] A.A. Jansen, I.J. van der Walt, P.L. Crouse, Plasmategnologie: 'n Kort oorsig oor die ontstaan, teorie en 'n aantal toepassings daarvan

Plasma technology: A brief overview of the origin, theory and a number of applications thereof, Suid-Afrikaanse Tydskrif vir Wetenskap en Tegnologie, 2020, pp. 14 – 31.

[<https://doi.org/10.36303/SATNT.2020.39.1.746>]

[101] I. Langmuir, Oscillations in ionized gases, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1928, pp. 627-637. [<https://doi.org/10.1073/pnas.14.8.627PNAS>]

[102] J. Feinman, Introduction, in: J. Feinman (Ed.) Plasma Technology in Metallurgical Processing American Iron and Steel Society Inc., Warrendale, PA, (1987), pp. 1 – 3. ISBN 0-932897-12-6.

[103] K.J. Reid, S.L. Camacho, Historical Review in: J. Feinman (Ed.) Plasma Technology in Metallurgical Processing, American Iron and Steel Society Inc, Warrendale, PA, (1987), pp. 5 – 10. ISBN 0-932897-12-6.

[104] H. Kersten, History of Gas Discharge Physics, Universiteit Kiel, (2019). <https://www.ieap.uni-kiel.de/plasma/ag-kersten/en/history-gas-discharge-physics>

[105] E. Brittanica, Arc lamp, Encyclopedia Britannica, (2019). <https://www.brittanica.co/technology/arc-lamp>

[106] L. Page, Adams, N I, Principles of Electricity. An Intermediate Text in Electricity and Magnetism, 3de uitgawe ed., D van Nostrand Company, Inc. , Princeton NJ, (1958), Library of Congress Card no 58-7963.

[107] C.E. Mendenhall, A.S. Eve, D.A. Keys, R.M. Sutton, College Physics, D C Heath and Company, Boston (1956), Library of Congress Card no 56-5882.

[108] G.C. Doremus, Pierre Eugène Marcellin Berthelot, Science, new series,, 1907, pp. 593. <https://royalsocietypublishing.org/cms/asset/39f82384-d5d6-4e89-aa17-5b9d6e4a58d0/back.pdf>

[109] M. Berthelot, Synthèse de l'acétylène par la combinaison directe du carbon avec l'hydrogène, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, 1860, pp. 640 – 644.

[110] D. Museum, The development of electric power, Deutches Museum, (2019). <https://www.deutsches-museum.de/en/exhibitions/materials-energy/electric-power/history/>.

[111] G.G. de Cew, Magneto- and Dynamo-Electric Machines, Symons and Co, London, (1882), 1476-4687, <https://doi.org/10.1038/026318a0>. [<https://doi.org/10.1038/026318a0>]

[112] R.T. Jones, DC Arc Furnaces – Past, present and Future, Celebrating the Megascale: Proceedings of the Extraction and Processing Division Symposium on Pyrometallurgy in Honor of David G. C. Robertson, (2014), <https://www.mintek.co.za/Pyromet/Files/2014Jones-DCArcFurnaces-TMS.pdf>.

- [113] M.H.S. Moissan, G, Redakteur. dokument . Bron:, Le Four Électrique in: B.d.S.C.d. Paris (Ed.) gallica.bnf.fr/Université Paris Sud., Paris, 1897,
- [114] M. Caron, Paul Héroult (1863 – 1914): un grand inventeur original, La Vie des Sciences, Comptes Rendus, Serie Generale, pp. 39 – 57.
- [115] A. Stansfield, The electric furnace. Its evolution, theory and practice, Hill Publishing Company, New York and London, (1907),
https://www.forgottenbooks.com/en/books/TheElectricFurnace_10027431.
- [116] OxfordReference, Birkeland-Eyde process, Oxford Reference, (2018).
<http://www.oxfordreference.com/view/10.1093/oi/authority.20110803095508165> (Toegang 20181101).
- [117] F. Maslan, Process for Thermal Fixation of Atmospheric Nitrogen, The Space Congress® Proceedings, (1969), <http://commons.erau.edu/space-congress-proceedings/proceedings-1969-6th-v2/session-1/5/>.
- [118] M. Saha, Ionization in the solar chromosphere, Philosophical Magazine. Sries 6, 1920, pp. 472 – 488 [<https://doi.org/10.1080/14786441008636148>]
- [119] H. Gerdien, Lotz, A, Wiss. Veroffentlichungen Siemenswerk, 1922,
- [120] H. Gerdien, A. Lotz, Zeitschrift für Technische Physik, 1923, pp. 157.
https://archive.org/stream/wissenschaftlic00siemgoog/wissenschaftlic00siemgoog_djvu.txt
- [121] M. Hrabovsky, Thermal plasma generators with water-stabilized arc, The Open Plasma Physics Journal, 2009, pp. 99 – 104. [<https://doi.org/10.2174/1876534300902010099>]
- [122] I. Langmuir, Blodgett, K B, Currents limited by space charge between concentric spheres, Physics Reviews, 1924,
- [123] N.A. Barcza, The development of large scale plasma systems, Journal of the. Southern African. Institute of Mining and Metallurgy, 1986, pp. 321, 329.
<https://www.saimm.co.za/Journal/v086n08p317.pdf>
- [124] H. Maecker, Plasma streams produced by self-magnetic compression and its importance for the mechanism of high current arcs, Applied Scientific Research, Section A, 1956, pp. 231–236.
- [125] L. Spitzer, The Stellarator Concept, Physics of Fluids, 1958, pp. 253 – 264.
<https://doi.org/10.1063/1.1705883>
- [126] R.M. Gage, Arc Torch and Process, in: U.S.P. office (Ed.)USA 1957,

- [127] M.P.D. Burgess, Semiconductor Research and Development at General Electric, (2011).
<https://sites.google.com/site/transistorhistory/Home/us-semiconductor-manufacturers/general-electric-history>.
- [128] C. Holtmann, Klaka, S, Rahimo, M, Moglestue, A Semiconductor Generations. Abb looks back on 60 years of progress in semiconductors, in: A.B. Boveri (Ed.) ABB Review 2019, pp. 84 - 90.
- [129] L.A. Artsimovich, Controlled Fusion Research in the USSR, Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, (1958),
<https://digitallibrary.un.org/record/3808553?ln=en&v=pdf>.
- [130] S.L. Camacho, Industrial-worthy plasma torches: State-of-the-art, Pure & Appl. Chem., , 1988, pp. 619-632,.
- [131] ScanArc, History of the Company and development of plasma based metallurgical processes, ScanArc Plasma Technologies AB, (2016). <http://www.scanarc.se/en/history/>.
- [132] A.B. Murphy, Vepřek, S, In gratitude to Steven Girschick, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2014, pp. 703 – 704. <https://doi.org/10.1007/s11090-014-9561-1>
- [133] M.I. Boulos, Fauchais, P, Pfender, E, Thermal Plasmas. Fundamentals and Applications, Plenum Press, New York, (1994), ISBN 0-306-44607-3.
- [134] M.F. Zhukov, Zasykin, I M, Thermal Plasma Torches, Design, Characteristics, Applications, Cambridge International Science Publishing Ltd, Cambridge, UK, (2007), ISBN 13:978-1-904602-02-6.
- [135] J. Feinman, Plasma Technology in Metallurgical Processing, Kuhn, L G, Warrendale, PA, (1987), ISBN 0-932897-12-6.
- [136] M. Aschwanden, Physics of the solar corona _an introduction, Springer Science & Business Media(2004), ISBN -10: 3-540-22321-5
 ISBN-13: 9783540223214,
https://books.google.co.za/books/about/Physics_of_the_Solar_Corona.html?id=cjJFJxcLPpIC&redir_esc=y.
- [137] M.I. Boulos, Fauchais, P, Pfender, E, The Plasma State, Thermal Plasmas. Fundamentals and Applications, Plenum Press, New York and London (1994), pp. 8.
- [138] M.I. Boulos, Fauchais, P, Pfender, E, The Plasma State, Thermal Plasmas. Fundamentals and Applications, Plenum Press, New York and London, (1994), pp. 9 - 10.

- [139] Q.G. Reynolds, Jones, R T, Semi-empirical modelling of the electrical behaviour of DC-arc smelting furnaces, *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 2004, pp. 345 - 351.
- [140] Q.G. Reynolds, Jones, R T, Reddy, B D, Mathematical and computational modelling of the dynamic behaviour of direct current plasma arcs, *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2010, pp. 733 - 742.
- [141] B.G. Trusov, *Phase and chemical equilibrium in multiphase systems*, Baumann Moscow State University, Moscow, 2006,
- [142] M.F. Zhukov, Zasyupkin, I M, Direct current linear plasma torches, in: M.F. Zhukov, Zasyupkin, I M (Ed.) *Thermal Plasma Torches. Design, Characteristics, Applications*, Cambridge International Science Publishing Ltd, Cambridge UK, (2007), pp. 319 - 322.
- [143] K. Barbalace, *Periodic Table of Elements - Sorted by 1st Ionization Potential (eV)*, EnvironmentalChemistry.com. 1995 - 2019., (2019).
<https://EnvironmentalChemistry.com/yogi/periodic/1stionization.html>.
- [144] P. Fauchais, Boulos, M, Pfender, E, *Physical and Thermodynamic Properties of Thermal Plasmas*, in: J. Feinman (Ed.) *Plasma Technology in Metallurgical Processing*, The Iron and Steel Society, Inc., Warrendale, PA, (1987), pp. 23. 0-932897-12-6.
- [145] J. Mostaghimi, Boulos, M, *Thermal Plasma Sources: How Well are They Adopted to Process Needs?*, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2015, pp. 421-436.
- [146] S. Ebnesajjad, C. Ebnesajjad, *Surface treatment of plastics*, Elsevier(2014), ISBN 978-0-323-265435-8,
https://www.researchgate.net/publication/299867604_surface_treatment_of_fluoropolymers_for_Adhesion.
- [147] J.M. Cormier, Aubry, O, Khacef, A, *Degradation of Organic Compounds and Production of Activated Species in Barrier Discharges and Glidarc Reactors*, Springer(2007), 978-1-4020-8438-6,
https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4020-8439_3-10.
- [148] R. Brandenburg, *Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments*, *Plasma Sources Science and Technology*, 2017,
- [149] B. Eliasson, Kogelschatz, U *UV excimer radiation from dielectric barrier discharges*, *Applied Physics. B*, 1988, pp. 299. [<https://doi.org/10.1007/BF00686452>]
- [150] P.E. Dyer, Snelling, H V, *Gaslasers for medical applications*, *Lasers for Medical Applications, Diagnostics, Therapy and Surgery* Woodhead Publishing(2013), pp. 177 - 202.

- [151] K.-D. Weltmann, H.-R. Metelmann, T. von Woedtke, Low temperature plasma applications in medicine, *Europhysicsnews*, 2016, pp. 39 – 42.
<https://www.europhysicsnews.org/articles/e pn/pdf/2016/05/e pn2016475-6p39.pdf>
- [152] P.L. Crouse, The effect of deposition parameters on the compressive stress in a-C: H thin films., *Diamond and Related Materials*, 1993, pp. 885-889. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(93\)90244-V](https://doi.org/10.1016/0925-9635(93)90244-V)
- [153] I.J. Van der Walt, Nel, J T, Crouse, P L, Jansen, A A, Kekana, S J, The treatment of TRISO coated particles with CF₄ in a low temperature plasma, *Journal of Nuclear Materials*., 2011, pp. 156 – 161. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.04.017>
- [154] R. Wolf, Sparavigna, A C Role of Plasma Surface Treatments on Wetting and Adhesion, *Engineering*, 2010, pp. 397-402. <https://doi.org/10.4236/eng.2010.26052>
- [155] S.N. Thakur, Singh, J P, *Fundamentals of Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Elsevier,(2007), ISBN 978-0-444-51734-0.
- [156] Nature.com, *Laser-produced Plasmas*, Springer Nature Limited, (2019).
<https://www.nature.com/subjects/laser-produced-plasmas>.
- [157] N.G. Basov, Krokhin, O N, Sklizkov, G V, Heating of Laser Plasmas for Thermonuclear Fusion”, in: H.J. Schwarz, Hora, H. (Ed.) *Laser Interaction and Related Plasma Phenomena*, Springer, Boston MA, (1972), ISBN 978-1-4684-7740-5 (druk); ISBN 978-1-4684-7738-2 (aanlyn).
- [158] A. Heller, On the threshold of a critical milestone, , Lawrence Livermore National Laboratory 2019, pp. 12 – 15. <https://str.llnl.gov/content/pages/2019-04/pdf/04.19.2.pdf>
- [159] M. Leins, Kopecki, J, Gaiser, S, Schultz, A, Walker, M, Schumacher, U, Stroth, U, Hirth, T, *Microwave Plasmas at Atmospheric Pressure*, *Contributions to Plasma Physics*, 2013, pp. 14 – 26. <https://doi.org/10.1002/ctpp.201300033>
- [160] J. Kopecki, A. Schultz, M. Walker, J. Glatz-Reichenbach, K. Peter, U. Stroth, *Plasma Spraying Technique for the deposition of α -Si/ μ c-Si*, 25th EU PVSEC / WCPEC-5, Feria, Valencia, Spain (2010). <https://userarea.eupvsec.org/proceedings/25th-EU-PVSEC-WCPEC-5/3AV.1.72/>.
[10.4229/25thEUPVSEC2010-3AV.1.72]
- [161] Clarycon.com, *Capacitive and Inductive Coupling*, Clarycon, (2019).
www.clarycon.com/plasmacoupling2.html.
- [162] M.I. Boulos, *The inductively coupled RF (radiofrequency) plasma*, *Pure and Applied Chemistry*, 1985, pp. 1321 – 1352 <https://doi.org/10.1351/pac198557091321>
- [163] D.R. Smith, Nordberg, M, *Spark Source Mass Spectrometry*, in: G. Nordberg, Fowler, B, Nordberg, M (Ed.) *Handbook on the Toxicology of Metals*, Elsevier/Academic Press(2014), pp. 1542.

Hardcover ISBN: 9780444594532, eBook ISBN: 9780123973399.

<https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/spark-source-mass-spectrometry/pdf>.

- [164] T. Okumura, Inductively coupled plasma sources and applications, Physics Research International 2010, <https://doi.org/10.36303/SATNT.2020.39.1.746>
- [165] M.I. Boulos, Plasma power can make better powders, Metal Powder Report, , 2004, pp. 16 – 21. [[https://doi.org/10.1016/S0026-0657\(04\)00153-5](https://doi.org/10.1016/S0026-0657(04)00153-5)]
- [166] P.L. Fauchais, Heberlein, J, Boulos, M I, RF Induction Plasma Spraying, Thermal Spray Fundamentals – from powder to part, Springer, Boston, MA, (2014.), pp. 479 - 576. ISBN 978-0-387-28319-7 en aanlyn ISBN 978-0-387-68991-3.
- [167] TEKNA, Thermal Spray, Tekna, (2019). <http://www.tekna.com/applications/thermal-spray>.
- [168] J. Heberlein, Mentel, J, Pfender, E, The anode region of electric arcs: a survey, Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, [<https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/2/023001>]
- [169] S.L. Camacho, Industrial-worthy plasma torches: State-of-the-art, Pure and Applied Chemistry,, 1988, pp. 619 - 632. <https://plas.ep2.rub.de/ispcdocs/ispc8/content/8/08-0087.pdf>
- [170] S.L. Camacho, The reverse polarity plasma torch, ISPC-8, Tokyo (1987). <https://plas.ep2.rub.de/ispcdocs/ispc8/content/8/08-0087.pdf>.
- [171] Retech, Vacuum Arc Remelt, Retech Systems LLC., (2019). www.retechsystemsllc.com/vacuum-arc-remelt.
- [172] Zwiilag, Installation and operational processes, Zwiilag Zwischenlager Würenlingen AG, (2019). https://www.zwiilag.ch/upload/cms/user/Prospekt_Anlagen_Prozesse_E.PDF.
- [173] World_Nuclear_News, Plasma plant starts operations in Bulgaria, World Nuclear News, (2018). www.world-nuclear-news.org/WR-Plasma-plant-starts-operations-in-Bulgaria-10071801.html.
- [174] Tetronics, Hazardous Waste Treatment Solutions, Tetronics International, (2019). <https://tetronics.com/assets/Hazardous-Waste-Brochure1.pdf>.
- [175] Retech, Legacy technologies, Retech Systems LLC, (2019). <http://www.retechsystemsllc.com/legacy/>
- [176] Phoenix, Waste Processing, Phoenix Solutions Co, (2019). <http://www.phoenixsolutionsco.com/waste.html>.
- [177] M.F. Zhukov, Zasytkin, I M, Brief description of thermal plasma and heating of gas, in: M.F. Zhukov, I.M. Zasytkin (Eds.) Thermal Plasma Torches. Design, Characteristics, Applications, Cambridge International Science Publishing Ltd, Cambridge UK, (2007), pp. 12.

- [178] M.F. Zhukov, Zasytkin, I M, Direct current linear plasma torches, in: M.F. Zhukov, Zasytkin, I M (Ed.) Thermal Plasma Torches. Design, Characteristics, Applications, Cambridge International Science Publishing Ltd, Cambridge UK, (2007), pp. 327 -329. ISBN 13; 978-1-904602-02-6.
- [179] M.F. Zhukov, Zasytkin, I M, Brief Description of Plasma and Electric Heating of Gas, in: M.F. Zhukov, Zasytkin, I M (Ed.) Thermal Plasma Torches. Design, Characteristics, Applications,, Cambridge International Science Publishing Ltd, Cambridge UK,, (2007), pp. 9 - 11.
- [180] S.L. Camacho, The reverse polarity plasma torch. , ISPC-8, Tokyo (1987).
<https://plas.ep2.rub.de/ispcdocs/ispc8/content/8/08-0087.pdf>.
- [181] M. Hrabovsky, DC Torches with Arc Stabilization by Liquids, in: I. Matveev (Ed.) Plasma Assisted Combustion, Gasification, and Pollution Control, Vol 1- Methods of Plasma Generation for PAC, Outskirts Press Inc, Denver, CO, (2013), pp. 145 – 166. 978-1-4327-8688-5.
https://www.researchgate.net/publication/257939980_DC_Torches_with_Arc_Stabilization_by_Liquids.
- [182] M. Hrabovsky, Thermal plasma generators with water-stabilized arc, The Open Plasma Physics Journal, 2009, pp. 99 – 104.
- [183] M. Hrabovsky, Steam Plasma Flows Generated in Gerdien Arc: Environment for Energy Gas Production from Organics and for Surface Coatings, Journal of Fluid Science and Technology,, 2011, pp. 792 – 801 [<https://doi.org/10.1299/jfst.6.792>]
- [184] M.F. Zhukov, Zasytkin, I M ,, Two-jet plasma torches, Thermal Plasma Torches. Design, Characteristics, Applications, Cambridge International Science Publishing Ltd,, Cambridge UK, (2007), pp. 350. ISBN 13: 978-1-904602-02-6.
- [185] M. Zhukov, Zasytkin, IM, Near electrode processes and methods of reducing electrode erosion, in: M. Zhukov, Zasytkin, IM (Ed.) Thermal Plasma Torches. Design, Characteristics, Applications,, Cambridge International Science Publishing Ltd,, Cambridge UK, (2007), pp. 431 - 516.
- [186] Phoenix, Nanoparticle generation, Phoenix Solutions Co., (2019).
<http://www.phoenixsolutionsco.com/nanoparticlegeneration.html>.
- [187] Retech, Legacy technologies, Retech Systems LLC, (2019).
<http://www.retechsystemsllc.com/legacy/>
- [188] A.V. Messerle, Messerle V E, Ustimenko, A B, Plasma Thermochemical Preparation for the Combustion of Pulverized Coal, High Temperature, 2017,, pp. 352 - 360.
- [189] V.E. Messerle, E.I. Karpenko, A.B. Ustimenko, Plasma assisted power coal combustion in the furnace of utility boiler: Numerical modelling and full-scale test, Fuel, 2014, pp. 294 – 300.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.047>

- [190] F. Dudeck, Doveil, F, Arcis, N, Zurbach, S Plasma Propulsion for Geostationary Satellites and Interplanetary Propulsion, Romanian Journal of Physics Isasi, Roumania, 2011, pp. 3 – 14.
- [191] AdAstra, Space propulsion: Our engine, Ad Astra Rocket Company, (2015).
<http://www.adastrarocket.com/aarc/VASIMR>.
- [192] UP, Centre for Pyrometallurgy, Universiteit van Pretoria (2019).
<https://www.up.ac.za/materials-science-and-metallurgical-engineering/article/48836/centre-for-pyrometallurgy>.
- [193] WITS, Research Entities in the School_Pyrometallurgy, University of the Witwatersrand,
<https://www.wits.ac.za/chemmet/research/research-entities/>.
- [194] US, Extractive metallurgy, University of Stellenbosch, (2019).
<http://www0.sun.ac.za/pgstudies/postgraduate-programmes/faculty-of-engineering/department-of-process-engineering.html>.
- [195] R.T. Jones, Pyrometallurgy in Southern Africa, Pyro.co.za, (2018).
<https://www.pyrometallurgy.co.za/PyroSA>
- [196] T.R. Curr, The History of DC Arc Furnace Development” Voordrag,, Mintek 75, Randburg (2009). <http://www.mintek.co.za/Mintek75/Proceedings/C01-Curr.pdf>.
- [197] R.T. Jones, Curr, T R, Pyrometallurgy at Mintek, Southern African Pyrometallurgy 2006, Johannesburg (2006).
- [198] D. Sager, Grant, D, Stadle, R, Schreiter, T, Low cost ferroalloy extraction in DC-arc furnace at Middleburg Ferrochrome, The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2010, pp. 717 - 724. <https://www.saimm.co.za/Journal/v110n12p717.pdf>
- [199] A.F.S. Schoukens, Shaw, F, Chemaly, E C The Enviropas process for the treatment of steel-plant dusts, Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 1993, pp. 1-7.
- [200] S. Street, Brooks, G, Reilly, L, Worner, H K, ËnvIRONment and other bath smelting processes for treating organic and ferrous waste, Journal of Metals, 1998, pp. 43 – 47.
<https://www.tms.org/pubs/journals/JOM/9804/Street-9804.html>
- [201] I.J. van der Walt, J.T. Nel, J.L. Havenga, Plasma Technology for the Manufacture of Nuclear materials at Necca, Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy,, 2015, pp. 943 - 948. <https://www.saimm.co.za/journal-papers/details/1/6001>
- [202] J.L. Havenga, Nel, J T, The manufacture of plasma-dissociated zircon (PDZ) via a non-transferred arc process utilizing three 150 kW DC plasma torches, The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy,, 2011, pp. 497 – 500. <https://www.saimm.co.za/journal-papers/details/1/5563>

- [203] J. Nel, du Plessis, W, Nhlabathi, TN, Pretorius, CJ, Jansen, AA, Crouse, PL, Reaction kinetics of the microwave enhanced digestion of zircon with ammonium acid fluoride, *Journal of Fluorine Chemistry*, 2011, pp. 258-262. [<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.01.012>]
- [204] M.M. Makhofane, Havenga, J L, Nel, J T, du Plessis W, Pretorius, C J, Manufacturing of anhydrous zirconium tetrafluoride in a batch reactor from plasma-dissociated zircon and ammonium bifluoride, *J. Southern African Inst Min. Metall.*, 2012, pp. 559 – 562.
<https://www.saimm.co.za/journal-papers/details/1/5572>
- [205] J.T. Nel, Havenga, J L, Swanepoel, J, Bosman, H, The plasma manufacturing of of titania pigment and nanotitania in a pilot plant, *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2010, pp. 235 – 239.
- [206] J.T. Nel, J.L. Havenga, M.M. Makhofane, A.A. Jansen, The plasma-assisted manufacture of zirconium metal powder from zirconium tetrafluoride, *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2012, pp. 63 – 68.
- [207] H. Bissett, van der Walt I J, Havenga, J L, Nel, J T, Titanium and zirconium metal spheroidization by thermal plasma processes, *J. Southern African Inst Min. Metall.*, 2015, pp. 937 – 942. <https://www.saimm.co.za/publications/journal-papers/details/1/6000>
- [208] R.W. Breault, *Gasification Processes Old and New: A Basic Review of the Major Technologies*, Energies, 2010, pp. 216 – 240. <https://doi.org/10.3390/en3020216>
- [209] NETL, Detailed Gasification Chemistry, National Energy Technology Laboratory (NETL), (2019). <https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/gasification-chemistry>
- [210] NETL, Commercial Gasifiers, National Energy Technology Laboratory, (2019). <https://www.netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/types-gasifiers>
- [211] ThyssenKrupp, Prenflow and HTW ThyssenKrupp, (2019). <https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/en/products-and-services/chemical-plants-and-processes/gasification/prenflow-and-htwtm>.
- [212] M. Hrabovsky, *Thermal Plasma Gasification of Biomass*, Progress in Biomass and Bioenergy Production, Intechopen(2011), ISBN 978-953-307-491-7.
<https://www.intechopen.com/books/progress-in-biomass-and-bioenergy-production/thermal-plasma-gasification-of-biomass>. [DOI:10.5772/18234]
- [213] M. Hrabovsky, I.J. van der Walt, Plasma Waste Destruction, *Handbook of Thermal Science And Engineering*(2018), pp. 2829 – 2884.

https://www.researchgate.net/publication/332109254_Plasma_waste_destruction. [10.1007/978-3-319-26695-4_32]

[214] AlterNRG, , Waste to Energy, Alter NRG Corp, (2016). www.alternrg.com/waste_to_energy/.

[215] R.L. Bain, An Introduction to Biomass Thermochemical Conversion, U S National Renewable Energy Laboratory (NREL), (2004). <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy04/36831e.pdf>.

[216] F. Lettner, Timmerer, H, Haselbacher, P, “” Intelligent Energy Europe), , Deliverable 8: Biomass gasification – State of the art description, Graz University of Technology - Institute of Thermal Engineering

https://pdfs.semanticscholar.org/f649/a8a5d64c9b0994723e09a702487f4b9c392f.pdf?_ga=2.188087592.1012694906.1569593540-1272958094.1569593540

[217] AirProducts, Air products will exit Energy-from Waste Business (2016).

<http://www.airproducts.co.uk/Company/news-center/2016/04/0404-air-products-will-exit-energy-from-waste-business.aspx>

[218] M.M. Abbott, van Ness, H G, Theory and problems in Thermodynamics, McGraw-Hill(1989). ISBN 0070000409; <https://www.amazon.com/Schaums-Outline-Theory-Problems-Thermodynamics/dp/0070000409>

[219] R. Perry, Green, D, Perry's Chemical engineering Handbook, McGraw-Hill (1963). ISBN 9780070494794

[220] A. Roine, Lamberg, P, Mansikka-aho, J, Bjorklund, P, Kentala, J, Talonen, T, Kotiranta, T, Ahlberg, R, Grohn, A, Saarinen, O, Myyri, J, Sipila, J, Vartiainen, A, et al, HSC Chemistry 6, Outotec Research Oy, 2007, pp. calculation of complex chemical equilibria.

[221] FactSage, Thermfact (Montreal) and GTT Technologies (Aachen), 2019, <http://www.factsage.com/>

[222] M. Juma, Z. Koreňová, J. Markoš, J. Annus, L. L. Jelemenský, Pyrolysis and combustion of scrap tire, Petroleum & Coal 2006, pp. 15 – 26. https://www.researchgate.net/profile/Juma-Haydary/publication/26499998_Pyrolysis_and_combustion_of_Scrap_tyre/links/5585e11b08aeb0cdaddf6f91/Pyrolysis-and-combustion-of-Scrap-tyre.pdf [223] N. Bekkedahl, H. Matheson, Heat capacity, entropy and free energy of rubber hydrocarbon, Journal of Research of the National Bureau of Standards, U S Department of Commerce, 1935, pp. 503 – 515. https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/15/jresv15n5p503_A1b.pdf

[224] J.-R. Lanteigne, J.-P. Laviolette, J. Chaouki, Determination of Enthalpy of Pyrolysis From DSC and Industrial Reactor Data: Case of Tires, Chemical Product and Process Modeling ; , 2015, pp. 97 – 111. [<https://doi.org/10.1515/cppm-2015-0011>]

[225] J. Yang, C. Roy, A new method for DTA measurement of enthalpy change during the pyrolysis of rubbers, *Thermochimica Acta*, 1996, pp. 155–168.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040603196030171>

[226] A.A. Jansen, I.J. van der Walt, P.L. Crouse, Waste-tyre pyrolysis and gasification via the reverse boudouard reaction: derivation of empirical kinetics from TGA data, *Thermochimica Acta* 708 (2022) 2022, [<https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179104>]

[227] A.W. Coats, J.P. Redfern, Thermogravimetric analysis - a review, *Analyst*, 1963, pp. 906 – 924. [<https://doi.org/10.1039/AN9638800906>]

[228] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochimica Acta* 2011, pp. 1 – 19. [<https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>]

[229] S. Vyazovkin, K. Chrissafis, M.L. Di Lorenzo, N. Koga, M. Pijolat, B. Roduit, N. Sbirrazzuoli, J.J. Suñol, ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations, *Thermochimica Acta*, 2014, pp. 1 – 23.

[<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.036>]

[230] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 3rd Edition ed., John Wiley and Sons, USA, (1999), ISBN 0-471-25424-X.

[231] D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 9th Edition ed., John Wiley and Sons, Inc, Hoboken, NJ, (2017), ISBN: 9781119113478 (PBK) / ISBN: 9781119299455 (EVALC).

[232] Solver Frontline Systems, (2021). <https://solver.com>.

[233] J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio, N.M. Mkhize, B. Danon, P. van der Gryp, J.F. Görgens, J. Bilbao, M. Olazar, Evaluation of the properties of tyre pyrolysis oils obtained in a conical spouted bed reactor, *Energy*, 2017, pp. 463 – 474 [<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.163>]

[234] B. Danon, A. de Villiers, J.F. Görgens, Elucidation of the different devolatilisation zones of tyre rubber pyrolysis using TGA-MS, *Thermochimica Acta*, 2015, pp. 59 – 61.

[<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2015.05.012>]

[235] E.E. Kwon, M.J. Castaldi, Investigation of mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) initiated from the thermal degradation of styrene butadiene rubber (sbr) in N₂ atmosphere, *Environmental Science and Technology*, 2008, pp. 2175 – 2180. [<https://doi.org/10.1021/es7026532>]

[236] E.E. Kwon, M.J. Castaldi, Fundamental understanding of the thermal degradation mechanisms of waste tires and their air pollutant generation in a N₂ atmosphere, *Environmental Science and Technology*, 2009, pp. 5996 – 6002

[<https://doi.org/10.1021/es900564b>]

- [237] T. Kan, V. Strezov, T. Evans, Fuel production from pyrolysis of natural and synthetic rubbers, *Fuel* 2017, pp. 403 – 410. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.100>]
- [238] M. Arabiourrutia, G. Lopez, G. Elordi, M. Olazar, R. Aguado, J. Bilbao, Product distribution obtained in the pyrolysis of tyres in a conical spouted bed reactor, *Chemical Engineering Science*, 2007, pp. 5271 – 5275. [<https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.12.026>]
- [239] G. Lopez, J. Alvarez, M. Amutio, N.M. Mkhize, B. Danon, P. van der Gryp, J.F. Görgens, J. Bilbao, M. Olazar, Waste truck-tyre processing by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor, *Energy Conversion and Management*, 2017, pp. 523 – 532. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.051>]
- [240] P.T. Williams, R.P. Bottrill, Sulfur-polycyclic aromatic hydrocarbons in tyre pyrolysis oil, *Fuel*, 1995, pp. 736 – 742. [[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)00005-C](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)00005-C)]
- [241] H. Hu, Y. Fang, H. Liu, R. Yu, G. Luo, W. Liu, A. Li, H. Yao, The fate of sulfur during rapid pyrolysis of scrap tires, *Chemosphere*, 2014, pp. 102 – 107. [<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.037>]
- [242] R.P.W.J. Struis, C. von Scala, S. Stucki, R. Prins, Gasification reactivity of charcoal with CO₂. Part I: Conversion and structural phenomena, *Chemical Engineering Science*, 2002, pp. 3581 – 3592. [[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00254-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00254-3)]
- [243] S.A. Scott, J.F. Davidson, J.S. Dennis, P.S. Fennell, A.N. Hayhurst, The rate of gasification by CO₂ of chars from waste, *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, pp. 2151 – 2159. [<https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.061>]
- [244] R.P.W.J. Struis, C. von Scala, S. Stucki, R. Prins, Gasification reactivity of charcoal with CO₂. Part II: Metal catalysis as a function of conversion, *Chemical Engineering Science* 2002, pp. 3593 – 3602. [[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00255-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00255-5)]
- [245] S. Ergun, Kinetics of the reaction of carbon dioxide with carbon *Journal of Physical Chemistry*, 1956, pp. 480 – 485. [<https://doi.org/10.1021/j150538a022>]
- [246] M. Issac, B. Dai, L. Zhang, Kinetics underpinning the C-CO₂ gasification of waste tyre char and its interaction with coal char upon co-gasification, *Fuel*, 2019, pp. 115991. [<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115991>]
- [247] K. Unapumnuk, T.C. Keener, M. Lu, Pyrolysis behaviour of tire-derived fuels at different temperatures and heating rates, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 2006, pp. 618 – 627. [<https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464481>]

- [248] R. Cherbański, K. Wróblewski, E. Molga, Pyrolysis of waste tyres – the effect of reaction kinetics on the results of thermogravimetric analysis, *Chemical and Process Engineering*, , 2017, pp. 363 – 377. [<https://doi.org/10.1515/cpe-2017-0028>]
- [249] J.R. Welty, G.L. Rorrer, D.G. Foster, *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, 6th Edition ed., John Wiley & Sons, , Singapore, ISBN 1118808878.
- [250] M.J. Castaldi, E. Kwon, An investigation into the mechanisms for styrene-butadiene copolymer (sbr) conversion in combustion and gasification environments, *International Journal of Green Energy*,, 2007, pp. 45 – 63 [<https://doi.org/10.1080/15435070601015478>]
- [251] B. Danon, J. Görgens, Determining rubber composition of waste tyres using devolatilisation kinetics, *Thermochimica Acta*, 2015, pp. 56 – 60. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2015.10.008>]
- [252] P.T. Cherop, S.L. Kiambi, P. Musonge, Kinetics of granulated scrap tyre pyrolysis via thermogravimetry, *Proceedings of the Sustainable Research and Innovation Conference*, 3 – 5 May JKUAT Main Campus, Kenya, (2017),
https://www.researchgate.net/publication/328957267_Kinetics_of_granulated_scrap_tyre_pyrolysis_via_thermogravimetry;
<https://www.proquest.com/openview/4dd51a98a9bde2e57066449486f291c8/1?pq-origsite=gscholar&cbl=3962600>
- [253] B. Danon, N.M. Mkhize, P. van der Gryp, J.F. Görgens, Combined model-free and model-based devolatilisation kinetics of tyre rubbers *Thermochimica Acta*, 2015, pp. 45 – 53.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.12.003>
- [254] A. Quek, R. Balasubramanian, Mathematical modeling of rubber tire pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, pp. 1 – 13. [<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.01.012>]
- [255] F.A. López, A.A. El Hadad, F.J. Alguacil, T.A. Centeno, B. Lobato, Kinetics of the thermal degradation of granulated scrap tyres: A model-free analysis, *Materials Science (Medziagotyra)*, 2013, pp. 403 – 408. [<http://dx.doi.Org/10.5755/j01.ms.19.4.2947>]
- [256] C. Wang, B. Zhao, T. Tian, K. Wang, Z. Tian, W. Han, H. Bian, Study on the pyrolysis kinetics and mechanisms of the tread compounds of silica-filled discarded car tires, *Polymers*, 2020, pp. 810.
<https://doi.org/10.3390/polym12040810>
- [257] S. Dutta, C.Y. Wen, B.R. J, Reactivity of coal and char. 1. In carbon dioxide atmosphere, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1977, pp. 20 – 30.
<https://doi.org/10.1021/i260061a004>
- [258] J.S. Lee, S.D. Kim, Gasification kinetics of waste tire-char with CO₂ in a thermobalance reactor, *Energy* 1996, pp. 343 – 352. [[https://doi.org/10.1016/0360-5442\(95\)00119-0](https://doi.org/10.1016/0360-5442(95)00119-0)]

- [259] R. Murillo, M.V. Navarro, J.M. Lopez, E. Aylon, M.S. Callen, T. Garcia, A.M. Mastral, Kinetic Model Comparison for Waste Tire Char Reaction with CO₂, *Industrial Engineering and Chemistry Research* 2004, pp. 7768 – 7773. [<https://doi.org/10.1021/ie040026p>]
- [260] M. Betancur, C.N. Arenas, J.D. Martínez, M.V. Navarro, R. Murillo, CO₂ gasification of char derived from waste tire pyrolysis: Kinetic models comparison, *Fuel*, 2020, [<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117745>]
- [261] N. Gao, A. Li, W. Li, Research into fine powder and large particle tyre pyrolysis, *Waste Management and Research*, 2009, pp. 242 – 250. [<https://doi.org/10.1177/0734242X08091553>]
- [262] K.-Y. Cheung, K.-L. Lee, K.-L. Lam, C.-W. Lee, C.W. Hui, Integrated kinetics and heat flow modelling to optimise waste tyre pyrolysis at different heating rates, *Fuel Processing Technology*, 2011, pp. 856 – 863. [<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.028>]
- [263] A. Oyedun, K.-L. Lam, M. Fittkau, C.-W. Hui, Optimisation of particle size in waste tyre pyrolysis, *Fuel*, 2012, pp. 417 – 424. [<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.046>]
- [264] I. Janajreh, I. Adeyemi, Effect of Process Parameters on Gasification: Review The 2014 IAJC-ISAM International Conference, (2014), http://cd14.ijme.us/papers/085_Isam%20Janajreh%2C%20Idowu%20Adeyemi.pdf.
- [265] M. Arabiourrutia, G. Lopez, M. Artetxe, J. Alvarez, J. Bilbao, M. Olazar, Waste tyre valorization by catalytic pyrolysis – A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, pp. 109932. [<https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109932>]
- [266] P.T. Williams, S. Besler, Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components, *Fuel*, 1995, pp. 1277 – 1283. [[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00083-H](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00083-H)]
- [267] S. Vyazovkin, C.A. Wight, Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids, *International Reviews in Physical Chemistry*, 1998, pp. 407 – 433. [<https://doi.org/10.1080/014423598230108>]
- [268] O. Senneca, P. Salatino, R. Chirone, A fast heating-rate thermogravimetric study of the pyrolysis of scrap tyres, *Fuel*, 1999, pp. 1575 – 1581. [[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00087-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00087-3)]
- [269] M.J. Castaldi, E. Kwon, B. Weiss, Beneficial use of waste tires: an integrated gasification and combustion process design via Thermo-Gravimetric Analysis (TGA) of styrene–butadiene rubber (SBR) and poly-isoprene (IR), *Environmental Engineering Science* 2007, [<https://doi.org/10.1089/ees.2007.0111>]

- [270] J. Haydary, L. Jelemensky', L. Gasparovic, J. Marko's, Influence of particle size and kinetic parameters on tire pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, pp. 73 – 79. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.07.003>]
- [271] M.M. Barbooti, Thermogravimetric and pyrolytic investigations on scrap tires, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2014, pp. 419 – 423. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.10.009>]
- [272] K. Januszewicz, M. Klein, E. Klugmann-Radziemska, D. Kardas, Thermogravimetric analysis/pyrolysis of used tyres and waste rubber, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2017, pp. 802 – 811. [<http://dx.doi.org/10.5277/ppmp170211>]
- [273] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, L. Favergeon, N. Koga, E. Moukhina, I.A.S. Pérez-Maqueda, N, ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics, *Thermochimica Acta* 2020 [<https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178597>]
- [274] A.M. Ramírez Arias, J.C. Moreno-Piraján, L. Giraldo, Kinetic study of waste tire pyrolysis using thermogravimetric analysis, *ACS Omega*, 2022, pp. 16298–16305. [<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06345>]
- [275] S.M. Al-Salem, H.J. Karam, Material processing conditions effect on the thermokinetics of end of life tyres, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2022, pp. 10550–10568. [<https://doi.org/10.1080/15567036.2022.2154870>]
- [276] S. Kim, Pyrolysis of scrap tire rubbers: Relationships of process variables with pyrolysis time, *Korean J. of Chem. Eng.*, 1996, pp. 559–564. [<https://doi.org/10.1007/BF02706021>]
- [277] M.B. Larsen, L. Schultz, P. Glarborg, L. Skaarup-Jensen, K. Dam-Johansen, F. Frandsen, U. Henriksen, Devolatilization characteristics of large particles of tyre rubber under combustion conditions, *Fuel* 2006, pp. 1335–1345. [<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.12.014>]
- [278] S. Luo, B. Xiao, Z. Zhiquan Hu, S. Liu, Y. Guan, L. Cai, Influence of particle size on pyrolysis and gasification performance of municipal solid waste in a fixed bed reactor, *Bioresource Technology* 2010, pp. 6517–6520. [<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.060>]
- [279] I.I. Ahmed, A.K. Gupta, Particle size, porosity and temperature effects on char conversion, *Applied Energy* 2011, pp. 4667 – 4677. [<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.06.001>]
- [280] E. Cetin, R. Gupta, B. Moghtaderi, Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiata pine char structure and apparent gasification reactivity, *Fuel* 2005, pp. 328–1334. [<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.07.016>]
- [281] Thermtest, Materials Thermal Properties Database, (2022). <https://thermtest.com/thermal-resources/materials-database>.

- [282] E. Segal, Rate equations for solid state reactions: Euclidean and fractal models, *Revue Roumaine de Chimie*, 2012, pp. 491-493. <http://web.icf.ro/rrech/>
- [283] J. Haydary, L. Jelemenský, J. Markoš, J. Annus, A laboratory set-up with a flow reactor for waste tire pyrolysis, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 2009, pp. 661–665. https://www.kgk-rubberpoint.de/wp-content/uploads/migrated/paid_content/artikel/916.pdf [284] B. Khiari, S. Kordoghli, D. Mihoubi, F. Zagrouba, M. Tazerout, Modeling Kinetics and Transport Phenomena during Multi-Stage Tire Wastes Pyrolysis using Comsol, *Waste Management*, 2018, pp. 337 – 345. [<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.002>]
- [285] I.N. McCave, Sedimentary processes: deposition from suspension, in: R.C. Selley, L.R.M. Cocks, I.R. Plimer (Eds.) *Encyclopedia of Geology*, Elsevier Academic, Amsterdam, Boston, 2005, pp. 8–14. [<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10992-3>]
- [286] E. Gregersen, Stokes's Law, *Britannica*, Encyclopedia Britannica, Inc., 2021, <https://www.britannica.com/science/Stokess-law>
- [287] W.E. Dietrich, Settling velocity of natural particles, *Water Resources Research*, 1982, pp. 1615–1626. [<https://doi.org/10.1029/WR018i006p01615>]
- [288] K.D. Goral, H.G. Guler, B.E. Larsen, S. Carstensen, E.D. Christensen, N.B. Kerpen, T. Schlurmann, D.R. Fuhrman, Settling velocity of microplastic particles having regular and irregular shapes *Environmental Research* 2023, pp. 115783. [<https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115783>]
- [289] Dynamic (absolute) and kinematic viscosity of nitrogen at given temperatures and pressures, SI and Imperial units:, https://www.engineeringtoolbox.com/nitrogen-N2-dynamic-kinematic-viscosity-temperature-pressure-d_2067.html?vA=800°ree=K#.
- [290] Dry air - thermodynamic and physical properties, https://www.engineeringtoolbox.com/dry-air-properties-d_973.html.
- [291] Nitrogen – density and specific weight vs. temperature and pressure, https://www.engineeringtoolbox.com/nitrogen-N2-density-specific-weight-temperature-pressure-d_2039.html.
- [292] B. Acevedo, C. Barriocanal, R. Alvarez, Pyrolysis of blends of coal and tyre wastes in a fixed bed reactor and a rotary oven, *Fuel* 2013, pp. 817–825. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.077>]
- [293] N. Gao, F. Wang, C. Quan, L. Santamaria, G. Lopez, P.T. Williams, Tire pyrolysis char: Processes, properties, upgrading and applications, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2022, [<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101022>]
- [294] L. Tang, H. Huang, H. Hao, H. Wang, Y. Wang, C. Zhua, Q. Li, Waste tires disposal by thermal plasma for power generation and carbon black recovery, 2009 *Asia-Pacific Power and Energy*

- Conference, Wuhan, China (2009). <https://ieeexplore.ieee.org/document/4918968>.
[\[https://doi.org/10.1109/APPEEC.2009.4918968\]](https://doi.org/10.1109/APPEEC.2009.4918968)
- [295] D.M. Ruthven, S. Farooq, K.S. Knaebel, Pressure Swing Adsorption, John Wiley & Sons, Inc.(1994), ISBN 978-0-471-18818-6, <https://www.wiley.com/en-us/Pressure+Swing+Adsorption-p-9780471188186>.
- [296] M. Hlina, M. Hrabovsky, T. Kavka, M. Konrad, Tar measurement in synthetic gas produced by plasma gasification by solid phase microextraction (SPME), ISPC 20, Philadelphia, (2011), <http://www.ispc-conference.org/ispcproc/ispc20/235.pdf>.
- [297] M. Materazzi, P. Lettieri, L. Mazzei, R. Taylor, C. Chapman, Tar evolution in a two stage fluid bed–plasma gasification process for waste valorization, Fuel Processing Technology 2014, pp. 46–157. [\[http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.06.028\]](http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.06.028)
- [298] L. Chen, L. Pershin, J. Mostaghimi, A New Highly Efficient High-Power DC Plasma Torch, IEEE Transactions on Plasma Science, 2008, pp. 1068 – 1069.
[\[https://doi.org/10.1109/TPS.2008.924405\]](https://doi.org/10.1109/TPS.2008.924405)
- [299] C. Higman, M. van der Burgt, Gasification, Gulf Professional Publishing (Elsevier), Burlington, MA, USA, (2003), ISBN 0–7506–7707–4. www.gasification.higman.de,
- [300] T. Malkow, Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal, Waste Management, 2004, pp. 53 – 79.
[\[https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00038-2\]](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00038-2)
- [301] R.W. Breault, Gasification processes old and new: A basic review of the major technologies, Energies 2010, pp. 216 – 240. [\[https://doi.org/10.3390/en3020216\]](https://doi.org/10.3390/en3020216)
- [302] C.K. Gupta, D. Sathiyamoorthy, Fluid bed technology in materials processing, CRC Press, Boca Raton, Fla., (1999), ISBN 0849348323; 9780849348327, <https://www.osti.gov/biblio/6179501>.
- [303] G. Flamant, Plasma fluidized and spouted bed reactors: an overview, Pure & Applied Chemistry, 1994, pp. 1231 – 1238. [\[https://doi.org/10.1351/pac199466061231\]](https://doi.org/10.1351/pac199466061231)
- [304] A. Ongen, H.K. Ozcan, E.E. Ozbas, Y. Pangaliyev, Gasification of waste tires in a circulating fixed-bed reactor within the scope of waste to energy, Clean Technologies and Environmental Policy, 2019, pp. 1281 – 1291. [\[https://doi.org/10.1007/s10098-019-01705-0\]](https://doi.org/10.1007/s10098-019-01705-0)
- [305] K. Pattabhi Raman, W.P. Walawender, L.T. Fan, Gasification of waste tires in a fluid bed reactor, Conservation & Recycling, 1980, pp. 79 – 88. [\[https://doi.org/0361-3650/81/020079-10\\$02.00/0.\]](https://doi.org/10.1016/0361-3650(81)9020079-10$02.00/0.)

- [306] A.R. Fernandez-Akarregi, J. Makibar, G. Lopez, M. Amutio, M. Olazar, Design and operation of a conical spouted bed reactor pilot plant (25 kg/h) for biomass fast pyrolysis, *Fuel Processing Technology* 2013, pp. 48 – 56. [<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.02.022>]
- [307] L. Favergeon, J. Morandini, M. Pijolat, M. Soustelle, A general approach for kinetic modeling of solid-gas reactions at reactor scale: Application to kaolinite dehydroxylation, *Oil Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles*, Institut Français du Pétrole, , 2013, pp. 1039 – 1048. [<https://doi.org/10.2516/ogst/2012018>]
- [308] M. Olazar, G. Lopez, M. Arabiourrutia, G. Elordi, R. Aguado, J. Bilbao, Kinetic modelling of tyre pyrolysis in a conical spouted bed reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, pp. 127 – 132. [<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.09.011>]
- [309] J. Hetland, S. Lynum, Multi-recovery from waste in a novel compound shaft-reactor-plasma-mixing-destruction-chamber approach, *The 6th International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment Workshop on New Technological Solutions for Wastes*, Porto (2001). https://www.researchgate.net/publication/242273569_Multi-recovery_from_Waste_in_a_Novel_Compound_Shaft-Reactor-Plasma-Mixing-Destruction-Chamber_Approach.
- [310] L. Tang, J. Xiong, X. Wang, H. Wang, H. Hao, Y. Wang, C. Zhu, H. Huang, Economical Analysis of Waste Tires Disposal Using Thermal Plasma Technology, 2010 International Conference on Digital Manufacturing & Automation, Changsha, (2010), <https://www.computer.org/csdl/proceedings-article/icdma/2010/4286a600/12OmNyQGS9F>. [<https://doi.org/10.1109/ICDMA.2010.361>]
- [311] A. Howling, B. Strahm, C. Hollenstein, Plasma modelling & reactor design, WTFSSC-2, Berlin, (2009), <https://infoscience.epfl.ch/record/148198/files/BERLINaah.pdf>.
- [312] J. Hunt, A. Ferrari, A. Lita, M. Crosswhite, B. Ashley, A.E. Stiegman, Microwave-Specific Enhancement of the Carbon–Carbon Dioxide (Boudouard) Reaction, *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, pp. 26871 – 26880. [<https://dx.doi.org/10.1021/jp4076965>]
- [313] J.T. Hunt, Microwave Enhanced Gasification of Carbon, Department of Chemistry and Biochemistry College of Arts and Sciences, Florida State University, Florida State University Libraries Electronic Theses, Treatises and Dissertations The Graduate School, 2014, pp. 85. <https://diginole.lib.fsu.edu/islandora/object/fsu:253563/datastream/PDF/view>
- [314] B. Lemmens, H. Elslander, I. Vanderreydt, K. Peys, L. Diels, M. Oosterlinck, M. Joos, Assessment of plasma gasification of high caloric waste streams, *Waste Management*, 2007, pp. 1562 – 1569. [<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.07.027>]

- [315] P. Gyllen, Design of a quencher for gases from pyrolysis of used tyres, Department of Energy Technology Energy and Environment, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 2014, pp. 51. <https://www.semanticscholar.org/paper/Design-of-a-quencher-for-gases-from-pyrolysis-of-Gyll%C3%A9n/6ea52c4a989eb973285ff945e7492d6577aa4704>
- [316] R.P. Bates, K. Dölle, Syngas use in internal combustion engines - A Review, *Advances in Research*, 2017, pp. 1 – 8. <https://doi.org/10.9734/AIR/2017/32896>
- [317] M. Fiore, V. Magi, A. Viggiano, Internal combustion engines powered by syngas: A review *Applied Energy*, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115415>
- [318] R. Ben-Mansour, M.A. Habib, B.O. E, M. Basha, N.A.A. Qasem, Q.A. Peedikakkal, T. Laoui, M. Ali, Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations – A review, *Applied Energy* 2016, pp. 225 – 255. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.011>
- [319] R. Khalilpour, K. Mumford, H. Zhai, A. Abbas, G. Stevens, E.S. Rubin, Membrane-based carbon capture from flue gas: a review, *Journal of Cleaner Production*, 2015, pp. 286 – 300. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.050>
- [320] G. Xu, F. Liang, Y. Yang, Y. Hu, K. Zhang, W. Liu, An improved CO₂ separation and purification system based on cryogenic separation and distillation theory, *Energies*, 2014, pp. 3484 – 3502. <https://doi.org/10.3390/en7053484>
- [321] C.-T. Chou, Y.-J. Chen, C.-S. Chang, H.-S. Yang, M.-W. Yang, S.-H. Tu, Z.-Y. Zhuang, Simulation of capturing CO₂ from flue gas and syngas by pressure swing adsorption, *International Journal of Chemistry and Chemical Engineering Systems*, 2016, pp. 86 – 94. <https://www.iasr.org/journals/caijcces/simulation-of-capturing-co2-from-flue-gas-and-syngas-by-pressure-swing-adsorption>
- [322] M.A. Hernandez, A. Pestryakov, R. Portillo, M.A. Salgado, F. Rojas, E. Rubio, S. Ruiz, V. Petranovskii, CO₂ sequestration by natural zeolite for greenhouse effect control, *Procedia Chemistry*, 2015, pp. 33 – 41. [<https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.10.006>]
- [323] B.-K. Na, K.-K. Koo, H.-M. Eum, H. Lee, H.K. Song, CO₂ Recovery from Flue Gas by PSA Process using Activated Carbon, *Korean J. Chem. Eng.*, 2001, pp. 220 – 227. <https://doi.org/10.1007/BF02698463>
- [324] M. Kacem, M. Pellerano, A. Delebarre, Pressure swing adsorption for CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separation: Comparison between activated carbons and zeolites performances, *Fuel Processing Technology* 2015, pp. 271–283. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.04.032>

- [325] G.D. Pirngrube, Carlier, V, Leinekugel-le-Cocq, D, Post-combustion CO₂ capture by vacuum swing adsorption using zeolites – a feasibility study, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles* 2014, pp. 989 - 1003. <https://doi.org/10.2516/ogst/2012067>
- [326] L. Li, H.S. Jung, J.W. Lee, Y.T. Kang, Review on applications of metal–organic frameworks for CO₂ capture and the performance enhancement mechanisms, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112441>
- [327] P. Nugent, Y. Belmabkhout, S.D. Burd, A.J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, M. Eddaoudi, M.J. Zaworotko, Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO₂ separation, *Nature* 2013, pp. 80 – 84. <https://doi.org/10.1038/nature11893>
- [328] D. Susa, J. Haydary, J. Markoš, Distribution of sulphur into products from waste tire pyrolysis, 3rd International Conference Renewable Energy Sources High Tatras, Slovak Republic (2012). <https://doi.org/10.2478/s11696-012-0294-4>
- [329] J.-R. Lanteigne, J.-P. Laviolette, J. Chaouki, Behavior of sulfur during the pyrolysis of tires, *Energy Fuels*, 2015, pp. 763 – 774. <https://doi.org/10.1021/ef5014192>
- [330] D.L. Mamrosh, C.A.M. Beitler, K.E. McIntush, K.S. Fisher, S. Stem, Use of caustic in a short contact time approach to selectively scrub H₂S from CO₂-contaminated gas streams, (2011), https://pdfs.semanticscholar.org/f78e/f82cce74e5991dedf686da44afbbf229944b.pdf?_ga=2.11798637.9.311610166.1571714841-1272958094.1569593540
<http://www.trimeric.com/assets/use-of-caustic-in-a-short-contact-time-approach-to-selectively-scrub-h2s-from-co2-contaminated-gas-streams.pdf>.
- [331] D. Mamrosh, McIntush, K. K. Fisher, Caustic scrubber designs for H₂S removal from refinery gas streams, The 2014 AFPM Annual Meeting AM–14–48, (2014). https://www.researchgate.net/publication/287425407_Caustic_scrubber_designs_for_H2S_removal_from_refinery_gas_streams.
- [332] F. Marias, Modelling of reactors for the thermal treatment of waste and biomass, *Waste and Biomass Valorization*, 2017, pp. 2807 – 2822. [<https://doi.org/10.1007/s12649-017-0042-7>]
- [333] T. Kreitzberg, H.D. Haustein, B. Govert, R. Kneer, Investigation of gasification reaction of pulverized char under N₂/CO₂ atmosphere in a small-scale fluidized bed reactor, *Journal of Energy Resources Technology*, 2016, pp. 042207-042201. <https://doi.org/10.1115/1.4032791>
- [334] R. Elsdon, D. Pal, Waste-to-energy plant Process Safety challenges, *ICHEME Symposium Series No. 156 Hazards XXII*, (2011).

https://icheme.org/~media/Documents/Subject%20Groups/Safety_Loss_Prevention/Hazards%20Archive/XXII/XXII-Paper-52.pdf.

- [335] Wet op Beroepsgesondheid en Veiligheid, 1993. , Staatskoerant, 1993, https://www.gov.za/sites/default/files/gcis_document/201409/act85of1993.pdf
- [336] M. Ozonoh, T.C. Aniokete, B.O. Oboirien, O.A. Daramola, Techno-economic analysis of electricity and heat production by cogasification of coal, biomass and waste tyre in South Africa, *Journal of Cleaner Production*, 2018, pp. 192 – 206. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.209>
- [337] L.I. Fajimi, B.O. Oboirien, A techno-economic study on the co-production of syngas and activated carbon from waste tyre gasification process, *Journal of Material Cycles and Waste Management* 2023, pp. 3462–3475. [<https://doi.org/10.1007/s10163-023-01775-9>]
- [338] E.B. Machin, D.T. Pedroso, J.A.J. de Carvalho, Technical assessment of discarded tires gasification as alternative technology for electricity generation, *Waste Management*, 2017, pp. 412 – 420. [<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.004>]
- [339] L.M. Abadie, J.M. Chamorro, *The Economics of Gasification: A Market-Based Approach*, Energies, 2009, pp. 662 – 694. [<https://doi.org/10.3390/en20300662>]
- [340] S. Achinas, E. Kapetanios, Basic design of an integrated plasma gasification combined cycle system for electricity generation from RDF, *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, 2012, https://www.researchgate.net/publication/303923941_Basic_design_of_an_integrated_plasma_gasification_combined_cycle_system_for_electricity_generation_from_RDF
- [341] A.E. Mountouris, E. Voutsas, D. Tassios, Solid waste plasma gasification: Equilibrium model development and exergy analysis, *Energy Conversion and Management*, 2006, pp. 1723 – 1737. [<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.10.015>]
- [342] R. Bi, Y. Zhang, X. Jiang, H. Yang, K. Yan, M. Han, W. Li, H. Zhong, X. Tan, L. Xia, X. Sun, S. Xiang, Simulation and techno-economical analysis on the pyrolysis process of waste tire, *Energy*, 2022, pp. 125039. [<https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125039>]

BYLAE A

Maatskappy	Ligging / Webtuiste	Toerusting/Dienste
InEnTec	Richland, WA, VSA, www.inentec.com	PEM (Plasma Enhanced Melter) afvalvergasser/vitrifiseerder. Stoom/suurstof vergassing/vitrifisering van biomassa, munisipale- mediese-, industriële afval, 60 tot 300 kg/h
B2B Global Solutions	Margate, Florida USA http://www.b2b-globalsolutions.com/	“Plasma Arc Gasification” (PAG) sisteem; stoomvergassing (10 kg 150 °C stoom per kg afval). Voertempo 4.5m ³ /h/270 kg/h
PEAT International	Northbrook IL, VSA http://www.peat.com	“Plasma Thermal Destruction and Recovery” (PTDR) proses. Primêre pirolise dmv grafiet-boogontlading, sekondêre vergassing met stoom/O ₂ . 100 – 3 400 kW stelsels vir 60 tot 1 500 kg/h industriële, gevaarlike en mediese afval. Singas kragopwekking (450 tot 2 000 kW)
Phoenix Solutions Co (PSC)	Minneapolis, MN, VSA http://www.phoenixsolutionsco.com/	Oordragboog en nie-oordragboog branders van 10 tot 3 000 kW vermoë. Eie toetsfasiliteit in VSA. Plasma verhitingsstelsels vir energie-uit-afval, metallurgie, afvalremediëring nanopartikelproduksie, fotovoltaïese-graad silikon, platinumgroep metaalherwinning. Kliënte in Asië, VSA, Europa
Retech Systems LLC	Ukiah, CA, VSA http://www.retechsystemsllc.com/	Plasmaboog smelter (“Plasma Arc Melter” (PAM)), Vakuum booghermelt (“Vacuum Arc Remelting” (VAR)), Elektronbundel (EB) smelter, Plasma sentrifugale smelter/verbrander (“Plasma Arc Centrifugal Technology” (PACT)) vir gevaarlike chemiese- en laevlak radio-aktiewe afval, (Zwilag, Muttenz, Switserland).Plasma gietwerk, Oordragboog plasmabranders, laboratoriumskaal plasmastelsels
Alter NRG Corp	Calgary, Alberta, Kanada http://www.alternrg.com/	Kommersiële energie-uit-afval aanlegte in Asië, Indië. Verskaf 2 x 1 000 tpd G65 vergassers aan Air Products vir Teesside munisipale afvalverwerking projek, intussen gestaak.
Westinghouse Plasma Corporation	Madison, PA	Vergassingstelsels, plasmabranders (80 – 2 400 kW). Tegnologie word bemark deur Alter NRG Corporation

Maatskappy	Ligging / Webtuiste	Toerusting/Dienste
Tetronics (International) Limited	Swindon, VK https://tetronics.com/	Reeds 50 jaar verskaffer van plasmategnologie (127 patente). 90 plasma installasies op 4 kontinent en 20 jaar bedryfsgeskiedenis. Herwinning van nie-ysterhoudende- en platinumgroepmetale, en prosessering van uitskot smeltkroes belyning, e-afval, en gevaarlike chemiese afval
Advanced Plasma Power (APP)	Swindon, VK https://advancedplasmapower.com/	Vennootskap met Tetronics. Gasplasma: afval-na-energie proses.
Eurolasma Group	Morcenx, Frankryk http://www.eurolasma.com/	Plasmabranders, prosesse, navorsing. Inertam: vitrifisering van afval (as, asbes, sand, grond), LLW, MLW). CHO Power (55 000 tpa, 11 MWe) energie-uit- afval proses (biomassa, munisipale afval).
Scan-ArcPlasma Technologies AB	Hofors, Swede. http://www.scanarc.se/en/	Bou en verskaf plasmabranders van 100 kW tot 8 MW hoofsaaklik vir metallurgiese toepassings. Plasma prosesse vir herwinning van metale uit industriële prosesafval, vergassing van afval.
PyrogenesisCanada Inc	Montreal, Quebec, Kanada	Ontwerp, ontwikkel en kommersialiseer plasmaproesse. Plasma Arc Waste Destruction System (PAWDS) aan boord Carnival Cruise Lines skip.
Tekna Plasma Systems Inc	Sherbrooke, Quebec, Kanada. https://www.tekna.com/	Ontwikkel, vervaardig en verskaf radiofrekwensie induksieplasma branders en kragbronne, volledige stelsels vir die sferoïdisering van metaal- en keramiekpoeiers, vervaardiging van nano-materiale, entalpiesondes, poeier voerstelsel, Verskaf gesegmenteerde nie-oordragboog plasma stelsels 15 kW tot 1 MW en plasmaboog tunnels (PAT) vir toets van hittedekkers van ruimtetuie.

Maatskappy	Ligging / Webtuiste	Toerusting/Dienste
Plazarium	Sierre, Switzerland (HK); Berlyn; Moskou. www.plazarium.com	Navorsing en ontwikkeling. Plasmabranders van 30kW tot 350 kW en groter branders (tot 2 500 kW) op aanvraag, 100 kW stoom branders Plasmareaktore (PGR); volledige doelgemaakte stoom-vergassingstelsels (TPS); mobiele vergassers (MGS); mobiele pirolisestelsels (MPS); mobiele brandstof fraksioneringstelsels (MFS) Kragbronne en beheerstelsels vir boog, mikrogolf en hibriedplasmabranders tot 500 kW
Utag Green Energy Technologies Inc	Toronto, Ontario, Kanada. http://www.utagtechnology.com/	Verskaf toerusting vir stoom-plasma vergassing van biomassa, steenkool, en petroleumkooks. 8 MWTe biomassavergasser by Guessing, Oostenryk, sedert 2001
High Temperature Technologies Corp (HTT)	Chateagueay, Quebec, Kanada. http://www.httcanada.com/	Verskaf nie-oordragboog WS (100 – 240 kW), GS (50 – 500 kW), stoom (GS, 100 – 300 kW) branders. GS oordragboog branders (60 – 300 kW)). Plasma oonde en volledige aanlegte vir die verwerking van munisipale afval, biomassa, houtresidu, motorbande, plastiek, chemiese- en biomediese afval, asbes, vliegass, flodder en laevlak radio-aktiewe afval (LLW).

BYLAE B

Regverdiging vir die gebruik van verg. (6-4)

Die kortstondige plaaslike temperatuur in 'n vastestof kan bereken word deur oplossing van Fourier II, nl

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T - \sum S_i \quad (\text{B-1})$$

Die S-waardes is hittebronne of -putte. Vir pirolise gebruik ons 'n enkele endotermiese entalpieput en in een dimensie word (B-1)

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\kappa}{C_p \rho} \frac{d^2 T}{dx^2} - \frac{\Delta H_{rxn}^\circ}{C_p} \frac{d\alpha}{dt} = \alpha_T \frac{d^2 T}{dx^2} - \frac{\Delta H_{rxn}^\circ}{C_p} f(\alpha) k(T) \quad (\text{B-2})$$

Indien die reaksie volledig is vir enige kontrolevolume, is $f(\alpha) = 1$, deur vervanging met die rowwe benaderings

$$\frac{d^2 T}{dx^2} \approx \frac{2\delta T}{(\delta t)^2} \text{ en } \frac{dT}{dt} \approx \frac{\delta T}{\delta t} \quad (\text{B-3})$$

word verg (B-1)

$$\frac{\delta T}{\delta t} \approx \alpha_T \frac{2\delta T}{(\delta x)^2} - \delta T k(T) \quad (\text{B-4})$$

Met kansellering van die δT s en die gebruik van $\tau_c = \delta t$ as die karakteristieke ewewigstydtyd en $L_c = \delta x$ as die karakteristieke lengte – tipies die radius van sferise liggam – het ons

$$\frac{1}{\tau_c} \approx \frac{2\alpha_T}{L_c^2} - k(T) \quad (\text{B-5})$$

Vermenigvuldiging met die noemers en herrangskikking lewer

$$\tau_c \approx \frac{L_c^2}{2\alpha_T} + \frac{L_c^2}{2\alpha_T} \tau_c k(T) \quad (\text{B-6})$$

en met gebruik van die benadering

$$L_c^2 \approx 2\alpha_T \tau \quad (\text{B-7})$$

vir die tweede term aan die regterkant volg die kwadratiese vergelyking

$$\tau \approx \frac{L_c^2}{2\alpha_T} + \tau^2 k(T) \text{ of } \tau^2 k(T) - \tau + \frac{L_c^2}{2\alpha_T} \approx 0 \quad (\text{B-8})$$

en die wortels

$$\tau \approx \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4k(T) \frac{L_c^2}{2\alpha_T}}}{2k(T)} \quad (\text{B-9})$$

Vir baie klein voorwerpe is L_c by benadering nul en word die tweede term in die diskriminant nul. Indien aanvaar word dat slegs die positiewe waarde van die vierkantswortel 'n fisiese betekenis het, is die benaderde reaksietyd

$$\tau_0 \approx \frac{2}{2k(T)} = \frac{1}{k(T)} \quad (\text{B-10})$$

en die reaksietyd is dus onafhanklik van hitte-oordrageffekte en eenvoudig die inverse van die inherente reaksiekonstante. Die onderskrif zero dui op weglaatbare partikelgrootte.

Terugvervanging van (B-10) in (B-8) lewer

$$\tau = \frac{L_c^2}{2\alpha_T} + \tau_0^2 k(T) = \frac{L_c^2}{2\alpha_T} + \tau_0 \frac{k(T)}{k(T)} \quad (\text{B-11})$$

of meer eenvoudig

$$\tau = \tau_{HO} + \tau_0 \quad (\text{B-12})$$

wat die karakteristieke tyd verdeel in 'n hitte-oordrag en 'n inherente kinetiese komponent.

BYLAE C

Afleiding van die massa-oordrag beheerde krimpendepartikel tempovergelyking

Die benadering wat hier gevolg word is dié van Levenspiel [230] vir fluïede-vastestofmodelle. Die produk van die tru-Boudouardreaksie is 'n gas en geen aslaag ontwikkel nie. Die CO₂ bereik die koolstooppervlakte deur diffusie deur 'n stagnante grenslaag om die monster, waarvoor Fick I gebruik word:

$$\frac{dm_{CO_2}}{dt} = -A \cdot D_{CO_2} \frac{dC_{CO_2}}{dx} \quad (C-1)$$

Hier is m die massa van die diffunderende spesie, nl. CO₂, A is die area van die monster, D_{CO_2} is die self-diffusiekonstante en C_{CO_2} die konsentrasie, in massa per volume-eenheid, van die diffunderende CO₂ spesie in die gasfase, met dx die dikte van die stagnante grenslaag. In die praktyk is dit bykans onmoontlik om die dikte van die grenslaag te bepaal en die vergelyking word dan geskryf as:

$$\frac{dm_{CO_2}}{dt} = -A \cdot h \cdot C_{CO_2} \quad (C-2)$$

Hier is h die sogenaamde konvektiewe massa-oordragkoeffisiënt wat eksperimenteel bepaal word en in die Sherwoodgetal (Sh) vervat word:

$$Sh = \frac{h}{D/L_c} \quad (C-3)$$

Weereens is D hier die diffusiekonstante van die reagengas, d.i., CO₂, en L_c is 'n karakteristieke lengte, gelyk aan die diameter van die vastestofpartikel. Die korrelasie vir Sh in terme van die Reynoldsgetal (Re) en die Schmitgetal (Sc) word aangedui in die hoofteks, Tabel 5-5.

Substitusie van (C-3) in (C-2) en gebruik van die massa – as die produk van die volume van 'n sfeer en sy digtheid – lewer:

$$-4\pi r^2 \rho_c \frac{dr}{dt} = 4\pi r^2 \frac{Sh D_{CO_2} C_{CO_2}}{2r} \quad (C-4)$$

Kansellering van die koeffisiënte en skeiding van die veranderlikes lewer dan:

$$-2rdr = \frac{Sh D_{CO_2} C_{CO_2}}{\rho} dt \quad (C-5)$$

Integrasie tussen die beginradius R_0 en tydafhanklike radius r , d.w.s.

$$-2 \int_{R_0}^r r dr = \frac{ShD_{CO_2} C_{CO_2}}{\rho_C} \int_0^t dt \quad (C-6)$$

lewer

$$R_0^2 - r^2 = \frac{ShD_{CO_2} C_{CO_2}}{\rho_C} t \quad (C-7)$$

Deling van (C-7) deur R^2 gee

$$1 - \frac{r^2}{R_0^2} = \frac{ShD_{CO_2} C_{CO_2}}{\rho_C R^2} t \quad (C-8)$$

Uiteindelik lewer die vervanging van die $\frac{r^2}{R_0^2}$ term in (C-8) met die definisie vir reaksie-omvang,

α , d.w.s.

$$\alpha = 1 - \frac{4/3 \pi r^3}{4/3 \pi R_0^3} = 1 - \frac{r^3}{R_0^3} \quad (C-9)$$

die uitdrukking

$$1 - (1 - \alpha)^{2/3} = \frac{ShD_{CO_2} C_{CO_2}}{\rho_C R_0^2} t = \frac{t}{\tau} \quad (C-10)$$