УДК 261.039.7:533

Плазмохимические технологии переработки отходов: численный анализ и эксперимент. Часть 2. Горюче-смазочные материалы^{*}

В.Е. Мессерле¹⁻³, А.Л. Моссэ⁴, А.Б. Устименко^{1,3,5}

¹Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

²Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

³Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики, Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

 ⁴ГНУ Институт тепло- и массообмена НАН Белоруссии, Минск, Белоруссия
⁵Научный производственно-технический центр «Жалын», Алматы, Казахстан

E-mail: ust@physics.kz

В работе представлены результаты термодинамических расчетов и экспериментальных исследований плазменной переработки отработанных горюче-смазочных материалов, показавшие перспективность использования плазмохимической технологии переработки жидких промышленных отходов с получением топливного газа и инертного минерального материала. Выполнено сравнение результатов эксперимента и расчетов, показавшее приемлемое согласование.

Ключевые слова: горюче-смазочные материалы, плазменная переработка, синтез-газ, термодинамичес-кий расчет, эксперимент.

Введение

В настоящее время проблема переработки жидких промышленных отходов остается весьма актуальной [1-6]. Среди жидких промышленных отходов преобладают отработанные горюче-смазочные материалы (ГСМ). Актуальность переработки ГСМ по мере

^{*} Термодинамические исследования плазменной переработки ГСМ выполнены за счет грантового финансирования МНВО РК (АР19674754), экспериментальные исследования плазменной переработки ГСМ — за счет грантового финансирования МНВО РК (АР14870548), физико-химические исследования конденсированных продуктов плазменной переработки ГСМ проведены за счет грантового финансирования МНВО РК (АР14869881), физико-химические исследования МНВО РК (АР14869881), физико-химические исследования МНВО РК (АР14869881), физико-химические исследования продуктов плазменной переработки ГСМ проведены за счет грантового финансирования МНВО РК (АР14869881), физико-химические исследования Конденсированых продуктов плазменной переработки ГСМ — за счет грантового финансирования МНВО РК (ВR18574084); разработка схемы плазменного реактора и плазмотрона выполнена в рамках государственного задания ИТ СО РАН (номер гос. регистрации 121031800229-1).

возрастания численности автомобильной, авиационной и большегрузной транспортной техники приобретает все большую значимость и остроту. При мировой выработке ГСМ около 500 млн тонн в год в литосферу и гидросферу сбрасывается до 84 % всех ГСМ [7]. Такой объем загрязнений представляет большую экологическую опасность. В отличие от нефти и других нефтепродуктов, ГСМ при попадании в окружающую среду еще в меньшей степени обезвреживаются естественным путем (окисление, фотохимические реакции, биоразложение).

Из достаточно широкого ряда существующих способов утилизации ГСМ наиболее простым и распространенным является их непосредственное сжигание. Следует отметить, что при низкой экономичности такого процесса результатом его становится загрязнение окружающей среды за счет выброса в атмосферу токсичных веществ. Существует ряд технологий регенерации ГСМ, наиболее распространенная из которых — сернокислотная очистка — сопряжена с образованием особо вредных отходов — кислым гудроном. До сих пор отсутствуют серьезные разработки по утилизации отработанных ГСМ в целевые продукты. Плазменная переработка является перспективной технологией утилизации различных отходов, включая ГСМ [2-5, 8-10]. Использование электродуговой плазмы со среднемассовой температурой порядка 5000-6000 К и выше позволяет разложить любые органические и неорганические соединения за счет интенсификации процесса деструкции по сравнению с другими способами. Плазмохимическая переработка ГСМ повышает основные эколого-экономические показатели процесса (степень конверсии, выход целевых продуктов, снижение вредных выбросов). Однако данный метод переработки ГСМ характеризуется относительно высокими затратами электроэнергии на процесс. Для оптимизации плазмохимической конверсии ГСМ выполнен термодинамический анализ ее смесей с воздухом и с водяным паром — наиболее эффективным газифицирующим агентом для получения высококалорийного синтез-газа.

1. Термодинамический расчет

В настоящей работе отработанные ГСМ представлены смесью из сливов большегрузной техники, элементный состав которой включает в себя порядка 40 элементов [11]. Состав ГСМ, состоящий на 98,5 масс. % из органических компонентов, описывается усредненной брутто-формулой C_{7,125}H_{13,2}S_{0,029375}N_{0,025}Al_{0,000074}Ca_{0,00275}Cu_{0,000078125}Fe_{0.000339286} Mg_{0,00008333} Na_{0,000082609} P_{0,001483871}Pb_{0,000006763}Zn_{0,0008}.

Для проведения термодинамического анализа плазменной переработки ГСМ использовалась универсальная программа расчета многокомпонентных гетерогенных систем TERRA [10, 12]. Термодинамические расчеты плазменно-воздушной и плазменнопаровой газификации ГСМ выполнены в интервале температур 500 – 5000 К при давлении 1 атм. Исходя из стехиометрии реакции взаимодействия ГСМ с кислородом воздуха, для их полного превращения в синтез-газ выбрано массовое отношение ГСМ к окислителю (кислороду) 1: 1,15. То есть для газификации 1 кг ГСМ в воздушной плазме необходимо 5 кг воздуха, а в паровой плазме — 1,3 кг пара.

При температуре 1200 К, обеспечивающей полную газификацию углерода ГСМ в воздушной и паровой плазме, получен соответственно следующий состав горючего газа, об. %: СО — 25,6, H₂ — 23,3, СО₂ — 0,4, N₂ — 50,1, H₂O — 0,5 и СО — 33,6, H₂ — 64,7, СО₂ — 0,3, N₂ — 0,1, H₂O — 0,7. Степень газификации ГСМ в воздушной и паровой средах при температуре T = 1200 К достигает 100 % для обоих процессов. При этом удельные энергозатраты составляют 0,77 и 2,09 кВт·ч/кг соответственно для воздушной

и паровой газификации ГСМ. При воздушной и паровой плазменной газификации ГСМ производится высококалорийный горючий газ, теплота сгорания которого составляет 5870 и 22575 кДж/кг соответственно.

2. Экспериментальные исследования

Цель экспериментов по плазмохимической переработке ГСМ заключалась в определении интегральных показателей процесса (среднемассовая температура, массовое отношение окислитель/отходы, удельные энергозатраты на процесс, степень газификации углерода, выход и состав газообразных продуктов). Методика определения интегральных показателей процесса переработки отходов базируется на сведении материального и теплового балансов плазменной установки. Для этого во всех узлах экспериментальной плазменной установки измерялись материальные и тепловые потоки с использованием приборов для измерения электрических параметров, расходов и составов реагентов и продуктов переработки отходов, среднемассовых температур и тепловых потерь.

На рис. 1 представлена принципиальная схема экспериментальной установки для плазменной обработки ТСН. Основной узел установки — плазменный реактор, работающий по схеме «затопленная струя» и являющийся водоохлаждаемым устройством периодического действия. Реактор состоит из трех элементов: плазмотрона постоянного тока 9, установленного на камеру формирования плазменного факела 10, прикрепленную посредством фланцевого соединения к цилиндроконической реакционной камере 11, в которую может дополнительно подаваться воздух. Последняя снабжена съемным днищем и патрубком для вывода газообразных продуктов переработки ГСМ. Цилиндрическая



Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для плазменной переработки ГСМ.

1, 2 — баллоны с плазмообразующими газами, 3 — смеситель с редуктором, 4 — водяной насос,

5 — коллектор, 6 — бак для воды, 7 — пробоотборник с термопарой, 8 — расходомер,

9 — электродуговой плазмотрон, 10 — камера формирования плазменного факела,

11 — реакционная камера, 12 — колбы для отбора проб газа, 13 — вытяжной вентилятор, 14 — фильтр, 15 — вывод газообразных продуктов переработки ГСМ.

Таблица 1

Номер серии	<i>I</i> , A	<i>U</i> , В	$P_{\rm arc}$, кВт	<i>G</i> , г/с	Расход дополнительного воздуха, г/с
1	100	180	18	1	5
2	100	180	18	1	7
3	100	180	18	1	9
4	110	180	20,3	1,35	7
5	130	180	23,4	1,35	7
6	130	180	23,4	1,6	5
7	130	180	23,4	1,6	3
8	130	180	23,4	1,6	Без дополнительного воздуха в реактор

Параметры экспериментов

часть реакционной камеры в целях увеличения времени пребывания реагентов при высокой температуре, с учетом того, что для полного разложения диоксинов и фуранов необходимо выдерживать газ при температуре 1200 °C (1473 K) не менее 2 секунд, была выполнена в виде «циклона». Объем загружаемых в реактор отработанных ГСМ составляя 1 литр. С учетом времени остывания реактора продолжительность одного цикла переработки ГСМ равнялась 30 мин.

Перед экспериментом 1 л ГСМ загружался в реакционную камеру реактора. Также в реакционную камеру подавалось небольшое количество воздуха. Затем после подачи плазмообразующего воздуха следовал запуск плазмотрона. Контроль над ходом эксперимента осуществлялся с помощью газоанализатора, термопары и приборов измерения электрических параметров. Газохроматографический анализ углеводородных газов в отобранных пробах проводился на хроматографе марки «Цвет-100М», оснащенном пламенно-ионизационным детектором. Рентгенофазовый анализ образцов конденсированной фазы выполнялся на установке ДРОН-3. После окончания эксперимента верхняя секция снималась для выгрузки твердого остатка и загрузки новой партии ГСМ. Было проведено 8 серий из 3 экспериментов каждая при различных расходах воздуха и мощностях плазмотрона (см. табл. 1). Фактический расход ГСМ при плотности 0,83 кг/л составил 3,32 кг/ч, исходя из среднего времени работы плазмотрона 0,25 ч (15 мин.).

Для примера на рис. 2 показаны усредненные результаты серии экспериментов 7 из табл. 1. Видно, что при температуре отходящих газов 830 °C (1103 K) концентрация целевых продуктов СО и H_2 суммарно превышает 42 %. Исходя из представленной зависимости, можно сделать вывод о том, что оптимальная температура процесса находится в интервале 750–850 °C (1023–1123 K), что близко к вышеуказанной оптимальной расчетной температуре процесса (1200 K). Отметим, что увеличение мощности плазмотрона,



Рис. 2. Результаты эксперимента (серия 7, табл. 1).
1 — водород, об. %, 2 — монооксид углерода, об. %,
3 — диоксид углерода, об. %, 4 — метан, об. %, 5 — температура, °С.

Рис. 3. Зависимость концентрации продуктов газификации от отношения расходов воздух: ГСМ. *I* — H₂, *2* — CO, *3* — CH₄, *4* — CO₂.

а также уменьшение расхода воздуха приводит к повышению концентрации горючих компонентов в газовой фазе продуктов газификации ГСМ.

Анализ концентрации газообразных компонентов проводился для мощности плазмотрона $P_{\rm arc} = 23,4$ кВт (рис. 3). Из представленной зависимости видно, что с увеличением массового отношения расходов воздух: ГСМ концентрации компонентов синтез-газа снижаются. В процессе воз-



душной газификации ГСМ помимо синтез-газа получен твердый остаток светло-серого цвета, обусловленный наличием в смазочных материалах соединений металлов и продуктов эрозии материала двигателей.

Результаты сравнительных исследований плазменной газификации ГСМ сведены в табл. 2. Из таблицы следует, что в эксперименте при снижении массового отношения воздух : ГСМ концентрация синтез-газа увеличивается с 25,8 до 46,9 %. При этом температура отходящих газов варьируется от 993 до 1228 К, а удельные энергозатраты на процесс изменяются от 0,46 до 2,58 кВт·ч/кг. В расчете концентрация синтез-газа изменяется от 37,1 до 55,5 %, а удельные энергозатраты — от 0,31 до 0,96 кВт·ч/кг соответственно. Сравнение результатов экспериментов с расчетными данными показало, что

Номер серии (см. табл. 1)		1	2	3	4	5	6	7	8
Отношение массовых расходов воздух: ГСМ		6,5	8,67	10,84	9,05	9,05	7,16	4,99	1,74
Отношение концентраций H ₂ : CO		0,64	0,61	0,55	0,7	0,71	0,79	1,02	1,95
Экспериментальные параметры процесса	Концентрация H ₂ , об. %	11,2	9,8	9,5	13,5	13,7	16,1	21,5	31,0
	Концентрация СО, об.%	17,5	16,0	17,3	19,2	19,4	20,3	21,0	15,9
	Концентрация синтез-газа, об. %	28,7	25,8	26,8	32,7	33,1	36,3	42,5	46,9
	Температура, °С (К)	850 (1123)	780 (1053)	720 (993)	730 (1003)	720 (993)	750 (1023)	830 (1103)	955 (1228)
	Удельные энерго- затраты, кВт·ч/кг рабочего тела	0,72	0,56	0,46	0,61	0,7	0,99	1,18	2,58
Баснетные параметры процесса процесса Расчетные процесса расчетные гараметры процесса ра	Концентрация H ₂ , об.%	20,1	18,2	19,0	27,1	25,2	28,6	32,5	32,3
	Концентрация СО, об.%	22,1	18,9	20,0	19,4	20,1	21,9	21,7	23,2
	Концентрация синтез-газа, об.%	42,2	37,1	39,0	46,5	45,3	50,5	54,2	55,5
	Удельные энерго- затраты, кВт·ч/кг рабочего тела	0,58	0,41	0,31	0,38	0,37	0,49	0,72	0,96

Результаты экспериментальных и численных исслелований плазменной газификации Г С	Результаты экспе	риментальных и численн	ых исслелований плазм	иенной газификании ГСМ
--	------------------	------------------------	-----------------------	------------------------

Таблица 2

расхождение в значениях концентраций синтез-газа не превышает 44 % (серия 2), а удельных энергозатрат на процесс — 27 %. В серии 7, соответствующей расчетному варианту со степенью газификации ГСМ 100 %, расхождение концентраций синтез-газа не превышает 28 % (серия 2), а удельных энергозатрат на процесс — 39 %. Отметим, что серия 7 соответствует стехиометрическому варианту реакции взаимодействия ГСМ с кислородом воздуха, обеспечивающему их полное превращение в синтез-газ при массовом отношение ГСМ к кислороду 1:1,15. Полученное расхождение расчетных и экспериментальных значений удельных энергозатрат объясняется тем, что в термодинамических расчетах определяются минимально возможные энергозатраты в изолированной термодинамической системе без учета обмена теплом и работой с окружающей средой. На практике как сам плазменный реактор, так и плазмотрон характеризуются заметными тепловыми потерями в окружающую среду с охлаждающей водой. Кроме того, в экспериментах плазмотрон работает не только на стадии постоянных значений температуры и концентраций целевых компонентов (СО и Н₂), но и на стадиях нагрева реактора и ГСМ, а также снижения концентраций СО и Н₂. Что касается концентраций синтезгаза, то расхождение их значений в эксперименте и расчете обусловлено невозможностью достижения полного термодинамического равновесия в экспериментальном плазменном реакторе.

Заключение

В настоящей работе выполнены термодинамические расчеты и проведены экспериментальные исследования плазменной переработки отработанных горюче-смазочных материалов, показавшие перспективность использования плазмохимической технологии переработки жидких промышленных отходов с получением топливного газа и инертного минерального материала. В процессе плазменно-воздушной газификации ГСМ получен синтез-газ с концентрацией 42,5 % (H₂ – 21,5, CO – 21 %) и твердый инертный остаток светло-серого цвета. Увеличение мощности плазмотрона и уменьшение расхода плазмообразующего воздуха повышает концентрации горючих компонентов в газовой фазе продуктов газификации ГСМ.

Сравнение результатов эксперимента и расчетов показало приемлемое согласование. Как в расчетах, так и в экспериментах вредных примесей в продуктах плазменной переработки исследованных отходов обнаружено не было.

Список литературы

- 1. Davidson G. waste management practices: literature review. Dalhousie University, 2011. 59 p.
- Heberlein J., Murphy A.B. Topical review: Thermal plasma waste treatment // J. Physics D: Applied Physics. 2008. Vol. 41, No. 5. P. 053001-1–053001-20.
- **3. Surov A.V., Popov S.D., Popov V.E., Subbotin D.I., Serba E.O., Spodobin V.A., Nakonechny G.V., Pavlov A.V.** Multi-gas AC plasma torches for gasification of organic substances // Fuel. 2017. Vol. 203. P. 1007–1014.
- 4. Аньшаков А.С., Фалеев В.А., Даниленко А.А., Урбах Э.К., Урбах А.Э. Исследование плазменной газификации углеродсодержащих техногенных отходов // Теплофизика и аэромеханика. 2007. Т. 14, № 4. С. 639–650.
- 5. Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б. Плазменная газификация углеродсодержащих отходов: термодинамический анализ и эксперимент // Теплофизика и аэромеханика. 2016. Т. 23, № 4. С. 637–644.
- 6. Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Паскалов Г., Умбеткалиев К.А., Устименко А.Б. Плазмохимическая переработка отработанных горюче-смазочных и охлаждающих жидкостей // Горение и плазмохимия. 2021. Т. 19, № 2. С. 103–117.

- Razina G.N., Tsekov O.O., Ushyin N.S. Economic and environmental estimations of prospects for plasma chemical processing of spent lubrican // High Temperature Material Processes: An Int. J. 2012. Vol. 16, No. 3. P. 189–212.
- Messerle V.E., Mosse A.L., Ustimenko A.B. Processing of biomedical waste in plasma gasifier // Waste Management. 2018. Vol. 79. P. 791–799.
- Mourão R., Marquesi A.R., Gorbunov A.V., Filho G.P., Halinouski A.A., Otani C. Thermochemical assessment of gasification process efficiency of biofuels industry waste with different plasma oxidants // IEEE Transaction. Plasma Sci. 2015. Vol. 43, No. 10. P. 3760–3767.
- 10. Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б., Бодыкбаева М.К. Плазмохимическая переработка отходов: численный анализ и эксперимент. Часть 1. Медико-биологические отходы и топливная биомасса // Теплофизика и аэромеханика. 2023. Т. 30, № 1. С. 195–204.
- Моссэ А.Л., Горбунов А.В., Галиновский А.А., Савчин В.В., Ложечник А.В. Получение технического водорода и ацетилена из пропан-бутана и жидких углеводородов в электродуговом плазменном реакторе // Инж.-физ. журнал. 2008. Т. 81, № 4. С. 630–636.
- 12. Gorokhovski M., Karpenko E.I., Lockwood F.C., Messerle V.E., Trusov B.G., Ustimenko A.B. Plasma technologies for solid fuels: experiment and theory // J. of the Energy Institute. 2005. Vol. 78, No. 4. P. 157–171.

Статья поступила в редакцию 21 января 2022 г., после переработки — 6 декабря 2022 г., принята к публикации 8 декабря 2022 г.