УДК 261.039.7:533

Плазмохимические технологии переработки отходов: численный анализ и эксперимент. Часть 4. Золошлаковые отходы и отходы глубокой переработки нефти^{*}

В.Е. Мессерле¹⁻⁴, О.А. Лаврищев³, А.Б. Устименко^{1,3,4}

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 ⁴Научный производственно-технический центр «Жалын», Алматы, Казахстан

E-mail: ust@physics.kz

В работе представлены результаты термодинамических расчетов и экспериментальных исследований плазменной переработки золошлаковых отходов и отходов глубокой переработки нефти с получением топливного газа и инертного минерального материала. Выполнено сравнение расчетных и экспериментальных данных по плазмохимической переработке отходов глубокой переработки нефти.

Ключевые слова: золошлаковые отходы, отходы глубокой переработки нефти, плазменная переработка, газификация, синтез-газ, термодинамический расчет, эксперимент.

Введение

Проблема переработки и уничтожения твердых, пастообразных и жидких промышленных и бытовых отходов, включая токсичные, остается весьма актуальной [1-7]. Среди промышленных отходов одно из первых мест по объему занимают золошлаковые отходы (ЗШО) пылеугольных ТЭС, размещаемые на золоотвалах, занимающих ценные земельные угодья и требующих значительных затрат на содержание. Одним из наиболее

^{*} Разработка и исследование плазмохимической технологии переработки ЗШО выполнены за счет грантового финансирования МНВО РК (BR18574084), переработки ОГПН — за счет грантового финансирования МНВО РК (AP14870548), разработка схемы плазменной переработки ЗШО и ОГПН — за счет грантового финансирования МНВО РК (AP19674754), физико-химические исследования продуктов плазменной переработки отходов выполнены за счет грантового финансирования МОН РК (AP14869881), а разработка плазмотрона в составе ПТС для переработки ОГПН выполнена в рамках государственного задания ИТ СО РАН (номер гос. регистрации 121031800229-1).

опасных источников загрязнения на нефтегазодобывающих и нефтеперерабатывающих предприятиях являются нефтешламы или отходы глубокой переработки нефти (ОГПН). Проблема эффективного обезвреживания ОГПН и ликвидации нефтешламовых амбаровнакопителей становится все более актуальной в условиях ужесточения экологических требований. Наиболее распространенным методом утилизации ОГПН является сжигание в газовых вращающихся наклонных печах с последующим захоронением образующейся золы на специальном полигоне. Метод обладает серьезными недостатками, такими как неполнота сгорания ОГПН и образование токсичных химических соединений: диоксинов, фуранов и бенз(а)пирена. Перспективной технологией утилизации вышеуказанных отходов является их плазменная переработка [2-11]. Использование электродуговой плазмы со среднемассовой температурой 5000-6000 К позволяет разложить любые органические и неорганические соединения за счет интенсификации процесса деструкции по сравнению с другими способами. Кроме того, разрушение сложных соединений в плазме чрезвычайно эффективно и без наличия кислорода. Это дает возможность успешно проводить в плазме процессы пиролиза, газификации и плавления отходов, что в ряде случаев имеет значительное преимущество перед их сжиганием и хранением на полигонах.

В настоящей статье представлены результаты термодинамического анализа и экспериментальных исследований плазменной переработки ЗШО и ОГПН с получением топливного газа и инертного минерального материала.

1. Плазмотермическая переработка ЗШО

В качестве ЗШО будем рассматривать золу экибастузского угля, широко используемого в энергетике Казахстана, состоящую из набора компонентов минеральной массы угля и несгоревшего углерода. ЗШО — мелкодисперсный продукт от светло-серого до темно-серого цвета. По форме ЗШО представлен микросферами и частицами неправильной угловатой формы. С минералогической точки зрения ЗШО состоят главным образом из алюмосиликатов, также в них присутствуют муллит, кварц, гематит, магнетит и механический недожог угля. ЗШО имеют следующий характерный состав (масс. %): C - 5,0, $SiO_2 - 54,84$, $Al_2O_3 - 32,77$, $Fe_2O_3 - 5,1$, CaO - 0,81, MgO - 0,74, $K_2O - 0,38$, $Na_2O - 0,36$. По гранулометрическому составу ЗШО сравнительно однородны и представлены преимущественно частицами размером 50-100 мкм.

Цель плазмотермической переработки ЗШО заключается в получении нейтрального расплава, складирование и использование которого после охлаждения не вызывает экологических проблем. Для проведения термодинамического анализа плазменной переработки отходов использовалась универсальная программа расчета многокомпонентных гетерогенных систем TERRA [12]. Расчеты выполнялись в интервале температур 300–3000 К при давлении 1 атм. Исходная технологическая смесь имела состав (масс. %): 3ШO - 100, воздух — 10. Расчеты показали, что при температуре 1800 К, обеспечивающей полную газификацию остаточного углерода ЗШО при образовании расплава, образуется горючий газ следующего состава (об. %): CO - 53,9, $N_2 - 42,2$, SiO - 0,8, Na - 1,8, K - 1,3. Конденсированная фаза при указанной температуре представлена соединениями (масс. %): $SiO_2 - 46,9$, $Al_2O_3 - 29,8$, $Fe_3C - 3,5$, SiC - 1,7, $Mg_2SiO_4 - 1,2$, $CaSiO_3 - 1,5$. Удельные энергозатраты на процесс плазменной переработки 3ШО при температуре 1800 К составляют 0,65 кВт ч/кг.

Экспериментальные исследования нагрева и плавления ЗШО выполнялись в плазменном реакторе открытого типа с электромагнитным перемешиванием расплава [8].

Рис. 1. Общий вид плазменного реактора.

Плазменный реактор представляет собой плавильную камеру с тремя наклонными погружными графитовыми электродами, расположенными по углам равностороннего треугольника параллельно оси камеры (рис. 1). Реактор переменного тока снабжен дополнительным нейтральным центральным электродом, выполняющим роль затвора летки выпуска расплава. Реактор с вписанным диаметром камеры 0,5-0,6 м и высотой 0,6 м охватывается электромагнитом с тремя полюсами. Сверху плавильная камера реактора ограничена водоохлаждаемой крышкой, на которой расположены устройства ввода электродов и подачи ЗШО, а также патрубок вывода отходящих газов.



Устройство ввода электродов позволяет опускать и поднимать силовые электроды для регулирования напряжения в реакторе. Снизу камера ограничена водоохлаждаемым дном, закрытым изнутри огнеупорным материалом. Для контроля температуры выпускаемого расплава в отверстие графитовой летки, запрессованной в водоохлаждаемую обойму, вставляется медная трубка с термопарой.

Запуск реактора осуществлялся через замыкание силовых электродов на насыпную графитовую дорожку. После получения канала расплава нагрев ЗШО продолжался за счет токов проводимости между силовыми электродами через данный расплав. При этом между электродами и расплавом образовывались множественные электрические дуги, интенсифицирующие расплавление ЗШО. В результате взаимодействия токов проводимости с магнитным полем трехфазного электромагнита возникали силы, действующие на определенные области расплава, что обеспечивало его электромагнитное перемешивание и ускорение нагрева ЗШО, их более равномерный нагрев и гомогенизацию расплава. Подача ЗШО с фракцией размером до 5 мм осуществлялась через три патрубка.

Эксперименты выполнялись для ЗШО и смеси ЗШО с базальтом при соответствующих массовых отношениях — 2/3 и 1/1. Базальт позволяет снизить температуру плавления смеси. В работе использовался базальт следующего состава (масс. %): $SiO_2 - 47,29$, $Al_2O_3 - 12,93$, $Fe_2O_3 - 13,56$, $TiO_2 - 1,25$, CaO - 13,98, MgO - 7,91, $Na_2O - 2,95$, $K_2O - 0,13$. Была достигнута производительность плазменного реактора по расплаву 100 кг/ч при температуре последнего 1540–1650 °C (1813–1923 K). Удельные энергозатраты на плавление ЗШО составили 0,96 кВтч/кг, на плавление смеси ЗШО с базальтом 1/1 — 0,9, а 2/3 — 0,86 кВтч/кг. Время выхода на рабочий режим составляло 60 минут. Электрическая мощность реактора изменялась от 86 до 96 кВт. Во всех экспериментах была получена устойчивая яркая струя расплава. При этом температура летки для выпуска струи расплава ЗШО без добавки базальта — 1220 °C (1493 K). Таким образом, для получения расплава ЗШО требуется более высокая температура процесса, чем для смесей ЗШО с базальтом. Это связано с более высокой температура процесса, чем для смесей зиШО с базальтом.

по сравнению с базальтом модуля кислотности
$$\left(M_{k} = \frac{\mathrm{SiO}_{2} + \mathrm{Al}_{2}\mathrm{O}_{3}}{\mathrm{CaO} + \mathrm{MgO}}\right)$$
.

2. Плазмохимическая переработка отходов глубокой переработки нефти

ОГПН образуются на всех этапах многостадийной переработки нефти и представляют собой преимущественно нефтяной шлам — пастообразную массу, скапливающуюся в прудах-отстойниках нефтеперерабатывающих заводов. ОГПН состоит из нефтепродуктов, минеральной части и влаги примерно в равных долях [13]. Принят следующий состав ОГПН (масс. %): С — 28,17, Н — 4,25, S — 1,0, N — 0,3, О — 0,09, SiO₂ — 28,33, Fe₂O₃ — 5,0, H₂O — 32,86. Традиционная технология утилизации ОГПН предполагает их сжигание в специальных вращающихся газовых печах производительностью до 12 т/ч по ОГПН с расходом природного газа до 1000 м³/ч. При этом степень конверсии ОГПН не превышает 40 %, а удельные энергозатраты при этом достигают 1,63 кВтч/кг ОГПН, что соответствует 4,1 кВтч/кг переработанных ОГПН. Для повышения эффективности процесса утилизации ОГПН была разработана и испытана плазмохимическая технология утилизации ОГПН, основанная на распылении предварительно нагретых до жидкого состояния ОГПН и их газификации в продуктах плазменной термохимической подготовки аэросмеси (угольная пыль и воздух) в плазменно-топливной системе (ПТС). В результате на выходе из ПТС образуется высокотемпературное двухкомпонентное топливо (горючий газ и коксовый остаток), являющееся газифицирующим агентом для ОГПН.

Термодинамические расчеты плазменно-воздушной газификации ОГПН выполнены в интервале температур 300-3000 К при давлении 1 атм и массовом отношении ОГПН: уголь, равном 2. Для плазменной термохимической подготовки аэросмеси в ПТС использовался тугнуйский каменный уголь следующего состава (масс. %): С — 61,7, О — 13,2, H — 4,1, N — 1,2, S — 0,39, SiO₂ — 10,99, Al₂O₃ — 4,34, Fe₂O₃ — 1,94, CaO — 1,16, MgO — 0,35, K₂O — 0,14, Na₂O — 0,14. Аэросмесь состояла из 1 тонны угля и 3,6 тонн воздуха. Расчеты показали, что выход синтез-газа при температуре 1200 К, соответствующей степени газификации углерода 100 %, достигает 65,6 % (H₂ — 32,6, CO — 33,0 %). Удельные энергозатраты на процесс газификации ОГПН составляют 3,06 кВтч/кг ОГПН при температуре 1200 К.



Рис. 2. Схема установки для сжигания ОГПН с использованием ПТС.

1 — вентилятор, 2 — пылепитатель, 3 — бункер угольной пыли,
4 — трансформатор, 5 — источник электропитания плазмотрона,
6 — охлаждающая вода, 7 — плазмообразующий воздух,
8 — плазмотрон, 9 — ПТС, 10 — нагретые ОГПН,
11 — форсунка для распыления ОГПН,
12 — облако распыленных ОГПН, 13 — факел высокотемпературного двухкомпонентного топлива, 14 — реакционная камера.

Экспериментальная установка (см. рис. 2) состоит из двух основных узлов: ПТС 9 (диаметром 0,25 м и длиной 2,35 м) [14] и реакционной камеры 14 (диаметром 0,66 м и длиной 3,5 м). В ПТС подавалась аэросмесь с расходом 4,6 т/ч (1 т/ч угля и 3,6 т/ч воздуха), взаимодействующая с плазменным факелом от плазмотрона 8 номинальной электрической мощностью 400 кВт [15]. В ПТС осуществляется термохимическая подготовка аэросмеси с образованием факела высокотемпературного (1250 К) двухкомпонентного топлива 13 [14], являющегося газифицирующим агентом для переработки распыленных ОГПН 12 в реакционной камере 14. Расход ОГПН составлял 2 т/ч. Во время испытаний плазмотрон работал на мощности 400 кВт. В результате переработки ОГПН на выходе реакционной камеры был получен синтез-газ с концентрацией 60 % (Н₂ — 29 %, CO — 31 %) и теплотой сгорания 10840 кДж/кг. Удельные энергозатраты на процесс плазмохимической переработки ОГПН с учетом затрат электроэнергии на омический подогрев реакционной камеры составили 3,3 кВтч/кг ОГПН, что на 20 % ниже по сравнению с традиционной технологией переработки ОПГН во вращающихся печах. Помимо синтез-газа, на выходе реакционной камеры был собран мелкодисперсный порошок серого цвета, являющийся смесью минеральной части ОГПН и угля. Концентрация остаточного углерода составляла 5 %, что соответствует степени конверсии ОГПН 95 % (по углероду).

Результаты испытаний удовлетворительно согласуются с термодинамическими расчетами. Расхождение по удельным энергозатратам составило 7 %, а по выходу синтезгаза не превышает 10 %.

Заключение

В рамках настоящей работы выполнены термодинамические расчеты и экспериментальные исследования плазмохимической переработки золошлаковых отходов и отходов глубокой переработки нефти, показавшие перспективность использования плазмохимических технологий переработки ЗШО с получением топливного газа и инертного минерального материала.

При плазмотермической переработке ЗШО образуется нейтральный расплав минеральных компонентов, не представляющий угрозы для окружающей среды. Была достигнута производительность реактора по расплаву ЗШО 100 кг/ч при его температуре 1923 К и удельных энергозатратах на плавление ЗШО 0,96 кВтч/кг.

В результате переработки ОГПН на выходе реакционной камеры получен синтезгаз с концентрацией 60 % и теплотой сгорания 10840 кДж/кг. Удельные энергозатраты на процесс плазменной переработки ОГПН составили 3,3 кВтч/кг ОГПН. Степень конверсии ОГПН по углероду составила 95 %. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по плазмохимической переработке ОГПН показало их хорошее согласование.

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. of Physics D: Applied Physics. 2008. Vol. 41, No. 5. P. 053001-1–053001-20.
- Messerle V.E., Mosse A.L., Ustimenko A.B. Processing of biomedical waste in plasma gasifier. // Waste Management. 2018. Vol. 79. P. 791–799.
- 4. Korolev Y.D., Frants O.B., Landl N.V., Geyman V.G., Karengin A.G., Pobereznikov A.D., Kim Y., Rosocha L.A., Matveev I.B. Plasma-assisted combustion system for incineration of oil slimes // IEEE Transactions on Plasma Sci. 2013. Vol. 41, No. 12. P. 3214–3222.

- 5. 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.
- 6. 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.
- 7. 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.
- 8. Лукьященко В.Г., Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Шевченко В.Н., Акназаров С.Х., Мансуров З.А., Умбеткалиев К.А. Технология электроплавки базальта для получения минерального волокна // Инж.-физ. журн. 2019. Т. 92, № 1. С. 273–280.
- 9. Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б., Бодыкбаева М.К. Плазмохимическая переработка отходов: численный анализ и эксперимент. Ч. 1. Газификация медико-биологических отходов и топливной биомассы // Теплофизика и аэромеханика. 2023. Т. 30, № 1. С. 195–203.
- 10. Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б., Бодыкбаева М.К. Плазмохимическая переработка отходов: численный анализ и эксперимент. Ч. 2. Горюче-смазочные материалы // Теплофизика и аэромеханика. 2023. Т. 30, № 2. С. 409–415.
- 11. Мессерле В.Е., Лаврищев О.А., Устименко А.Б., Орынбасар М.Н. Плазмохимическая переработка отходов: численный анализ и эксперимент. Часть 3: Резина использованных автопокрышек // Теплофизика и аэромеханика. 2023. Т. 30, № 3. 631–635.
- 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.
- 13. Ахметов А.Ф., Гайсина А.Р., Мустафин И.А. Методы утилизации нефтешламов различного происхождения // Нефтегазовое дело. 2011. Т. 9, № 3. С. 98–101.
- 14. Янкоски З., Локвуд Ф.К., Мессерле В.Е., Карпенко Е.И., Устименко А.Б. Моделирование плазменной подготовки угольной пыли к сжиганию // Теплофизика и аэромеханика. 2004. Т. 11, № 3. С. 473–486.
- 15. Голыш В.И., Карпенко Е.И., Лукьященко В.Г., Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Ушанов В.Ж. Высокоресурсный электродуговой плазмотрон // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43, № 4. С. 371–376.

Статья поступила в редакцию 25 февраля 2022 г., после доработки — 30 июля 2022 г.,

принята к публикации 8 декабря 2022 г.,

после дополнительной доработки — 13 февраля 2023 г.