

УДК 504.064.45; 661.961.622

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ПИРОЛИЗ В ТЕХНОЛОГИИ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ АГРОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА И НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ В ХИМИЧЕСКУЮ ПРОДУКЦИЮ

Шитиков Н.В., Нисковская М.Ю.

*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет», Краснодар,
e-mail: frixxery25@ya.ru*

Окислительный пиролиз в технологии совместной переработки отходов агропромышленного комплекса и нефтяных остатков в нефтехимическую продукцию с использованием методов механохимической, акустической и электромагнитной активации для подготовки композитного сырья. Был проведен аналитический обзор литературы и патентные исследования показали, что имеется большой опыт крупномасштабного промышленного использования окислительного пиролиза. Сравнительная оценка эффективности различных вариантов указанных технологий позволила сделать вывод, что известные технологические решения и методы разработаны только для переработки отдельно или нефтяных остатков, или растительного сырья. Изучение видов пиролиза и выбор наиболее оптимальных условий проведения пиролиза в технологии совместной переработки отходов агропромышленного комплекса и нефтяных остатков в нефтехимическую продукцию. В данной технологии окислительный пиролиз является основным способом получения синтез-газа, пригодного для синтеза продуктов нефтехимии. На основе результатов прикладных научных исследований будут проводиться экспериментальные исследования, направленные на подбор оптимальных условий и режимов процессов подготовки и переработки композитного сырья в синтез-газ с последующей его конверсией в ценные химические продукты. Также проведенные теоретические исследования позволили разработать предварительную технологическую схему окислительного пиролиза.

Ключевые слова: нефтесодержащие отходы, нефтехимическая продукция, нефтяные отходы, растительные отходы, акустическое излучение, газификация, электромагнитное излучение, синтез-газ, механоактивация, пиролиз, конверсия, синтез, исследования, акустическая активация, электромагнитная активация

OXIDATIVE PYROLYSIS IN THE TECHNOLOGY OF JOINT PROCESSING OF WASTE FROM THE AGRO-INDUSTRIAL COMPLEX AND OIL RESIDUES INTO CHEMICAL PRODUCTS

Shitickow N.V., Niskovskaya M.Y.

Kuban State Technological University, Krasnodar, e-mail: frixxery25@ya.ru

Oxidative pyrolysis in the technology of joint processing of agro-industrial waste and oil residues into petrochemical products using the methods of mechanochemical, acoustic and electromagnetic activation for the preparation of composite raw materials. An analytical review of the literature was carried out and patent studies showed that there was extensive experience of large-scale industrial use of oxidative pyrolysis. A comparative evaluation of the effectiveness of different variants of these technologies has led to the conclusion that the known technological solutions and methods are developed only for the processing of individual or oil residues, or vegetable raw materials. Study of pyrolysis types and selection of the most optimal conditions for pyrolysis in the technology of joint processing of agro-industrial waste and oil residues into petrochemical products. In this technology, oxidative pyrolysis is the main method for producing synthesis gas suitable for the synthesis of petrochemical products. Based on the results of applied research, experimental studies will be conducted to select the optimal conditions and modes of preparation and processing of composite raw materials into synthesis gas with its subsequent conversion into valuable chemical products. Also carried out theoretical researches have allowed to develop a preliminary process flow scheme for oxidative pyrolysis.

Keywords: oil-containing waste, petrochemical products, oil residues, plant waste, acoustic radiation, gasification, electromagnetic radiation, synthesis gas, mechanical activation, pyrolysis, conversion, synthesis, research, acoustic activation, electromagnetic activation

С развитием химической промышленности увеличилась потребность в химической продукции, а вместе с ней и необходимость в расширении ресурсно-сырьевой базы. Основным сырьем для нефтехимической промышленности служат продукты переработки нефти и газа. Поскольку запасы нефти в природе достаточно ограничены, ведется поиск путей расширения сырьевой базы нефтехимии и нефтепереработки за счет вовлечения биомассы – возобновляемого сырья растительного происхождения.

Целью исследования является разработка технологии совместной переработки углеродсодержащего сырья растительного происхождения и углеводородсодержащего сырья нефтяного происхождения в синтез-газ с последующей его конверсией в ценные химические продукты. В качестве углеводородсодержащего сырья нефтяного происхождения для исследований были выбраны тяжелые нефтяные остатки – мазут и гудрон, в качестве углеродсодержащего сырья растительного происхождения – раститель-

ные отходы агропромышленного комплекса (стержни кукурузных початков и лузга подсолнечника). Использование композитного сырья позволит получить высококалорийный синтез-газ с высоким значением соотношения H_2/CO , пригодный для синтеза на его основе таких продуктов нефтехимии, как спирты, олефины, ароматические углеводороды и другие.

Основные стадии разрабатываемой технологии совместной переработки углеродсодержащего сырья растительного происхождения (УССРП) и углеводородсодержащего нефтяного сырья (УВСНС) представлены на рис. 1.

Первая стадия состоит в подготовке сырья с использованием методов механоактивации и волнового

го (комбинированного электромагнитного и акустического) воздействия и механоактивации. Полученное подготовленное сырье представляет собой растительно-нефтяную суспензию однородного состава, обладающую повышенной активностью к химической и физической деструкции с целью его дальнейшей переработки.

Вторая и третья стадии разрабатываемой технологии – газификация и пиролиз – термодеструктивные процессы переработки подготовленного сырья.

Четвертая и пятая стадии представляют собой каталитические процессы получения ряда нефтехимической продукции конверсией синтез-газа и метанола [1].

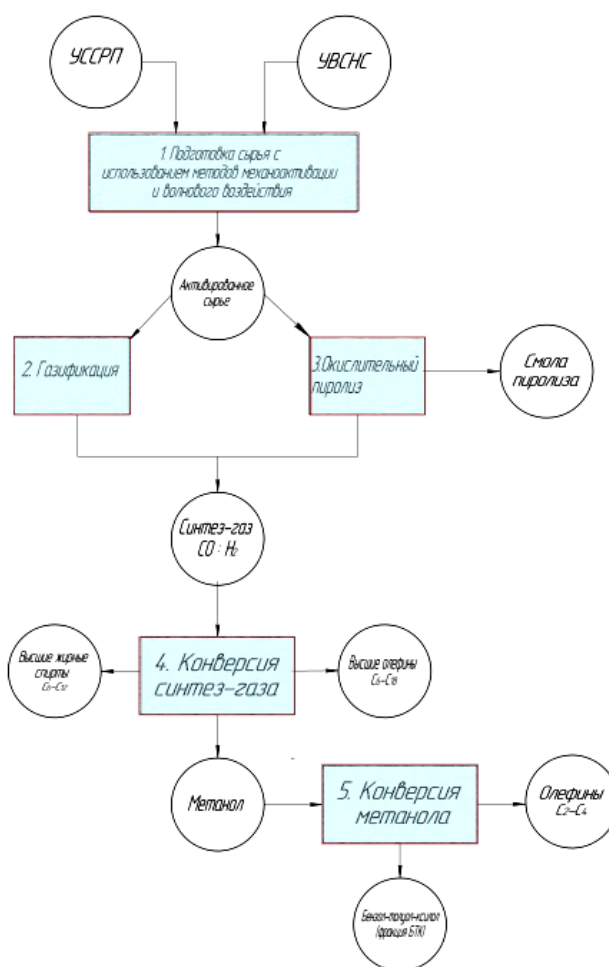


Рис. 1. Стадии разрабатываемой технологии совместной переработки углеродсодержащего сырья растительного происхождения (УССРП) и углеводородсодержащего нефтяного сырья (УВСНС)

Синтез-газ является одним из важнейших сырьевых ресурсов нефтехимической промышленности. В зависимости от соотношения основных компонентов CO и H₂ он может рассматриваться как топливный газ различной калорийности, а также как сырье для получения ценных нефтехимических продуктов. К традиционным способам производства синтез-газа относятся газификация угля, конверсия метана и парциальное окисление углеводородов. Рост нефтехимии обуславливает необходимость расширения сырьевой базы и вовлечения альтернативных источников углерода. В этом отношении значительную актуальность представляет возможность рационального использования многотоннажных некондиционных ресурсов, таких как, тяжелые нефтяные остатки, нефтешламы, а также бытовые и сельскохозяйственные отходы.

Проведенные аналитический обзор литературы и патентные исследования показали [2, 3], что имеется большой опыт крупномасштабного промышленного ис-

пользования таких технологий деструктивной переработки углеродного сырья, как газификация и пиролиз. Сравнительная оценка эффективности различных вариантов указанных технологий позволила сделать вывод, что известные технологические решения и методы разработаны только для переработки отдельно или нефтяных остатков, или растительного сырья. Отсутствие данных о технологиях, позволяющих совместить переработку нефтяных остатков и растительного сырья в едином технологическом цикле, обуславливает целесообразность самостоятельного проведения теоретических и экспериментальных исследований.

Современные технологии процесса пиролиза могут быть разделены по следующим основным характерным признакам: скорость нагрева (быстрый, медленный пиролиз); среда, в которой происходит пиролиз (вакуумный, гидропиролиз, метанопиролиз). Характеристики основных технологий пиролиза обобщены в таблице [4].

Характеристики основных технологий пиролиза

Характеристики	Быстрый пиролиз, низкие температуры	Быстрый пиролиз, высокие температуры	Медленный пиролиз	Карбонизация
Время процесса	1с	1 с	5–30 мин	часы, дни
Размер сырья	малый	малый	средний	большой
Влажность сырья	очень низкая	очень низкая	низкая	низкая
Температура, °С	450–600	650–900	500–700	400–600
Давление, кПа	100	10–100	100	100
Газ:				
выход, % массы сухого сырья	до 30	до 70	до 40	до 40
теплота сгорания, МДж/нм ³	10–20	10–20	5–10	2–4
Жидкость:				
выход, % массы сухого сырья*	до 80	до 20	до 30	до 20
теплота сгорания, МДж/кг	23	23	23	10–20
Твердое вещество:				
выход, % массы сухого сырья	до 15	до 20	20–30	30–35
теплота сгорания, МДж/кг	30	30	30	30

* Количество жидкости с учетом воды реакции и влаги сырья

В настоящее время быстрый пиролиз утвердился как технология прямой термохимической конверсии биомассы со значительным потенциалом, особенно для высокого выхода жидкого топлива и химических продуктов [5]. Этот тип пиролиза используется для получения максимального количества либо газа, либо жидкости в соответствии с установленной температурой процесса. Низкотемпературный быстрый пиролиз позволяет максимизировать долю жидкого продукта. Анализ результатов пиролиза биомассы показывает, что наиболее близким с точки зрения основных параметров – вида сырья, условий процесса, особенностей продуктов, которые должны быть получены, является технология быстрого низкотемпературного пиролиза, поэтому она принята за прототип в настоящей работе.

Проведенные теоретические исследования позволили разработать предварительные технологические схемы отдельных стадий разрабатываемой технологии совместной переработки УССРП и УВСНС.

Предварительная технологическая схема процесса окислительного пиролиза сырья представлена на рис. 2. Пиролиз позволяет получать наряду с синтез-газом смолу пиролиза, которая может использоваться как сырье для производства полициклических ароматических углеводородов, технического углерода, полимерных смол.

Сырье, представляющее собой подготовленную активированную смесь растительного сырья и нефтяных остатков, подается на окислительный пиролиз, где за счет подачи воздуха происходит окислительная конверсия органической массы. Аппаратурное оформление процесса должно обеспечить оптимальную температуру (500–800°C) за счет организации подвода тепла и самостоятельного выделения тепла в ходе процесса окисления, а также сбор побочного продукта – золы. Процесс окислительного пиролиза проводится при атмосферном давлении.

Образующиеся газы окисления подвергаются охлаждению до температуры 200°C и после этого поступают на сепарацию, где происходит осаждение и накопление смолы пиролиза. Далее газообразные продукты реакции направляются на очистку фильтрованием с целью отделения от них твердых частиц. При этом также осуществляется доохлаждение газов до температуры 60°C.

Полученный газообразный продукт представляет собой очищенный синтез-газ, который может служить сырьем для получения разнообразной нефтехимической продукции.

Результаты, полученные на первом этапе прикладных научных исследований, служат основой для проведения дальнейших экспериментальных исследований, направленных

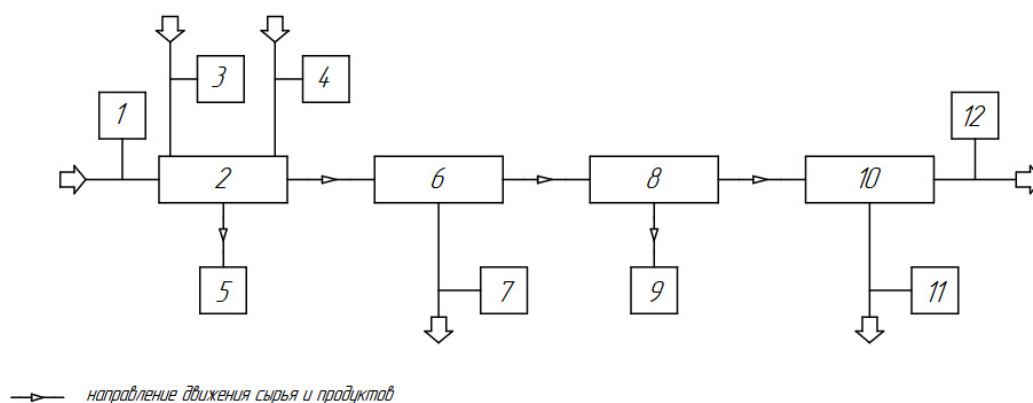


Рис. 2. Предварительная технологическая схема окислительного пиролиза сырья с получением смолы пиролиза и синтез-газа:

1 – подача сырья; 2 – окислительный пиролиз сырья; 3 – подача подвода тепла (нагрев до 500°–800°C); 4 – подача воздуха; 5 – сбор золы; 6 – охлаждение газов окисления; 7 – отвод тепла (охлаждение до 20°C); 8 – сепарация; 9 – сбор смолы пиролиза; 10 – очистка синтез-газа фильтрованием; 11 – отвод тепла (охлаждение до 60°C); 12 – вывод синтез газа

ных на подбор оптимальных условий и режимов процессов подготовки и переработки композитного сырья в синтез-газ с последующей его конверсией в ценные химические продукты.

Работы проводятся при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (Уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0138; Номер соглашения 14.574.21.0138).

Список литературы

1. Ясьян Ю.П., Косулина Т.П., Нисковская М.Ю. Совместная переработка отходов агропромышленного ком-

плекса и нефтяных остатков в химическую продукцию // Инновационные пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей среды: материалы докладов Международной научно-технической конференции, Алушта, 04–08 июня 2018. – С. 212–217.

2. Передерий С. – ЛесПромИнформ. – 2013. – № 6. – С. 152–156.

3. Золотухин В.А. – Сфера Нефтегаз. – 2012. – № 4. – С. 70–75.

4. Гориславец С.П. Пиролиз углеводородного сырья / С.П. Гориславец, Д. Н. Тменов, В.И. Майоров; АН УССР, Ин-т газа. – Киев: Наук. Думка, 1977. – 307 с.

5. Рахманкулов Д.Л., Вильданов Ф.Ш., Николаева С.В., Денисов С.В. Успехи и проблемы производства альтернативных источников топлива и химического сырья. Пиролиз биомассы // Башкирский химический журнал. – 2008. – Т. 15; №2. – С. 36–52.