

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Пирогенетическая переработка органического сырья  
в топливно – энергетическом комплексе**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

Института химии

Сенотова Сергея Александровича

Научный руководитель

к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_

подпись, дата

А.Ф. Крылов

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2016

## ВВЕДЕНИЕ

**Целью** данной работы является оценка возможности пиролизической переработки ила очистки сточных вод, твердого углеродного сырья с получением ценных компонентов топлив.

Ограниченность запасов природных ресурсов, освоенных человеком в его хозяйственной деятельности, заставляет задуматься над вопросом их адекватной замены. Перспектива применения новых источников энергии напрямую зависит от их соответствия техническим требованиям, применяемым в силовых установках. В то же время технологии производства новых видов топлива должны быть экономически рентабельны.

В настоящее время осадки станций аэрации очистки сточных вод используются в качестве удобрения.

Однако эти осадки могут быть сырьем для получения многих видов продукции промышленного производства. Осадки бытовых и близких к ним по составу сточных вод можно рассматривать как дополнительный источник энергетических ресурсов.

Осадки, выделяемые при очистке сточных вод городов и населенных мест с малой долей неочищенных производственных стоков, по химическому составу относятся к ценным органоминеральным смесям. Анализ состава илового остатка и динамика происхождения компонентов этой смеси позволяет рассматривать его как потенциальное органическое сырье.

Не менее значимой является проблема получения компонентов автомобильных топлив углеводородных газов из твердого топлива. **Актуальность** данного направления связано с тем, что мировые запасы углеводородного сырья резко сокращаются и приоритетным энергетическим источником становится уголь и твердые отходы.

Интегральный подход к проблеме пиролизной утилизации твердых бытовых отходов и, в частности, иловых осадков и переработки угля, с целью получения химических продуктов и топлива открывает широкие возможности в этом направлении.

В связи с этим целесообразно испытать превращение твёрдого осадка процесса очистки сточных вод и каменного и бурого углей в традиционных процессах переработки углеводородного сырья, возникшего из тех же биологических предшественников, что и иловые компоненты.

В данной работе изучен процесс пиролиза – процесс переработки углеродсодержащих веществ путем высокотемпературного нагрева без доступа кислорода.

Выпускная квалификационная работа бакалавра Сенотова Сергея «Пирогенетическая переработка органического сырья в топливно – энергетическом комплексе» представлена на 50 страницах и состоит из двух глав:

- Глава 1 – ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР
- Глава 2 – ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### **Основное содержание работы.**

В *первой главе* выпускной квалификационной работы осуществлён поиск литературных данных о процессе пиролиза углей и ила, а также произведён анализ перспектив пирогенетической переработки торфа, древесин и другого органического сырья с целью получения моторного топлив.

Под термической переработкой углей (пиролизом) понимают процессы, происходящие при нагревании угля в отсутствии каких-либо реагентов.

Термическая переработка твердых топлив применяется для получения обогащенных углеродистых твердых материалов, а также для жидких и газообразных продуктов. В зависимости от назначения продуктов исходным сырьём может быть практически любой уголь. Как правило, термическую переработку угля ведут в отсутствие катализаторов; отсутствуют также сложные системы рециркуляции, что определяет достаточную простоту аппаратного оформления. В связи с этим удельные капитальные затраты на термическую переработку значительно ниже, чем в любых других процессах переработки угля.

Водоотведение и очистка хозяйственно – бытовых сточных вод – одна из важнейших экологических проблем урбанизированных территорий.

В процессе очистки городских сточных вод образуются твердые отходы – осадки сточных вод (ОСВ), представляющие собой избыточный активный ил (ИАИ) и осадки первичных отстойников (ОПО), утилизация которых остается сложной технической и экологической проблемой.

Одним из наиболее разработанных процессов промышленной переработки осадков сточных вод, отдельно и в комплексе с переработкой твердых бытовых отходов (ТБО) является пиролиз.

Анализ технических и технологических возможностей пирогазетической переработки в сравнении с традиционной переработкой нефти, показал неоднозначную картину перспектив применения пиролиза в качестве технологии получения моторного топлива. Пирогазетическая переработка в сравнении с нефтепереработкой, обладает как преимуществами, так и недостатками, однако удивительным образом недостатки присущие самой технологии (периодический характер технологии, малая скорость переработки, малый выход жидких продуктов переработки и т.п.) и перерабатываемому сырью (преимущественно твердые вещества) компенсируются за счет преимуществ (нетребовательность к исходному сырью, рост сырьевой базы за счет перехода к переработке отходов, малые размеры и мобильность технологических установок, малая

требовательность к наличию развитой технологической инфраструктуры и т.п.), которыми пирогаенетическая переработка обладает над нефтепереработкой. Все указанное позволяет считать, что в ближайшем будущем пирогаенетическая переработка высокомолекулярного сырья будет обладать перспективой и займет достойное место среди технологий, представляющих альтернативу получению традиционных источников энергии.

Во второй главе выпускной квалификационной работы описан принцип работы лабораторной пиролизной установки и представлена ее схема, а также показаны результаты анализа продуктов пиролиза ила очистки сточных вод и продуктов пиролиза углей.

Испытания проводились на установке, включающей металлический реактор с отводом газообразных продуктов в верхней части и жидких продуктов в нижней части, снабженной холодильником. Перед началом работы установку, проверяют на герметичность. Убедившись в герметичности, систему продувают 60 минут инертным газом для удаления воздуха. Включают печь и ведут нагревание в соответствии с заданным режимом до 800°C. Температуру поддерживают на заданном уровне до прекращения выделения газа.

Ил процесса очистки промышленных и бытовых сточных вод содержит значительное количество влаги. Поэтому первой стадией его утилизации является сушка, которую осуществляли в сушильном шкафу. Результаты термической обработки ила очистки сточных вод представлены в таблице 1.

	Дата	Кол-во исходного ила, г	Условие термообработки		Масса остатка, г	Количество удаленных веществ, г	Количество удаленных веществ, масс. %
			Температура, °C	Время сушки, ч*			
	11.04.16	300	120	3,0	91,0	209,0	69,7

14.04.16	300	120	4,5	58,7	241,3	80,4
18.04.16	600	120	4,5	104,6	495,4	82,6

Нагрев сырья осуществляем до 800°C. После прекращения выделения газообразных веществ, выключаем нагрев печи, углеродистый остаток извлекают из контейнера и взвешивают. Определяем массу пирогенетической воды и смолы. Анализ пиролитического газа проводят хроматографически.

Состав газообразных продуктов пиролиза илового осадка представлен в таблице. Состав газа включает водород, оксид углерода, углеводороды разных классов C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (н-парафины, изопарафины, олефины). Преобладающим углеводородом является метан(14-16%). Следует отметить, что содержание оксида углерода II достигает 22%, а водорода 7%. Теплотворная способность собранного газа составила 3753 ккал/м<sup>3</sup>.

Таблица 5 - Состав газообразных продуктов пиролиза илового осадка, об. %

	Опыт 11.04.16	Опыт 14.04.16	Опыт 18.04.16
H <sub>2</sub>	7,0	6,5	5,4
Воздух	11,3	22,2	29,1
CO	21,9	18,0	18,7
CO <sub>2</sub>	42,8	30,1	27,3
CH <sub>4</sub>	14,8	16,6	13,7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	-	1,9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	2,0	-
H <sub>2</sub> S	1,6	0,1	0,4
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,1	2,7	1,9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	0,2	-
Бутен - 1	-	0,5	0,3
Бутен - 2	0,01	0,2	0,03
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	0,3	0,2
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,06	0,5	0,4
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,1	-	0,7
n-C <sub>6</sub>	0,05	-	-

Выход продуктов пиролиза илового осадка приведен в таблице 3.

Таблица 3 - Материальный баланс

	Опыт 11.04.16	Опыт 14.04.16	Опыт 18.04.16
Сырьё	Иловый осадок	Иловый осадок	Иловый осадок
m(сырья), г	91 (осушен с 300г)	58,7 (осушен с 300г)	104,6 (осушен с 600г)
V(газа), мл	4,4	5,6	11,6
m(газа), г	6,3	7,5	15,7
m(жидкости), г	78,2	53,2	50,3
m(Тв. остатка), г	12,7	16,9	34,4
Время нагрева 100-800 °С, мин	120	150	135
w(нагрева), °С/мин	6,5	5,3	5,9

Выход продуктов пиролиза на сырьё, %

Газ	6,9	12,8	15
Вода	67	42,9	36,3
Смола	11,2	10,2	14,0
Жидкость общая	78,2	53,2	50,3
Тв. Остаток	13,9	28,8	32,9
Потери	0,9	5,3	1,8

Установлено, что пиролиз сопровождается образованием жидкой углеводородной массы в количестве 10,2 % масс. Внешний вид её - маслянистая, темно-коричневая, однородная жидкость с характерным запахом углеводородов. Образующая при пиролизе смола, при фракционной разгонке может дать такие ценные продукты, как парафины, асфальтены,

карбоновые кислоты, фенолы, коксовую пыль, органические основания. Газообразование зависит от скорости нагрева. Выделение жидкости, включая воду, мало зависит от режима пиролиза.

Таким образом, утилизация иловых осадочных отходов жизнедеятельности человека путем пиролиза позволяет получить продукты разного агрегатного состояния.

Потенциал образовавшегося газа и обладающего высокой теплотворной способностью, вполне достаточен, для обеспечения высокой температуры печи пиролиза и ведения процесса.

Жидкие продукты, после отделения воды, могут быть направлены на получение энергии, теплоты или переработаны в смазочные материалы.

Пиролизный углерод (полукокс, поликарбон) может служить хорошим наполнителем дорожных строительных смесей.

Все это подтверждает, что высокотемпературный пиролиз - один из самых перспективных направлений переработки любых твердых бытовых отходов, содержащих органические вещества.

Также был осуществлён пиролиз 2 видов углей: Российский каменный и бурый уголь, и китайский каменный уголь.

Газообразным продуктом пиролиза каменного угля является так называемый пиролизный газ, представляющий собой смесь горючих газов и различных химических соединений.

Количественный состав представлен в таблице 5. Состав газа включает водород, оксид углерода, углеводороды разных классов  $C_1-C_6$  (н-парафины, изопарафины, олефины). Преобладающим углеводородом является метан (35-42%) и этилен(2-7%). Следует отметить, что содержание оксида углерода II достигает 7-11%, а водорода 5-11%. Количество сероводорода меньше в



каменном угле китайского происхождения (1%), по сравнению с российским каменным углём (5,1%).

Таблица 5 - Состав газообразных продуктов пиролиза углей, % об.

	Опыт 18.03.2016	Опыт 24.03.2016	Опыт 28.03.2016
Сырьё	Каменный уголь (Россия)	Каменный уголь (Китайский)	Бурый уголь
H <sub>2</sub>	5,2	10,8	7,8
Воздух	16,9	21,9	23,6
CO	7,4	6,8	11,4
CO <sub>2</sub>	17,5	14,5	45,8
CH <sub>4</sub>	35,8	42,2	9,8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7,6	2,0	0,6
H <sub>2</sub> S	5,1	1,0	0,6
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2,8	0,6	0,5
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	0,2	-
Бутен - 1	0,5	-	-
Бутен - 2	0,1	-	-
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,1	-	-
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,6	-	-
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,06	-	-
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,1	-	-
n-C <sub>6</sub>	0,2	-	-

Теплотворная способность пиролизного газа российского каменного угля составила 6232 ккал/м<sup>3</sup>.

Установлено, что пиролиз Российского каменного угля сопровождается образованием жидкого продукта в количестве 14 % масс. В китайском каменном угле и буром угле эти значения существенно ниже, 3,4% и 8,8% соответственно. Основным жидким продуктом пиролиза каменного угля является каменноугольная смола - черный жидкий продукт, представляющий собой сложную смесь органических соединений. Из каменноугольной смолы путем дальнейшей переработки возможно получение таких веществ как фенолы, нафталин, антрацен, различные гетероциклические соединения, технические масла, синтетическое топливо.

При пиролизе каменного угля получают твердый кокс, который сегодня используется в основном в таких отраслях как черная и цветная металлургия. Кокс является более совершенным твердым топливом, чем каменный уголь, поэтому именно его используют для выплавки металлов.

Больше всего кокса образуется при пиролизе китайского каменного угля (86,5%), в российском каменной угле – 63,7%, а в буром угле – 58,4%.

### **Заключение**

Экспериментальное исследование процесса пиролиза ила очистки сточных вод, каменного и бурого углей и анализ состава полученных продуктов, показали, что пиролиз илового осадка очистки сточных вод позволяет не только утилизировать твердые бытовые отходы, и тем самым решить экологические проблемы, но и получить ценные продукты (газ, смола, жидкие углеводороды, полукокс).

Теплотворная способность собранного газа достаточна для того, чтобы энергию этого газа можно использовать для осушки ила с обводнённостью порядка 87,9%, т.е., горючий газ может быть использован для нагрева пиролизного реактора и создания теплового режима сушки исходного сырья без дополнительного подвода внешней энергии.

Установленный факт, что углистое вещество, образующееся в процессе пиролиза, не спекается, носит рыхлый характер, позволяет внедрять при пирогенетической переработке ила устройства с угольными фильтрами.

Установленный факт, что теплотворная способность газообразных продуктов пиролиза каменных углей превышает теплотворную способность газообразных продуктов пиролиза органических осадков сточных бытовых и промышленных вод более чем в 1.5 раза и предварительного обезвоживая сырья не требуется, позволяет утверждать, что продукты их пирогенетической переработки найдут широкое применение в тепло-

энергетическом комплексе ( на ТЭЦ и ТЭС ) с использованием газотурбинных установок (ГТУ) для выработки электроэнергии.

## **Выводы**

1. Исследован процесс пиролиза ила очистки сточных вод и каменного и бурого углей в интервале температур 100-800°C.

Пиролитическая переработка илового осадка очистных сооружений и углей носит безотходный характер.

2. Продукты пиролиза осадков сточных вод имеют следующий состав: полукокс – 25%; газообразные продукты -11%; жидкие продукты, вода – 60%; общие потери – 4%.

Состав продуктов пиролиза каменного и бурого угля следующий: кокс – 69%; газообразные продукты -12%; жидкие продукты, включая воду – 15,4%; общие потери – 3,6%.

3. Газообразные продукты пиролиза осадков, включают около 60 масс.% горючих компонентов и обладают теплотворной способностью до 3753 ккал/м<sup>3</sup>

Теплотворная способность газов, образующих при пиролизе угля, составляет 6232 ккал/м<sup>3</sup>

Углеводородные компоненты могут быть использованы для нагрева пиролизного реактора и создания теплового режима сушки исходного сырья.

4. Установлено, что соотношение компонентов полученных продуктов (газ, жидкие углеводороды, смола и полукокс) зависит главным образом от температуры процесса и режима нагрева реактора пиролиза, а также от влажности и содержания в исходном сырье органических веществ.