

На правах рукописи



БРЮХАНОВА ЕЛЕНА СЕРГЕЕВНА

**ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЕСОРБЕНТА ПИРОЛИЗОМ
ГРАНУЛ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ И ОРГАНИЧЕСКОГО
СВЯЗУЮЩЕГО В СЛОЕВЫХ АППАРАТАХ**

Специальность 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева»

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент
Ушаков Геннадий Викторович

Официальные оппоненты:

Косинцев Виктор Иванович – д.т.н., профессор кафедры общей химической технологии ФГБОУ ВПО НИ ТПУ

Куликова Марина Викторовна – к.т.н., начальник отдела охраны окружающей среды ООО «Томскгеонефтегаз»

Ведущая организация:

Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

Защита состоится «11» июня 2013 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Автореферат разослан « » 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доцент, к.т.н.



Т.С. Петровская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время для локализации и устранения разливов нефти и нефтепродуктов используют 6-7,5 тыс. т/год сорбентов, произведенных в основном из специально заготовленных древесных материалов по ГОСТ 24260. При этом в лесопильном производстве и на деревообрабатывающих предприятиях образуется 11-30 % мас. отходов древесины (опилок, стружки), которые также пригодны для получения нефтесорбентов методами пирогазетической переработки, включающей процессы пиролиза. Однако эффективная переработка такого сырья рациональна только после их формования со связующим материалом методом окатывания, который считается наиболее энерго- и ресурсосберегающим среди применяемых методов гранулирования. Доступным и эффективным органическим связующим материалом для получения нефтесорбентов из древесных опилок может стать остаток анаэробного сбраживания органических отходов (биомассы) животноводческих предприятий.

Целевым продуктом в процессах анаэробного сбраживания биомассы является биогаз, выход которого составляет всего 10-15 % мас. от общей массы сырья. Остальная часть – остаток анаэробного сбраживания – является отходом производства, обычно используемым для получения удобрений. Однако, учитывая огромные масштабы перерабатываемой биомассы, поиск альтернативных способов применения остатка является актуальной задачей.

Следовательно, получение нефтесорбентов из вторичного сырья деревообрабатывающих и животноводческих предприятий на основе процессов гранулирования в окатывателях и пиролиза в слоевых аппаратах является актуальным.

Работа выполнена по программе «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (2008-2012 гг.); соответствует приоритетным направлениям развития науки и техники Российской Федерации (рациональное природопользование) и критическим технологиям (технологии предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера; технологии энергоэффективного производства и преобразования энергии на органическом топливе).

Цель работы – разработка технологической схемы получения нефтесорбента пиролизом гранул на основе древесных отходов и органического связующего в слоевых аппаратах.

На основании поставленной цели сформулированы следующие **задачи исследований:**

1. Установить возможности использования остатка анаэробного сбраживания в качестве органического связующего в процессах получения формованных гранул на основе древесных отходов методом окатывания. Определить основные свойства органического связующего.

2. Определить соотношение: органическое связующее-опилки в смеси, необходимое для эффективного получения формованных гранул в барабанных грануляторах.

3. Установить условия процесса пиролиза формованных гранул на основе древесных отходов и органического связующего для получения нефтесорбента.

4. Разработать аппаратно-технологическое оформление процессов получе-

ния нефтесорбента из древесных отходов и органического связующего в слоевых аппаратах и обосновать его технико-экономическую эффективность.

Научная новизна работы:

1. Установлено, что при низкотемпературном пиролизе формованных гранул, содержащих 30-80 % мас. органического связующего, в слоевых аппаратах выход карбонизата составляет 45-70 % мас., что на 15-30 % выше, чем при пиролизе исходных древесных материалов при температуре 500 °С и скорости нагрева 12-15 °С/мин.

2. Установлено, что при получении гранул максимальные вяжущие свойства органического связующего проявляются при вязкости жидкой фазы $\mu_{св} = 0,10-0,12$ Па·с, межфазном натяжении $\sigma_{св} = 2-4$ мН/м, относительной липкости $L_0 = 5-12$ и краевом угле смачивания в пределах $\theta = 18-20^\circ$, что обеспечивает получение гранул с прочностью 1-5 кг/гранула.

3. Установлено, что из возможных химических реакций, протекающих в состоянии равновесия при пиролизе гранул на основе древесных отходов и органического связующего, определяющими являются 4 независимые реакции образования метана, диоксида углерода, водорода и оксида углерода. Для суммарной реакции процесса пиролиза гранул определены равновесные концентрации. При температуре 500 °С они составляют 0,8 об. доли для метана и 0,2 об. доли для диоксида углерода, а рабочие концентрации компонентов равны соответственно: 0,67 и 0,33 об. доли, что предопределяет движущую силу суммарной реакции с преобладанием образования метана.

Практическая значимость работы:

1. Разработана аппаратурно-технологическая схема производства нефтесорбента пиролизом гранул на основе древесных отходов и органического связующего для ОАО «Кузбасский технопарк» производительностью 700 т/год. Прогнозируемая прибыль от внедрения составит 2,3 млн руб./год.

2. Получены исходные данные для проектирования аппаратов с целью создания на основе древесных отходов и органического связующего сорбентов нефтеемкостью 2,5-4,3 г/г и плавучестью до 20 суток (Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2012617234 «Программа для составления материального баланса технологии получения сорбента на основе вторичного сырья»).

3. Разработанные лабораторные установки внедрены в учебный процесс Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева в курсах «Основы промышленной экологии» и «Инновационные методы в инженерной защите окружающей среды».

На защиту выносятся:

1. Процесс пиролиза в слоевых аппаратах при получении нефтесорбента на основе древесных отходов и органического связующего.

2. Система независимых химических реакций, лежащая в основе термодинамического расчета процесса пиролиза формованных гранул.

3. Аппаратурно-технологическая схема получения нефтесорбента из древесных отходов и органического связующего в слоевых аппаратах.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на XIV, XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2008-2010); на XI Всероссийской конференции «Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты» (Кемерово, 2008); на IX, XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в 21 веке» (Томск, 2008-2010); на III Международной научно-практической конференции «Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе» (Новокузнецк, 2010); на XIII Международной научно-практической конференции «Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности» (Кемерово, 2011); на Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук» (Кемерово, 2011).

Основные положения диссертационной работы вошли в состав проектов, занявших: третье место в региональном конкурсе Администрации Кемеровской области «Меры по повышению конкурентоспособности экономики Кемеровской области» в номинации «Энергосбережение и энергоэффективность» (Кемерово, 2009); второе место в Межрегиональном конкурсе инновационных проектов по энергоресурсосбережению (Новосибирск, 2010).

Получен грант по программе «У.М.Н.И.К.-2011» на реализацию проекта «Разработка сорбента на основе углеродсодержащих отходов Кемеровской области для очистки водных сред от жидких углеводородов».

Публикации

По результатам выполненных исследований опубликовано 18 печатных работ, в том числе 5 в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и 4 патента.

Структура и объем диссертации

Текст диссертации включает введение, четыре главы, выводы, приложения и список используемой литературы из 160 наименований, изложен на 152 страницах, содержит 53 рисунка и 32 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, и сведения об апробации работы.

В первой главе представлен анализ состояния научных и практических работ, посвященных получению сорбентов из вторичного сырья для очистки водных сред от разливов масел и нефтепродуктов, в частности, из отходов животноводческих (помет, навоз) и деревообрабатывающих (опилки, стружка) предприятий.

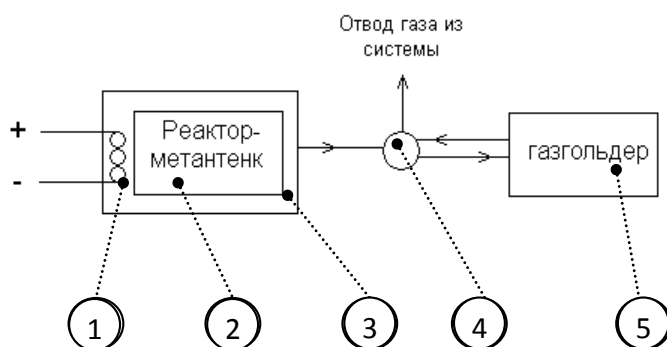
В изучение процессов гранулирования значительный вклад внесли ученые В.И. Коротич, П.Ф. Классен и другие. Процессы пиролиза освещены в работах А.К. Славянского, А.Н. Кислицына, З.М. Родионова, В.И. Савиных, А.Н. Завьялова и других. Для получения эффективного нефтесорбента из древесных отходов необ-

ходимо введение в смеси для окатывания органического связующего, что требует изучения свойств самого связующего материала, физико-химических параметров взаимодействия его с наполнителем дисперсной системы, а также термодинамических и кинетических параметров протекания процессов пиролиза полученных формованных гранул.

В второй главе представлена характеристика объектов исследований, разработанные установки и методики для проведения исследований по анаэробному сбраживанию биомассы животноводческих предприятий, получению формованных гранул, их пиролиза с получением нефтесорбента. Приведены методики исследования сорбционных свойств полученного сорбента для очистки водных сред от разливов масел и нефтепродуктов.

В качестве объектов исследования принимали: биомасса помехохранилища Кемеровской птицефабрики (сырье для получения связующего материала); вторичное древесное сырье, образующееся на деревообрабатывающих предприятиях города Кемерово.

Для изучения процесса получения связующего материала на основе биомассы создана *лабораторная биогазовая установка* (рисунок 1), включающая реактор-метантенк, представляющий собой герметичную емкость объемом 1,5 л, системы газоотвода и регулировки температуры сырья внутри аппарата. Обогрев реактора-метантенка осуществляли инфракрасной термопленкой.

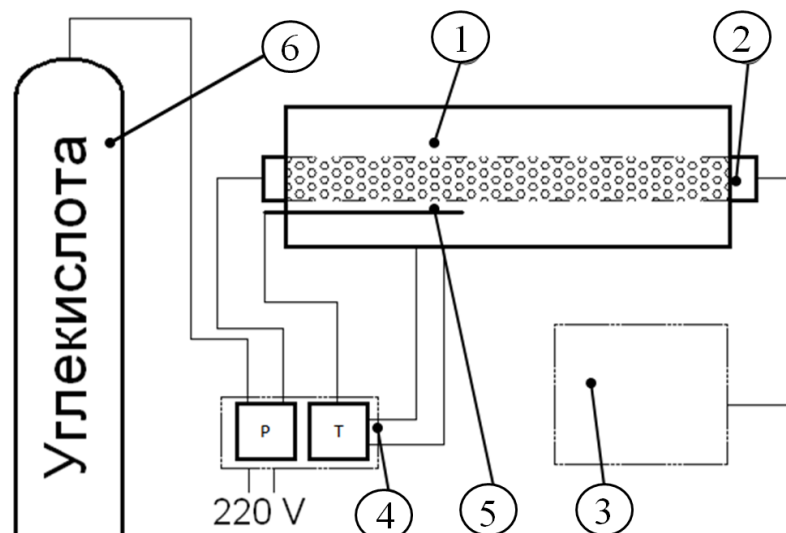


1 – нагревательный элемент; 2 – реактор-метантенк; 3 – теплоноситель; 4 – трехходовой кран; 5 – газгольдер;

Рисунок 1 – Схема лабораторной биогазовой установки исследования процессов получения связующего материала

Условия проведения процесса – температуру и время – определяли экспериментально. После окончания процесса полученный связующий материал в смеси с опилками использовали как сырье для получения формованных гранул, являющихся полупродуктом для получения нефтесорбента. Формование смеси проводили методом окатывания на лабораторном грануляторе.

Основными узлами *экспериментальной пиролизной установки* (рисунок 2) является: трубчатая электропечь, реактор-пиролизер слоевого типа, система охлаждения и очистки парогазовой смеси. Реактор-пиролизер представлял собой стальную емкость цилиндрической формы (диаметр внутренний – 27 мм, длина – 820 мм), снабженную штуцерами с двух концов для ввода инертного газа и отвода парогазовой смеси. Эксперименты по пирогазетической переработке формованных гранул проводили в 2 этапа: пиролиз формованных гранул с охлаждением продукта в среде воздуха и пиролиз с дальнейшим охлаждением карбонизата в среде инертного газа.



1 – трубчатая печь; 2 – реактор-пиролизер; 3 – система охлаждения и газоочистки; 4 – блок управления; 5 – датчик температуры; 6 – баллон с инертным агентом:

Рисунок 2 – Схема экспериментальной пиролизной установки для получения нефтесорбента

Изучение исходного сырья, промежуточных и конечных продуктов, полученных в рассматриваемых процессах (биогаз, органическое связующее, формованные гранулы, нефтесорбент и пр.), проводили в соответствии с государственными стандартами. Определение адсорбционной емкости и водопоглощения нефтесорбента проводили по апробированным методикам с использованием в качестве эталонного вещества, соответственно, минерального машинного масла и дистиллированной воды.

Для определения порядка проведения экспериментальных работ составлен план эксперимента.

В третьей главе приведен анализ и обсуждение результатов исследования процесса получения связующего материала путем анаэробного сбраживания биомассы и процессов гранулирования смесей связующее/опилки методом окатывания.

Характеристика исходного сырья представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика исходного сырья

Параметр	Объект	
	биомасса	опилки
Влажность (W^r), % мас.	69,5	5,0
Зольность (A^d), % мас.	21,1	5,1
Относительная липкость (L^r), %	0	–
Гранулометрический состав	0,1-1,0 мм (70 % мас.)	0,5-2,0 мм (68 % мас.)

В ходе экспериментов по анаэробному сбраживанию биомассы на лабораторной биогазовой установке был определен основной параметр процесса – влажность перерабатываемого сырья, достаточная для получения эффективного связующего материала и горючего газа. При этом основными показателями для выбора влажности загружаемого сырья являлось: максимальная концентрация метана в биогазе и наибольшая липкость полученного органического связующего.

Максимальное значение влажности сырья соответствует началу седиментации твердой фазы коллоидной системы биомасса-вода; минимальное значение опреде-

лялось влажностью, необходимой для развития анаэробных микроорганизмов.

В результате исследований процесса анаэробного сбраживания шести образцов биомассы влажностью 80,0; 82,0; 85,0; 88,0; 90,0 и 92,0 % мас. установлено, что одновременное получение связующего материала с относительной липкостью 12 (таблица 2) и горючего газа с теплотой сгорания $Q_{с.г.}^d = 22-24$ МДж/м³ (рисунок 3) возможно при влажности сырья 85 % мас., при этом температура внутри реактора-метантенка должна составлять 37 °С, длительность процесса – 20 суток.

Таблица 2 – Зависимость характеристик связующего от влажности сбраживаемого сырья

Параметр	Влажность смеси биомасса/вода ($W_{см.и}^r$), % мас					
	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Влажность загружаемого сырья ($W_{см.и}^r$), % мас.	80,0	82,0	85,0	88,0	90,0	92,0
Влажность ($W_{ост.и}^r$), % мас.	79,3	83,0	87,3	91,6	92,5	94,7
Зольность ($A_{ост.и}^d$), % мас.	27,2	29,0	23,6	22,5	23,2	22,0
Плотность ($\rho_{ост.и}$), кг/м ³	1070	1066	1058	1012	1024	1014
Относительная липкость ($L_{ост.и}$)	5	8	12	Невозможно определить из-за процессов расслоения		

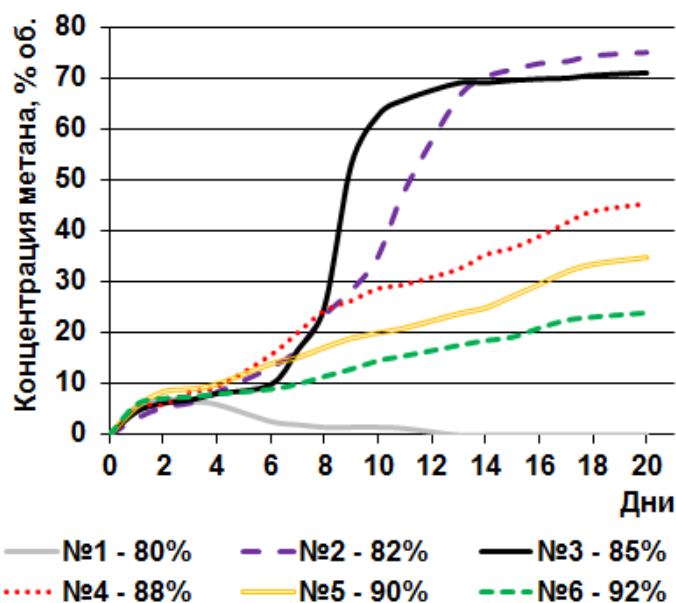


Рисунок 3 – Зависимость концентрации метана в биогазе от времени в процессе анаэробного сбраживания биомассы различной влажности

Полученный полупродукт – связующий материал – смешивали с опилками и окатывали на лабораторном грануляторе с получением формованных гранул.

Минимальное содержание (30 % мас.) органического связующего в смеси для окатывания соответствует граничному количеству, необходимому для связывания всего наполнителя, максимальное – состоянию смеси, когда ее свойства не удовлетворяют условиям проведения процесса окатывания. В частности, при содержании связующего материала более 80 % мас. наблюдалось налипание смеси на внутреннюю поверхность аппарата, что снижает эффективность процесса окатывания. Таким образом, для гранулирования использовали смеси с содержанием связующего материала 30, 40, 60 и 80 % мас. на сухое вещество. При этом в качестве продукта

рассматривали формованные гранулы фракции: 2-10, 10-15 и 10-20 мм.

Установлено, что с увеличением содержания в формованных гранулах с 30 до 80 % мас. связующего материала, уменьшается на 16 % выход летучих веществ, что благоприятно должно сказываться на увеличении выхода и улучшении свойств нефтесорбента. Также наблюдается увеличение зольности с 11 до 20 % мас. и уменьшение теплоты сгорания формованных гранул в 2,6 раза (таблица 3).

Таблица 3 – Зависимость характеристик формованных гранул от содержания связующего

Параметр	Содержание связующего, % мас.	
	30	80
Плотность ($\rho_{гр.и}$), кг/м ³	232	461
Плотность насыпная ($\rho_{гр.и}^{нас}$), кг/м ³	153	270
Прочность при сжатии ($\Pi_{гр.}$), г/гранула	1030	5260
Выход летучих веществ ($V_{гр.}^d$), % мас.	67,0	56,2
Зольность ($A_{гр.и}^d$), % мас.	11,0	20,0
Теплота сгорания ($Q_{с.гр.}^d$), МДж/кг	13,3	5,2

Наряду с изменением состава смеси изменялась и структура гранул. Содержание связующего материала в формованных гранулах в количестве 30 % мас. недостаточно для получения плотноупакованной гранулы. Повышение содержания органического связующего до 80 % мас. способствует уплотнению смеси в результате чего в 2 раза увеличивается плотность гранул, в 5 раз – прочность при сжатии, на 76 % – насыпная плотность, что благоприятно сказывается на организации дальнейших процессов переработки вторичного сырья.

Таким образом, процесс окатывания смеси связующее/опилки осуществим в диапазоне содержания связующего материала в ней от 30 до 80 % мас. на сухую массу, в свою очередь на свойства продукта влияет как содержание органического связующего материала в смеси, так и размер формованных гранул.

Для дисперсной системы влажных формованных гранул определены основные физико-химические параметры взаимодействия компонентов, в частности рассчитано межфазное натяжение связующего на поверхности частиц опилок (на примере опилок сосны) по выведенной в работе формуле:

$$\sigma = \frac{2r_{on}^2(\rho_{on} - \rho_v)g}{3r_{cv}\sin\theta} \sqrt{r_{on}^2 + r_{cv}^2 - 2r_{on}r_{cv}\cos\theta}, \quad (1)$$

где r_{on} , r_{cv} – радиус соответственно частицы опилок и агломерата (формованной гранулы), м;

ρ_{on} , ρ_v – плотности соответственно частицы опилок и воздуха, кг/м³;

θ – краевой угол смачивания на границе связующий материал – древесина, град.

Краевой угол смачивания находили экспериментально методом растекающейся капли.

Для поиска возможностей расширения сырьевой базы, в частности для условий Кемеровской области, проведены эксперименты по замене в формованных гра-

нулах части древесного сырья вторичными угольными материалами угледобывающих предприятий и котельных (угольная пыль и отсев). Сравнительная характеристика древесного и угольного сырья приведена в таблице 4.

Таблица 4 – Характеристика вторичного древесного и угольного сырья

Тип отхода	Древесные опилки	Древесная стружка	Угольная пыль	Угольный отсев
Влажность (W^r), % мас.	5,0	14,4	0,5	5,3
Зольность (A^d), % мас.	5,1	0,5	24,5	15,9
Насыпная плотность ($\rho_{\text{нас.}}$), кг/м ³	173	75	626	750
Выход летучих веществ (V^d), % мас.	28,0	32,0	27,2	30,0
Теплота сгорания (Q^d), МДж/кг	17,4	19,0	26,0	24,0
Гранулометрический состав	0,5-2,0 мм (68 % мас.)	2,0-10,0 мм (69 % мас.)	0,5-1,0 мм (89 % мас.)	1,0-5,0 мм (73 % мас.)

Как показали эксперименты, при введении угольных материалов в смеси для окатывания, абсолютные значения характеристик нефтесорбента и его выход изменялись, но при этом были сохранены основные зависимости. Например, при замене 20 % мас. древесных опилок на угольную пыль в смеси, содержащей 40 % мас. органического связующего, возрастает зольность формованных гранул на 4 %, что оказало неблагоприятное влияние на свойства получаемого продукта. Одновременно увеличивается значение теплоты сгорания на 10 %, что положительно сказывается на организации процесса утилизации отработанного нефтесорбента методом сжигания.

В третьей главе представлены результаты исследований процессов получения нефтесорбентов, основанных на пиролизе формованных гранул.

В ходе процесса пиролиза формованных гранул протекают реакции, в основном связанные с взаимодействием углерода гранул с веществами в газовой фазе.

Для изучения процессов пирогенетической переработки сырья, состоящего из органического связующего и опилок, получено 12 образцов формованных гранул различного состава и размера (рисунок 4).

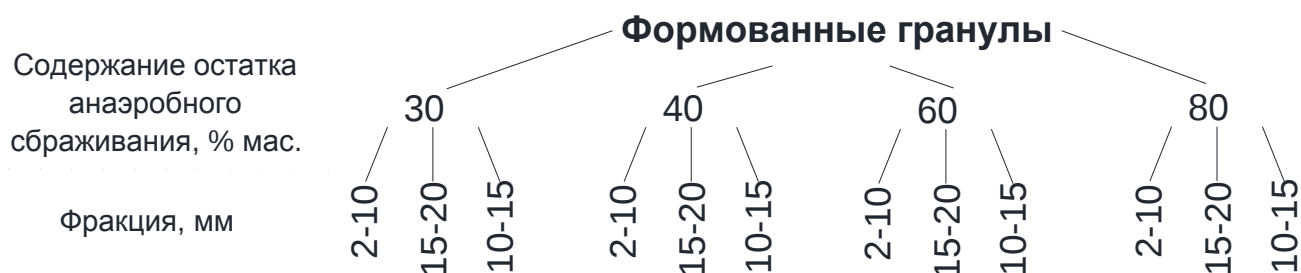


Рисунок 4 – Классификация образцов формованных гранул, взятых для эксперимента

Каждый образец подвергали пиролизу с последующим охлаждением.

Температурный режим процесса пиролиза определяли по результатам термического анализа образцов. На рисунке 5 показан пример дериватограммы образца формованных гранул, содержащих 40 % мас. связующего материала. На основании анализа кривых DTA и DTG выбран следующий температурный режим процесса пиролиза для исследований на экспериментальной пиролизной установке: нагрев сырья последовательно до 300, 400 и 500 °С со скоростью 12 °С/мин, выдерживани-

ем каждой температуры в течение времени, определенного экспериментально согласно рисунку 6.

На рисунке 6 приведена диаграмма распределения выхода жидких продуктов пиролиза (пиролизных вод) от общего выхода в процессе пиролиза для формованных гранул фракции 15-20 мм, содержащих 30 % мас. органического связующего.

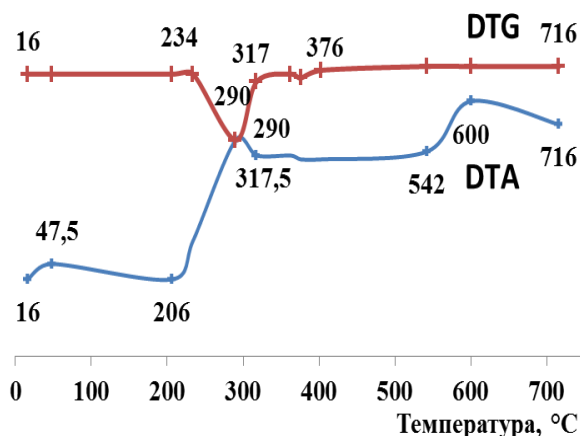


Рисунок 5 – Термограмма формованных гранул (скорость нагрева – 10 °С/мин, масса навески образца – 23 мг, среда – воздух)

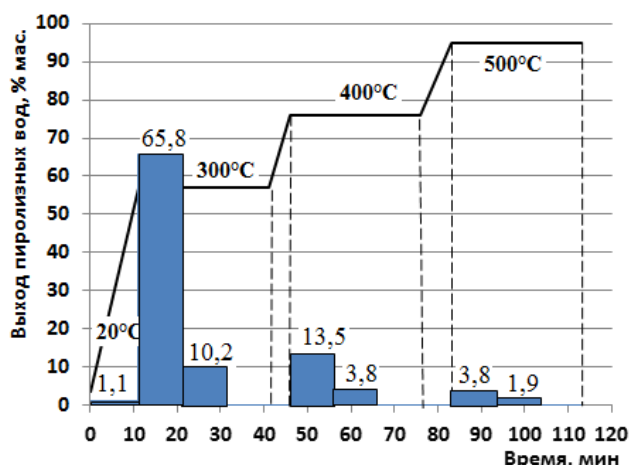


Рисунок 6 – Выход продуктов пиролиза из формованных гранул (скорость нагрева – 15 °С/мин, масса навески образца – 50 г, среда – воздух)

Как видно, наиболее интенсивная конденсация пиролизных вод наблюдается при температуре пиролиза до 400 °С. При этом установлено, что время полного разложения компонентов формованных гранул составило 23 мин. Таким образом, для процесса пиролиза формованных гранул принимали следующие параметры пиролиза: температура внутри загрузки реактора-пиролизера – 500 °С, время пирогазетической переработки – 23 мин после установления постоянной температуры внутри аппарата.

На рисунке 7 показан пример изменения состава газообразных продуктов в процессе пиролиза гранул фракции 2-10 мм, содержащих 80 % мас. органического связующего материала. Отмечено, что интенсивное выделение пирогаза соответствует температуре 350-400 °С, но состав его не обеспечивает поддержание горения. При повышении температуры пиролиза до 500 °С образующийся пирогаз способен поддерживать горение, так как содержит до 60 % об. метана, однако выход пирогаза уменьшался на 15-20 % об.

Выявленные изменения состава пирогаза подтверждены термодинамическим и кинетическим расчетами, проведенными при помощи программы «Расчет равновесия химических реакций в широком интервале температур энтальпийным методом» (Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2009611006).

Установлено, что в процессе пиролиза формованных гранул при 500 °С возможно протекание следующих химических реакций:



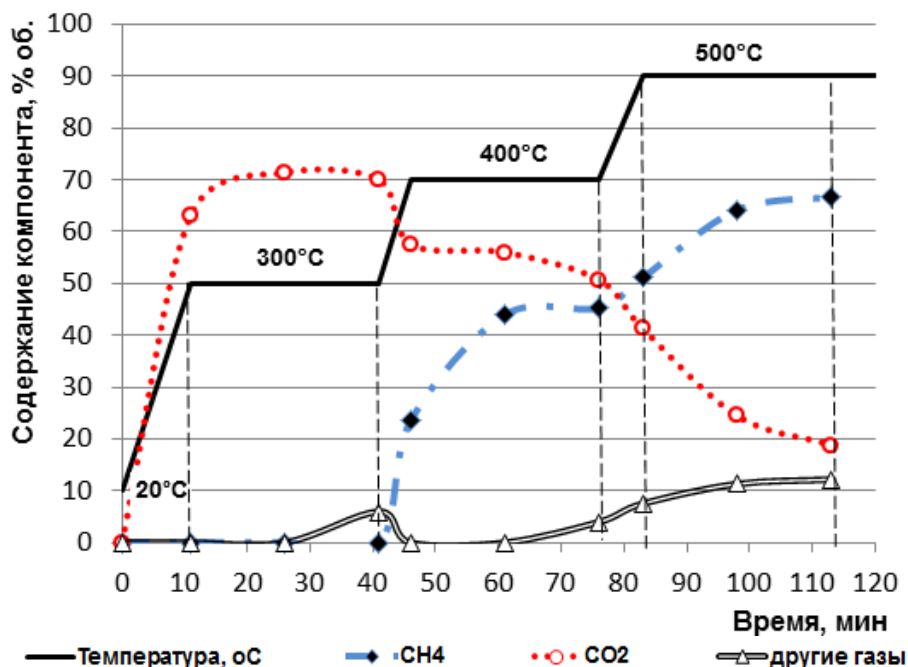
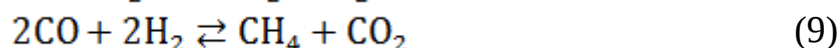


Рисунок 7 – Изменение концентрации компонентов пирогаза формованных гранул от времени (скорость нагрева – 15 °C/мин, масса навески образца 50 г, среда – воздух)

Из них независимыми реакциями являются: уравнения (4), (6), (7), (9). Константы равновесия для указанных реакций записаны в следующем виде:

$$K_p^3 = \frac{c_d \cdot c_f}{c_e \cdot c_a} \cdot (RT)^2$$

$$K_p^5 = \frac{c_g}{c_a \cdot c_f^2} \cdot (RT)^{-1}$$

$$K_p^6 = \frac{c_c^2}{c_b \cdot c_d^2} \cdot (RT)^{-1}$$

$$K_p^8 = \frac{c_c \cdot c_g}{c_d \cdot c_f^2} \cdot (RT)^{-2}$$

где а – С, b – O₂, с – CO₂, d – CO, e – H₂O, f – H₂, g – CH₄.

На основании указанных формул с учетом закона Дальтона рассчитаны равновесные концентрации продуктов. Рабочие концентрации участников химических реакций определены эмпирически. Результаты представлены на рисунке 8.

Так как равновесные концентрации O₂, CO, H₂ составляют ~ 10⁻³¹-10⁻⁴² об. долей, то принимаем, что смесь пирогаза состоит из компонентов: CH₄ и CO₂.

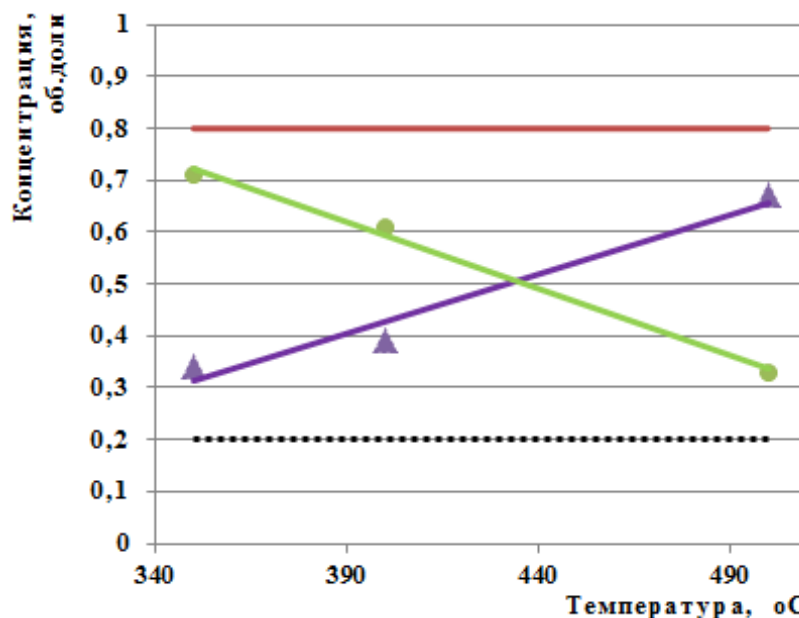
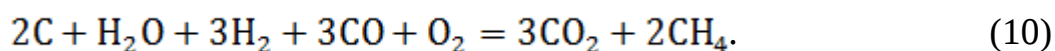


Рисунок 8 – Зависимость концентрации метана и диоксида углерода в пирогазе от времени процесса пиролиза

На основании уравнений химических реакций (4), (6), (7), (9) составлено суммарное уравнение, описывающее процесс пиролиза формованных гранул при 500 °C:



Анализ термогравиметрической кривой, полученной при термическом анализе образцов формованных гранул, показал, что энергия активации процесса пиролиза формованных гранул составляет 72 кДж/моль, а порядок реакции имеет дробное значение – 1,14, что подтверждает наличие сложных химических реакций, скорость протекания которых с повышением температуры изменяется незначительно.

Образующийся пирогаз содержит метан, следовательно, может быть использован в схеме как газообразный энергоноситель. В таблице 5 для сравнения приведены данные по выходу газов в процессе пиролиза различных образцов формованных гранул. Общий выход пирогаза увеличивается с уменьшением содержания связующего в формованных гранулах, но при этом выход метана уменьшается.

На рисунке 9 графически представлен выход нефтесорбента, полученного из образцов формованных гранул, которые были подвергнуты пиролизу и охлаждению в среде диоксида углерода. При этом установлено, что предварительное охлаждение карбонизата инертными газами в реакторе-пиролизере уменьшает угар карбонизата на 6-12 %, а наибольшая потеря массы характерна для формованных гранул, содержащих большее количество органического связующего.

Основным показателем, характеризующим эффективность сорбентов при очистке вод от разливов нефтепродуктов, является их адсорбционная нефтеемкость (таблица 6). Так, например, нефтесорбент из образца с содержанием 30 % мас. органического связующего в 1,1, 8 и 19 раз поглощает большее количество масла, чем, соответственно, образцы с содержанием 40, 60 и 80 % мас.

Таблица 5 – Влияние характеристик формованных гранул на выход метана при пиролизе образцов

Параметр	Содержание связующего, % мас.								
	30			40			60		
Фракция, мм	2-10	10-15	15-20	2-10	10-15	15-20	2-10	10-15	15-20
Выход пирогаза $\omega_{\text{пир.обр.г}}$, % мас.	26,1	27,7	24,2	19,2	20,6	19,1	17,1	19,5	17,8
Среднее содержание CH_4 в пирогазе, % об.	18,5	25,2	22,9	14,7	23,9	17,6	23,7	27,7	25,3
Максимальное содержание CH_4 в пирогазе, % об.	31,7	36,2	34,0	40,4	66,6	47,0	49,4	67,6	54,9

По результатам эксперимента составлена графическая 3-мерная зависимость нефтеемкости сорбента от параметров процесса гранулирования, представляющая собой поверхность (рисунок 10). Подобная схема может быть использована для определения основных параметров процессов при получении нефтесорбента заданного качества.

Таким образом, исходным сырьем в получении нефтесорбента служат формованные гранулы диаметром 2-10 мм, содержащие 40 % мас. органического связующего и вторичное сырье деревообрабатывающих предприятий. Полученный нефтесорбент не уступает по характеристикам используемым сегодня углеродным сорбентам (на основе древесины и угля), а по показателю «плавучесть» значительно их превосходит (таблица 7).

Таблица 6 – Зависимость адсорбционной нефтеемкости нефтесорбента от содержания связующего в сырье, г/г

Фракция	Содержание связующего, % мас.			
	30	40	60	80
2-10 мм	4,7	4,3	2,7	1,6
10-15 мм	4,6	4,1	2,5	1,5
15-20 мм	4,5	4,0	2,4	1,5

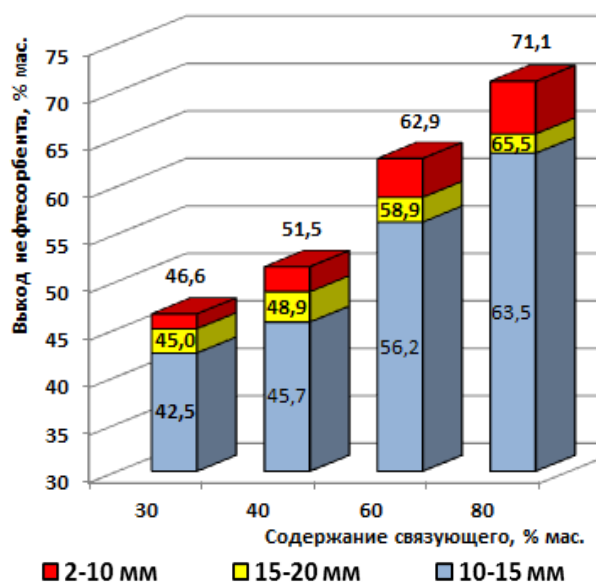


Рисунок 9 – Зависимость выхода нефтесорбента от состава и размера формованных гранул при охлаждении инертным газом

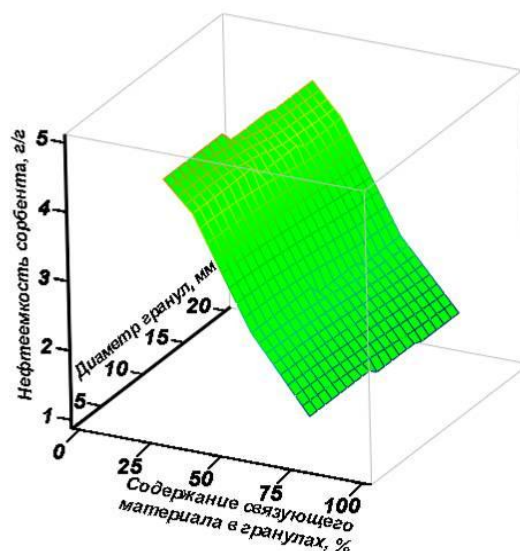


Рисунок 10 – Зависимость нефтеемкости сорбента от характеристик формованных гранул

Таблица 7 – Характеристика нефтесорбентов

Вид нефтесорбента	Влажность, % мас.	Зольность, % мас.	Насыпная плотность гранул, кг/м ³	Адсорбционная нефтеемкость, г/г	Водопоглощение, г/г	Плаву- вучесть, сут.
Разработанный*	2,0	22,4	151	4,3	2,1	20
НСТ**	<20,0	<15	300-400	5,0-7,0	1-1,6	5-7

* без обработки гидрофобизирующими реагентами

** ТУ 0390-003-00507868-98, на основе торфа

Для выбранного нефтесорбента рассмотрены термодинамика и кинетика процесса адсорбции.

Изотерма сорбции масла сорбентом по классификации, данной Гильс, относится к изотермам класса Н и отличается высоким сродством адсорбата к адсорбенту, что свидетельствует о сильной энергии адсорбции, не зависящей от степени заполнения поверхности. В результате частицы нефтесорбента, покрытые нефтепродуктом, способны образовывать агломераты. Кроме того, между сорбентом и нефтепродуктом существует вероятность незначительного протекания химических взаимодействий (хемосорбции), что подтверждается величиной константы равновесия процесса сорбции, которая составила 758 мл/г.

Аппаратурно-технологическая схема совместного производства биогаза и нефтесорбента из вторичного сырья животноводческих и деревообрабатывающих предприятий для ОАО «Кузбасский Технопарк» (рисунок 11) состоит из 4 основных блоков.

Первый блок – получение биогаза и связующего материала, включает в себя *шнековый смеситель (ШС1)* для смешения биомассы животноводческих предприятий (помет, навоз) с водой для получения необходимой влажности сырья; три *реактора-метантенки (М)*, работающих параллельно, для анаэробного сбраживания сырья с получением связующего материала и газообразного энергоносителя (биогаза).

Второй блок – получение формованных гранул; содержит *шнековый смеситель (ШС2)* для смешения связующего материала и опилок; *барабанный гранулятор (БГ)* для формования полученной смеси и сушки формованных гранул. Формованные гранулы, полученные во втором блоке, могут успешно применяться как твердое формованное топливо для малых и средних котельных или в сельском хозяйстве в качестве органо-минеральных удобрений, являющихся альтернативными продуктами технологии.

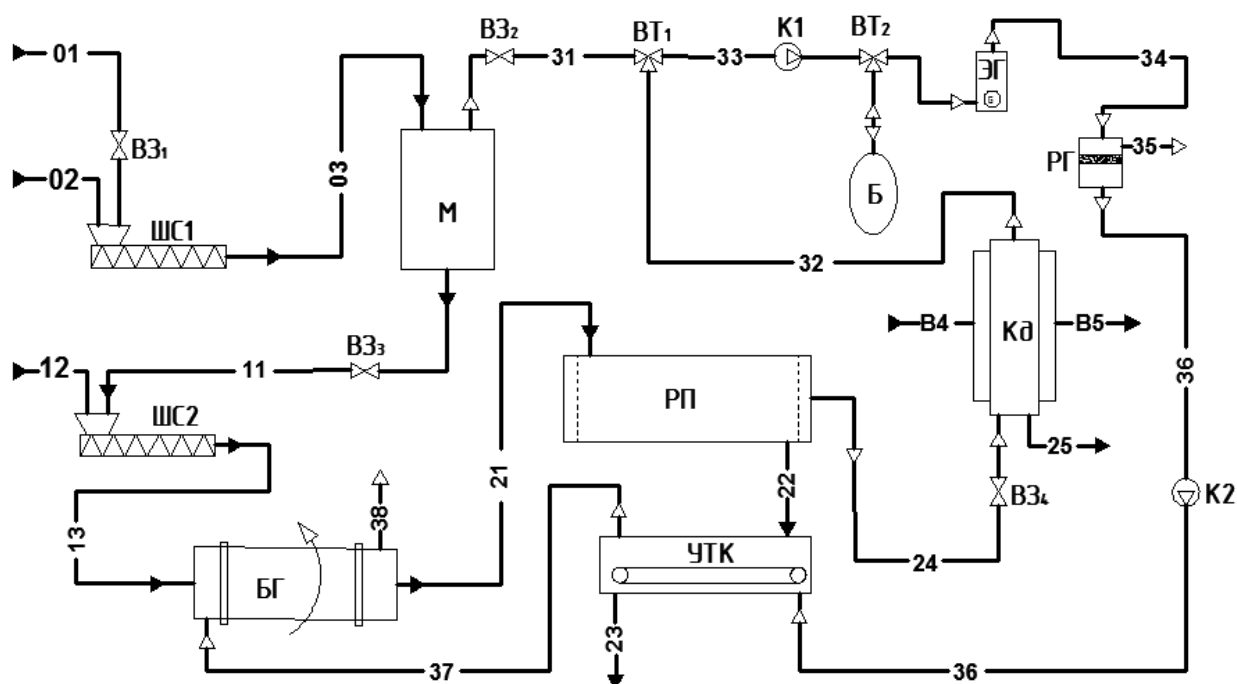
Третий блок предназначен для получения нефтесорбента методом пиролиза формованных гранул в двух параллельно работающих *реакторах-пиролизерах (РП)* и конденсации жидких продуктов (пиролизных вод) из образующейся парогазовой смеси в *конденсаторе (Кд)*.

Четвертый блок необходим для транспортировки смеси газообразных энергоносителей (биогаз и пирогаз) и получения из них электроэнергии в *газовом электрогенераторе (ЭГ)*, а также производства диоксида углерода из дымовых газов методом разделения на мембранах и сорбентах (*РГ*).

Предлагаемая схема также применима для получения нефтесорбентов из смеси древесных и угольных материалов.

Материальный баланс разработанной технологии (таблица 8) составлен при помощи «Программы для составления материального баланса технологии получе-

ния сорбента на основе вторичного сырья» (Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2012617234).



Аппараты и устройства: ВЗ₁₋₅ – вентиль запорный; ШС₁₋₂ – шнековый смеситель; М – реактор-метантенк; БГ – барабанный гранулятор; РП – реактор-пиролизер; Кд – конденсатор; ВТ₁₋₂ – вентиль трехходовой; К₁₋₂ – компрессор; Б – баллон высокого давления; ЭГ – газовый электрогенератор; РГ – разделитель газов для получения диоксида углерода из дымовых газов; УТК – установка тушения карбонизата;

Движение материалов: – 01 – техническая вода; – 02 – биомасса животноводческих предприятий; – 03 – смесь для анаэробного сбраживания; – 11 – органическое связующее; – 12 – древесное сырье; – 13 – смесь для гранулирования; – 21 – формованные гранулы; – 22 – горячий карбонизат; – 23 – нефтесорбент; – 24 – парогазовые продукты процесса пиролиза; – 25 – пиролизная вода; – 31 – биогаз; – 32 – пирогаз; – 33 – смесь газов; – 34 – дымовые газы; – 35 – отработанные газы после разделителя; – 36 – инертный агент (диоксид углерода); – 37 – нагретый инертный газ; – 38 – отработанный инертный агент;

Рисунок 11 – Аппаратурно-технологическая схема переработки вторичного сырья животноводческих и деревообрабатывающих предприятий с производством газообразного топлива и нефтесорбента

Таблица 8– Материальный баланс технологии получения нефтесорбента

Приход			Расход		
	т	% мас.		т	% мас.
Вторичное древесное сырье	1000,0	40,7	Нефтесорбент	711,7	28,9
Биомасса	333,5	13,6	Загрязненные воды	220,6	9,0
Вода	344,7	14,0	Пар	571,7	23,3
Воздух для сжигания (коэффициент избытка 1,1)	779,0	31,7	Отработанные газы	777,5	31,6
			Диоксид углерода	175,7	7,2
Итого	2457,2	100,00	Итого	2457,2	100,00

Технико-экономические расчеты разработанной технологии, показывают, что организация опытного производства нефтесорбента потребует капитальных вложений в размере 2,5 млн руб. Предложенная схема позволит получать в год 700 т нефтесорбента, при этом себестоимость 1 т целевого продукта составит 3 500 руб., что в 1,5-2,0 раза дешевле предлагаемых в настоящее время нефтесорбентов, при этом опытно-промышленное производство биогаза совместно с нефтесорбентом по предлагаемой схеме окупится за 2,3 года.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Остаток анаэробного сбраживания является эффективным органическим связующим материалом для получения формованных гранул. При этом совместное получение связующего материала с максимальной относительной липкостью 12, краевым углом смачивания 18-20° и газообразного энергоносителя (биогаза) с теплотой сгорания 22,0-24,0 МДж/м³ осуществимо при анаэробном сбраживании биомассы животноводческих предприятий влажностью 85 % мас.

2. Для получения нефтесорбента с нефтеемкостью 4,3 г/г необходимо в процессе пиролиза использовать в качестве сырья формованные гранулы диаметром 2-10 мм, содержащие 40 % мас. органического связующего. Полученный нефтесорбент по показателю «плавучесть» в 4-10 раз превосходит используемые сегодня углеродные сорбенты, полученные из древесины и угля.

3. Для получения эффективного нефтесорбента из формованных гранул, содержащих 30-80 % мас. органического связующего и опилки, необходимо выдерживать следующие условия процесса пиролиза в слоевых аппаратах: температура внутри загрузки 500 °С, длительность процесса – 23 мин, при этом 70 % мас. летучих веществ удаляется из материала при 300 °С.

4. Равновесные концентрации продуктов процесса пиролиза формованных гранул при температуре 500 °С, рассчитанные на основе системы независимых химических реакций, составили: 0,8 об. доли CH₄ и 0,2 об. доли CO₂, рабочие концентрации равны, соответственно: 0,67 и 0,33 об. доли. Таким образом, движущая сила процесса направлена в сторону увеличения концентрации метана в газообразных продуктах пиролиза.

5. Энергия активации суммарной химической реакции пиролиза формованных гранул составила 72 кДж/моль, порядок – 1,14, что подтверждает наличие в процессе пиролиза формованных гранул сложных химических реакций, скорость протекания которых с повышением температуры изменяется незначительно.

6. «Программа для составления материального баланса технологии получения сорбента на основе вторичного сырья» (Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2012617234) позволяет спроектировать аппараты с целью создания нефтесорбентов из различного вида сырья – вторичного древесного сырья (опилки, стружка), а также угольных материалов предприятий по добыче и переработке угля.

7. Для реализации на базе ОАО «Кузбасский технопарк» полной аппаратурно-технологической схемы получения биогаза и нефтесорбента из биомассы животноводческих предприятий в опытно-промышленных масштабах требуются капитальные вложения в размере 2,5 млн руб. при расчетном сроке окупаемости 2,3 года.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. **Брюханова, Е.С.** Выбор установки для переработки отходов сельского хозяйства применительно к условиям Кемеровской области / **Е.С. Брюханова, А.Г. Ушаков, Г.В. Ушаков, А.В. Елистратов** // Вестник КузГТУ. – 2009. – № 4. – С. 66-69.
2. **Брюханова, Е.С.** Исследование влияния влажности сырья на выход и состав продуктов анаэробной переработки отходов птицефабрик / **Е.С. Брюханова** // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 271-274.
3. **Брюханова, Е.С.** Пиролиз топливных гранул / **Е.С. Брюханова, А.Г. Ушаков, М.Н. Авдюшкин, К.И. Андрейкина** // Вестник КузГТУ. – Кемерово: КузГТУ, 2010. – № 4. – С. 134-136.
4. **Брюханова, Е.С.** Изучение динамики изменения состава газа в процессе пиролиза / **Е.С. Брюханова, А.А. Кычанова, Е.С. Махортова** // Вестник КузГТУ. – Кемерово: КузГТУ, 2010. – № 5. – С. 124-125.
5. **Брюханова, Е.С.** Проблемы утилизации мягких отходов древесины и отходов животноводства / **Е.С. Брюханова, А.Г. Ушаков, Г.В. Ушаков** // Альтернативная энергетика и экология. – 2010. – № 5. – С. 71-82.

Патенты:

6. Пат. № 2440406 Российская Федерация, МПК С 10L 5/44, МПК С 10L 5/46. Состав для получения твердого композиционного высокоуглеродсодержащего топлива / **Г.В. Ушаков, Е.С. Брюханова, Г.Г. Басова, А.Г. Ушаков**; заявитель и патентообладатель КузГТУ. – № 2010118304/05; заявл. 05.05.2010; опубл.: 20.01.2012.
7. Пат. № 2438987 Российская Федерация, МПК С 02 F 1/40. Способ очистки водных сред от жидких углеводородов / **Г.В. Ушаков, А.Г. Ушаков, Е.С. Брюханова, Г.Г. Басова, А.В. Елистратов, О.В. Елистратова**; заявитель и патентообладатель КузГТУ. – № 2010133203/05; заявл. 06.08.2010; опубл.: 10.01.2012.
8. Пат. № 2443749 Российская Федерация, МПК С 02 F 1/40. Способ комплексной переработки углеродсодержащих отходов / **Г.В. Ушаков, А.Г. Ушаков, Е.С. Брюханова, Г.Г. Басова, А.В. Елистратов, О.В. Елистратова**; заявитель и патентообладатель КузГТУ. – № 2010133205/05; заявл. 06.08.2010; опубл.: 27.02.2012.

Тезисы докладов конференций, другие публикации:

9. **Brjuhanova, E.S.** Biogas – the effective source of renewed energy for the farm / **E.S. Brjuhanova, A.G. Ushakov, G.V. Ushakov** // XIII International Scientific and Practical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists «Modern Techniques and Technologies» (MTT'2007). – Tomsk: TPU, 2007. – P. 157-159.
10. **Брюханова, Е.С.** Получение биогаза из органосодержащих отходов птицеводства в лабораторном биореакторе / **Е.С. Брюханова, А.Г. Ушаков** // XIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии». – Томск: ТПУ, 2008. – Т. 3. – С. 340-342.
11. **Брюханова, Е.С.** Получение биогаза из отходов сельскохозяйственного производства с утилизацией сброженного остатка / **Е.С. Брюханова, О.А. Алгайер, Е.С. Михайлова** // Материалы XIV Международной экологической студенческой конференции «Экология России и сопредельных территорий». – Новосибирск: НГУ, 2009. – С. 169-170.

12. Брюханова, Е.С. Изучение состава биогаза при анаэробной переработке сточных вод свиноводческих предприятий / **Е.С. Брюханова**, М.П. Видяев // Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке». Т.2. – Томск: ТПУ, 2010. – С. 217-219.

13. Брюханова, Е.С. Анаэробная переработка отходов птицефабрик различной влажности / **Е.С. Брюханова**, А.Г. Ушаков, Г.В. Ушаков // Сб. докладов 3 Международной научно-практической конференции «Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе». – Новокузнецк, 2010. – С. 387-394.

14. Видяев, М.П. Изучение состава биогаза при анаэробной переработке сточных вод свиноводческих предприятий / М.П. Видяев, **Е.С. Брюханова** // Сборник трудов XVI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». Т.3. – Томск: ТПУ, 2010. – С. 166-167.

15. Брюханова, Е.С. Влияние влажности на процесс анаэробной переработки отходов птицефабрик / **Е.С. Брюханова**, А.Г. Ушаков // Материалы Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук». – Кемерово, 2011. – С. 103-107.

16. Брюханова, Е.С. Пиролиз гранул на основе мягких отходов древесины и отходов животноводческих предприятий / **Е.С. Брюханова**, А.Г. Ушаков, Г.В. Ушаков // Материалы II Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии. – Караганда: Изд-во КарГУ, 2012. – С. 323-326.

17. Брюханова, Е.С. Выбор основного оборудования переработки животноводческих отходов / **Е.С. Брюханова**, А.Г. Ушаков, Г.В. Ушаков // Сб. докладов 5 Международной научно-практической конференции «Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе». – Новокузнецк, 2012. – С. 203-210.

18. Брюханова, Е.С. Сорбент на основе вторичного сырья для очистки водных сред от жидких углеводородов / **Е.С. Брюханова**, А.Г. Ушаков, Г.В. Ушаков // Материалы Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы». – Кемерово: КузГТУ, 2012. – С. 204-207.