

УДК 661.961.622

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА СМЕСЕЙ НЕФТЯНОГО И РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

© 2019 г. Е. Г. Горлов<sup>1,\*</sup>, А. В. Шумовский<sup>1,\*\*</sup>, Ю. П. Ясьян<sup>2,\*\*\*</sup>, М. Ю. Нисковская<sup>2,\*\*\*\*</sup>,  
А. А. Ольгин<sup>3,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ООО “ИГИ-НТЦ”, 107996 Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО “Кубанский государственный технологический университет”, 350072 Краснодар, Россия

<sup>3</sup> ООО НПП “НОУПРОМ”, 350015 Краснодар, Россия

\*e-mail: gorloveg@mail.ru

\*\*e-mail: sovenok89@mail.ru

\*\*\*e-mail: yasiyan@yandex.ru

\*\*\*\*e-mail: nismar@mail.ru

\*\*\*\*\*e-mail: nouprom@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.09.2018 г.

После доработки 13.10.2018 г.

Принята к публикации 24.10.2018 г.

Исследовано влияние состава смесей нефтяного (мазут) и растительного сырья на выход продуктов, образующихся при пиролизе смесей, и их состав. Приводятся данные о закономерностях пиролизических превращений смесей в интервале температур 140–700°C. Экспериментально установлено, что по мере увеличения содержания мазута в смеси выход твердых продуктов пиролиза уменьшается, а выход газа и смолы увеличивается. Выход продуктов пиролиза зависит также от содержания в смесях эмульгированной воды.

Ключевые слова: смеси нефтяного и растительного сырья, пиролиз, термодеструкция, окислительная стойкость, газообразование, компонентный состав, фракционный состав

DOI: 10.1134/S0023117719030022

### ВВЕДЕНИЕ

Пиролиз — это один из распространенных процессов термохимической переработки твердых топлив, результатом которого является образование высокоэнергетических газов, жидких продуктов и кокса. Выход того или иного продукта, а также их свойства в общем виде зависят от условий процесса и свойств сырья. Теоретические и прикладные исследования пиролиза растительного сырья успешно развиваются на протяжении последних десятилетий в Великобритании, США, Индии и других странах мира [1–3].

Установлено, что при быстром нагреве углеводородного сырья и умеренных температурах (до 500°C) в основном образуются жидкие продукты, состоящие из сложных органических соединений и воды. При более высоких температурах и увеличении длительности процесса происходит разложение органических соединений пиролизной жидкости на более простые вещества. Доминирующим продуктом является пиролизный газ, состоящий из оксида и диоксида углерода, водорода и легких углеводородов.

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований окислительного пиролиза смесей нефтяного и растительного сырья.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве растительного органоминерального компонента сырья использовали стержни кукурузных початков, в качестве нефтяного — мазут топочный марки 100 малозольный (ГОСТ 10585-2013).

Химический состав (в % в пересчете на абсолютно сухое вещество — а.с.в.) отдельных частей стержня кукурузного початка (СКП) по данным [4] представлен в табл. 1.

Исследования внутренней структуры стержней кукурузы выявили наличие развитой системы равномерно распределенных полых осевых каналов (капилляров) с диаметром 11.00–64.28 мкм, значительно превышающим толщину стенки с размерами 1.5–4.5 мкм. Капилляры имеют округлую форму и зачастую характеризуются выраженной спиральной или кольцевой структурой сте-

**Таблица 1.** Химический состав (в % в пересчете на а.с.в.) отдельных частей стержня кукурузного початка

Компонент	СКП1	СКП2	СКП3
Общая зола	0.68	0.27	0.95
Целлюлоза	34.71	36.39	34.03
Гемиллюлоза	35.68	40.73	33.61
Лигнин	21.04	16.62	21.68
Экстрактивные вещества	7.89	5.99	9.73

нок. В связи с этим можно предполагать возможность эффективного массопереноса в структуре растительного компонента смесей и поглощение структурой значительных объемов нефтяного компонента (мазута) исследуемых объектов, что говорит о перспективе получения сорбентов на их основе. Высокое содержание целлюлозы в структуре стержня позволяет предполагать склонность его к деструкции при термическом воздействии.

Для предварительной оценки свойств растительного компонента сырья и прогнозирования режима пиролиза были исследованы процесс термодеструкции и окислительная стойкость стержней кукурузного початка. Для изучения термодеструкции был применен метод термогравиметрического анализа, заключающийся в непрерывном взвешивании вещества при нагревании в инертной или окислительной среде. Окислительная стойкость оценивалась по потере массы образца и скорости потери массы (скорости выгорания) в среде воздуха.

Результаты исследований представлены в виде термогравиметрических кривых “потеря массы – температура”, “потеря массы – время нагревания” (ТГ – интегральные кривые потери массы), “скорость потери массы – температура” и “скорость выгорания – время нагревания” (ДТГ – дифференциальная кривая – скорость потери массы) при постоянной заданной температуре или постоянно возрастающей температуре в зависимости от того, каким способом проводился эксперимент – статическим или динамическим.

При динамическом анализе термодеструкции образца в среде аргона линейный подъем температуры проводили со скоростью 10 град/мин ( $\pm 1$  град/мин) от комнатной до 800°C. В статическом режиме при оценке окислительной стойкости поддерживали заданную температуру 800°C ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ).

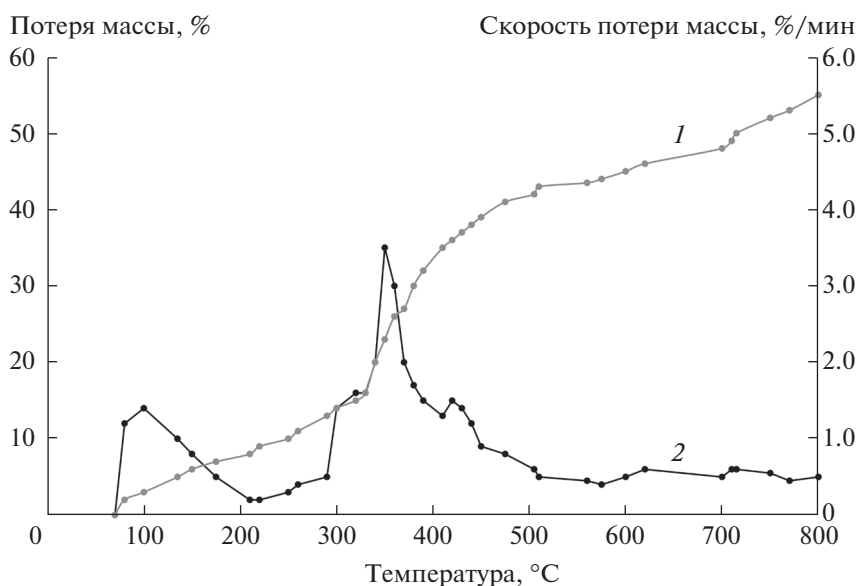
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования термодеструкции в инертной среде приведены на рис. 1.

Анализ представленных результатов показал, что на ТГ-кривых можно выделить три температурных интервала, в которых происходит потеря массы.

В интервале 70–200°C происходит в основном удаление влаги; максимум скорости потери массы (1.35%/мин) при этом приходится на температуру 100°C. Общая потеря массы образца составила 8.6%.

Максимальная потеря массы происходит в интервале 270–500°C ( $\Delta T = 230^\circ\text{C}$ ) и составляет



**Рис. 1.** Термогравиметрические кривые потери массы при термообработке стержней кукурузного початка в инертной среде: 1 – зависимость потери массы от температуры, 2 – зависимость скорости потери массы от температуры.

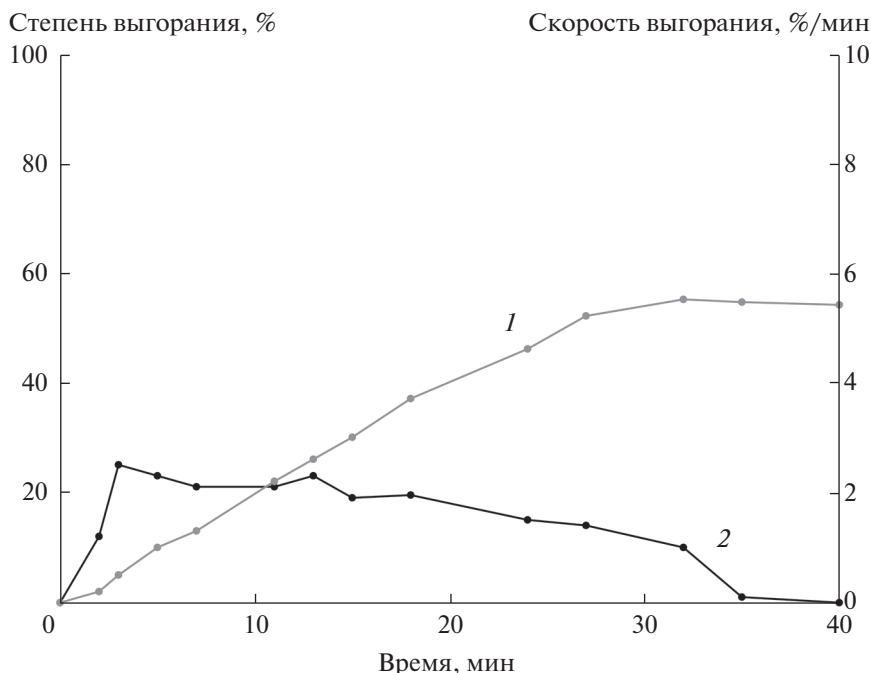


Рис. 2. Термогравиметрические кривые степени выгорания (1) и скорости выгорания (2) углеродистого остатка.

31.5%. Для этого температурного интервала характерно наличие двух максимумов скорости потери массы. Первый максимум скорости, равный 3.5%/мин, соответствует температуре 350°C и обусловлен, очевидно, выделением смолистых веществ; второй максимум скорости, равный 1.5%/мин при температуре 420°C, связан с деградацией органической массы и образованием газообразных продуктов. При более высоких температурах в интервале 500–700°C ( $\Delta T = 280^\circ\text{C}$ ) скорость потери массы связана в основном с газообразованием и составляет всего 0.5%/мин. Потеря массы в этом температурном интервале равна ~11%.

Общая потеря массы при термообработке до 800°C в инертной среде составила 53.8%.

По степени выгорания в среде воздуха полученного углеродистого остатка (рис. 2) была оценена его зольность и зольность исходного сырья.

Характеристика сырья (СКП) по данным ТГА:

Влажность  $W^a$  – 8.6%

Летучие  $V^a$  – 53.8%

Зольность углеродистого остатка (кокса) – 43.7%

Стержни кукурузных початков предварительно сушили в термостате при температуре 40–500°C, затем измельчали на щековой мельнице, а далее – в измельчителе твердых тел. Полученный измельченный материал рассеивали на приборе РОТАПП и отбирали фракцию с размером частиц не более 0.2 мм.

Смешение растительного и нефтяного компонентов сырья осуществляли в эмульгаторе при 80–90°C с добавлением воды (до 30 мас. % в расчете на сухое вещество исходного сырья).

Исследования процесса окислительного пиролиза проводили на установке (рис. 3), состоящей из пиролизера 1, подключенного к линиям охлаждающей воды 2, к линии сжатого воздуха 3, к источнику питания через автоматы 4, 5. Автомат 4 подключен к верхнему муфелю 6 пиролизера, автомат 5 к нижнему муфелю 7 пиролизера. Для контроля температуры предусмотрены термометры 8 и вторичные приборы 9. Количество подаваемого воздуха контролируется ротаметром 10. Газы окисления проходят змеевик холодильника и поступают на фильтр 11.

Предварительно исследовали пиролиз органического сырья (стержней кукурузных початков) без добавления нефтяного компонента.

Процесс проводили при коэффициенте недостатка воздуха 0.3–0.7, температуре 500–800°C, в периодическом режиме со скоростью подъема температуры ~10 град/мин (рис. 4). Загрузка сырья составляла 200 г. Пиролиз осуществляли в среде образующихся газообразных продуктов. Предварительно система продувалась аргоном. Жидкие продукты собирали в охлаждаемые льдом скруббера; а газ – в газометр через газовые часы.

Исследование состава газообразных продуктов проводили на хроматографе ЛХМ-80.

Калорийность стержней кукурузных початков, определенная в калориметрической бомбе

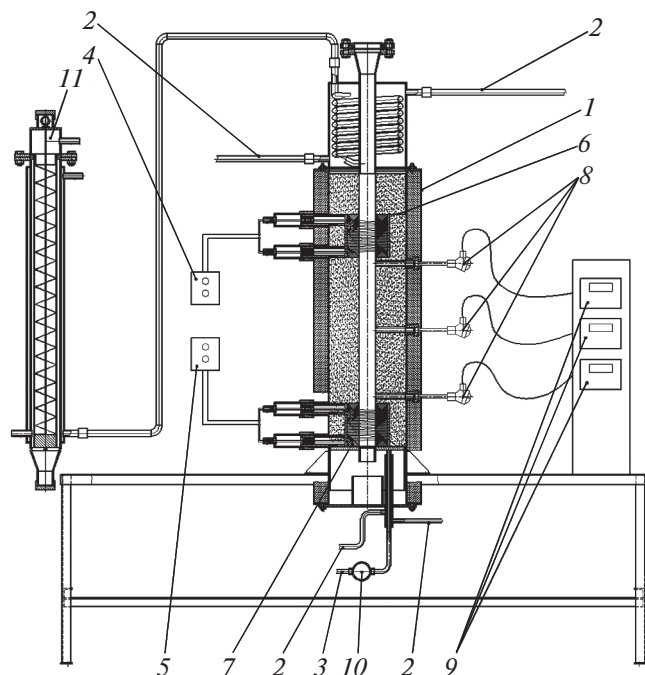


Рис. 3. Установка пиролиза.

по ГОСТ 147-2013, составляет 13450 мДж/кг, или 3220 ккал/кг.

В табл. 2 представлен материальный баланс процесса пиролиза стержней кукурузных початков при 700°C и коэффициенте недостатка воздуха, равном 0.6.

На рис. 5 представлены графики зависимости объема выделившегося газа и скорости выделения газа от температуры.

Видно, что интенсивное газообразование происходит в интервале температур 350–460°C с возрастающей скоростью, максимум которой приходится на температуру 420°C. Максимальная скорость газообразования – 0.14 л/кг · ч. Объем газа, выделившегося в этом интервале ( $\Delta T = 110^\circ\text{C}$ ), составляет более 40% от общего количества газа.

Выше 450°C газообразование протекает без особых скачков, более или менее равномерно, со скоростью 0.04–0.05 л/кг · ч.

В табл. 3 приведен состав образующихся газообразных продуктов пиролиза.

Экспресс-методом ТГА была проведена оценка фракционного состава полученной в процессе пиролиза смолы после отделения от нее воды. На рис. 6 представлены кривые потери массы при дистилляции смолы пиролиза.

Анализ кривых показывает, что отгонка легких фракций начинается при температуре около 40°C, конец кипения приходится на 450°C (табл. 4).

Дальнейшие экспериментальные исследования пиролиза проводили на установке пиролиза в проточных условиях при 700°C и коэффициенте недостатка воздуха, равном 0.6.

Были приготовлены суспензии, содержащие от 40 до 70 мас. % растительного сырья:

суспензия № 1: 40% растительного сырья + 30% мазут + 30% вода;

суспензия № 2: 50% растительного сырья + 30% мазут + 20% вода;

суспензия № 3: 60% растительного сырья + 30% мазут + 10% вода;

суспензия № 4: 70% растительного сырья + 20% мазут + 10% вода.

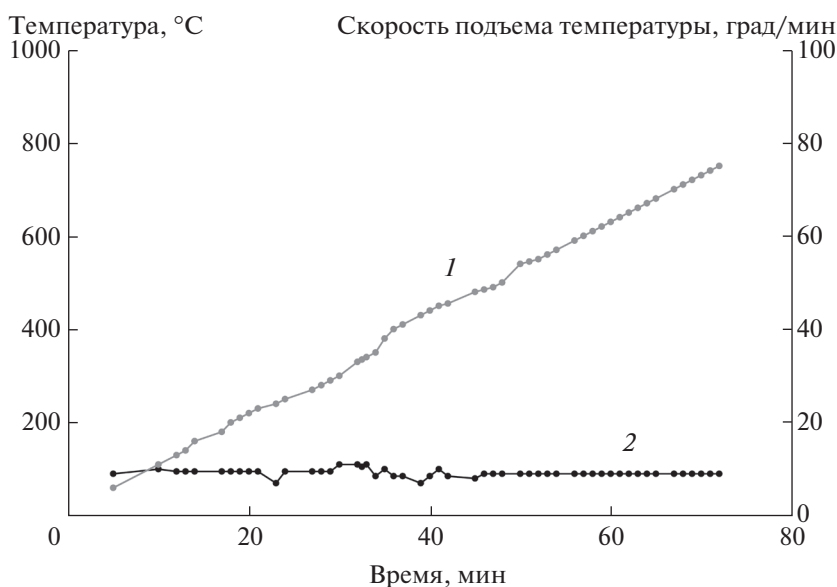


Рис. 4. Кривые изменения температуры (1) и скорости подъема температуры (2).

В табл. 5 представлены данные по составу газообразных продуктов пиролиза полученных смесей.

В результате процесса пиролиза образуется также твердый углеродистый остаток – дисперсный порошок, который имеет размер частиц, более крупный по сравнению с исходным гранулометрическим составом частиц, получаемых в процессе измельчения стержней кукурузных початков и диспергирования суспензий. Размер частиц колеблется от 20 до 130 мкм. Количество крупных частиц с размером 90–130 мкм повышается по мере увеличения количества вводимого в состав суспензии нефтяного остатка. Теплота сгорания такого пиролизного остатка зависит от состава исходной смеси и температуры процесса пиролиза. Теплота сгорания возрастает с увеличением количества нефтяного остатка в исходной суспензии и достигает максимума – 8550 ккал/кг. Аналогично увеличивается теплота сгорания остатка с увеличением температуры пиролиза.

Твердый остаток (полукокс) имеет следующий элементный состав, мас. %: С 82–93; Н 2.5–4.8; О 3–5; N, S – остальное.

Образующийся при пиролизе твердый углеродистый остаток может быть использован в качестве бытового и промышленного энергетического топлива, сырья для процесса газификации, а также как сорбент для очистки сточных

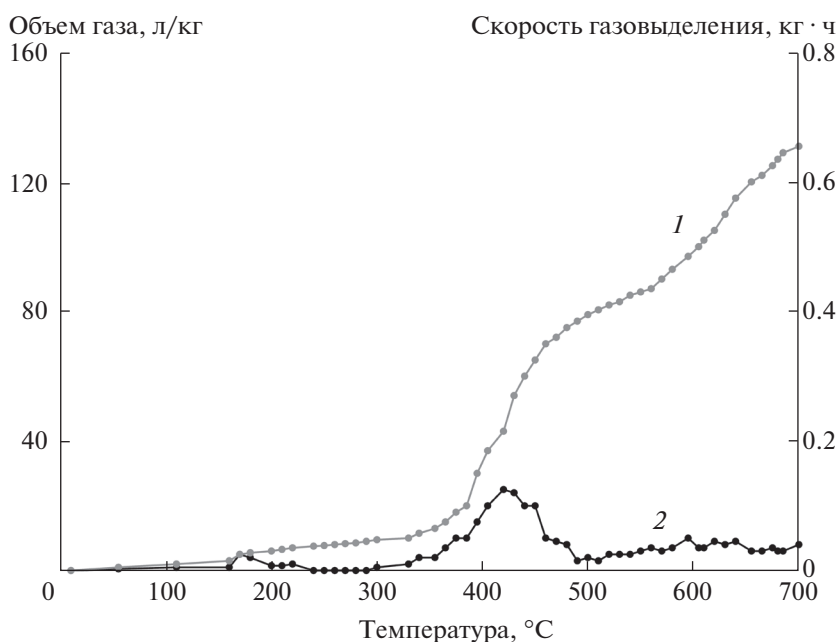
**Таблица 2.** Материальный баланс процесса пиролиза стержней кукурузных початков при 700°C и коэффициенте недостатка воздуха, равном 0.6

Загружено			Получено		
Сырье	г	мас. %	Продукты	г	мас. %
Стержни кукурузных початков	200	100.0	Углеродистый остаток	100	50.0
			Жидкие, в том числе:	67	33.5
			вода	43	21.5
			смола	24	12.0
			Газ + потери	33	16.5
			Итого	200	100.0

**Таблица 3.** Компонентный состав газообразных продуктов пиролиза стержней кукурузных початков (за вычетом азота)

Компонентный состав	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
Об. %	12.3	39.9	1.0	сл.	22.4	24.5
Мас. %	1.0	26.6	1.2	сл.	26.1	45.1

вод от ионов тяжелых металлов, фенола, нефтепродуктов.



**Рис. 5.** Зависимость объема газа (1), выделившегося в процессе пиролиза стержней кукурузных початков до 700°C, и скорости выделения газа (2) от температуры.

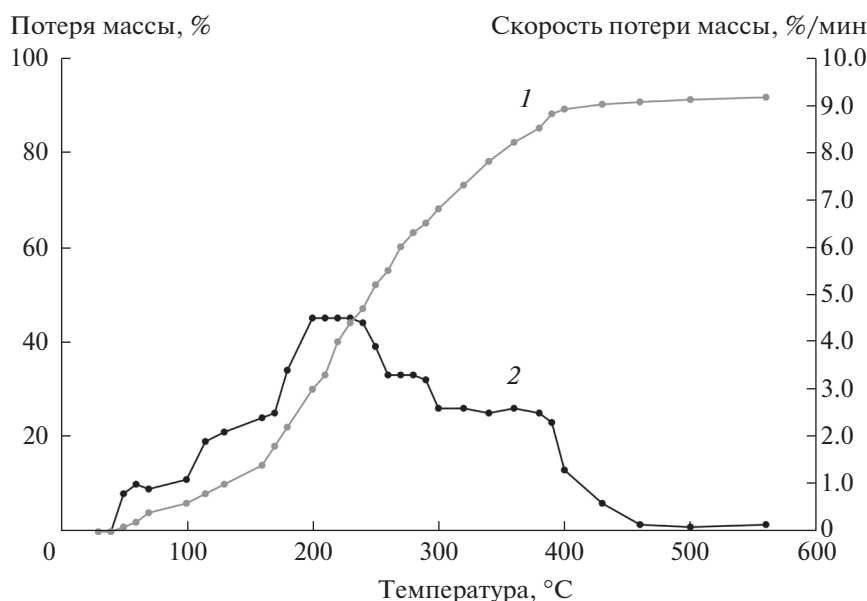


Рис. 6. Термогравиметрические кривые потери массы (1) и скорости потери массы (2) при дистилляции смолы пиролиза.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из приведенных экспериментальных данных следует, что пиролиз суспензий с образованием пирогенетической воды начинается при 140–150°C. Начало выделения газа отмечается при 170–190°C, смолы – при 200–230°C. Наиболее интенсивное выделение пирогенетической воды наблюдается при температуре 250–400°C, газа – при 250–350°C, смолы – при 300–450°C. При более высоких температурах скорость выделения смолы и пирогенетической воды снижается и при температуре 650°C практически прекращается. Выделение газа продолжается до 700°C.

По мере увеличения количества мазута в смеси выход твердых продуктов пиролиза уменьшается, а выход газа и смолы увеличивается. Выход продуктов пиролиза зависит также от количества эмульгированной воды. Особенно вода влияет на выход газа и соотношение водород : оксид углерода в газе. Влияние стержней кукурузных початков

не столь заметно в обычном процессе пиролиза, но роль этого компонента более существенная, если пиролизу подвергаются предварительно механоактивированные суспензии. Вероятно, из мелких растительных частиц при их механохимической деструкции образуются активные макро-радикалы, способствующие ускорению деструкции макромолекул нефтяных остатков. В результате усиливается газообразование и образование смолы. На групповой состав газа этот компонент суспензии практически не оказывает влияния.

Из данных табл. 5 следует, что по своему составу образцы газа пиролиза отличаются друг от друга. Содержание водорода уменьшается при увеличении в смеси растительного компонента. Содержание оксида углерода изменяется в пределах 9.3–12.1%, содержание диоксида углерода изменяется незначительно – от 9.6 до 10.6%. Заметно повышение содержания в образцах азота при увеличении в смеси растительного компонента.

Таблица 4. Фракционный состав смолы пиролиза стержней кукурузных початков

Фракция	%
Н.к. – 40°C	–
Н.к. – 180°C	20.2
180–240°C	28.7
240–300°C	19.3
300–360°C	13.3
360 – к.к.	18.5
К.к. – 450°C	–

Таблица 5. Компонентный состав газообразных продуктов пиролиза смесей растительного и нефтяного сырья

Суспензия	Состав газа, об. %				
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>1</sub> –C <sub>4</sub>
№ 1	19.7	9.3	9.6	53.8	7.6
№ 2	18.5	10.3	10.3	53.7	7.2
№ 3	13.2	11.2	12.6	54.3	8.7
№ 4	12.5	12.1	10.6	56.6	8.2

Таким образом, содержание углеводородов  $C_1-C_4$  изменяется незакономерно – от 7.2 до 8.7%, что можно объяснить существенным различием протекающих процессов деструкции и синтеза при варьировании технологических условий процесса.

Конверсия растительного сырья составляет в среднем 80–90% и растет с увеличением температуры и коэффициента недостатка воздуха. Конверсия нефтяного компонента составляет 90–95% и также растет с увеличением температуры и коэффициента недостатка воздуха: при 500°C она не превышает 90% и только при 700°C достигает величины 95%.

В зависимости от соотношения составных частей органической массы нефтяной и растительной составляющей изменяется выход продуктов пиролиза.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0138; номер соглашения 14.574.21.0138).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bridgwater A.V.* // *Thermal Science*. 2004. V. 8. № 2. P. 21.
2. *Mohan D., Pittman Ch.U., Jr. Steele P.H.* // *Energy & Fuels*. 2006. № 20. P. 848.
3. *Prakash N., Karunanithi T.* // *J. Appl. Sci. Res.* 2008. V. 4. № 12. P. 1627.
4. *Овчинникова А.А., Александрова А.В., Шурай К.Н., Алешин В.Н.* Отходы переработки кукурузы как вторичный сырьевой ресурс // Матер. VIII Междунар. конф. “Сотрудничество для решения проблемы отходов”. Харьков: Изд-во “ЭкоИнформ”, 2011. С. 59.