ОЖИЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЙ ШИРОКОЙ НОМЕНКЛАТУРЫ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНЫХ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ РАЗРЯДОВ

Д.Н. Кондратьев[1], А.В. Зосимов[1], Ю.Н.Киташов[2], А.В.Назаров[2]

1 – НИИХТ 2-РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина

dn@niixt.ru

Актуальность задачи и области применения
Существующие методы прямого ожижения

Ожижение твердого органического вещества как альтернативный источник нефти и нефтепродуктов

Этот аспект может быть актуальным для стран, где нет собственной нефти, а ее импорт дорогой, в ряде случаев это может быть актуальным в отдаленных регионах России по причине дороговизны доставки нефти и нефтепродуктов.

Ожижение твердого органического вещества как способ утилизации отходов

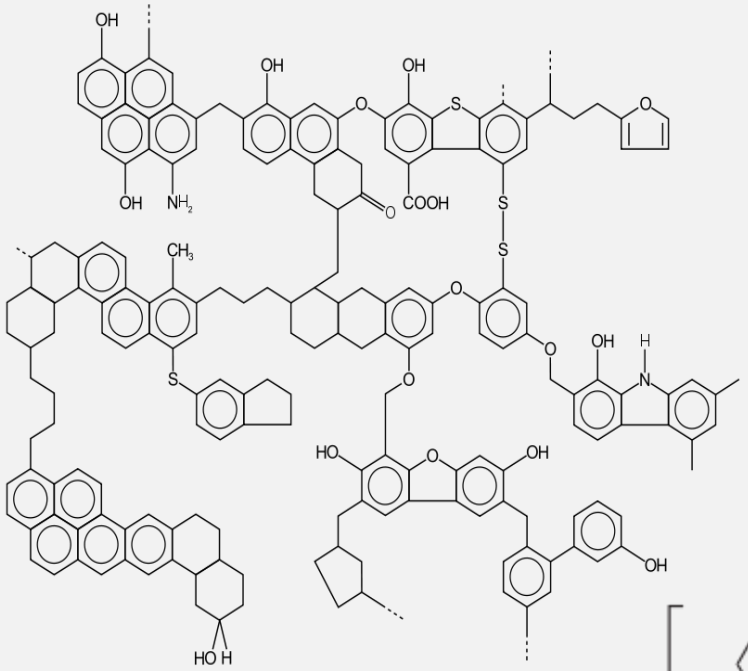
Рассматриваемый способ позволяет экономически эффективно перерабатывать широкий спектр отходов с получением углеводородов и полезных побочных продуктов.

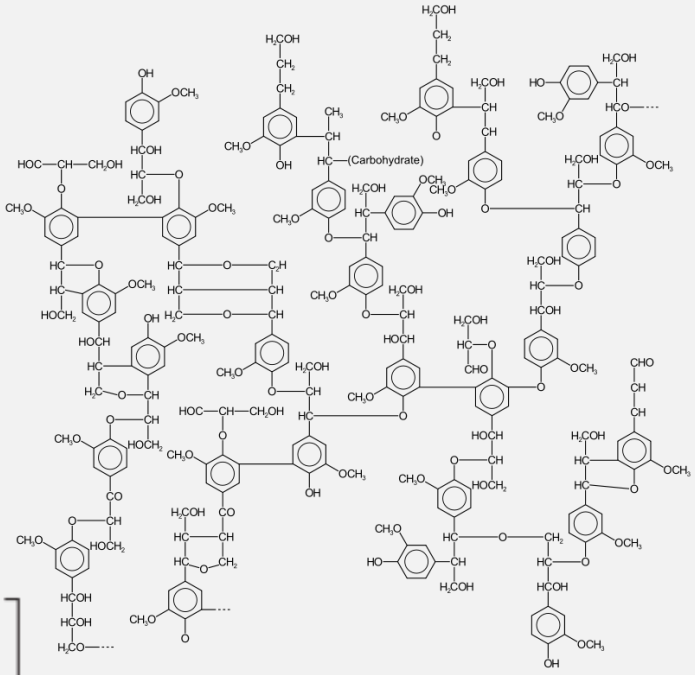
Сравнение существующих способов ожижение твердого органического вещества:

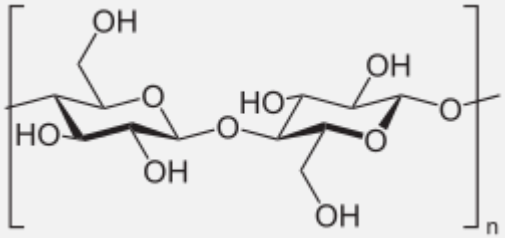
Способ	Параметры процесса		
	T, °C	P, МПа	kt
Процесс Ф.Бергиуса	300-400	6-25	есть
Ожижение в сверхкритических средах	250-650	15-45	отсутствует
Гидрогенолиз	200-350	6-27	есть
Деструктивное гидрокарбонилирование	200-400	5-12	есть
Воздействие высоковольтных разрядов в присутствии воды	Возможен при н.у.		отсутствует

Процесс ожижения твердого органического вещества. Механизм и особенности

Органическое вещество в ожижаемом сырье (растительная биомасса, лигнин, торф уголь, иловый кек, помет и др.), в большинстве случаев, представлено твердыми полимерами, сконденсированными сопряженными соединениями циклической и ароматической природы, связанными между собой силами межмолекулярного взаимодействия.







Процесс ожижения твердого органического вещества. Механизм и особенности

Задача процесса ожижения состоит в проведений реакций деполимеризации сконденсированного вещества и гидрирования продуктов деполимеризации. В момент высоковольтного импульсного разряда в смеси сырья, органического растворителя (его рецикла) и воды протекают следующий процессы:

- В канале разряда происходит разогрев вещества до сотен тысяч градусов Кельвина и его резкое расширении. Резкое расширение вещества создает высокие давления до нескольких тысяч МПа внутри канала разряда и в локальной области непосредственно с ним. Все это, включая непосредственную эмиссию быстрых электронов в процессе разряда, приводит к образованию активных частиц: собственно быстрых электронов (е) с энергией более 5кэВ и временем жизни до 400мкс, частиц радикалов: *О, *Н, *ОН. Активные частицы взаимодействует с твердым органическим веществом ожижаемого сырья по радикальному механизму и механизму электронного удара с образованием низкомолекулярных жидких органических продуктов.

Процесс ожижения твердого органического вещества. Механизм и особенности

- Вследствие быстрого расширения вещества внутри канала разряда возникает ударная волна, которая вызывает кавитационные явления во всем объеме реакционной смеси. Процесс кавитации характеризуется возникновением паровых микрополостей и быстрым их схлопыванием. Во время схлопывания кавитационных полостей также достигаются экстремально высокие значения давлений и температур с переводом локальной части вещества в сверхкритическое состояние. В свою очередь некоторое количество сверхкритического вещества позволяет проводить ожижение угля без прямого воздействия активных частиц (e, *O, *H, *OH).
- Возникновение ударной волны и обусловленных ее действием кавитационных явлений также обуславливают протекание процессов, не связанных с ожижением органической массы твердого сырья, но способствующих этому – это процессы дробления, процессы интенсификации диффузии вещества реакционной смеси в центр частицы сырья и продуктов ожижения обратно.

Процесс ожижения твердого органического вещества. Механизм и особенности

Ключевым моментом процесса ожижения твердых органических субстанций является жидкая среда, в которой осуществляется импульсный высоковольтный разряд. В качестве такой среды наилучшим образом подходит смесь воды и углеводородов (кубового остатка ректификации полученной в процессе ожижения углеводородной смеси).

<u>Роль воды сводится главным образом к следующему:</u>

- Вода является «поставщиком» активных частиц-радикалов: *O, *OH, *H. Радикалы кислорода и наиболее долгоживущий гидроксил-радикал, наряду с электронным ударом – преимущественно запускают реакции деполимеризации органического вещества сырья, в то время, как атомарный водород участвует в реакции гидрирования, в т.ч. низкомолекулярных соединений в момент их образования.
- Наличие воды необходимо в качестве одного из компонентов сверхкритической жидкости, локально образующейся в процессе кавитации.
- Наличие воды существенно уменьшает диэлектрическую прочность среды и облегчает возникновение высоковольтного разряда в слое жидкости с частицами ожижаемого сырья.

Процесс ожижения твердого органического вещества. Механизм и особенности

Роль углеводородов обусловлена тем, что:

- Углеводороды являются дополнительным источником водорода, а их рецикл обеспечивает лучшее соотношения H:C в получаемых продуктах, сводя к минимуму содержание непредельных соединений и смол, вредных для моторных топлив.
- Также как и наличие воды, наличие углеводородов необходимо в качестве одного из компонентов сверхкритической жидкости, локально образующейся в процессе кавитации. Процесс ожижения в сверхкритической среде идет наилучшим образом при наличии органических углеводоров и воды, хотя может протекать только в среде воды или углеводорода, находящихся в сверхкритическом состоянии.

Процесс ожижения твердого органического вещества. Механизм и особенности

Иллюстрация роли углеводородов

Ожижаемый материал	Степень конверсии, % (суммарный энерговклад 12кВт/т, рабочее напряжение 14кВ)		Выход углеводородов (фракции НК92°С, КК412°С, средняя теплота сгорания 41МДж/кг) в пересчете на органическую часть ожижаемого материала, %	
	Среда ожижения		Среда ожижения	
	вода	вода + рецикл углеводородов	вода	вода + рецикл углеводородов
ТБО (35% влажности)	32	41	32	41
Древесные опилки	14	98	12	52
Торф низинный	11	76	8	57
Бурый уголь (зольность 43%)	16	44	14	43

Реактор для проведения процесса ожижения
Основные конструкционные решения

Конструкция реактора имеет ряд отличительных признаков, среди которых:

- ***модульность конструкции***

  Позволяет унифицировать конструкцию реакторов на разные мощности по углю, упростить их обслуживание и ремонт.

- ***многоразрядный электрод***
- *Позволяет увеличить длину разряда при той же его мощности, тем самым уменьшить энерговклад в процесс ожижения за счет большей площади соприкосновения поверхности разряда с сырьем и меньших потерь активных частиц на рекомбинацию.*
- ***решения по газовому разряднику***

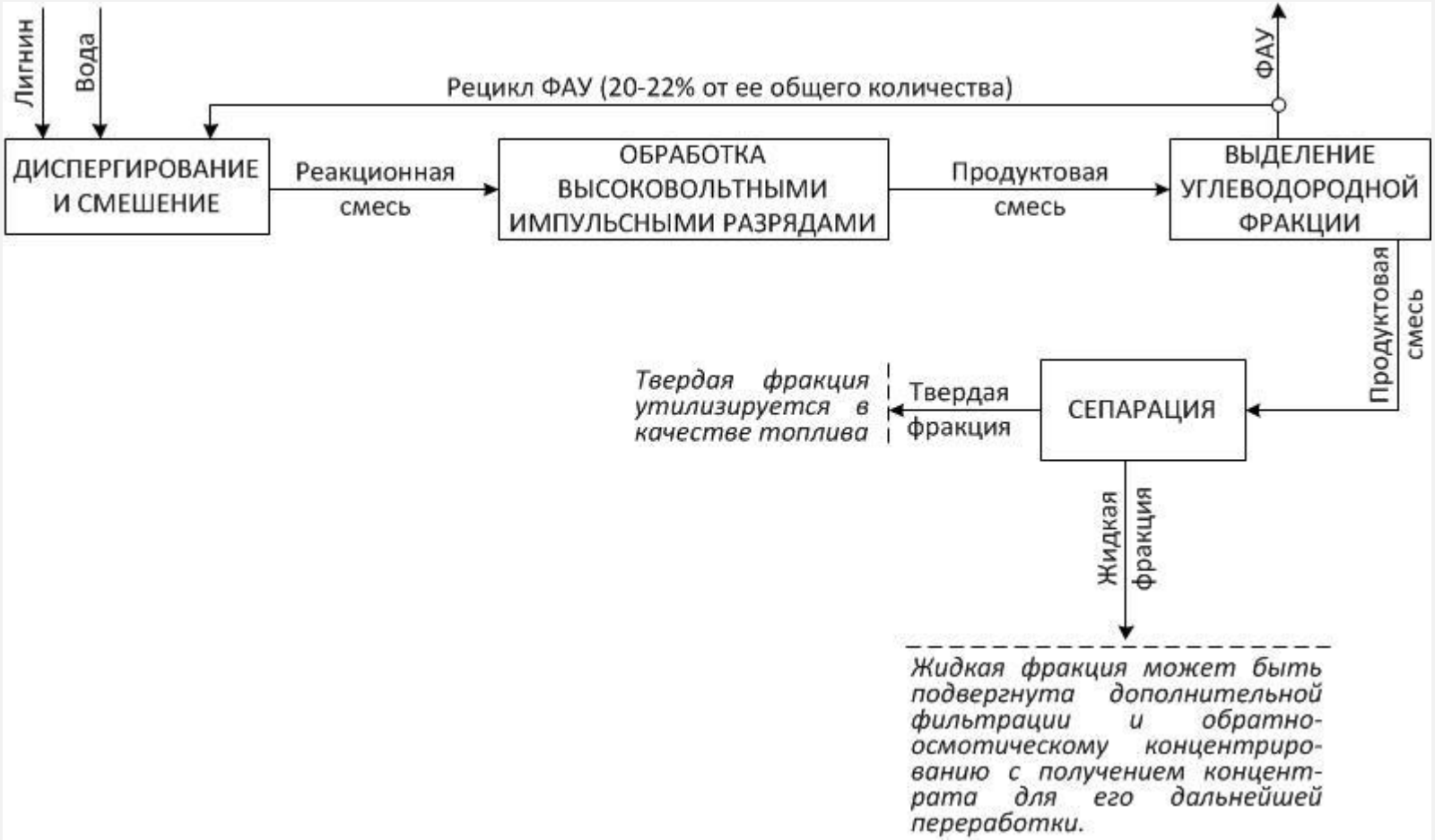
  Для формирования импульсного разряда, в электрической схеме необходим элемент типа разрядника. Возможны два варианта: размещение разрядника в виде отдельного элемента вне реактора (вакуумный разрядный элемент) или непосредственно в самой секции реактора. Выбор варианта зависит от производительности реактора. Первый вариант предпочтительнее при производительности до 3т/час, второй, при производительности более 3т/час, поскольку позволяет существенно улучшить энергетические показатели процесса в целом.

Реактор для проведения процесса ожижения
Основные конструкционные решения

Реактор состоит из отдельных модульных ячеек, количество которых выбирается, исходя из требуемой (проектной) производительности реактора.

Примеры использования процесса ожижения импульсными высоковольтными разрядами для переработки различных типов сырья

Переработка лигнина



Примеры использования процесса ожижения импульсными высоковольтными разрядами для переработки различных типов сырья

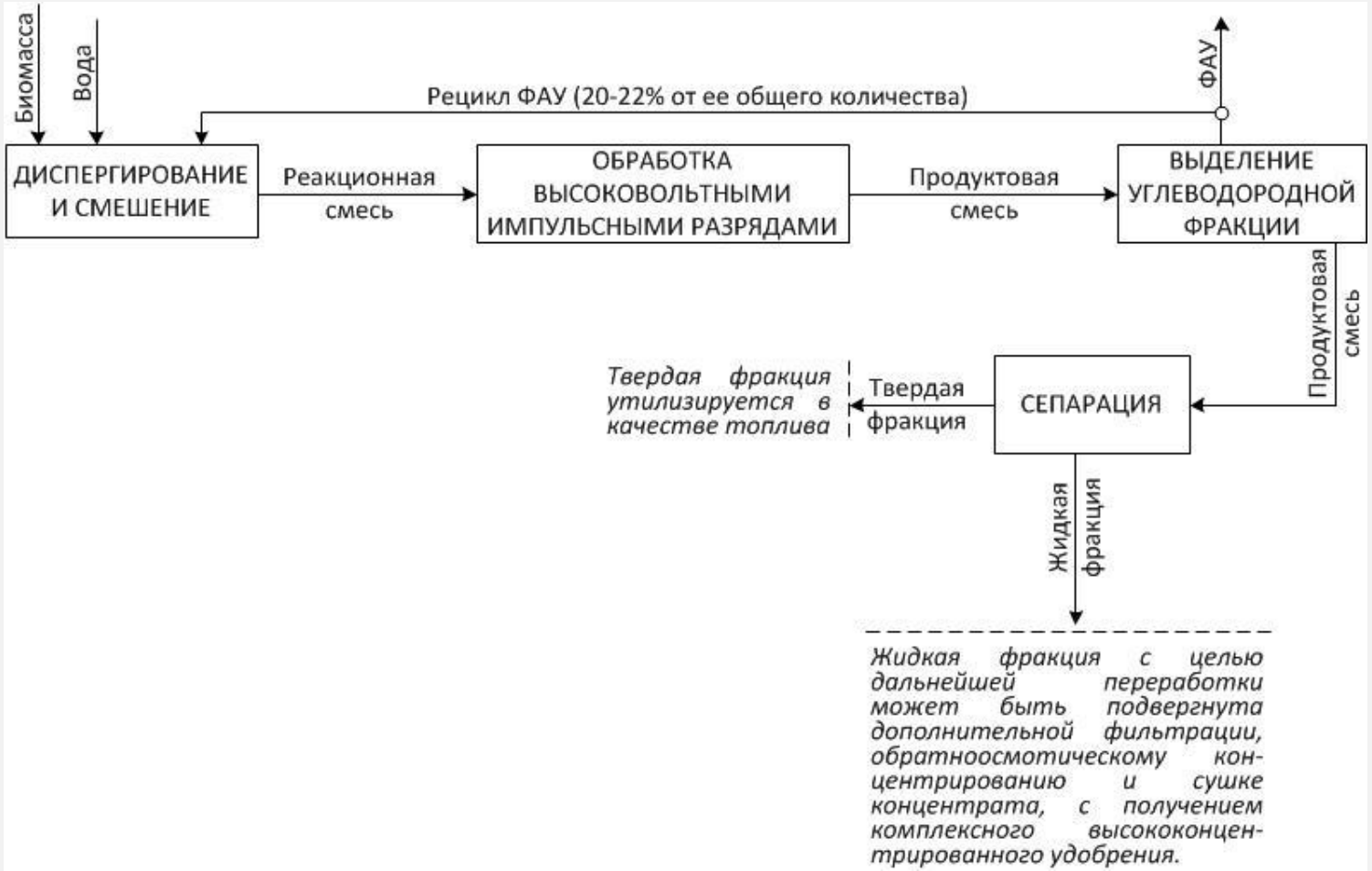
Переработка лигнина

Сырье, 100%	Получаемые продукты после разделения продуктовой смеси за вычетом балансового количества рециркулируемого органического вещества	Свойства продуктов и их применение	Энергетические затраты на переработку
Лигнин	Фракция ароматических углеводородов	КК138, ОЧ(н) 108, содержание бензола 3,6%	16кВт/т
	Минерально-органическая нерастворимая часть	Зольный нерастворимый остаток, органические нерастворимые соединения – продукты окислительной деструкции. Зольность 23%	
	Водно-щелочной сток	Водный раствор преимущественно гидрооксидов и карбонатов щелочных металлов.	

Выход ФАУ – 48-57%

Примеры использования процесса ожижения импульсными высоковольтными разрядами для переработки различных типов сырья

Переработка растительной биомассы



Примеры использования процесса ожижения импульсными высоковольтными разрядами для переработки различных типов сырья

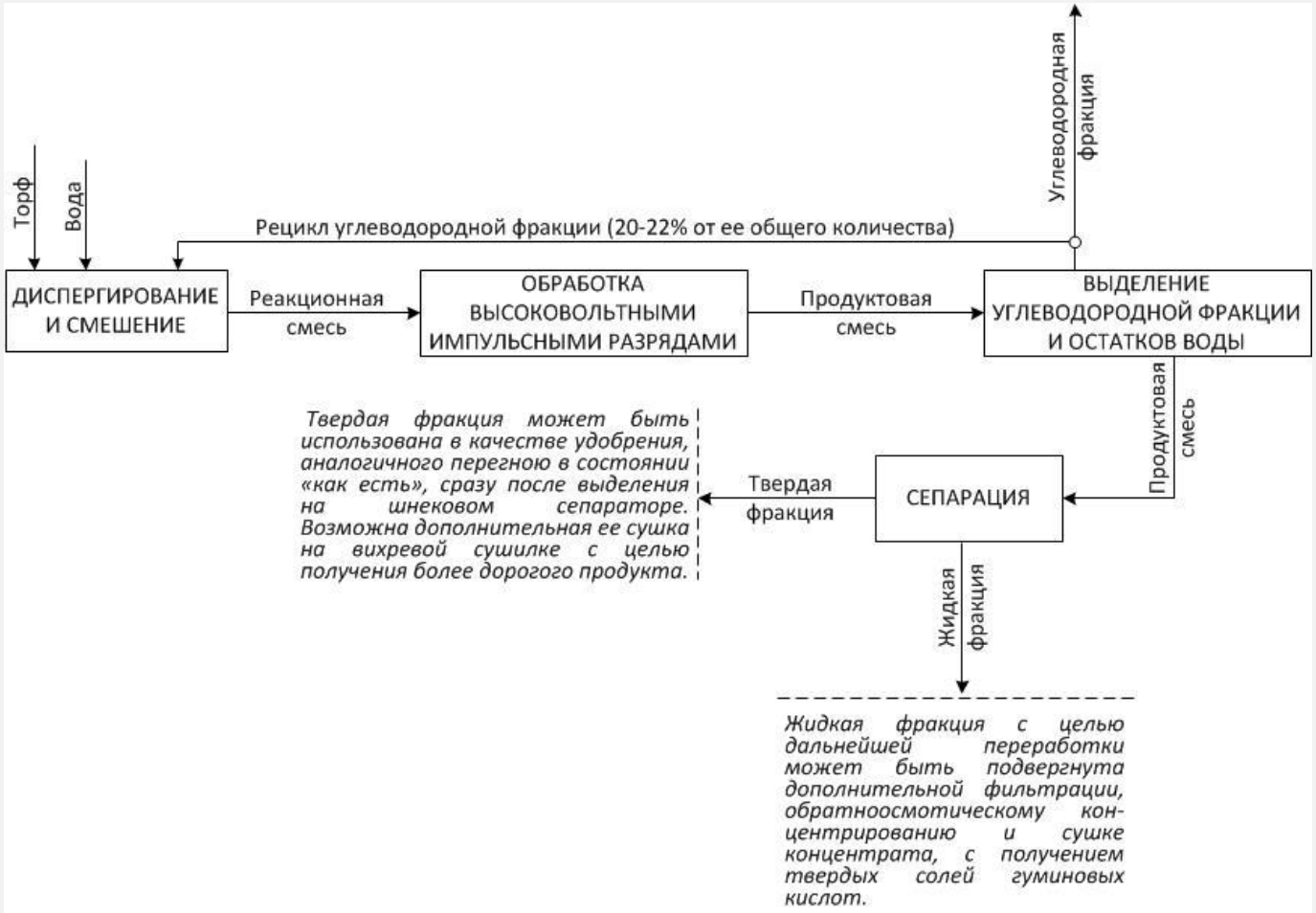
Переработка растительной биомассы

Сырье, 100%	Получаемые продукты после разделения продуктовой смеси за вычетом балансового количества рециркулируемого органического вещества	Свойства продуктов и их применение	Энергетические затраты на переработку
Биомасса (древесные опилки, солома, лузга и т.п.)	Фракция ароматических углеводородов	КК122, ОЧ(н) 114, содержание бензола 2,7%	14кВт/т
	Минерально-органическая нерастворимая часть	Зольный нерастворимый остаток, органические нерастворимые соединения – продукты окислительной деструкции.	
	Водно-щелочной сток	Водный раствор преимущественно гидроокидов и карбонатов щелочных металлов.	

Выход ФАУ – 48-52%

Примеры использования процесса ожижения импульсными высоковольтными разрядами для переработки различных типов сырья

Переработка торфа



Примеры использования процесса ожижения импульсными высоковольтными разрядами для переработки различных типов сырья

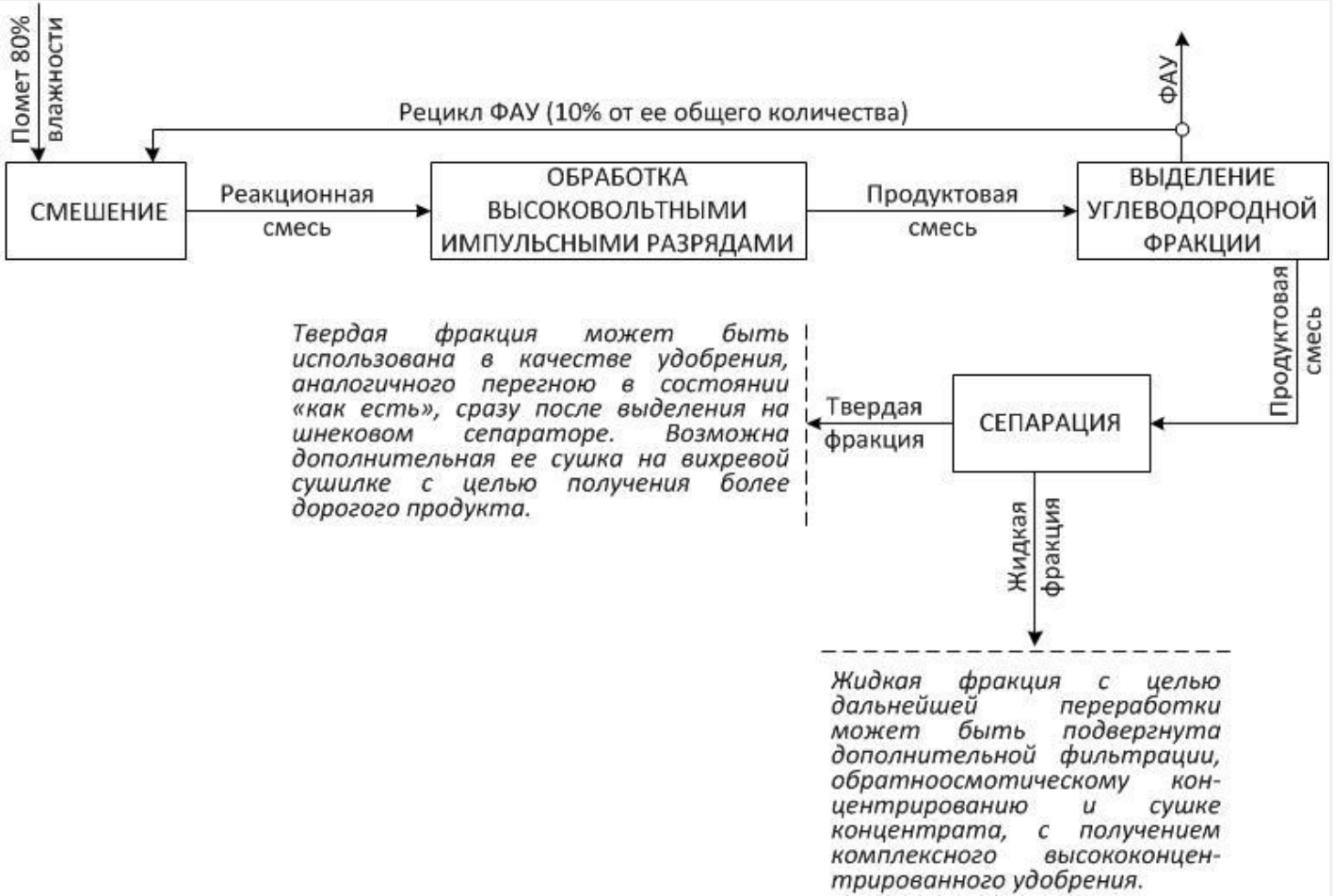
Переработка торфа

Сырье, 100%	Получаемые продукты после разделения продуктовой смеси за вычетом балансового количества рециркулируемого органического вещества	Свойства продуктов и их применение	Энергетические затраты на стадию ожижения
Торф	Углеводородная фракция	НК82°С, КК267°С, на 82% состоит из ароматических углево-дородов.	14кВт/т
	Углеводородные газы	С1-С4 практически полностью используются на этапе переработки нефти в моторные топлива	
	Бнологически активный твердый компонент	Может рассматриваться в качестве аналога перегноя.	
	Водный сток	Водный раствор солей гуминовых и фульво-кислот, иных аммони-йных солей.	

Выход углеводородной фракции 14-30%

Примеры использования процесса ожижения импульсными высоковольтными разрядами для переработки различных типов сырья

Переработка помета

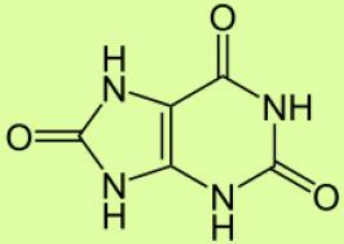


Примеры использования процесса ожижения импульсными высоковольтными разрядами для переработки различных типов сырья

Переработка помета

Сырье, 100%	Получаемые продукты после разделения продуктовой смеси за вычетом балансового количества рециркулируемого органического вещества	Свойства продуктов и их применение	Энергетические затраты на переработку
Помет (80%w)	Фракция ароматических углеводородов	КК126, ОЧ(н) 109, содержание бензола 2,9%	14-16кВт/т
	Бнологически активный твердый компонент	Может рассматриваться в качестве аналога перегноя.	
	Солевой сток	Водный раствор преимущественно гид-роокидов и карбонатов щелочных металлов, солей гуминовых и фульвокислот, аммонии-йных солей.	

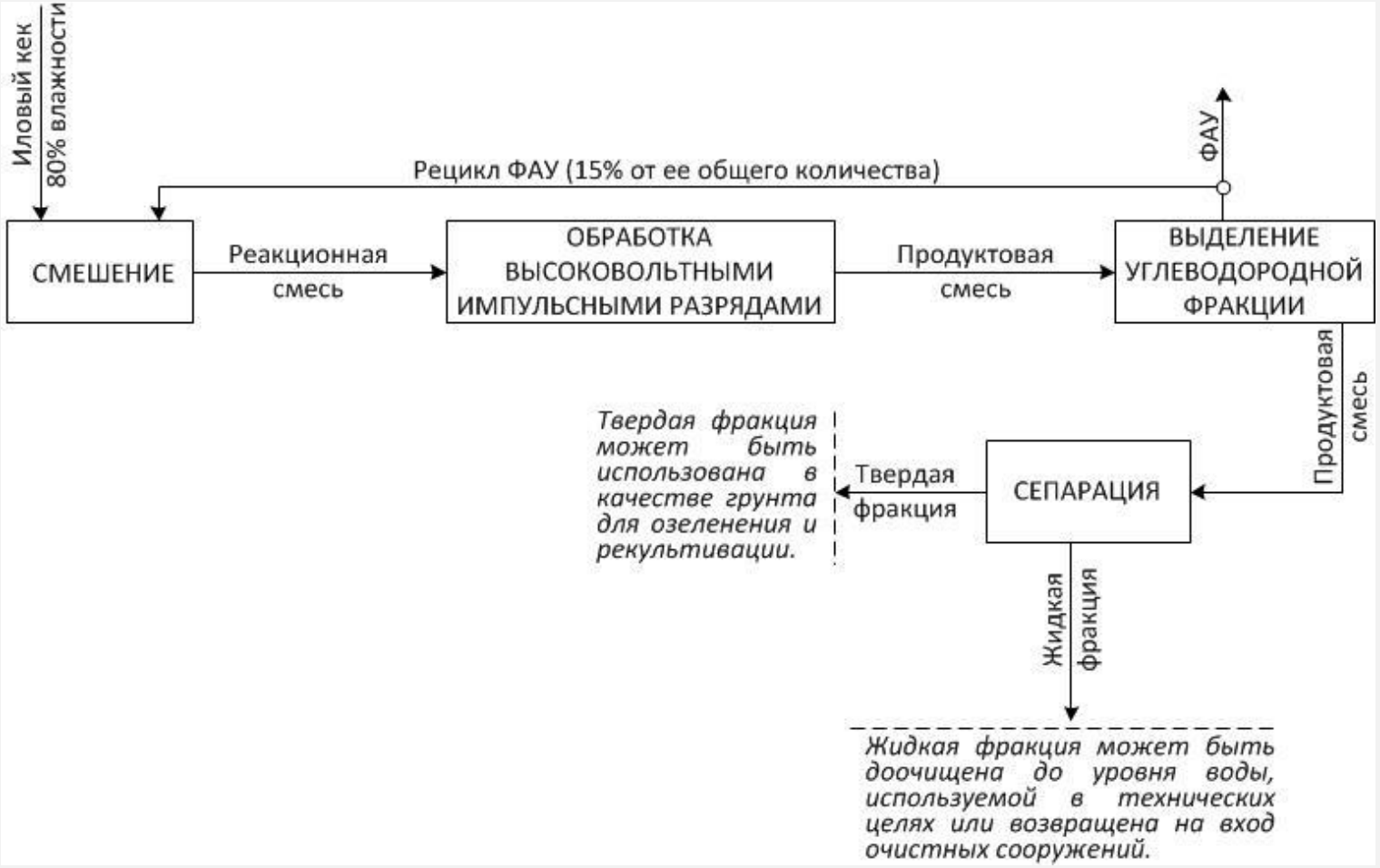
$$C_5H_4N_4O_3 \xrightarrow{[O]} CO_2 + NO_2 + NH_3$$



Выход ФАУ – 5-7%

Примеры использования процесса ожижения импульсными высоковольтными разрядами для переработки различных типов сырья

Переработка илового кека



Примеры использования процесса ожижения импульсными высоковольтными разрядами для переработки различных типов сырья

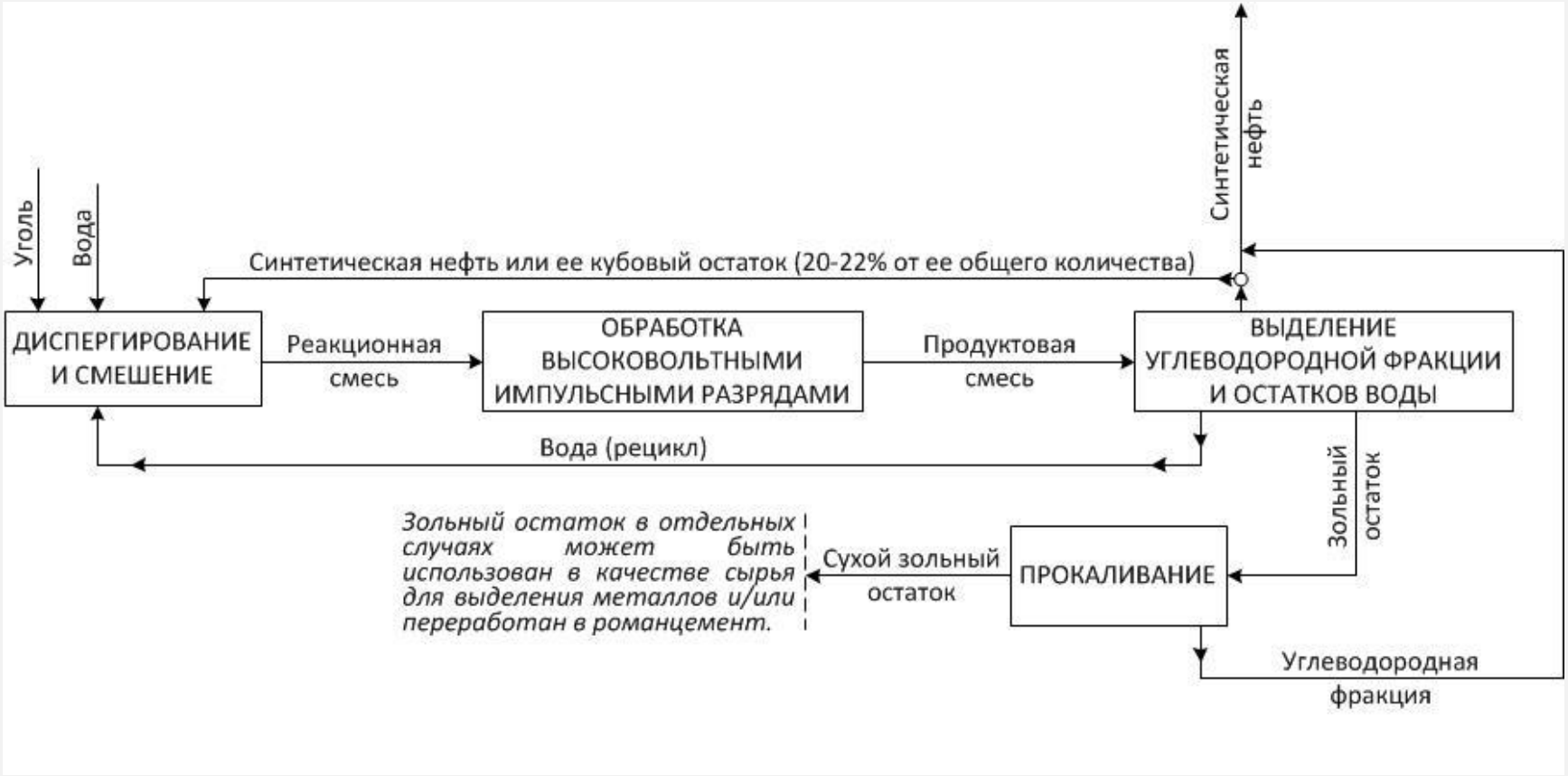
Переработка илового кека

Сырье, 100%	Получаемые продукты после разделения продуктовой смеси за вычетом балансового количества рециркулируемого органического вещества	Свойства продуктов и их применение	Энергетические затраты на переработку
Иловый кек (80%w)	Фракция ароматических углеводородов	КК124, ОЧ(н) 112, содержание бензола 3,1%	14кВт/т
	Твердый остаток	Стабильные органические соединения с высокой зольностью (до 46%)	
	Солевой сток	Слабый раствор солей преимущественно щелочных и щелочноземельных металлов.	

Выход ФАУ – 5-7%

Примеры использования процесса ожижения импульсными высоковольтными разрядами для переработки различных типов сырья

Переработка угля



Примеры использования процесса ожижения импульсными высоковольтными разрядами для переработки различных типов сырья

Переработка угля

Сырье, 100%	Получаемые продукты после разделения продуктовой смеси за вычетом балансового количества рециркулируемого органического вещества	Свойства продуктов и их применение	Энергетические затраты на переработку
Ископаемый уголь	Синтетическая нефть	НК196°С, КК460°С, содержание дизельной фракции (КК350°С) – 74%. ЦЧ дизельной фракции 52.	10-12кВт/т
	Минеральный остаток	Зольный остаток угля пригоден для приготовления роман-цемента. Возможно предварительное выде-ление металлов.	
	Углеводородные газы С1-С4	Могут использоваться в качестве источника технологического тепла при дальнейшей переработке продуктов ожижения.	

Примеры использования процесса ожижения импульсными высоковольтными разрядами для переработки различных типов сырья

Переработка угля

- Выход нефти из бурого угля и каменного угля 36-52%
- Выход газов из бурого угля 5-16%
- Выход газов из каменного угля 3-9%
- Выход минерального остатка из бурого и каменного угля – 16-42%

<u>Свойства синтетической нефти до ее переработки. Пример.</u>

Параметр	Значение
Выход фракций %, выкипающих до температуры:	
- 200С	13,8
- 300С	34,7
- 350С	87,5
Давление насыщенных паров, кПа (мм.рт.ст.)	66,7
Плотность при 20С, кг/м^3	832
Вязкость при 20С, мПа*с	14,7

Пример решения по модульному заводу переработки угля (2т/час) с целью получения ДТ (0.7т/час)

НИИХТ

GUBKIN UNIVERSITY
ГУБКИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ