

ПИРОЛИЗ ИЛОВЫХ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД В ВОДЯНОМ ПАРЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Ю. А. КОЖЕВНИКОВ, А. Г. ЧИЖИКОВ,
кандидаты технических наук

С. В. ПАШКИН, доктор физико-математических наук
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Всероссийский научно-исследовательский институт
электрификации сельского хозяйства

Приведены результаты экспериментальных исследований пиролиза иловых осадков сточных вод городских очистных сооружений в водяном паре высокого давления (в диапазоне 400-550 °С, при давлении 25-40 Мпа, влажности 75 %). Установлено, что в составе образующихся газов присутствуют только горючие компоненты при отсутствии двуокиси углерода и окислов азота. Относительный состав горючих газов в значительной мере зависит от условий проведения экспериментов, а их общее количество соответствует убыли сухой массы, получаемой в результате длительной сушки при температуре 110 °С исходного илового осадка. Полученная после пиролиза сухая масса представляет собой ультрадисперсный гигроскопичный порошок темного цвета без запаха, образующий устойчивую взвесь в воде. После пропускания через фильтровальную бумагу стандартной плотности взвесь практически не оставляет следов на фильтре и не подвергается заметному расслоению (оседанию твердой фракции) в течение, по крайней мере, 10 суток.

Иловые осадки, пиролиз, установка, эксперименты, водяной пар, давление, температура, горючие газы

Иловые осадки сточных вод образуются в большом количестве при работе городских очистных сооружений. Отстойники с иловыми осадками могут занимать площадь в несколько сотен квадратных метров, являясь источниками вредных испарений с весьма неприятным запахом и ухудшая экологическую обстановку на прилегающих территориях.

Высокая (более 70 %) влажность даже обезвоженного осадка не позволяет сжигать его с применением стандартных технологий, поэтому приходится либо увозить на полигоны субстрат, состоящий на

2/3 из воды для естественного высушивания, либо испарять остаточную воду, что требует специального оборудования и больших энергетических затрат. Как правило, осадки вывозят для захоронения на полигоны или сушат для последующего сжигания в котельных. В обоих случаях образуются продукты гниения осадков на полигонах или продукты сжигания осадков в виде загрязняющих атмосферу газов и пыли, что неприемлемо с экологической точки зрения.

Одним из наиболее эффективных решений указанных выше проблем является применение известного метода пиролиза органических отходов, исключаящего контакт исходного сырья с окружающей средой [1]. К существенным недостаткам наиболее распространенных технологий пиролиза, использующих теплоту, выделяющуюся при частичном сжигании органической массы внутри реактора при подаче в него атмосферного воздуха или кислорода, можно отнести образование большого количества смол и низкую теплотворную способность газообразных продуктов процесса.

Проведено экспериментальное исследование продуктов пиролиза иловых осадков сточных вод в среде водяного пара высокого давления без контакта с окружающей средой. При этом, источником пара служит вода, входящая в исходное сырье, что позволяет проводить термохимические реакции разложения его органических компонентов с образованием низкомолекулярных газообразных соединений, угля и воды, которая после конденсации и охлаждения в теплообменнике может быть возвращена в окружающую среду или подана на доочистку для использования, например, в технических целях.

Цель исследований – определение эффективности изучаемого метода и его параметров.

Материалы и методика исследований. Схема экспериментальной установки для переработки иловых осадков методом пиролиза в среде водяного пара высокого давления представлена на рисунке [2, 3].

Сосуд высокого давления 1 (реактор, автоклав) имел две торцевые съемные крышки для помещения в него стакана с образцом перерабатываемого сырья. Данное устройство помещали в муфельную печь 2, которая позволяла нагревать сырье в сосуде со стаканом до температур 600 °С.

Переработке подвергали пробы многолетних иловых осадков сточных вод с Люберецких очистных сооружений Московской области. Исходные образцы имели резкий неприятный запах и полужидкую консистенцию темно-зеленого (почти черного) цвета.

Образцы помещали в тонкостенный стакан из нержавеющей стали 3, который в свою очередь вставлялся с небольшим зазором в цилиндрический сосуд высокого давления 1. В один из фланцев была

врезана стальная трубка, на другом конце которой находились манометр 4 и редукционный клапан 5. Клапан был предварительно настроен на давление сброса в диапазоне 20,0-40,0 МПа, что соответствует рабочим технологическим режимам в разрабатываемом термохимическом реакторе промышленного применения. К внешней боковой стенке цилиндра через тонкую диэлектрическую прокладку прикреплен термометр 6 с термоизолированным от внешних источников тепла спаем с тем, чтобы его температура соответствовала температуре стенки реактора 1. С редукционным клапаном 5 сообщается трубка 7 для сбора газов, выходящих из реактора, в предварительно наполненную водой бутылку 8, помещенную в резервуар с водой 10.

Эксперименты проводили для исходных образцов с различным массовым содержанием влаги, для чего органическое сырье смешивали с соответствующим количеством добавленной воды и тщательно перемешивали до получения однородной пульпы 9, помещаемой в стакан 3 перед проведением процесса пиролиза.

Для достижения условий, необходимых для проведения каждого конкретного эксперимента автоклав нагревали в муфельной печи 2. При этом требуемое значение давления в реакторе 1 поддерживали с помощью предварительно настроенного редукционного клапана путем сброса избыточного давления. Максимальная температура в проведенных опытах варьировалась в пределах 350-550 °С.

Эксперимент проводили следующим образом. После помещения в муфельную печь автоклава, содержащего стакан с образцом подготовленного сырья, и термоизоляции зазоров включали, нагрев муфельной печи. При нагреве до температуры 380-400 °С давление в реакторе достигало порога срабатывания редукционного клапана 5, через который начинали выходить газы с парами воды. При заданной температуре нагрев прекращали, а реактор вынимали из муфельной печи и охлаждали. Полный цикл нагрева-охлаждения занимал время от одного до трех часов. Затем реактор разгерметизировали и извлекали стакан с твердыми компонентами продуктов переработки сырья. Этот остаток представлял из себя ультрадисперсную массу темно-коричневого цвета и нейтрального запаха. По своим свойствам эта масса напоминала обычную золу. При контакте с водой она смачивается и частично тонет, образуя взвесь, которая почти полностью проходит через однослойный бумажный фильтр. Состав газообразных продуктов после переработки в автоклаве при различных температурах и давлениях измеряли прибором Testo t350 S (Германия).

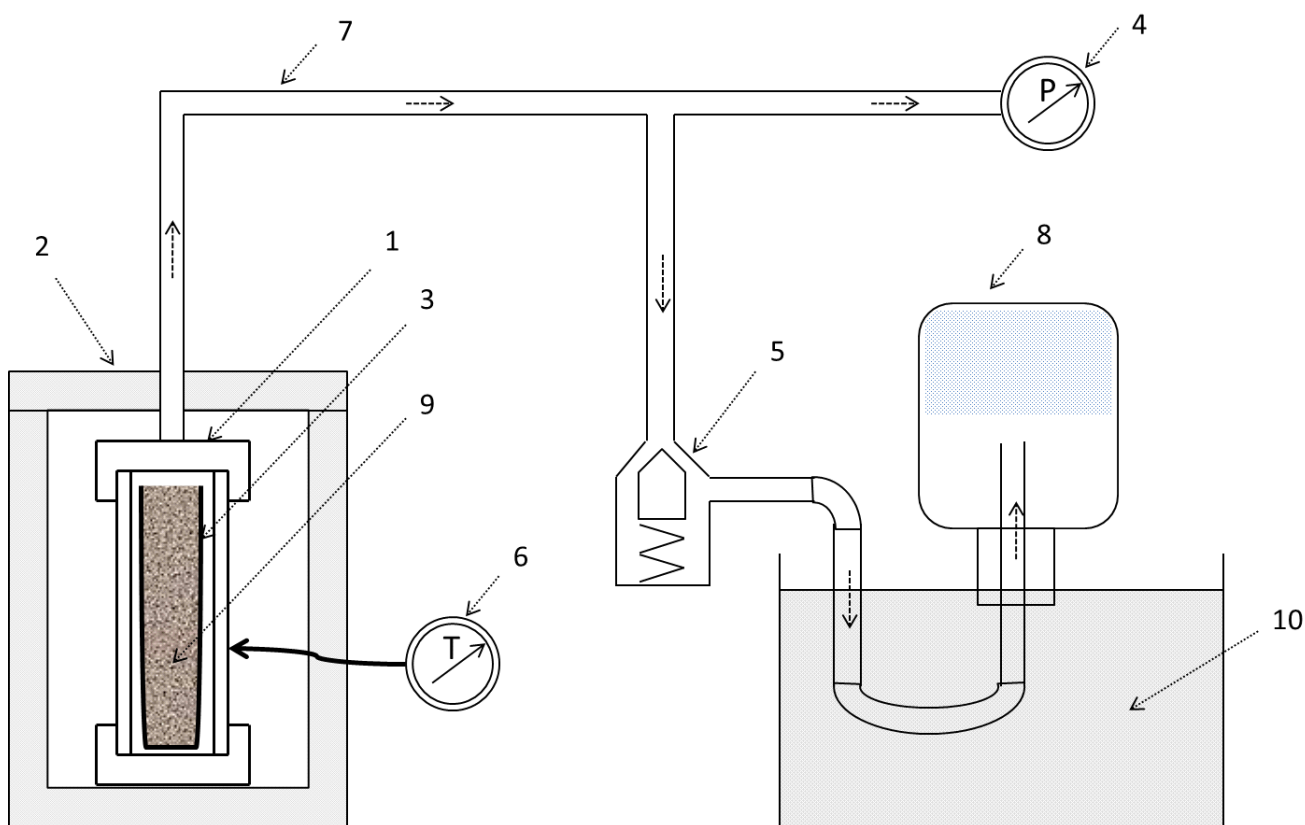


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – реактор (автоклав); 2 – муфельная печь; 3 – стакан; 4 – манометр; 5 – клапан-регулятор давления; 6 – термометр с термопарой; 7 – соединительная трубка; 8 – резервуар для сбора газов; 9 – сырье с водой; 10 – резервуар с водой.

Результаты исследований. В таблице 1 приведены результаты определения сухой массы твердого продукта пиролиза, которые сопоставляли с результатами взвешивания проб исходного органического сырья. Влагосодержание исходных образцов определяли путем выпаривания воды в вытяжном шкафу в течении 6-10 часов при температуре 110-120 ° С. Потеря массы образцов при таких измерениях составляет 75-84%, что соответствует средней влажности образцов порядка 80 %. Масса твердого продукта термохимической переработки образцов оказывалась примерно в 10 раз меньше массы исходного органического вещества. В табл. 1 эффективность утилизации иловых осадков представлена «коэффициентом потери массы» – параметром, представляющим отношение массы конечного сухого продукта к массе исходного сырья [4].

1. Потеря сухой массы твердого вещества при длительной сушке и термохимической переработке иловых осадков.

№ пробы	Масса пробы		Макс. температура, °С	Сухая масса твердого продукта, г	Коэффициент потери массы
	исходное сырье, г	добавленная вода, г			
При термохимической обработке					
16	60,0	60,0	460	6,8	0,11
31	20,0	100,0	465	1,6	0,08
32	20,0	100,0	430	2,3	0,15
34	40,0	80,0	510	3,9	0,1
39	10,0	110,0	450	1,0	0,1
При длительной сушке (10 ч при т-ре 110 °С)					
–	133,4	–	120	27,9	0,21

Проведен анализ состава и количества газов, выходящих из автоклава в результате термохимической обработки. В таблице 2 приведены значения концентрации газов, полученных для проб, обработанных при различных условиях эксперимента. Следует отметить весьма широкий диапазон изменения соотношения газообразных компонентов в продуктах реакции. Это свидетельствует о том, что изменение максимальной температуры может приводить к существенному изменению относительного состава газов. Вместе с тем установлено, что давление водяных паров и газов практически не влияет на состав газообразных продуктов термохимической переработки. По этой причине данные по исследованию зависимости состава газов от давления в реакторе не приводятся.

Количество собранного газа в различных опытах также варьировалось в значительных пределах. Для точного определения количества образовавшегося газа нужно учитывать его объем в подводящих трубках, остающихся при высоком давлении.

Использованный для экспрессного анализа цифровой прибор позволял одновременно определять наличие и других газов. Однозначно можно утверждать, что концентрация углекислого газа и окислов азота в продуктах пиролиза не превышает 0,1 %. В незначительном количестве опытов (примерно 10%) обнаружено присутствие небольшого количества (менее 0,2 %) SO₂.

Объем полученных в результате экспериментов данных недостаточен для объяснения большого разброса в относительных концентрациях составляющих горючего газа. Специально этот вопрос не изучался, поскольку это выходило за рамки основной задачи настоящей работы, которая носит, скорее, прикладной характер и состоит в исследовании возможности переработки иловых остатков экологически эффективным способом, обеспечив при этом максимальное уменьшение массы твердого продукта.

2. Состав газообразных продуктов переработки иловых осадков.

№ пробы	Состав пробы		Макс. температура, °С	Состав газов, %		
	сырье, г	вода, г		СО	H ₂	C _x H _y
32	20	100	440	6	38	56
39	10	110	450	2	4	94
31	20	100	465	15	15	70
16	60	60	480	26	11	63
34	40	80	510	7	13	80
21	40	80	520	13	45	42

Можно предположить, что причинами обнаруженного существенного разброса относительных долей полученных газов в продуктах переработки в конкретных экспериментах являются различия фактических значений парциальных давлений компонентов парогазовой смеси, которые и определяют кинетику гомогенных химических реакций. В то же время контроль этих параметров не был предусмотрен конструкцией лабораторной установки. Реальная ситуация еще более усложняется, если учитывать неоднородность температуры распределения парциальных давлений в направлении потока от реактора до точки сброса газов в приемник через редукционный клапан [5].

Состав твердой фракции после переработки в автоклаве не определялся. Его можно охарактеризовать как мелкодисперсный порошок нейтрального запаха, не содержащий смол или жидкостей.

Выводы. Проведенные эксперименты по пиролизу иловых осадков сточных вод в среде водяного пара высокого давления показали следующее:

- термохимическая переработка приводит к уменьшению сухой массы исходного сырья примерно вдвое с переходом значительной части вещества в газы;

- в составе собранных при атмосферном давлении газов присутствуют только горючие составляющие, практически отсутствует углекислый газ, а также окислы азота и серы;

- горючие газы включают в себя водород и моноокись углерода, при этом фактическое соотношение их концентраций может изменяться в широких пределах в зависимости от технологических режимов обработки.

Полученные экспериментальные результаты подтверждают наличие в иловых осадках сточных вод значительного количества неразложившегося органического вещества даже после длительного хранения на открытых площадках. Показано, что состав получаемых горючих газов может изменяться в широких пределах в зависимости от температуры и других условий проведения процесса пиролиза, что указывает на возможность управления составом полезных газообразных продуктов технологическими методами.

Дальнейшие исследования будут направлены на уточнение технологических параметров пиролиза различного органического сырья в сверхкритических условиях, создание и испытание экспериментальной установки с непрерывным технологическим циклом.

Список литературы

1. Кожевников Ю. А. Использование технологии WRHTP для переработки отходов биомассы. // Ю. А. Кожевников, С. В. Пашкин, В. В. Сербин, Ю. М. Щекочихин // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции "Будущее энергетики: возможности российско-германского сотрудничества" (в рамках года Германии в России), 26-27 февраля 2013 г. – Москва. – С. 28-31.
2. Пашкин С. В. Патент 2408649, МПК В01F 7/10 «Способ переработки органических отходов и устройство для его осуществления». Заявл. 29.12.2008; Бюл. № 29, 2011.
3. Кондратюк В. А., Воскобойников И. В., Щелоков В.А., Пашкин С. В., Иванова М. А. Патент 2464295, МПК В01F 7/10 «Способ термохимической переработки биомассы для получения синтез-газа». Заявл. 16.11.2010. Бюл. № 29, 2011.
4. Чижиков А.Г. Приготовление экологичных котельных биотоплив / А. Г. Чижиков, Ю. А. Кожевников, О. Е. Аладинская // Альтернативная энергетика и экология. – ISJAEE 3.– 2012. – Ч. 1, – с. 96-101.
5. Систер В.Г. Приготовление композитных котельных и моторных биотоплив из альгамассы / В. Г. Систер, Е. М. Иванникова, В. Г. Чирков, Ю. А. Кожевников // Альтернативная энергетика и экология.– ISJAEE, 2013 –Том 2,4,1.

Наведено результати експериментальних досліджень піролізу мулових осадів стічних вод міських очисних споруд у водяному парі високого тиску (у діапазоні 400-550° С за тиску 25-40 МПа та вологості 75%). Встановлено, що у складі утворених газів присутні тільки горючі компоненти за відсутності двоокису вуглецю та окислів азоту. Відносний склад горючих газів у значній мірі залежить від умов проведення експериментів, а їх загальна кількість відповідає втраті сухої маси, одержаної у результаті тривалого сушіння за температури 110° С вихідного мулового осаду. Отримана після піролізу суха маса являє собою ультрадисперсний гігроскопічний порошок темного кольору без запаху, який утворює стійку суспензію у воді. Після пропускання через фільтрувальний папір стандартної щільності суспензія практично не залишає слідів на фільтрі і не зазнає помітного розшарування (осідання твердої фракції) протягом, принаймні, 10 діб.

Мулові опади, піроліз, установка, експерименти, водяна пара, тиск, температура, горючі газу

The results of the experimental studies have been described aimed at the pyrolytic utilization of sewage sludge derived from municipal wastewater treatment plants using the high-pressure steam technology. The steam temperature varied in the range of 400° C to 550° C while the pressure was 25-40 MPa. The initial moisture content in probes of sewage sludge was not less than 75%. Pyrolysis led to a not less than two times decrease in mass of the dry sludge which corresponds to about 10 times reduction of the original weight of the wet sludge. Experiments have shown that combustible gases are present in the resulting gas composition, and no carbon dioxide or nitrogen oxides have been detected. The relative composition of combustible gases is strongly dependent on the experimental conditions, and their amount corresponds to the dry weight loss of initial sludge obtained by a long-term drying procedure at 110° C. The solid dry fraction of the pyrolysis products is a dark fine powder without any specific odor that can be easily mixed with water, without consequent powder subsidence during 10 days after its preparation and without making considerable marks on a conventional paper filter of normal density.

Silt sediments, pyrolysis, installation, experiments, water vapor, pressure, temperature, flammable gases