

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫХ И ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

В.Е. Мессерле^{1,2}, А.Л. Моссэ³, Г. Паскалов⁴, К.А. Умбеткалиев¹, А.Б. Устименко^{5,6*}

¹Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

²Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

³Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

⁴ТОО «Plasma Microsystems», Торранс, Калифорния, США

⁵Институт экспериментальной и теоретической физики, Казахского национального университета им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

⁶ТОО Плазматехника R&D, Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

Выполнен термодинамический анализ с использованием универсальной программы TERRA. Расчеты позволили определить оптимальные параметры процесса плазмохимической конверсии отработанных горюче-смазочных и охлаждающих жидкостей для различных газифицирующих агентов (воздух, водяной пар). На основе расчетов предложена замкнутая схема их комплексной плазмохимической переработки, являющаяся безотходным методом конверсии отходов. Этот метод позволяет одновременно получать синтез-газ, пригодный для производства метанола и электроэнергии, и выделять ценные цветные и редкие металлы в чистом виде с минимальным ущербом для окружающей среды. Предложенная схема переработки отходов предусматривает использование вторичной энергии отходящих потоков для выработки электроэнергии в газовой турбине. Предварительная оценка показала, что можно компенсировать до 30% электрической энергии, необходимой для осуществления плазмохимического процесса за счет использования тепла отходящих потоков. Представленный термодинамический анализ позволил установить связь между параметрами термодинамического равновесия и составом многокомпонентной смеси, а также определить оптимальные массовые отношения перерабатываемых отходов и плазмообразующих газифицирующих агентов для проведения экспериментальных исследований плазмохимической конверсии отработанных горюче-смазочных и охлаждающих жидкостей. Для всесторонней оценки процесса плазмохимической переработки отходов была сделана сравнительная экономическая оценка условного ущерба от выбросов исходных отработанных горюче-смазочных и охлаждающих жидкостей и сернокислотного способа их регенерации по отношению к плазмохимической конверсии. Полученные результаты свидетельствуют о том, что экологическая опасность от продуктов плазмохимической конверсии во много раз ниже, чем от не утилизируемых отработанных горюче-смазочных и охлаждающих жидкостей и даже от их традиционной серно-кислотной регенерации. Показано, что ущерб от серно-кислотной регенерации отходов в 1790 раз больше, чем от их комплексной плазмохимической переработки.

Ключевые слова: плазмохимическая переработка, отработанные смазочные материалы, синтез-газ, ценные металлы, эколого-экономические показатели.

1. Введение

Актуальность переработки отработанных горюче-смазочных и охлаждающих жидкостей, обобщенных под термином отработанные смазочные материалы (ОСМ), наметившаяся в середине прошлого столетия, по мере возрастания численности автомобильной, авиацион-

ной и большегрузной транспортной техники и других аналогичных устройств приобретает все более значимую важность, что следует из представленных рис. 1–3.

По оценкам специалистов, при мировой выработке ОСМ около 500 млн. тонн в год, в литосферу и гидросферу сбрасывается до 84% всех ОСМ [1–3]. Такой большой объем загряз-

*Ответственный автор
E-mail: ust@physics.kz (А.Б. Устименко)

нений представляет большую экологическую опасность. В отличие от нефти и других нефтепродуктов, ОСМ при попадании в окружающую среду еще в меньшей степени обезвреживаются естественным путем (окисление, фотохимические реакции, биоразложение).

На рис. 1 на примере Российской Федерации дана общая картина ключевых моментов, определяющих актуальность обращения в целом к теме отходов и отработанных смазочных масел. Даже в Европейском Союзе (рис. 2) только четверть всех ОСМ подвергается регенерации, остальные сжигаются и сбрасываются в окружающую среду. По некоторым оценкам, слив отработанных масел в почву и водоемы превышает по объему аварийные сбросы и потери нефти при ее добыче, транспортировке и переработке. При этом, отработанные масла и маслосодержащие отходы являются ценным сырьем, которое можно и нужно вернуть в экономику страны. В Казахстане из 100 тыс. тонн ОСМ нелегально сбрасывается в почву и водоемы от 26 до 77%; 40–48% – собирается, но из всех собранных ОСМ только 14–15%

идет на регенерацию, а остальные 26–33% используются как топливо или сжигаются [2–4]. Примерно аналогичная ситуация имеет место в Беларуси и других странах СНГ.

Из достаточно широкого ряда существующих способов регенерации или ликвидации ОСМ наиболее простым и распространенным является их непосредственное сжигание. При низкой экономичности такого процесса результатом его становится загрязнение окружающей среды за счет выброса в атмосферу токсичных веществ. Существует ряд технологий регенерации ОСМ, основные из которых представлены в таблице 1. Наиболее распространенная технологий регенерации ОСМ – серноокислотная очистка, однако она сопряжена с образованием особо вредных отходов – кислым гудроном.

К сожалению, до сих пор нет каких-либо серьезных разработок по переработке ОСМ в целевые продукты. Поэтому особое внимание в мире уделяется разработке новых, более безопасных и эффективных способов переработки ОСМ.



Рис. 1. Актуальность проблемы переработки отработанных смазочных материалов в РФ.

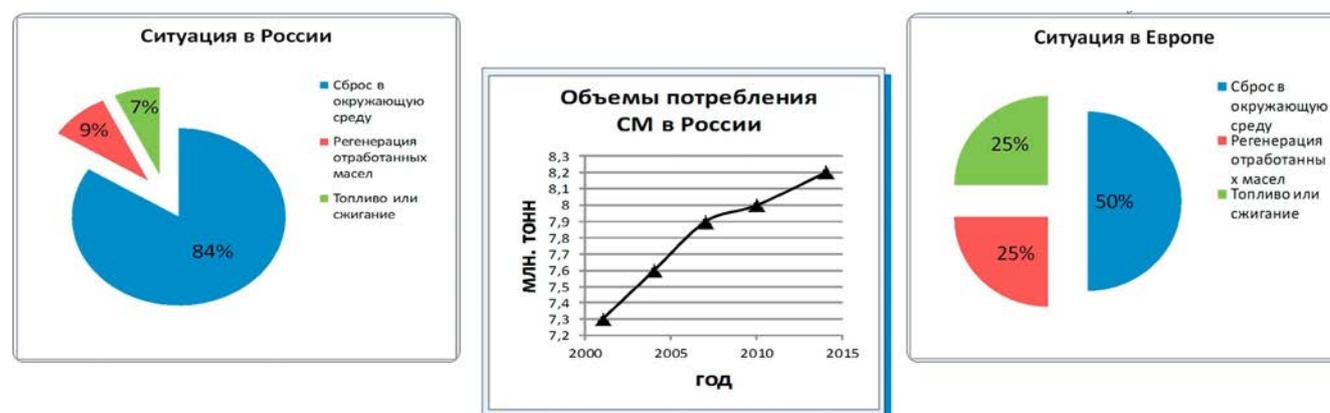


Рис. 2. Ситуация по обращению с ОСМ в РФ и ЕС.

Таблица 1. Методы регенерации ОСМ

Методы регенерации масел	Составляющие технологии	Примечания
Физические методы	Отстаивание	- долгосрочный и не всегда эффективный
	Центрифугирование	+ эффективнее, чем отстаивание - энергозатратный
	Фильтрация	- специфичный процесс
Физико-химические методы	Коагуляция	- несамостоятельный процесс
	Адсорбционная очистка	- неэкологичный процесс (утилизация большого количества адсорбента)
	Ионно-обменная очистка	- неполная очистка масел (остаток смолистых веществ)
Химические методы	Сернокислотная очистка	- неэкологичный процесс (кислый гудрон в остатке)
	Гидроочистка	- потребность в водороде - остаток: полициклические арены и токсичные соединения хлора
	Процессы с применением натрия и его соединения	- потребность в оборудовании

Перспективной технологией переработки различных отходов является их плазмохимическая конверсия [5–24]. Поддержку и постоянное внимание этому направлению оказывает научный руководитель Института проблем горения Зулхаир Аймухаметович Мансуров, к 75-летию Юбилею которого приурочен данный выпуск журнала «Горение и плазмохимия». Поздравляем Зулхаира Аймухаметовича с этой замечательной датой, желаем здоровья и дальнейших творческих успехов!

Плазмохимическая переработка ОСМ позволяет повысить основные эколого-экономические показатели процесса (степень конверсии, выход целевых продуктов, снижение вредных выбросов). Однако данный метод переработки ОСМ характеризуется относительно высокими затратами электроэнергии на процесс. Для оптимизации плазмохимической конверсии ОСМ выполнен термодинамический анализ ее смесей с воздухом и с водяным паром как наиболее эффективным газифицирующим агентам для получения высококалорийного синтез-газа.

2. Методы и материалы

Состав ОСМ напрямую зависит от состава исходных масел и технологии их производства. При получении смазочных материалов, в качестве базового масла (основы) применяются дистиллятные базовые масла и базовые остаточные масла. В связи с этим в состав смазочных материалов входят следующие углеводороды: нафтенновые – базовые масла из на-

фтенновой нефти (с повышенным содержанием нафтеннов), которые считаются самыми подходящими для производства масел различного назначения; парафины средней длины цепи (длинные парафины удаляются при депарафинизации); низко-конденсированная ароматика (высоко-конденсированная ароматика удаляется в процессе деасфальтизации). В соответствии с вышесказанным, в состав ОСМ входят продукты термической деструкции парафинов, продукты конденсации и уплотнения нафтеннов и ароматики. Кроме того, необходимо учитывать продукты окисления углеводородов, разжижения масел топливом, обводнение, механические примеси и наличие присадок. Неорганическая составляющая отработанных масел главным образом обусловлена составом присадок и продуктами эрозии материалов двигателей и узлов рабочих механизмов.

Присадки не претерпевают химических превращений в процессе использования смазочных материалов. Существуют присадки, различающиеся по элементному составу и включающие органические соединения и металлы различных групп (таблица 2).

Максимальные концентрации в анализируемом составе ОСМ наблюдаются для цинка и кальция. Данные металлы входят в состав моющих присадок, которые составляют основную долю присадок для масел, применяемых в двигателях внутреннего сгорания. Также, в относительно большом количестве присутствует железо, которое появляется в ОСМ в результате процесса эрозии материалов дви-

Таблица 2. Результаты элементного анализа слива отработанных масел

№	Элемент	Содержание, масс. %	
		а	б
1	Ag	≤0.00002	≤0.00004
2	Al	0.002	0.0023
3	As	≤0.00004	≤0.00007
4	B	0.000053	≤0.00002
5	Ba	0.00022	0.00039
6	Be	≤0.0000033	≤0.000004
7	Bi	≤0.00009	≤0.00014
8	Ca	0.11	0.12
9	Cd	0.00002	0.00003
10	Co	≤0.000009	≤0.000014
11	Cr	0.00032	0.00031
12	Cu	0.005	0.005
13	Fe	0.019	0.019
14	Ga	≤0.0005	≤0.0008
15	Hg	≤0.00004	≤0.00006
16	In	≤0.0002	≤0.0004
17	K	≤0.00009	≤0.00014
18	Li	0.0000086	0.000018
19	Mg	0.0019	0.0019
20	Mn	0.00023	0.00024
21	Mo	0.0001	0.0001
22	Na	0.0019	0.018
23	Ni	0.00028	0.0003
24	P	0.046	0.045
25	Pb	0.0014	0.0018
26	Sb	≤0.00004	≤0.00007
27	Se	≤0.00009	≤0.00014
28	Si	0.00051	0.00045
29	Sn	0.0003	0.0003
30	Sr	0.0002	0.00022
31	Ti	0.000083	0.0001
32	Tl	≤0.0009	≤0.0014
33	V	0.0006	0.0006
34	W	≤0.00009	≤0.00014
35	Zn	0.052	0.052
36	C	85.8±0.4	
37	H	13.2±0.04	
38	S	1,0±0.06	
39	N	0.36±0.03	

гателей. Фосфор и медь входят в состав антиокислительных присадок. Молибден – является составляющей частью антифрикционных присадок. Остальные металлы, входящие в состав данного ОСМ, являются результатом эрозии деталей рабочих механизмов.

В процессе плазмохимической переработки ОСМ, металлы выделяются в виде твердого остатка – шлама, в котором они содержатся как в чистом виде, так и в виде оксидов. Существуют методы грануляции и выделения из этого шлама редких металлов, представляющих существенный экономический интерес: талий, галлий, теллур, стронций.

В данной работе была использована смесь слива отработанных масел с дизельных двигателей следующих марок:

- М-10Г2(к) – масло, слитое с дизельного двигателя автопогрузчика, выпуска 2001 года. Регламентируемая наработка масла в данном двигателе составила 150 часов.
- М-8Г2 – масло с двигателя автомашины КамАЗ 5110, выпуска 2000 года, со сливом масла после 30000 км пробега.
- Трансмиссионное масло марки «А», слитое с трансмиссионной системы автопогрузчика выпуска 2001 года.

Данная смесь слива масел должным образом характеризует средний состав отработанных масел большегрузной и сельскохозяйственной техники. Элементный анализ проб ОСМ (таблица 2) получен с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии и пиролизной хроматографии, методом двойного сжигания. При отборе проб ОСМ на анализ отбирались два образца: первый – с верхних слоев ОСМ, второй – с нижних слоев. Это объясняется тем, что ОСМ являются смесью большого количества эмульсий и суспензий, в составе которых есть быстро разлагаемые эмульсии и быстро седиментирующиеся суспензии. В столбце а приведены результаты анализа образцов, отобранных с верхних слоев ОСМ, а в столбце б результаты анализа проб с нижних слоев ОСМ.

В связи с тем, что большое количество металлов содержится в пренебрежимо малых количествах, элементы с содержанием менее одной тысячной не учитывались, и для последующих расчетов использовался усредненный по столбцам а и б состав ОСМ, представленный в таблице 3.

Усредненная брутто-формула отработанного масла имеет следующий вид: $C_{7,125}H_{13,2}S_{0,029375}Na_{0,025}Al_{0,000074}Ca_{0,00275}Cu_{0,000078125}Fe_{0,000339286}Mg_{0,00008333}Na_{0,000082609}P_{0,001483871}Pb_{0,000006763}Zn_{0,0008}$.

Поскольку содержание кислорода в ОСМ пренебрежимо мало по сравнению с его содержанием в газифицирующем агенте, его концентрация в брутто-формуле не учитывается. Технологическая схема плазменной установки для переработки ОСМ показана на рис. 3.

Таблица 3. Усредненный состав ОСМ

№ п\п	Элемент	Содержание, масс. %
1	C	85.4
2	H	13.1
3	S	0.93
4	N	0.33
5	Al	0.002
6	Ca	0.11
7	Cu	0.005
8	Fe	0.019
9	Mg	0.002
10	Na	0.002
11	P	0.046
12	Pb	0.002
13	Zn	0.052

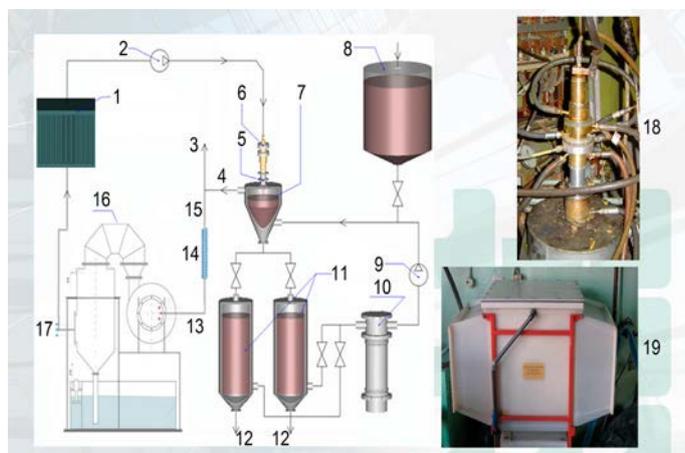


Рис. 3. Технологическая схема плазменной установки для переработки ОСМ: 1 – ионно-обменный фильтр; 2 – компрессор; 3 – отбор газов на анализ; 4 – газы из плазменного реактора; 5 – плазменный реактор по схеме «затопленная струя»; 6 – плазмотрон постоянного тока; 7 – емкость для закалки газов плазменного пиролиза; 8 – емкость для подачи закалочной жидкости; 9 – насос; 10 – теплообменник; 11 – отстойник закалочной жидкости; 12 – слив закалочной жидкости с наночастицами; 13 – вход газа в центробежно-барботажный аппарат (ЦБА); 14 – охлаждающий патрубок; 15 – газы плазменного пиролиза в систему газоочистки и разделения; 16 – ЦБА; 17 – выход газов из ЦБА, 18 – фотография реактора по схеме «затопленная струя» с плазмотроном в сборе; 19 – фотография ионно-обменного фильтра.

2.1. Термодинамический анализ

Термодинамический анализ процесса плазменной конверсии системы ОСМ в воздушной и паровой средах был выполнен с использованием универсальной программы TERRA [9]. В отличие от традиционных в химической термодинамике методов расчета параметров равновесия с использованием энергии Гиббса, констант равновесия и закона действующих масс Гульдберга и Вааге, программа TERRA, базируется на принципе максимума энтропии для изолированных термодинамических систем, находящихся в состоянии равновесия. База данных программы TERRA содержит термодинамические свойства более 3000 индивидуальных веществ в интервале температур от 300 до 6000 К.

Выполнены расчеты воздушно-плазменной и паро-плазменной газификации ОСМ в интервале температур 500–5000 К и давлении 1 атм. Исходя из стехиометрии реакции взаимодействия отработанного масла с кислородом воздуха для полного превращения сырья в синтез-газ, с учетом содержания кислорода в воздухе, необходимо массовое отношение ОСМ к окислителю (кислороду), равное 1 : 1.15. Это означает, что для газификации 1 кг ОСМ в воздушной плазме необходимо 5 кг воздуха. Для газификации 1 кг ОСМ в паровой плазме необходимо 1.3 кг пара.

Результаты расчетов представлены на рис. 4–8. При температуре 1200 К, обеспечивающей полную газификацию углерода ОСМ в воздушной и паровой плазме, получен следующий состав горючего газа, об. %: CO – 25.6, H₂ – 23.3, CO₂ – 0.4, N₂ – 50.1, H₂O – 0.5 и CO – 33.6, H₂ – 64.7, CO₂ – 0.3, N₂ – 0.1, H₂O – 0.7, соответственно (рис. 4 и 5).

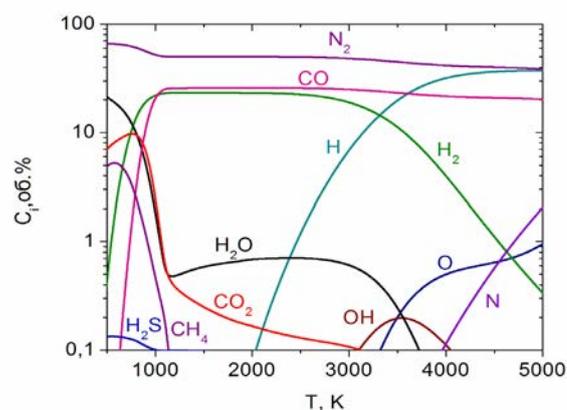


Рис. 4. Зависимость состава газовой фазы от температуры процесса воздушно-плазменной газификации ОСМ.

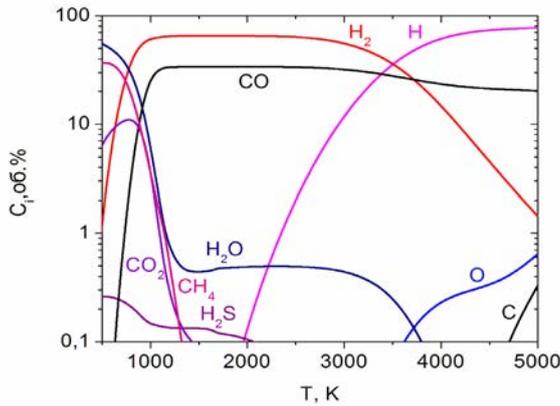


Рис. 5. Зависимость состава газовой фазы от температуры процесса пароплазменной газификации ОСМ.

В обоих случаях при увеличении температуры процесса (до 3000 К) состав газовой фазы практически не изменяется. Из рис. 4 и 5 видно, что газовая фаза в основном представлена синтез-газом ($\text{CO} + \text{H}_2$) с концентрацией 58.9 и 98.5 об.%, соответственно. Суммарная концентрация балластирующих примесей (CO_2 , H_2O) не превышает 1.0 об.%. Что касается молекулярного азота, при воздушной газификации его концентрация составляет 50.1 об.%, а при паровой газификации – 0.1 об.%.

Одним из критериев эффективности процесса переработки отходов является достижение степени полной газификации содержащегося в них углерода. Степень газификации углерода рассчитывается по формуле:

$$X_c = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{нач}}} \cdot 100\%$$

где $C_{\text{нач}}$ и $C_{\text{кон}}$ исходные и конечные концентрации углерода в отходах и твердом остатке соответственно.

На рис. 6 представлены степени газификации ОСМ в воздушной (кривая 1) и паровой (кривая 2) средах в зависимости от температуры. Из рисунка следует, что степень газификации возрастает с ростом температуры в обоих случаях, но при воздушной газификации несколько быстрее, чем при паровой. Тем не менее, при температуре $T=1200$ К степень газификации достигает 100% для обоих процессов.

Это также следует из рис. 7 и 8, из которых видно, что концентрация конденсированного углерода ОСМ резко снижается с повышением температуры. При температуре, превышающей 1200 К, его концентрация составляет

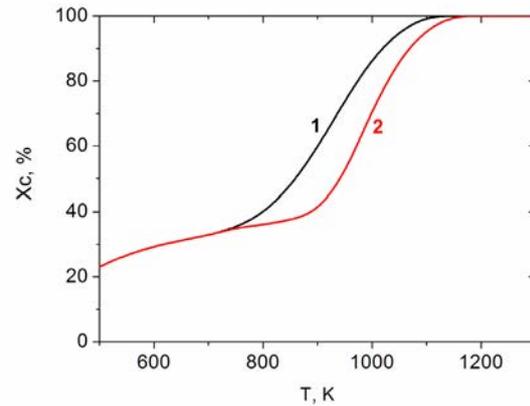


Рис. 6. Зависимость степени газификации ОСМ от температуры воздушной (1) и паровой (2) газификации.

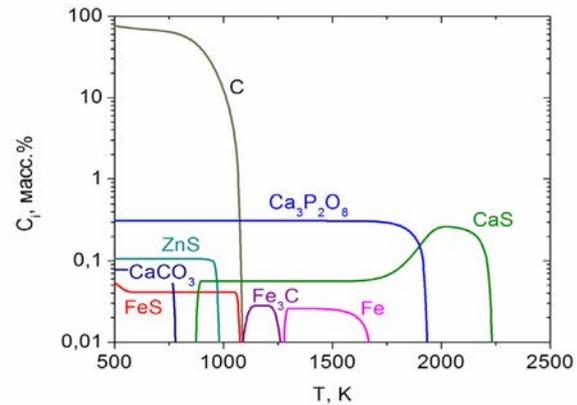


Рис. 7. Зависимость состава конденсированной фазы от температуры процесса воздушно-плазменной газификации ОСМ.

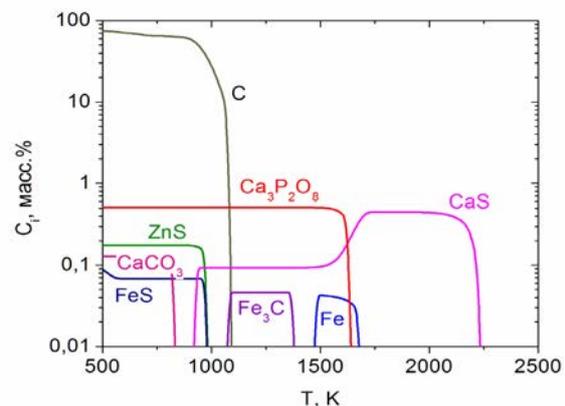


Рис. 8. Зависимость состава конденсированной фазы от температуры процесса паро-плазменной газификации ОСМ.

менее 0.01%. При температуре выше 1200 К конденсированная фаза преимущественно трикальцийфосфатом ($\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$) и сульфидом кальция (CaS).

На рис. 9 представлена зависимость от температуры приведенных к одному килограмму рабочего тела удельных энергозатрат (Q_{sp}) на процесс воздушной (кривая 1) и паровой (кривая 2) газификации ОСМ. Видно, что кривые качественно подобны. При этом удельные энергозатраты при температуре 1200 К составляют 0.77 и 2.09 кВт ч/кг, соответственно для воздушной и паровой газификации ОСМ. Большие энергозатраты при паровой газификации объясняются эндотермическим эффектом от реакции газификации углерода водяным паром до СО: $C+H_2O=CO+H_2$.

Расчеты показали, что при воздушной и паровой плазменной газификации ОСМ производится высококалорийный горючий газ с выходом синтез-газа 48.9 и 98.3%, соответственно. Теплота сгорания получаемого газа составляет 5870 и 22575 кДж/кг для воздушной и паровой газификации ОСМ, соответственно. При этом вредных компонентов в продуктах газификации ОСМ не выявлено.

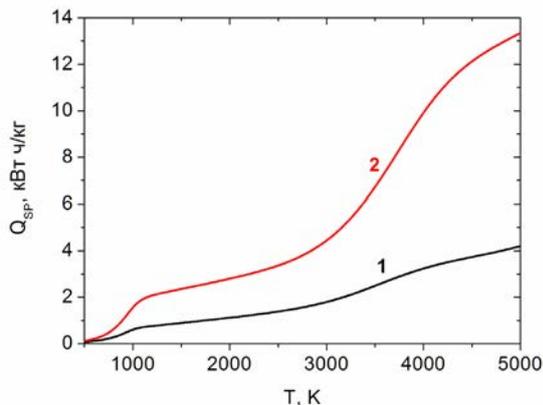


Рис. 9. Удельные энергозатраты на воздушную (1) и паровую газификацию (2) ОСМ в зависимости от температуры процесса.

2.2. Эколого-экономическая оценка

Полученные результаты позволили выполнить предварительную экономическую оценку процесса плазмохимической конверсии ОСМ на заданную производительность, равную 90000 т/год по сырью. Материальный баланс (таблица 4) показал, что ценные цветные и редкие металлы содержатся в количестве от нескольких десятков грамм до нескольких килограммов на тонну шлака, что представляет собой промышленный интерес. Была сделана стоимостная оценка выделения этой ценной части конечных продуктов, которая учтена в общей экономической оценке процесса.

Для всесторонней оценки данного процесса был сделан расчет сравнительной оценки условного ущерба от выбросов исходных ОСМ и сернокислотного способа их регенерации по отношению к плазмохимической конверсии. Результаты оказались более чем убедительными, в пользу плазменной технологии. Все основные технико-экономические и экологические показатели показаны в сводной таблице 4. Стоимостная оценка извлечения ценных металлов из шлаковых остатков плазмохимической конверсии ОСМ дана в таблице 5. Эти данные подтверждают экономическую целесообразность извлечения ценных металлов из шлаковых остатков плазмохимической переработки ОСМ.

Предлагаемый системный и комплексный подход к переработке ОСМ дополнительно обеспечивает снижение экологической нагрузки на окружающую среду. Мировое потребление цветных металлов ежегодно прирастает примерно на 2.5–3%, а черных металлов – на 2%. Промышленный рост потребления прогнозируется и в РФ, но потребности в большинстве цветных и особенно редких (Ti, Ta, Nb, Zr) металлов для российских металлургических, машиностроительных и других предприятий обеспечиваются главным образом за счет импорта. Выход на относительно устойчивые показатели развития минерально-сырьевого комплекса страны возможен только по так называемому «перспективному варианту» к 2020–2022 гг. Реализация этого варианта потребует привлечения дополнительных средств, включая средства отечественных недропользователей и зарубежных инвесторов. Следовательно, проблема удовлетворения возрастающей потребности промышленности России в цветных и редких металлах останется актуальной и после 2020 г. Поскольку в Российской Федерации прогнозируется рост внутреннего потребления редких и цветных металлов, такая разнообразная продукция (производимая даже в небольших объемах) будет востребована.

Для всесторонней оценки данного процесса была сделана сравнительная оценка условного ущерба, выраженного в рублях, от выбросов исходных ОСМ и сернокислотного способа их регенерации по отношению к плазмохимической конверсии. Результаты оказались более чем убедительными. Они, наряду со сравнительными технико-экономическими и экологическими показателями различных процессов утилизации ОСМ, представлены в иллюстрационных таблицах 6–9.

Таблица 4. Материальный баланс плазмохимической переработки ОСМ

Материал	Состав	Содержание элемента, %	Расход, т/год	Компонент	Равновесная концентрация моль/кг	Мг, кг/кмоль	Мольный расход, кмоль/год	Массовый расход, т/год		
Отработанное масло	C	85.3	90000	CO	26.96	28	4853106	135886.97		
	H	13.2		H ₂	58.85	2	10592190	21184.38		
	S	0.93		CO ₂	0.16	44	28393.56	1249.32		
	N	0.33		H ₂ O	0.47	18	85316.58	1535.7		
	Ca	0.11		H ₂ S	0.13	34	23129.64	786.41		
	Al	0.002		N ₂	0.06	28	11197.55	313.53		
	Cu	0.005		C(к)	7.7	12	1386176.4	16634.12		
	Fe	0.019		CH ₄	0.63	16	114176.34	1826.82		
	Mg	0.002		S	4.31·10 ⁻⁹	32	0.00078	2.48·10 ⁻⁵		
	Na	0.0019		SO ₂	7.21·10 ⁻¹¹	64	1.298·10 ⁻⁵	8.30·10 ⁻⁷		
	Pb	0.002		NO	1.14·10 ⁻¹³	30	2.055·10 ⁻⁸	6.17·10 ⁻¹⁰		
	Zn	0.052		NO ₂	1.93·10 ⁻²²	46	3.472·10 ⁻¹⁷	1.60·10 ⁻¹⁸		
	Sr	0.0002		NH ₃	0.000248	17	44.64	0.76		
	Tl	0.00011		C ₂ H ₂	6.63·10 ⁻⁶	26	1.19	0.03		
	W	0.00011		C ₂ H ₄	5.09·10 ⁻⁵	28	9.16	0.26		
	Ga	0.0007		C ₂ H ₆	5.27·10 ⁻⁶	30	0.95	0.03		
	P	0.046		C ₃ H ₈	1.33·10 ⁻¹⁰	44	2.4·10 ⁻⁵	1.05·10 ⁻⁶		
						C ₆ H ₆	2.53·10 ⁻¹²	78	4.559·10 ⁻⁷	3.55·10 ⁻⁸
						CS	1.97·10 ⁻⁷	44	0.035	0.0016
						HCN	0.000194	27	34.96	0.94
				Al	1.47·10 ⁻¹⁹	27	2.645·10 ⁻¹⁴	7.14·10 ⁻¹⁶		
				Al ₂ O ₃	1.93·10 ⁻²²	102	3.472·10 ⁻¹⁷	3.54·10 ⁻¹⁸		
				Ga	3.43·10 ⁻⁷	70	0.062	0.005		
				GaO	4.37·10 ⁻¹⁴	86	7.859·10 ⁻⁹	6.75·10 ⁻¹⁰		
				Tl(c)	2.86·10 ⁻³⁰	204	5.153·10 ⁻²⁵	1.05·10 ⁻²⁵		
				Tl	2.99·10 ⁻⁵	204	5.38	1.26		
				TlO	9.54·10 ⁻¹⁸	220	1.718E ⁻¹²	3.78·10 ⁻¹³		
				Zn	0.003996	65	719.19	46.75		
				ZnO	2.17·10 ⁻¹⁴	81	3.9·10 ⁻⁹	3.16·10 ⁻¹⁰		
				Fe	2.69·10 ⁻⁹	56	0.00048	2.72·10 ⁻⁵		
				FeO	1.44·10 ⁻¹⁵	72	2.592·10 ⁻¹⁰	1.87·10 ⁻¹¹		
				W	1.93·10 ⁻²²	184	3.472·10 ⁻¹⁷	6.38·10 ⁻¹⁸		
				WO	1.93·10 ⁻²²	200	3.472·10 ⁻¹⁷	6.94·10 ⁻¹⁸		
				Ca	2.84·10 ⁻¹⁵	40	5.104·10 ⁻¹⁰	2.04·10 ⁻¹¹		
				CaO	2.02·10 ⁻²¹	56	3.628·10 ⁻¹⁶	2.03·10 ⁻¹⁷		
				Sr	7.15·10 ⁻¹⁵	88	1.287·10 ⁻⁹	1.13·10 ⁻¹⁰		
				Cu	0.0004	64	69.8	4.47		
				Mg	6.09·10 ⁻¹⁰	24	0.00011	2.63·10 ⁻⁶		
				MgO	7.71·10 ⁻¹⁷	40	1.389·10 ⁻¹¹	5.55·10 ⁻¹³		
				Pb	2.25·10 ⁻⁵	207	4.05	0.84		
				PbO	7.25·10 ⁻¹²	223	1.305·10 ⁻⁶	2.91·10 ⁻⁷		
Плазмаобразующий газ	H ₂ O _r		90000	Na	0.000409	23	73.57	1.69		
				NaO	1.75·10 ⁻¹⁵	39	3.153·10 ⁻¹⁰	1.23·10 ⁻¹¹		
				Прочие				530.36		
Итого:			180000					180000		

Таблица 5. Стоимостная оценка извлечения ценных металлов из шлаковых остатков плазмохимической конверсии ОСМ

Компонент	кг/год	масс. %	Цена, руб/кг	Общая годовая стоимость, тыс. руб.
Zn	53525.72	0.86	90	4817.31
Cu	4470	0.07	250	11117.5
Na	1937.36	0.03	50	96.87
Tl	1257.13	0.02	39000	49028.0
Pb	959.91	0.02	200	191.98
Ga	4.95	0	36000	178.2
Итого	62155.1			65429.86

Таблица 6. Эколого-экономическая оценка ущерба окружающей среде от ОСМ и продуктов их плазмохимической конверсии.

Состав продуктов	масс. %	Масса, т/год	Агрессивность	Приведенная масса	Пром-зона	Нас. пункт	Ущерб усл. тонн	Кэфф. рассеивания	Кэфф. рассеивания	Ущерб руб/год
Ущерб от выбросов ОСМ в окружающую среду										
C	85.3	76770	Органическая составляющая ОСМ							235·10 ⁹
H ₂	13.2	11880								
S	0.06	54	0	0	4	40	308.16	0.615	2.667	0
N	0.35	315	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	0.11	99	15.18	1502.82	4	40	308.16	0.615	2.667	3.04·10 ⁷
Al	0.002	1.8	15.18	27.324	4	40	308.16	0.615	2.667	5.527·10 ⁵
Cu	0.005	4.5	15.18	68.31	4	40	308.16	0.615	2.667	1.382·10 ⁶
Fe	0.019	17.1	15.18	259.578	4	40	308.16	0.615	2.667	5.251·10 ⁶
Mg	0.002	1.8	15.18	27.324	4	40	308.16	0.615	2.667	5.527·10 ⁵
Na	0.0019	1.71	15.18	25.958	4	40	308.16	0.615	2.667	5.251·10 ⁶
Pb	0.002	1.8	22360.7	40249.26	4	40	308.16	0.615	2.667	8.142·10 ⁸
Zn	0.052	46.8	15.18	710.424	4	40	308.16	0.615	2.667	1.437·10 ⁷
Sr	0.0002	0.18	15.18	2.732	4	40	308.16	0.615	2.667	5.527·10 ⁴
Ti	0.00011	0.099	15.18	1.503	4	40	308.16	0.615	2.667	3.04·10 ⁴
W	0.00011	0.099	15.18	1.503	4	40	308.16	0.615	2.667	3.04·10 ⁴
Ga	0.0007	0.63	15.18	9.563	4	40	308.16	0.615	2.667	1.934·10 ⁵
Итого:										2.364·10 ¹¹
Ущерб от плазмохимической паровой конверсии ОСМ										
SO ₂	-	8.305·10 ⁻⁷	16.43	1.364·10 ⁻⁵	4	40	308.16	0.615	2.667	2.76·10 ⁻²
NO	-	6.166·10 ⁻¹⁰	21.21	1.308·10 ⁻⁸	4	40	308.16	0.615	2.667	2.65·10 ⁻⁵
NO ₂	-	1.597·10 ⁻¹⁷	25.98	4.149·10 ⁻¹⁷	4	40	308.16	0.615	2.667	8.39·10 ⁻¹⁴
NH ₃	-	0.7589	4.65	3.529	4	40	308.16	0.615	2.667	7.14·10 ³
CO ₂	-	36	1.26	45.36	4	40	308.16	0.615	2.667	9.18·10 ⁴
H ₂ S	-	36	41.08	1479	4	40	308.16	0.615	2.667	2.99·10 ⁶
Итого:										3.09·10 ⁶

Оценочный расчет, выполненный по данным таблиц 6–9, позволил получить следующие сравнительные эколого-экономические показатели процессов серно-кислотной регенерации и комплексной плазмохимической переработки ОСМ:

– ущерб от неутилизованных ОСМ составляет 236.4 млрд. рублей;

– ущерб от серно-кислотной регенерации ОСМ составляет 5.5 млрд. рублей;

– ущерб от комплексной плазмохимической переработки ОСМ составляет 3.09 млн. рублей;

– ущерб от неутилизованных ОСМ в 76500 раз больше, чем от комплексной плазмохимической переработки ОСМ;

– ущерб от серно-кислотной регенерации ОСМ в 1790 раз больше, чем от комплексной плазмохимической переработки ОСМ.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что экологическая опасность от продуктов плазмохимической конверсии во много раз ниже, чем от неутилизованных ОСМ и даже от традиционной серно-кислотной регенерации ОСМ.

Таблица 7. Эколого-экономическая оценка ущерба окружающей среде от сернокислотного метода регенерации ОСМ

Состав	ПДКр.з.*, мг/м ³	Масса, тонн	Коэффициент относительной агрессивности	Относительная опасность	Ущерб, млн.руб
Серная кислота	100	1350	0.01	2.6	1785.9
Шлам и механические примеси	0.001	540	1000	2.6	714.4
Сульфокислоты	0.05	11070	20	2.6	1464.3
Смолы	0.05	7290	20	2.6	964.4
Асфальтены	0.05	4590	20	2.6	607.2
Итого:					5500.0

* ПДКр.з. – предельно допустимая концентрация вредных веществ в рабочей зоне.

Таблица 8. Экономические показатели процесса плазмохимической паровой конверсии ОСМ

Основные статьи расходов	Кол-во единиц	Ориентировочная стоимость, млн.руб	Основные статьи доходов	Кол-во единиц	Ориентировочная стоимость, млн.руб
1. Оборудование:			1. Продукция:		
Плазмохимический модуль	2	12500000	синтез-газ	344.5 млн м ³ /год	51645000
Котел-утилизатор	1	5700000	водород	41 млн м ³ /год	10367532
Электрофильтр	1	2955000	цветные металлы	56 тонн/год	48500000
Колонны абсорбции	2	31130000	сажа	19900 т/год	9520000
Колонны МЭА очистки	1	14100000	2. Электрическая энергия	7.6 МВт	17632000
ГТУ	1	4750000	3. Итого доходов		137664000
Газгольдеры	3	3300000	4. Рентабельность производства		76%
Блок извлечения металлов	1	20000000	5. Себестоимость единицы продукции, руб/м ³		0.47
2. Электрическая мощность	25 МВт	58000000			
3. Заработная плата	50 человек	18000000			
4. Затраты на проектирование	10% от капитальных затрат	9443500	6. Срок окупаемости		6 лет
5. Итого расходов		179878500			

Таблица 9. Основные технико-экономические и экологические показатели

Показатели	Расчетные данные
Производительность установки, т/год	90000
Требуемая мощность плазмотронов, кВт	24120
Требуемая мощность 1 плазмотрона, кВт	8000
Расход сырья, кг/ч	10274.4
Расход водяного пара, кг/ч	10274.4
Температура, К	1200
Давление, МПа	0.1
Производительность установки по синтез-газу, млн. м ³ /год	344.3
Соотношение CO:H ₂	1:2.2
Удельный выход (CO+H ₂), м ³ /кг ОСМ	3.8
Расходы сырья на 1 нм ³ (CO+H ₂), кг	0.26
Степень превращения углерода сырья в конечные продукты, %	99.95
Степень превращения углерода сырья в целевые продукты, %	88.5
Степень превращения водорода сырья в целевые продукты, %	89.1
Удельные энергозатраты на 1 м ³ ОСМ, кВт·ч/м ³ ОСМ (кДж/м ³)	2.41
Удельные энергозатраты на 1 м ³ синтез-газа, кВт·ч/м ³ синтез-газа (кДж/м ³)	2.68
Произведенная электрическая мощность, кВт	7600
Себестоимость продукции, руб/м ³	0.47
Рентабельность производства, %	76.5
Срок окупаемости, лет	6
Сравнение условного ущерба от слива ОСМ в окружающую среду, и плазмохимической конверсии, млн. руб	$2.364 \cdot 10^5 / 3.09 = 76500$
Сравнение условного ущерба от сернокислотного метода регенерации и плазмохимической конверсии, млн. руб	$5500 / 3.09 = 1790$

3. Заключение

Предложенная схема плазмохимической конверсии ОСМ предусматривает использование вторичной энергии отходящих потоков для выработки электроэнергии в газовой турбине. Руководствуясь принципом максимального снижения удельных энергозатрат, помимо определения соответствующих рабочих параметров рассматриваемого процесса, предложена замкнутая схема комплексной плазмохимической переработки ОСМ. Предварительная оценка показала, что можно компенсировать до 30% электрической энергии, необходимой для осуществления процесса за счет использования тепла отходящих потоков. Причем, чем больше производительность установки, тем больше компенсация.

Технология плазмохимической конверсии ОСМ является практически безотходным методом комплексной переработки ОСМ, позволяющим одновременно получать синтез-газ с массовым отношением CO к H₂, пригодном

для получения метанола, производства электроэнергии, на четверть покрывающей потребность в электропитании плазмотрона и концентрировать ценные цветные и редкие металлы в чистом виде с минимальным ущербом для окружающей среды.

Представленный термодинамический анализ с использованием универсальной программы TERRA, позволил установить связь между параметрами термодинамического равновесия и составом многокомпонентной смеси, а также определить оптимальные массовые отношения перерабатываемых отходов и плазмообразующих газифицирующих агентов для проведения экспериментальных исследований плазмохимической конверсии ОСМ.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ИТ СО РАН (Номер гос. регистрации 121031800229-1).

Литература

- [1]. Razina G.N., Tsekov O.O., Ushyin N.S. Economic and Environmental estimations of Prospects for Plasma chemical processing of spent lubricant // High temperature material processes: an Int. J. – 2012. – Vol.16, №3. – С.189–212. <https://doi.org/10.1007/s10891-008-0083-7>
- [2]. Судьбы отработанного масла: взгляд из Казахстана. Обработанные масла, смазочные материалы и перспективы их утилизации // ПРОЕКТАНТ – сайт проектировщиков Казахстана. – 2013. – 30 мая. <https://www.proektant.kz/content/363.html>
- [3]. Душкина Ю.Н., Мустафина В.В., Демидова З.Н. 22 млрд. тонн отходов у нас под ногами, 7 млрд. тонн из них – токсичны. // Успех – Success. Бизнес-издание первых руководителей. – 2011. – <http://success.kz/archive/2011/85-22-mlrd-tonn-othodov-u-nas-pod-nogami-7-mlrd-tonn-iz-nih-toksichny.html>
- [4]. В РК переработали более 100 тысяч тонн старых шин, аккумуляторов и масел // Интернет-издание Dialog. – 2019. – 26 марта. <https://dialog.kz/articles/day-zhest/2019-03-26/v-rk-pererabotali-bolee-100-tysyach-tonn-staryh-shin-akkumulyatorov-i>
- [5]. Разина Г.Н., Цеков О.О. Плазмохимическая конверсия отработанных смазочных масел // Химическая промышленность сегодня. – 2013. – №8. – С.37–43.
- [6]. Разина Г.Н., Цеков О.О., Моссэ А.Л., Никончук А.Н. Плазмохимическая конверсия отработанных смазочных материалов в лабораторной установке // Мат-лы Международной научно-технической конференции «Энергоэффективность – 2014», Минск, Беларусь, 14-16 сентября 2014. – С.104–106.
- [7]. Mossé, A.L., Gorbunov, A.V., Galinovskii, A.A., Savchin V.V., Lozhechnik A. V. Production of commercial hydrogen and acetylene from propane-butane and liquid hydrocarbons in an electric-arc plasma reactor. Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2008. – Vol.81, №4. – P.652–658. <https://doi.org/10.1007/s10891-008-0083-7>
- [8]. Messerle V.E., Mosse A.L., Ustimenko A.B. Processing of biomedical waste in plasma gasifier // Waste Management. – 2018. – V.79. – P.791–799. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.048>
- [9]. Gorokhovskii M., Karpenko E.I., Lockwood F.C., Messerle V.E., Trusov B.G., Ustimenko A.B. Plasma Technologies for Solid Fuels: Experiment and Theory // Journal of the Energy Institute. – 2005. – V.78, №4. – P.157–171. <https://doi.org/10.1179/174602205X68261>
- [10]. Messerle V., Ustimenko A., Lavrichshev O., Slavinskaya N., Sitdikov Z. Gasification of biomass in a plasma gasifier // DETRITUS (Multidisciplinary Journal for Waste Resources & Residues). – 2020. – Vol.12. – P.62–72. <https://doi.org/10.31025/2611-4135/2020.13989>
- [11]. Messerle V. E., Mossé A. L., Ustimenko A. B., Slavinskaya N. A., and Sitdikov Zh. Zh. Recycling of organic waste in a plasma reactor // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – July 2020. – Vol.93, №4 – P.987–997. <https://doi.org/10.1007/s10891-020-02199-0>
- [12]. Патент 34093. KZ, МПК F23G 5/00 (2006.01), F24C 14/02 (2006.01). Способ плазмотермической переработки медико-биологических и других отходов и устройство для его осуществления // Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б., Савчин В.В. – Оpub., 27.12.2019; Бюл. №52.
- [13]. Муниципальные и промышленные отходы: способы обезвреживания и вторичной переработки. Аналитические обзоры. / Ответственный редактор к.х.н. Корбин В.С. / Серия “Экология” Выпуск 39. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 1995. – 156 с.
- [14]. Лотош В.Е. Переработка отходов природопользования. – Екатеринбург: ПОЛИГРАФИСТ, 2007. – 503 с.
- [15]. Каренгин А.Г. Плазменные процессы и технологии. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2009. – 144 с.
- [16]. Pang Y., Bahr L., Fendt P., Zigan L., Will S., Hammer T., Baldauf M., Fleck R., Müller D., Karl J. Plasma-Assisted Biomass Gasification with Focus on Carbon Conversion and Reaction Kinetics Compared to Thermal Gasification // Energies. – 2018. – Vol.11. – P.1302–1326.
- [17]. R. Mourão, A.R. Marquesi, A.V. Gorbunov, G.P. Filho, A.A. Halinouski, C. Otani. Thermochemical Assessment of Gasification Process Efficiency of Biofuels Industry Waste with Different Plasma Oxidants // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2015. – V.43, №10. – P.3760–3767. <https://doi.org/10.1109/TPS.2015.2416129>
- [18]. Zhovtyansky V.A., Petrov S.V., Lelyukh Yu.I., Nevzglyad I.O., Goncharuk Yu.A. Efficiency of Renewable Organic Raw Materials Conversion Using Plasma Technology // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2013. – V.41, №12. – P.3233–3239. <https://doi.org/10.1109/TPS.2013.2275936>
- [19]. Bratsev A.N., Popov V.E., Rutberg A.F., Shtengel' S.V. A facility for plasma gasification of waste of various types // High Temperature. – 2006. – V.44, №6. – P.823–828. <https://doi.org/10.1007/s10740-006-0099-7>
- [20]. An'shakov A.S., Faleev V.A., Danilenko A.A., Urbakh E.K., Urbakh A.E. Investigation of plasma

- gasification of carbonaceous technogeneous wastes. // *Thermophysics and Aeromechanics*. – 2007. – V.14, №4. – P.607–616. <https://doi.org/10.1134/S0869864307040105>
- [21]. Heberlein J., Murphy A.B. Topical review: Thermal plasma waste treatment // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2008. – V.41, №5. – P.053001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/5/053001>
- [22]. Youngchul Byun, Moohyun Cho, Soon-Mo Hwang, Jaewoo Chung. Thermal Plasma Gasification of Municipal Solid Waste (MSW), Gasification for Practical Applications, Dr. Yongseung Yun (Ed.)”, 2012. ISBN: 978-953-51-0818-4. <https://doi.org/10.5772/48537>
- [23]. Matveev I.B., Serbin S.I., Washchilenko N.V. Plasma-Assisted Treatment of Sewage Sludge // *IEEE Transactions on Plasma Science* - 2016. – V.44, №12. – P.2960-2964. <https://doi.org/10.1109/TPS.2016.2604849>
- [24]. Zhang Q., Dor L., Fenigshtein D., Yang W., Blasiak W. Gasification of Municipal Solid Waste in the Plasma Gasification Melting Process // *Applied Energy*. – 2012. – V.90. – P.106–112. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.01.041>
- [6]. Razina GN, Tsekov OO, Mosse AL, Nikonchuk AN (2014) Plasma-chemical conversion of used lubricants in a laboratory facility [Plazmokhimicheskaya konversiya otrabotannykh smazochnykh materialov v laboratornoy ustanovke] Materials of the International Scientific and Technical Conference «Energy Efficiency - 2014», Minsk, Belarus, P.104–106. (in Russian)
- [7]. Mossé AL, Gorbunov AV, Galinovskii AA, Savchin VV, Lozhechnik AV (2008) *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 8: 652–658. <https://doi.org/10.1007/s10891-008-0083-7>
- [8]. Messerle VE, Mosse AL, Ustimenko AB (2018) *Waste Management*. 79:791–799. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.048>
- [9]. Gorokhovskii M, Karpenko EI, Lockwood FC, Messerle VE, Trusov BG, Ustimenko AB (2005) *Journal of the Energy Institute* 78:157–171. <https://doi.org/10.1179/174602205X68261>
- [10]. Messerle V., Ustimenko A., Lavrichshev O., Slavinskaya N., Sitdikov Z. *DETRITUS (Multidisciplinary Journal for Waste Resources & Residues)*. 12:62–72.
- [11]. Messerle VE, Mossé AL, Ustimenko AB, Slavinskaya NA, Sitdikov ZhZh (2020) *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 93:987–997. <https://doi.org/10.1007/s10891-020-02199-0>
- [12]. Messerle VE, Mosse AL, Ustimenko AB, Savchin VV (2019) Method for plasma thermal processing of medico-biological and other waste and device for its implementation [Sposob plazmotermicheskoy pererabotki medikobioologicheskikh i drugikh otkhodov i ustroystvo dlya yego osushchestvleniya] // Patent of the Republic of Kazakhstan No. 34093.
- [13]. Korbin VS (Editor) (1995) *Industrial and Residential Wastes: Ways of Treatment and Recycling. Analytical reviews. Ecology series.* [Munitsipal’nyye i promyshlennyye otkhody: sposoby obezvrezhivaniya i vtorichnoy pererabotki. Analiticheskiye obzory. Seriya Ekologiya.] Issue 39. State Public Library for Science and Technology SB RAS: Novosibirsk, Russian Federation. ISBN 5-7623-0863-4 (in Russian)
- [14]. Lotosh VE (2007) Recycling of environmental waste. [Pererabotka otkhodov prirodopol’zovaniya.] POLYGRAPhist: Yekaterinburg, Russian Federation. ISBN 5-88425-216-1 (in Russian)
- [15]. Karengin AG (2009) *Plasma Processes and Technologies.* [Plazmennyye protsessy i tekhnologii] Publishing House of Tomsk Polytechnic Universit: Tomsk, RF 144 p. (in Russian)
- [16]. Pang Y, Bahr L, Fendt P, Zigan L, Will S, Hammer T, Baldauf M, Fleck R, Müller D, Karl

References

- J (2018) *Energies*. 11:1302–1326. <https://doi.org/10.3390/en11051302>
- [17]. Mourão R, Marquesi AR, Gorbunov AV, Filho GP, Halinouski AA, Otani C (2015) *IEEE Transactions on Plasma Science*. 43:3760–3767. <https://doi.org/10.1109/TPS.2015.2416129>
- [18]. Zhovtyansky VA, Petrov SV, Lelyukh YuI, Nevzglyad IO, Goncharuk YuA (2013) *IEEE Transactions on Plasma Science*. 41:3233–3239. <https://doi.org/10.1109/TPS.2013.2275936>
- [19]. Bratsev AN, Popov VE, Rutberg AF, Shtengel' SV (2006) *High Temperature*. 44:823–828. <https://doi.org/10.1007/s10740-006-0099-7>
- [20]. An'shakov AS, Faleev VA, Danilenko AA, Urbakh EK, Urbakh AE (2007) *Thermophysics and Aeromechanics*. 14:607–616. <https://doi.org/10.1134/S0869864307040105>
- [21]. Heberlein J, Murphy AB (2008) *Journal of Physics D: Applied Physics*. 41:053001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/5/053001>
- [22]. Youngchul Byun, Moohyun Cho, Soon-Mo Hwang, Jaewoo Chung (2012) *Thermal Plasma Gasification of Municipal Solid Waste (MSW), Gasification for Practical Applications*, Dr. Yongseung Yun (Ed.). ISBN: 978-953-51-0818-4. <https://doi.org/10.5772/48537>
- [23]. Matveev IB, Serbin SI, Washchilenko NV (2016) *IEEE Transactions on Plasma Science* 44 (12): 2960–2964. <https://doi.org/10.1109/TPS.2016.2604849>
- [24]. Zhang Q, Dor L, Fenigshtein D, Yang W, Blasiak W (2012) *Applied Energy*. 90: 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.01.041>

Plasma-chemical processing of waste fuel and lubricant and cooling fluids

V.E. Messerle^{1,2}, A.L. Mosse³, G. Paskalov⁴,
K.A. Umbetkaliev¹, A.B. Ustimenko^{5,6*}

¹Combustion Problems Institute of Ministry of Education and Science of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan

²Kutateladze Institute of Thermophysics of SB RAS, Novosibirsk, Russia

³A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, NAS of Belarus, Minsk, Belarus

⁴«Plasma Microsystems» LLP, Torrens, California, USA

⁵Institute of Experimental and Theoretical Physics of al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

⁶Plasmatechnics R&D LLP, Almaty, Kazakhstan

Abstract

Thermodynamic analysis was performed using the universal program TERRA. The calculations allowed determining the optimal parameters of

the plasma-chemical processing process of waste fuel and lubricant and cooling fluids for various gasifying agents (air, water vapor). On the basis of calculations, a closed circuit of their complex plasma-chemical processing is proposed, which is a waste-free method of waste conversion. This method allows simultaneously obtaining synthesis gas suitable for the production of methanol and electricity, and releasing valuable non-ferrous and rare metals in their pure form with minimal damage to the environment. The proposed waste processing scheme envisages the use of secondary energy of waste streams to generate electricity in a gas turbine. A preliminary assessment showed that it is possible to compensate for up to 30% of the electrical energy required for the implementation of the plasma-chemical process by using the heat of the waste streams. The presented thermodynamic analysis made it possible to establish the relationship between the parameters of thermodynamic equilibrium and the composition of the multicomponent mixture, as well as to determine the optimal mass ratios of the processed waste and plasma-forming gasifying agents for experimental studies of the plasma-chemical conversion of waste fuel and lubricant and coolants. For a comprehensive assessment of the process of plasma-chemical waste processing, a comparative economic assessment of the conditional damage from the emissions of the original waste fuel and lubricant and cooling liquids and the sulfuric acid method of their regeneration was made in relation to the plasma-chemical conversion. The results obtained indicate that the environmental hazard from the products of plasma-chemical conversion is many times lower than from unused waste fuel and lubricant and cooling liquids, and even from their traditional sulfuric acid regeneration. It is shown that the damage from sulfuric acid regeneration of waste is 1790 times greater than from their complex plasma-chemical processing.

Keywords: plasma-chemical processing, waste lubricants, synthesis gas, valuable metals, environmental and economic indicators

Пайдаланылған жанар-жағармай және салқындатқыш сұйықтықтарды плазмохимиялық қайта өңдеу

В.Е. Мессерле^{1,2}, А.Л. Моссэ³, Г. Паскалов⁴, К.А. Умбеткалиев¹, А.Б. Устименко^{5,6*}

¹Жану проблемалар институты, Алматы, Қазақстан

²РҒА СБ-нің С.С. Кутателадзе атындағы Жылу физика институты, Новосібір, Ресей

³Беларус ҰҒА-ның А.В. Лыков атындағы Жылу- және масса алмасу институты, Минск, Беларусь

⁴ЖШС «Plasma Microsystems», Торранс, Калифорния, АҚШ

⁵Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің Эксперименталды және теоретикалық физика институты, Алматы, Қазақстан

⁶ЖШС «Плазматехника R&D», Алматы, Қазақстан

Аңдатпа

Универсалды TERRA бағдарламасы көмегімен термодинамикалық талдау орындалған. Есептеулер, түрлі газифицирлеуші агенттер (ауа, су буы) үшін пайдаланылған жанар-жағармай және салқындатқыш сұйықтықтарды плазмохимиялық конверсия процесінің оптималды параметрлерін анықтауға мүмкіндік берді. Есептеулер нәтижесінде, қалдықтарды қалдықсыз конверсия әдісі болып табылатын, кешенді плазмохимиялық қайта өңдеудің тұйықталған сызбасы ұсынылған. Бұл әдіс көмегімен, метанол мен электр энергиясын өндіруге пайдалы және қоршаған ортаға минималды зиянсыз бағалы түсті және сірек металдарды таза күйінде алуға арналған, бір мезгілде синтез-газ алуға мүмкіндік береді. Қалдықтарды қайта өңдеу үшін ұсынылған сызба, газ турбинасында электр энергиясын өндіру үшін, шығарылатын ағындардың екін-

шілік энергиясын пайдалануды қарастырады. Алдын ала орындалған бағалау нәтижесінде, шығарылатын ағын жылулығын пайдалану нәтижесінде плазмохимиялық процесін іске асыруға 30%-ға дейін электр энергиясын қалпына келтіруге болатындығын көрсетті. Ұсынылған термодинамикалық талдау, термодинамикалық тепе-теңдік параметрлер мен көп компоненті қоспалардың арасындағы байланысты анықтауға, және де пайдаланылған жанар-жағармай және салқындатқыш сұйықтықтардың плазмохимиялық конверсиясын эксперименталды зерттеулерді орындау үшін қайта өндірілетін қалдықтар және плазма түзеткіш газифицирлеуші агенттердің оптималды массалық қатынастарды анықтауға мүмкіндік берді. Қалдықтарды плазмохимиялық қайта өңдеу процесін жан-жақты бағалау мақсатында, пайдаланылған жанар-жағармай және салқындатқыш сұйықтықтарды плазмохимиялық конверсиялау және күкірт қышқылды регенерация тәсілі бойынша, бастапқы тастаулардың шартты зиянының салыстырмалы экономикалық бағалауы орындалды. Алынған нәтижелер, плазмохимиялық конверсия өнімдерінің экологиялық қауіптілігі жағынан, кәдеге жаратылмаған пайдаланылған жанар-жағармай және салқындатқыш сұйықтықтар және оларды дәстүрлі күкірт қышқылды регенерация тәсіліне қарағанда едәуір төмендігін дәлелдейді. Қалдықтарды күкірт қышқылды регенерациялаудың зияны, қалдықтарды кешенді плазмохимиялық қайта өңдеу бойынша 1790 есе көп екендігін көрсетті.

Түйінді сөздер: плазмохимиялық қайта өңдеу, пайдаланылған майлау материалдары, синтез-газ, бағалы металдар, экологиялы-экономикалық көрсеткіштер.