

А. Н. Козлита, В. А. Устинов

05.16.07

A. N. Kozlita, V. A. Ustinov

УТИЛИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ КОКСОВАНИЯ

WASTE PROCESSING OF HYDRO- CARBON MATERIALS BY COKING

Козлита Александр Николаевич — кандидат технических наук, доцент кафедры «Машины и аппараты химических производств» Комсомольского на Амуре государственного технического университета. E-mail: Kozlita@knastu.ru.

Alexandre N. Kozlita — PhD in Engineering, Associate Professor at the Department of Chemical Production Machinery and Equipment, Komsomolsk-on-Amur State Technical University (Komsomolsk-on-Amur). E-mail: Kozlita@knastu.ru.

Устинов Владимир Александрович — доцент кафедры «Машины и аппараты химических производств» Комсомольского на Амуре государственного технического университета. E-mail: knng@knastu.ru.

Vladimir A. Ustinov — Associate Professor at the Department of Department of Chemical Production Machinery and Equipment, Komsomolsk-on-Amur State Technical University (Komsomolsk-on-Amur). E-mail: knng@knastu.ru.

Аннотация: Дана сравнительная оценка эффективности способов утилизации нефтесодержащих отходов. Использован метод эксергетического анализа. Предложен способ утилизации материалов, образующихся при ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов.

Summary

The paper presents a comparative analysis of the efficiency of oily-waste processing methods. The exergic analysis method is used. A method is proposed for the disposal of materials generated during liquidation of oil/oil product spillages.

Ключевые слова: утилизация нефтеотходов, эксергетический анализ, энергоёмкость, экология, коксование.

Keywords: oil waste processing/disposal, exergic analysis, energy intensity, environment.

В масштабной задаче утилизации углеводородных материалов (пластмассы бытовых отходов, нефтешламы, отработанные масла и отходы строительных технологий) особое место занимает отдельная ее часть — переработка многокомпонентных смесей (МС), образующихся при ликвидации аварийных ситуаций (АС) при добыче, транспортировке и переработке нефти и нефтепродуктов. В состав этих смесей входят нефть и ее продукты, минеральные материалы грунтов, полимеры сорбентов, органические материалы, элементы спецодежды и средств индивидуальной защиты, тела и материалы случайного происхождения. Аварийные ситуации могут возникать в удаленных и труднодоступных местах, поэтому проблема транспортировки таких смесей до мест утилизации является весьма непростой. Общей тенденцией при ликвидации АС является мобильность всего оборудования и средств, используемых в технологическом процессе. Очевидна целесообразность создания средств утилизации МС такого типа. Наиболее распространенным способом утилизации МС является сжигание в печах-инсинераторах, работа которых основана на поддержании достаточной температуры в зонах горения и дожигания, подаче воздуха большими коэффициентами избытка и вторичном и разбавления продуктов горения до безопасных концентраций. Сжигание, даже при всех мерах снижения вредного воздействия на окружающую среду, экологически не безупречно, но это вынужденное техническое решение, т. к. остро стоит вопрос энергоёмкости процесса в полевых условиях. Радикальным решением проблемы утилизации углеводородных материалов (УВГ) мог бы стать процесс, энергетически самодостаточный и меньше воздействующий на окружающую среду. В качестве такового предлагается процесс направленного коксования. Историческим и технологическим его предшественником является процесс «перегонки до кокса» [5,399]. Процесс включает непрерывный нагрев сырья первоначально до температуры кипения фракций, а затем — коксования. Принимающая система разделяет (конденсирует) жидкие продукты и подает газовую фазу на сжигание или хранение. Особенностью предлагаемого варианта процесса является нагрев сырьевой емкости от центра аппарата греющим элементом. Первоначальной целью такого процесса являлась возможность переработки МС на месте с получением удобных для транспортировки и дальнейшего использования продуктов: твердый и компактный кокс, жидкие фракции умеренной вязкости (а при низких температурах это имеет немалое значение) и газов, пригодных и «удобных» для сжигания на месте. Такое сжигание позволяет получать тепло на технологические и экологические нужды с меньшим вредным воздействием на окружающую среду. Критери-

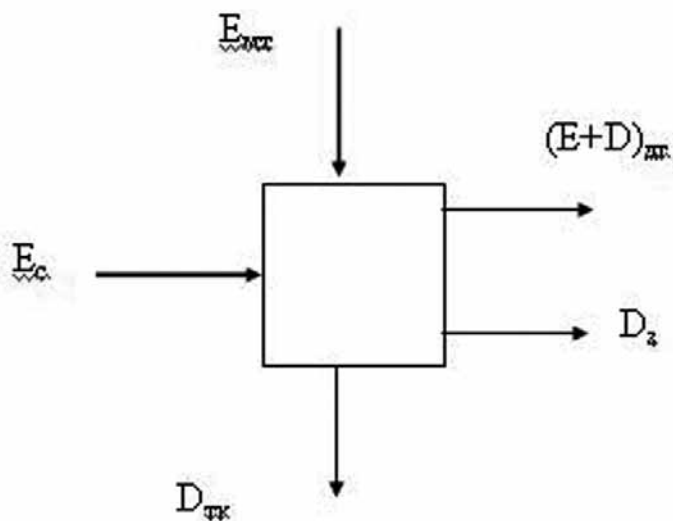


Рис. 1. Схема эксергетических потоков печи

ев эффективности утилизации МС можно выделить два: 1) энергоемкость процесса (в конечном итоге она определяет стоимость), 2) состав и количество выбросов в окружающую среду. Энергоемкость. Принято считать, что сжигание умеренно загрязненных МС энергетически избыточно, а термодеструктивная переработка — это энергопотребляющий процесс. Рассмотрим вопрос с точки зрения эксергетического анализа. Под эксергией (понятие введено Рантом в 1953 г.) понимаем ту часть энергии, которая может быть полностью преобразована в другие виды энергии (работу) в данных условиях. Другая часть энергии, которая не может совершать работу, «теряющаяся» в окружающей среде, была названа анергией. Эксергетический анализ обладает несколькими особенностями:

1. Уравнения эксергетического баланса могут быть составлены для отдельного элемента (аппарат, машина), системы (установка) или комплекса (предприятие).
2. За точку отсчета берутся параметры окружающей среды.
3. Эксергетический баланс позволяет анализировать новые, еще физически не созданные технические системы. [2,119]. Это становится возможным благодаря тому, что КПД основных технологических процессов и способов передачи энергии достаточно хорошо изучены. Если система имеет на выходе эксергию больше, чем на входе, то ее КПД больше 100%, есть повод для поиска ошибки в принципиальной схеме или расчетах. Для сравнительного анализа печи-утилизатора и установки термодеструктивной переработки (ТДП) ограничим каждую из них контрольной поверхностью и укажем эксергетические потоки. Схема потоков печи показана на рис. 1.

Печь. На входе имеем: E_c — химическая эксергия топлива (МС); E_b — эксергия воздуха, подаваемо-

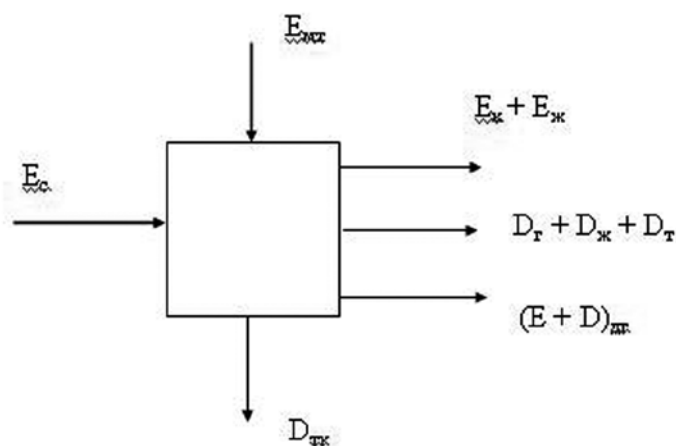


Рис. 2. Схема эксергетических потоков при термодеструктивной переработке

го на горение. Поскольку за точку отсчета берутся параметры окружающей среды, эксергия воздуха как такового практически равна нулю, эксергией потока можно пренебречь за его малостью. Фактически здесь подводится эксергия моторного топлива, которое расходуется на выработку электроэнергии, а затем на работу электродвигателя воздухоподачи. На выходе имеем $D_{тк}$ — анергия тепловых потерь с корпуса в окружающую среду; $(E + D)_{др}$ — эксергия и анергия дымовых газов; $D_з$ — анергия золы.

Установка коксования. На входе имеем ту же химическую эксергию сырья (МС) и эксергию моторного топлива, расходуемого для получения электроэнергии, а затем тепла на разогрев сырья и подачу воздуха на сжигание только газовых фракций. На выходе анергия тепловых потерь с корпуса, $E_{к'}$, $E_{ж'}$ — химическая эксергия кокса и жидких фракций; $D_{тжг}$ — анергия тепловых потерь с коксом, жидкими и газовыми (при конденсации и разделении); $(E + D)_{др}$ — эксергия и анергия дымовых газов от сжигания только газовых фракций. Воспользуемся той формой эксергетического анализа, которая называется безразмерной, т.е. используем характеристику эксергетического КПД для машин и аппаратов:

$$\eta = 1 - \Sigma D / \Sigma E_{вх}$$

Примем, что химическая эксергия топлива в первом случае и сырья во втором равны. Сравним подводимую энергию моторного топлива. Установка типа «Факел» имеет установленную мощность электродвигателя воздухоподачи 2,2 кВт. Разовая загрузка составляет 50-70 дм³. Если принять полную загрузку нефтью со средней теплоемкостью порядка 2 кДж/кг К (тепло фазовых переходов не учитываем, т.к. не определена начальная температура процесса) и длительность цикла 2 часа, то окажется, что затраченной энергии достаточно для нагрева сырья примерно на 100 °С.

Затраты на сжигание (или нагрев) могут быть оценены по следующим цифрам. На сжигание 1 кг жидкого топлива расходуется от 10 до 15 м³ воздуха. По данным В. Лисиенко [3,549], затраты на получение 1000 м³ сжатого воздуха составляют 45 кг условного топлива, воздушное дутье при 300 °С — 91,5 кг у. т. Для сравнения — перегонка нефти (на 1 кг) требует 0.136 кг у. т. Следует учесть, что сжигание многофазных систем (печь) ведется при коэффициентах избытка воздуха $\alpha = 1.4-1.9$. Кроме того, из экологических соображений требуется разбавление продуктов сгорания. Газовое топливо (а только оно будет сжигаться при ТДП) требует $\alpha = 1.05-1.1$ плюс несоизмеримо меньшее количество сжигаемого вещества. Результаты сжигания углеводородов в открытом тигле [6,178] показывают, что имеет место большой химический недожог: для бензина — 12,7 %, для керосина — 17,7 %, для бензола — 18,5 %. Это условия горения в печи. Кроме того, при горении со свободной поверхности интенсивность излучения факела определяет прогрев нижележащих слоев топлива. Но при подаче избыточного количества воздуха сверху «светимость» факела становится меньше, уменьшается прогрев нижних слоев до таких пределов, что это создает (при температурах порядка -30 °С) проблемы с устойчивостью горения [5]. При разогреве сырья для коксования (от центра емкости), при наличии жидкой фазы в контакте с нагревателем параметры теплоотдачи будут достаточно высоки. Даже «перегретые» продукты неизбежно отдадут тепло окружающему объему сырья. Внешний нагрев необходим до момента образования устойчивого факела горящих газов, в дальнейшем его функция будет только регулирующая. Система может разогревать сама себя, опыт примитивных «самоваров» в этом смысле показателен. Отсутствие разделения жидких фракций позволяет вести нагрев на форсированных режимах, что обеспечит производительность процесса. Непрерывный прогрев сырья, без этапов охлаждения (от начальной точки процесса до конечной — порядка 500 °С), обеспечивает энергетическую эффективность. Потери тепла в окружающую среду. При сжигании МС температуры внешней поверхности стенки печи-утилизатора (стальная стенка, 2 мм) изменяются от 400 (труба) до 800 °С — зона горения [1, 236]. При сопоставимых размерах установок максимальная температура ТДП не превысит 500°, а значит, потери тепла будут меньше. Кроме того, на этапе разогрева от центра будет иметь место наиболее рациональный характер распределения температур — большие в центре и меньшие на периферии. Целесообразной становится тепловая изоляция. Таким образом, потери тепла в окружающую среду с корпуса при ТДП несоизмеримо меньше, чем при сжигании. Потери тепла с золой (при равных ее количествах) тоже будут меньше, т.к. меньше температура процесса. Унос тепла с жидкой и газовой фа-

зами уже учтен в параметрах перегонки (0,136 кг у. т.). Возвращаясь к эксергетическому КПД, можно заключить, что при равенстве эксергии на входе у коксования составляющая анергии будет несоизмеримо меньше, чем при прямом сжигании. ТДП позволяет большую часть энергии МС перевести в наиболее удобно хранимую форму — форму химической энергии жидких и твердых материалов. Особо следует сказать о полимерах, которые могут присутствовать в МС. Обобщающая работа С. Мадорского [4, 110] дает основание полагать, что при температурах порядка 450 °С происходит их термическое разложение (до 98% летучих) с составом от метана до гептана, что принципиально не изменит картину процесса. Умеренные включения бумаги, тканей и т.д. скажутся, пожалуй, только на качестве кокса. Экологический критерий может быть оценен по количеству и составу продуктов одного и другого процессов на выходе. При сжигании имеем двуокись и окись углерода, сажу (недожог), сернистые газы и двуокись азота плюс зола. При коксовании примерно тот же состав газов, но с принципиально меньшим недожогом (горит только газ в горелке), меньше сернистых (их содержание в коксе выше, чем в жидкой и газовой фазах). Важно и то, что количество газообразных выбросов несоизмеримо меньше. Кокс, компактно и удобно транспортируемый, должен быть направлен туда, где есть оборудование, условия и опыт его сжигания — ТЭЦ, котельные и т.д. Минеральные примеси локализуются в нижней части коксового массива и при необходимости могут быть удалены механическим способом либо «разбавлены» (при подготовке к сжиганию) основным топливом — углем. Жидкие фракции могут быть транспортированы в емкостях для жидких нефтепродуктов и без дополнительной переработки использованы в общем объеме переработки нефти. Подводя итог, можно заключить, что и энергетически, и экологически процесс коксования МС, образующихся при ликвидации разливов нефтепродуктов, выгоднее, чем их сжигание.

ЛИТЕРАТУРА

- Блинков С.С. Экспериментальное исследование теплового режима печи. // Научно-техническое творчество студентов и аспирантов. Часть 1. Материалы докладов 39-й научно — технической конференции аспирантов и студентов. Комсомольск-на Амуре: ГОУВПО «КНАГТУ», 2009г. — С. 236.
- Бродянский В.М. Эксергетический метод и его приложения. — М.: Энергия. — 1983. — 468с.
- Лисиенко В. Г и др. Хрестоматия энергосбережения: Справ. Изд.: в 2 Кн. Под. ред. В.Г. Лисиенко. — М.: Теплоэнергетик, 2003. — 680.
- С. Мадорский Термическое разложение органических полимеров. — М.: Мир. — 1967. — 346.
- Наметкин С. С Собрание трудов. Кн. 3. — М.: Издательство АН СССР. — 1955. — 800с.
- Хзмалян Д. М., Каган Я.А. Теория горения и топочные устройства. — М: Энергия. — 1976. — 488с.