



Козлита А. Н.  
A. N. Kozlita

## ВЫБОР ТЕХНОЛОГИИ НА ОСНОВЕ ЭКСЕРГЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРОЦЕССА

### CHOICE OF TECHNOLOGY ON THE BASIS OF THE EXERGY ANALYSIS OF PROCESSES

**Козлита Александр Николаевич** – кандидат технических наук, доцент кафедры «Машины и аппараты химических производств» Комсомольского на Амуре государственного технического университета (Россия, Комсомольск-на-Амуре); пр. Ленина, 27. 8(4217)24-11-34, E-mail: kanik2003@mail.ru  
**Mr. Alexandr. N. Kozlita** – PhD in Engineering, Associate Professor, Department of Mechanical Engineering and Equipment for Chemical Industry; Komsomolsk-on-Amur State Technical University (Russia, Komsomolsk-on-Amur); + 7 (4217) 241134. E-mail: kanik2003@mail.ru

**Аннотация.** Проведен количественный эксергетический анализ процессов выделения нефтяных фракций из нефтяных отходов и шламов. Показана возможность получения методом деструктивной переработки высокоочищенных нефтяных фракций при сопоставимых энергетических затратах. Определена экологическая целесообразность применения метода коксования для рециклинга нефтепродуктов.

**Summary.** The paper presents the results of a quantitative exergy analysis of the process of extracting oil fractions from waste oil and sludge. I demonstrate that it is possible to obtain highly purified petroleum fractions by the method of destructive processing, with comparable energy costs. The environmental expediency of coking for the recycling of oil waste is established.

**Ключевые слова:** коксование нефтяных остатков, рециклинг, эксергетический анализ, нефтешламы, энергоэффективность.

**Key words:** coking of petroleum residua, recycling, exergy analysis, oil sludge, energy efficiency.

УДК 678.4:658.567

Эффективность производства продукта в значительной мере определяется его энергоемкостью. Существует несколько показателей, характеризующих этот параметр. Так, для энергоносителей таким показателем является индекс EROEI (Energy return of energy invested), определяющий соотношение энергии, затраченной на добычу, транспортировку и т. д., к полученной энергии продукта. Для несырьевых продуктов характеризующим энергоемкость показателем может служить так называемое топливное технологическое число (ТТЧ) [1]. Энергетическая эффективность технологического процесса достаточно хорошо может быть оценена по показателям эксергетического баланса. Под эксергией понимаем ту часть энергии, которая полностью может быть преобразована в другие ее виды, например в механическую работу. Соответственно «теряемая», вернее рассеиваемая в окружающую среду часть энергии, получила название анергии. Эксергетический подход имеет еще и то преимущество, что для анализа может быть выделена граничной поверхностью как вся система, так и ее часть, что позволяет выявлять те элементы, в которых происходят потери, именно эти элементы и требуют доработки. И еще одна особенность – эксергетические балансы в абсолютных величинах характеризуют конкретный аппарат или установку, баланс в относительных величинах характеризует технологический процесс. Рассмотрим технологическую установку (см. рис. 1) для переработки нефтесодержащих смесей, образующихся при ликвидации разливов нефти, очистке нефтяных резервуаров и т. п. Установка состоит из аппарата коксования (камеры) 1, холодильника 2, сепаратора 3 для разделения жидкой и газовой фаз, резерв-

ного факела 4 и накопительной емкости 5 для газообразных продуктов коксования. Аппарат коксования соответствует Патенту РФ на полезную модель № 114459. Именно он является и энергопроизводящим и энергопотребляющим звеном, для него соответственно и составляем эксергетический баланс в абсолютных величинах. Ограничиваем контрольной поверхностью по границе аппарата, за пределами которой – окружающая среда с температурой 20 °С.

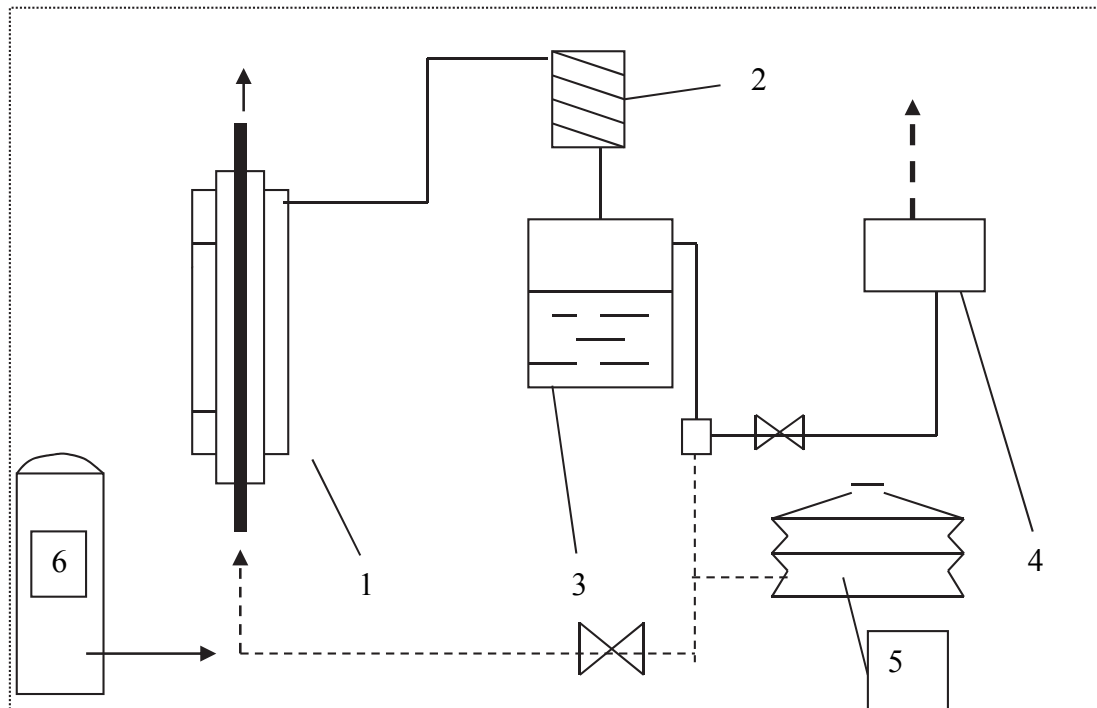


Рис. 1. Технологическая схема установки рециклинга нефтепродуктов

На входе через контрольную поверхность имеем сырьевую смесь, содержащую нефть с теплотой сгорания порядка 41 – 43 мДж/кг. Кроме нефти, при ликвидации разливов смесь может содержать минеральные грунты, умеренные включения полимеров, тканей, резины, бумаги, что не является препятствием для протекания процесса. При переработке продуктов очистки резервуаров балластом является минеральная составляющая с температурой окружающей среды. Процесс включает загрузку аппарата, нагрев до температуры 500 °С, получение жидкой и газовой фаз продуктов перегонки и коксования, разделяемых в сепараторе 3 (см. рис. 1), и выгрузку минерально-коксовой твердой фазы. Тогда на выходе из контрольной поверхности имеем:

- а) жидкие продукты перегонки и коксования (светлые фракции порядка 80 – 82 % от массы нефти);
- б) газообразные продукты в виде смеси углеводородов (порядка 14 – 15 % от массы нефти и до 95 % полимеров) и паров воды;
- в) минерально-коксовую смесь с температурой 500 °С;
- г) потери тепла с корпуса аппарата, при наличии современной тепловой изоляции они могут составлять около 5 % от выделившегося в аппарате тепла.

Схематически энергетические потоки представлены на рис. 2. Здесь 1 – химическая энергия (эксергия) сырья; 2 – тепло, необходимое для начала процессов перегонки и коксования, оно расходуется на нагрев не только сырья («полезная работа», эксергия), но и аппарата – эта часть энергии в последующем безвозвратно теряется, следовательно, этот поток – анергия, ее номер на схеме – 3.

Тогда уравнение эксергетического баланса будет иметь вид:

$$E_c + E = (E + A)_{ж} + (E + A)_{т} + (E + A)_{г} + A_k,$$

где  $E$  – эксергия;  $A$  – анергия; индексы:  $c$  – сырье,  $ж$  – жидкая фаза,  $т$  – твердая,  $г$  – газообразная,  $к$  – корпус аппарата. Уравнение характеризует конкретную установку с ее размерами, емкостью и производительностью.

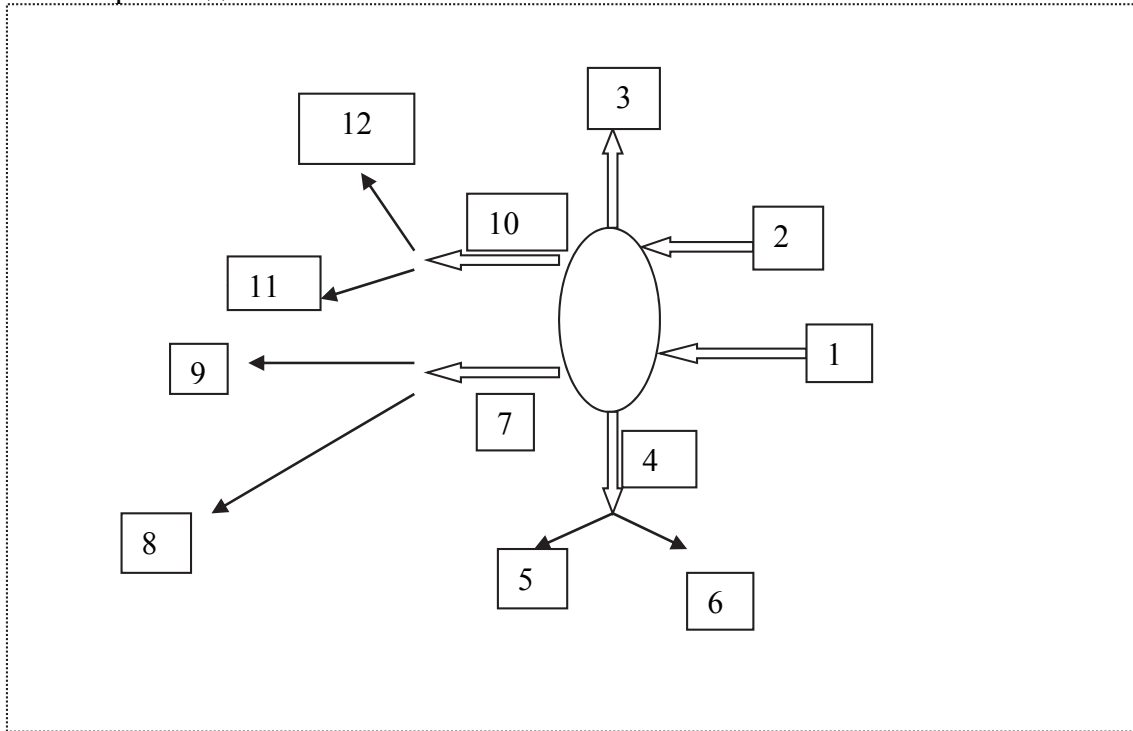


Рис. 2. Схема энергетических потоков

Переходя к удельным величинам, получаем эксергетический баланс технологического процесса:

$$e_c + a = (e + a)_{ж} + (e + a)_{т} + (e + a)_{г} + a_k.$$

Составляющие этого баланса рассмотрим поэлементно.

$e_c$  – химическая эксергия сырья с коэффициентом 1,03, ее принято принимать как теплоту сгорания вещества. Для нефти низшая теплота сгорания составляет 41 – 43 кДж/кг, для каучука – 44,7, для полиэтилена – 47,14, бумага – 13,4.

$a$  – энергия, необходимая для процессов перегонки и коксования. Она складывается из процессов нагрева сырья, частичного испарения, нагрева до точки коксования. Кроме сырья происходит нагрев аппарата. Эту составляющую при периодическом процессе так же необходимо учитывать. Теплоемкость стали известна – 0,5 кДж/(кг·К). Соотношение веса аппарата и загружаемого в него сырья можно определить по родственному технологическому процессу – замедленному коксованию. Аппарат УЗК (камера коксования) при собственной массе 250 т имеет загрузку сырья 800 т. Следовательно, на 1 кг сырья имеем 0,3125 кг массы аппарата. Тогда затраты на его нагрев до 500 °С от исходной температуры, в удельных величинах составят 75 кДж/кг по сырью. Затраты тепла на перегонку до температур порядка 360 – 380 °С могут быть определены по данным [1], это 0,136 кг условного топлива, т.е. 4 мДж/кг. Нагрев гудрона от 380 до 500 °С требует еще 300 кДж/кг. Таким образом, в сумме на входе в аппарат «а» должна быть 4,375 мДж на 1 кг сырья.

Распределение твердой, жидкой и газовой фаз на выходе из аппарата было определено по экспериментальным данным [2], полученным для процесса термоллиза в непрерывном



процессе. Газовые фракции составляют около 20 %, коксовый остаток – 10 %, остальное – жидкие дистилляты. Состав газовой фазы близок к сжиженным и попутным газам, их теплота сгорания составляет 35 – 40 мДж/кг. Следовательно, на килограмм сырья их химическая эксергия (поток 5 по рис. 2) составляет 7 – 8 мДж. Даже при самых скромных показателях КПД сжигающего устройства этого вполне достаточно для автотермичности процесса. Сложность только в том, что есть временное несовпадение потребности в подводе тепла и выделении газового топлива. Конструктивно это противоречие разрешается при помощи стартового запаса газа (позиция 6 по рис. 1), накопительной емкости 5 и батарейного принципа работы нескольких аппаратов, когда газы из ранее запущенного в работу аппарата идут на разогрев последующего. Физическое тепло газовой фазы (поток 6) должно и может быть хотя бы частично рекуперировано, но это требует дополнительных конструктивных решений. В принятой схеме этот поток – анергия, тепло уходит в окружающую среду.

Энергия жидкой фазы (поток 7) разделяется на химическую эксергию светлых углеводородных дистиллятов (поток 8) и их физическое тепло (поток 9), которое «теряется» при охлаждении и конденсации, следовательно, это анергия, но при наличии устройств рекуперации, по крайней мере, часть ее может быть использована и переведена в эксергию. Охлаждение потока паров требуется для их конденсации и разделения с газами, процесс неизбежно необходимый, совмещение его с циркуляцией теплоносителя – резерв повышения энергетической эффективности процесса в целом. Отдельно следует остановиться на воде, которая может присутствовать в исходном сырье. Допустимое, с точки зрения автотермичности процесса содержание может быть определено из разницы между потоками 2 и 5, которая в нашем случае составляет около 2,5 мДж. Приняв теплоемкость воды 4,187 кДж/(кг·К), теплоту парообразования 2256 кДж/кг, с учетом КПД процесса теплопередачи, запас по перегреву пара, получаем, что допустимая обводненность исходного сырья – 25 – 30 %. Допустимая означает, что только за счет сжигания «собственных» газов процесс будет автотермичным. Больше содержание воды не является препятствием для протекания процесса, но требует больших затрат энергии, источником которой могут быть жидкие нефтяные фракции процесса либо внешний энергоноситель.

Твердая фаза (поток 10) состоит из химической эксергии коксового остатка, с теплотой сгорания около 30 мДж/кг (поток 11) и физического тепла 12, очевидно безвозвратно рассеиваемого при выгрузке из аппарата. При пересчете на исходное сырье эти потери составят около 40 кДж/кг.

Рассмотрим второй процесс переработки нефтешламов – дренирование. Процесс достаточно хорошо известен и широко используется. Технология заключается в одно- или многоступенчатом (в зависимости от числа аппаратов) отстаивании водно-нефтяной эмульсии, образующейся в процессе циркуляции горячей воды и шлама, после дезинтеграции последнего. Процесс периодический.

Воспользуемся тем же методом эксергетических потоков. На входе имеем материальные потоки воды и шлама с температурой окружающей среды, и, как следствие – практически нулевой тепловой эксергией, т.к. за точку отсчета берется температура окружающей среды. Второй входящий поток – энергетический, источником которого является паровой подогреватель. Если перейти сразу к удельным величинам, то количество тепла, необходимое для переработки 1 кг шлама, будет складываться из необходимости нагрева как самого шлама, так и воды до температуры 80 – 90 °С. Расчет показывает, что теплоемкость шлама составляет около 1,76 кДж/(кг·К) при содержании минеральной составляющей 10 %. Тогда при однократной и одноступенчатой обработке, при соотношении вода-шлам 1:1, подводимый тепловой поток составит 475,8 кДж на 1 кг шлама. Обводненность шлама 50 % близка к нормально исходной. При многократном дренировании (а это практически делается для снижения содержания нефтепродукта в остаточном продукте) и при многоступенчатой обработке соотношение вода – шлам может достигать 5 - 8 и более. При соотношении 1:5 количество необходимо подводимого тепла составляет 2,4 мДж/кг. Следует учесть потери тепла с корпуса



аппарата и трубопроводов, КПД паропроизводящего устройства, расходующего топливо, теплоту испарения низкокипящих компонентов нефти, затраты электроэнергии на работу дезинтегратора. В итоге получаем значение подводимого эксергетического потока практически близкое с подводимым эксергетическим потоком при коксовании. Принципиально важным является то, что на выходе из установки дренирования, помимо воды, требующей доочистки, имеем минерально-углеводородную смесь, которую необходимо дополнительно перерабатывать биологическими или иными методами, т.е. хоть и не в явном виде, требуются дополнительные потоки энергии. Ну и основной эксергетический поток на выходе – нефтяные фракции. От первоначального состава нефти получаемый продукт отличается минимальным содержанием фракций до 90 °С и плохо образующих эмульсию с водой более тяжелых фракций. В российских нефтях содержание фракций 90 °С может достигать 12,5 %, остатка – до 40. В результате процент «извлечения» при дренировании лежит в интервале 70 – 80 %. Получаемый продукт, как правило, подлежит разбавлению свежей нефтью для возможности его переработки.

Подводя итог, можно констатировать, что процессы дренирования и коксования нефтесодержащих смесей близки по энергетическим затратам и полученной в результате энергии углеводородов. Однако при коксовании получаемые углеводороды имеют высокую степень очистки, что позволяет их использовать без дополнительной переработки.

Сравнительный анализ процессов коксования и сжигания нефтеотходов был проведен в работе [3], было показано, что даже по первоначальным затратам энергии эти процессы, как ни удивительно, тоже близки. А вот по конечному выходу различие кардинальное – в первом случае до 90 % возврата нефтяных фракций, во втором – полная, безвозвратная потеря имевшейся в сырье энергии.

Еще одной альтернативой при переработке нефтешламов является биологическое их разложение. Способ имеет ряд преимуществ, но есть и ограничения:

- 1) длительность процесса, большое время технологического цикла, настолько большое, что возникает вопрос фактического хранения нефтеотходов;
- 2) ограничение по температурному режиму окружающей среды, в которой бактерии могут «работать»;
- 3) с энергетической точки зрения биологическое разложение сродни сжиганию – вся возможно извлекаемая энергия теряется безвозвратно, рассеивается и энергия, затрачиваемая на производство биологического реагента, т.е. можно сказать, что процесс полностью анергичен.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Лисиенко, В. Г. Топливо, рациональное сжигание, управление и технологическое использование / В. Г. Лисиенко. – М.: Теплотехника, 2003. Кн. 1. – С. 266.
2. Пауков, А. Н. Разработка технологии переработки нефтяных шламов, промышленных и бытовых отходов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Пауков Алексей Николаевич. – Уфа, 2010. – С. 9.
3. Козлита, А. Н. Утилизация углеводородных материалов методом коксования / А. Н. Козлита, В. А. Устинов // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. Науки о природе и технике. – 2010. – № 1-1(1). – С. 126-128.