

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

УДК 536.246.2

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-1-81-86>

Поступила в редакцию 20.11.2017

Received 20.11.2017

Г. И. Журавский*Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНОГО УГЛЕВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Аннотация. Обоснована концепция «парового термоллиза», то есть использования перегретого водяного пара как эффективного теплоносителя и инертной среды для снижения образования экологически опасных соединений в процессе термохимического разложения органических отходов и возможности получения ценных конечных продуктов, которые могут быть сертифицированы как топлива, добавки к топливам, сырьевые материалы и компоненты для получения некоторых видов продукции. На основании исследования разложения органических отходов в среде перегретого водяного пара разработана термохимическая технология переработки углеводородсодержащего сырья.

Для реализации технологии переработки углеводородсодержащего сырья следует осуществить нагрев сырья до заданной температуры, выдержать сырье при данной температуре в течение времени, необходимого для полного удаления углеводородов и воды, произвести охлаждение и конденсацию парогазовых продуктов, охладить твердые продукты. Все эти процессы (нагрев, выдержка при заданной температуре, охлаждение, конденсация) связаны с подводом энергии (нагрев и выдержка) и отводом энергии (конденсация и охлаждение продуктов). На основании закона сохранения энергии сформулировано уравнение теплопереноса и получено его решение, позволяющее рассчитывать необходимое время полного протекания процесса термического разложения углеводородов.

Новая технология аппаратно оформлена в виде линии для переработки нефтесодержащих отходов, установленной на территории компании ООО «Промышленно-транспортная корпорация» (г. Ангарск, Россия). С помощью данного оборудования экспериментально в опытно-промышленных условиях доказано, что в результате парового термоллиза нефтяных шламов происходит образование бензиновой фракции, увеличивается содержание керосиновой и дизельной фракций и значительно снижается содержание мазутной фракции.

Ключевые слова: органические отходы, термохимическая конверсия, водяной пар, топливо, экологические показатели

Для цитирования: Журавский, Г. И. Технология и оборудование переработки вторичного углеводородсодержащего сырья / Г. И. Журавский // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2019. – Т. 64, № 1. – С. 81–86. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-1-81-86>

G. I. Zhuravski*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

TECHNOLOGY AND EQUIPMENT FOR PROCESSING OF SECONDARY HYDROCARBONS

Abstract. The concept of “steam thermolysis”, specifically, the use of overheated water steam as an effective coolant and inert medium to reduce the formation of environmentally hazardous compounds in the process of thermochemical decomposition of organic waste and to have the possibility of obtaining valuable end products that can be certified as fuels, fuel additives, raw materials and components for certain products, is grounded. Based on the study of decomposition of organic waste in a superheated water steam environment, a thermochemical technology for processing of hydrocarbon-containing raw materials has been developed.

To implement the technology of processing hydrocarbon-containing raw materials, it is necessary to heat the raw material up to the specified temperature, maintain the raw material at this temperature for the time required for complete removal of hydrocarbons and water, to cool and condense the steam-gas products, and to cool the solid products. All these processes (heating, holding at a given temperature, cooling, condensation) are associated with the supply of energy (heating and soaking) and energy removal (condensation and cooling of products). On the basis of the law of conservation of energy, the heat transfer equation is formulated and its solution is computed, which makes it possible to calculate the necessary time for the complete course of the thermal decomposition of hydrocarbons.

The new technology is instrumentally designed as a line for processing of oil-containing waste, installed on the territory of the company Industrial-transport corporation LLC (Angarsk, Russia). With the help of this equipment, it was proved

experimentally under experimental industrial conditions, that as a result of steam thermolysis of oil sludges, the formation of a gasoline fraction occurs, the content of kerosene and diesel fractions increases, and the content of the black oil fraction decreases significantly.

Keywords: organic waste, thermochemical conversion, water steam, fuel, environmental indicators

For citation: Zhuravski G. I. Technology and equipment for processing of secondary hydrocarbons. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2019, vol. 64, no. 1, pp. 81–86 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-1-81-86>

Введение. Анализ динамики образования отходов приводит к выводу, что дальнейшее развитие производства не может осуществляться без учета экологических аспектов, связанных с накоплением отходов. В настоящее время возможно повторно использовать до 2/3 образующихся отходов, а в будущем производство должно базироваться на возобновляемых и вторичных ресурсах.

Одним из видов крупнотоннажных отходов, которые постоянно накапливаются и представляют высокую опасность для окружающей среды, являются нефтяные отходы в виде нефтезагрязненных грунтов и нефтяных шламов. Количество постоянно образующихся нефтяных отходов в среднем составляет около 2,5 % от количества ежегодно добываемой нефти.

Можно выделить шесть наиболее используемых методов переработки данного вида отходов: термические, химические, механические, биологические, сорбционные, методы закачки в пласт. Каждый из этих методов имеет ряд преимуществ и недостатков. В то же время необходимо отметить, что универсального метода переработки нефтяных отходов не существует.

Для создания эффективного метода, позволяющего перерабатывать широкий спектр отходов, наиболее перспективным представляется направление, которое связано с использованием термохимической конверсии [1–5].

Паровой термолиз углеводородсодержащих отходов. В рамках научно-технического сотрудничества между Институтом тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси и ЗАО «НПО Инноватех» (г. Санкт-Петербург, Россия) разработан технологический процесс и оборудование для переработки нефтесодержащих отходов.

Технологический процесс основан на обработке отходов перегретым водяным паром при температурах выше 600 °С, в результате чего протекает термохимическая конверсия (термолиз) органических составляющих отходов с образованием газообразных, твердых и жидких продуктов.

Новая технология аппаратно оформлена в виде линии для переработки нефтесодержащих отходов (рисунок), которая установлена на территории компании ООО «Промышленно-транспортная корпорация» (г. Ангарск, Россия). С помощью данного оборудования экспериментально в опытно-промышленных условиях обоснована технология термолизной переработки нефтесодержащих отходов.

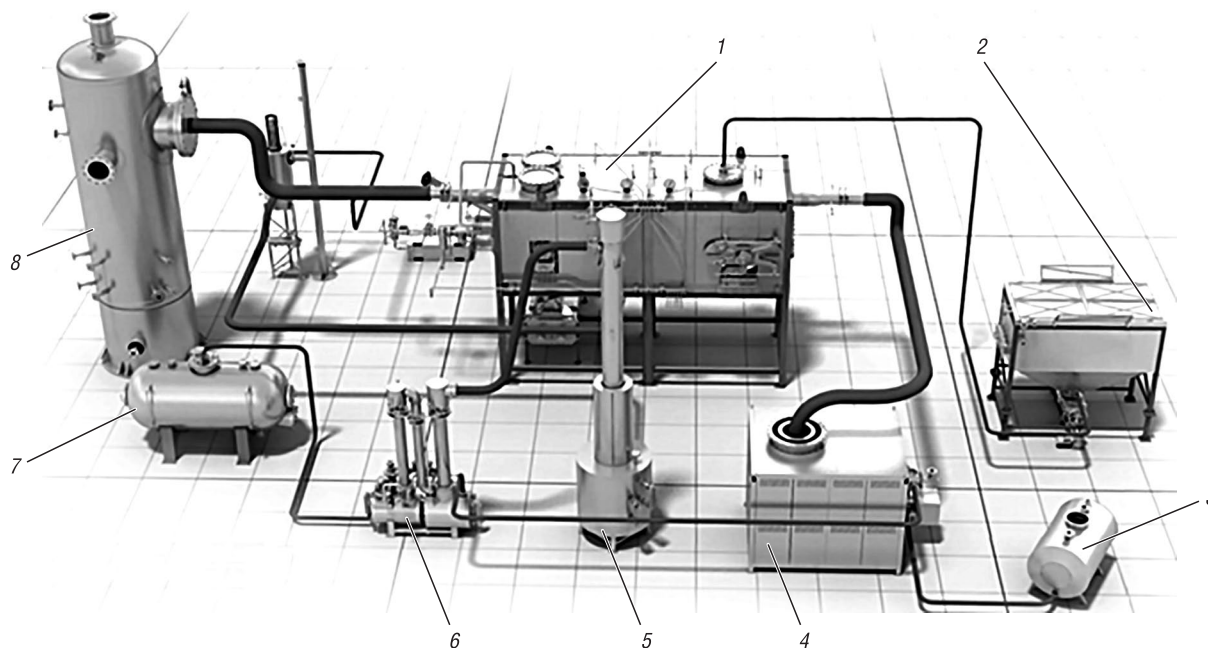
Технология реализуется следующим образом. Вначале происходит предварительный нагрев нефтяного шлама, для чего используется установленное в узле загрузки 2 специальное оборудование в виде теплообменного аппарата, обогреваемого горячей водой. Нагретый до температуры 80–90 °С нефтяной шлам из узла загрузки подают в контейнеры, установленные на цепи транспортера в реакторе термолиза 1.

После загрузки нефтяного шлама с помощью специального привода циклически перемещают контейнеры в реакторе термолиза от входа к выходу таким образом, чтобы каждый последующий контейнер установился напротив камеры загрузки.

Из емкости для топлива 3 в топку сжигания 4 подают жидкое топливо и сжигают его. Одновременно из накопителя отстойника жидкой фракции 7 в топку 4 подают воду. В топке данная вода подвергается термической обработке (нагревается и испаряется), в результате которой сгорают находившиеся в воде нефтепродукты. Таким образом, в результате огневой обработки происходит очищение воды.

Подача воды в топку приводит к снижению образования оксидов азота при сжигании топлива в несколько раз, что позволяет не только утилизировать загрязненную нефтепродуктами воду, но и улучшить экологические показатели работы топки (снизить выбросы оксидов азота в атмосферу в несколько раз).

В результате сжигания жидкого топлива и воды образуются дымовые газы с высокой температурой. Они используются для обогрева реактора термолиза 1.



Аппаратурное оформление технологии: 1 – реактор термоліза, 2 – узел загрузки шлама, 3 – емкость для топлива, 4 – топка сжигания, 5 – конденсатор тяжелой фракции, 6 – конденсатор легкой фракции, 7 – накопитель-отстойник жидкой фракции, 8 – скруббер

Technological design of the technology: 1 – thermolysis reactor, 2 – sludge loading unit, 3 – capacity for fuel, 4 – combustion furnace, 5 – heavy fraction condenser, 6 – light fraction condenser, 7 – liquid fraction storage tank, 8 – scrubber

По мере продвижения шлама в контейнерах в реакторе от загрузки к выгрузке происходит их нагревание, в результате чего вначале испаряются остаточная вода и углеводороды с низкой температурой кипения, а затем при дальнейшем нагреве осуществляется термическое разложение высокомолекулярных соединений с образованием газообразных продуктов.

В реакторе термоліза 1 газообразные продукты, которые выделились из нефтяного шлама, смешиваются с водяным паром, образуя парогазовую смесь. Эта смесь непрерывно выводится из реактора вначале в конденсатор тяжелой фракции 5, где газообразные продукты термоліза шлама охлаждаются с 650–700 до 400–450 °С.

Охлажденные в конденсаторе тяжелой фракции 5 и очищенные от тяжелых фракций (битума) газообразные продукты при температуре 400–450 °С подаются в конденсатор легкой фракции 6, где их охлаждают путем теплообмена с водой, которую прокачивают от системы охлаждения через кожух конденсатора.

В конденсаторе легкой фракции 6 полностью конденсируется водяной пар и часть углеводородов, в результате чего образуется жидкая фаза, содержащая воду и жидкие углеводороды.

Смесь водяного конденсата и легкой фракции из конденсатора 6 сливают в накопитель-отстойник жидкой фракции 7, где происходит отделение жидких продуктов термоліза от воды, то есть образуется загрязненная углеводородами вода, которую утилизируют путем термической обработки в топке сжигания 4. Отделенные от воды жидкие продукты из накопителя подают в специальную емкость.

Неконденсирующиеся углеводороды из конденсатора легкой фракции 6 с помощью насоса подаются в топку сжигания 4. Из реактора 1 твердые продукты термоліза нефтяного шлама через шлюзовую камеру выгрузки с помощью охлаждаемого водой транспортера выгрузки подаются на склад.

Продукты сгорания с помощью дымососа выводятся из рубашки обогрева реактора термоліза и подаются в скруббер 8, где их орошают водой. В результате орошения из продуктов сгорания поглощается пыль и кислые газы.

Из скруббера 8 через дымовую трубу очищенные продукты сгорания выбрасываются в атмосферу.

Для реализации термолизной технологии переработки нефтесодержащих отходов следует осуществить нагрев их до заданной температуры (зависит от вида отходов; в нашем случае, как показал эксперимент, необходимая температура составляет 600–650 °С), выдержать отходы при данной температуре в течение времени, необходимого для полного удаления нефтепродуктов и воды, произвести охлаждение и конденсацию парогазовых продуктов, охладить твердые продукты.

Все эти процессы (нагрев, выдержка при заданной температуре, охлаждение, конденсация) связаны с подводом энергии (нагрев и выдержка) и отводом энергии (конденсация и охлаждение продуктов). Реактор термолиза отходов обогревается продуктами сгорания топлива. Необходимый расход топлива M_T для обеспечения работы реактора определяется на основании следующего соотношения:

$$M_T = \frac{Q_R}{\eta_T Q_T}, \quad (1)$$

где Q_T – удельная теплота сгорания топлива, Q_R – расход энергии на процесс термолиза 1 кг отходов, η_T – коэффициент полезного действия реактора.

Как показывают эксперименты, при термолизе нефтесодержащих отходов образуются горючие газы и жидкие углеводороды. При этом количество горючих газов в среднем не превышает 20 мас.% от количества нефтепродуктов в отходах.

Таким образом, даже при термолизе самых богатых нефтепродуктами шламов образующихся горючих газов недостаточно для полного энергетического обеспечения технологического процесса, и поэтому необходимо добавлять дополнительное топливо.

Количество дополнительного топлива M_D в общем случае может быть рассчитано по соотношению

$$M_D = M_T - \frac{0,2M_n Q_G}{Q_D}, \quad (2)$$

где M_n – количество нефтепродуктов в шламе, Q_D – удельная теплота сгорания дополнительного топлива, Q_G – удельная теплота сгорания горючих газов.

Основным параметром, наряду с расходом энергии и топлива, является необходимое время термолиза нефтесодержащих отходов.

На основании закона сохранения энергии запишем

$$C_p V_0 \frac{dT}{d\tau} = \alpha S (T_C - T_S) - q_c V_0, \quad (3)$$

где $C_p V_0 \frac{dT}{d\tau}$ – расход тепла на нагрев и термолиз отходов, $\alpha S (T_C - T_S)$ – скорость подвода тепла к отходам, $q_c V_0$ – скорость расходования тепла на испарение жидкостей (вода и углеводороды) и процесса термолиза углеводородов; T_C – текущая температура в реакторе; T_S – текущая температура поверхности отходов.

Из решения этого уравнения следует выражение для расчета необходимого времени термолиза нефтяного шлама

$$\tau_R = \frac{T_R - T_0 + \frac{q_c (\rho_0 - \rho_k)}{(\rho_0 - \rho_k) C_0 - (C_0 - C_k) \rho_0} \ln \frac{C_k \rho_0}{C_0 \rho_k}}{\frac{\alpha S_0 (T_C - T_0)}{V_0 \{C_k \rho_0 - \rho_k C_0\}} \left\{ \ln \frac{C_k \rho_0}{C_0 \rho_k} - \left[\frac{C_0}{C_0 - C_k} \ln \left(\frac{C_k}{C_0} \right) - \frac{\rho_0}{\rho_0 - \rho_k} \ln \left(\frac{\rho_k}{\rho_0} \right) \right] \right\}}, \quad (4)$$

где T_R – заданная температура термолиза; T_0 – температура поступающих в реактор отходов; T_C – температура в реакторе термолиза; C_0 – удельная начальная теплоемкость отходов; C_k – удельная конечная теплоемкость отходов (после термолиза); V_0 – начальный объем нефтесодержащих отходов (до термолиза); S_0 – поверхность, ограничивающая объем V_0 ; q_c – удельная скрытая теплота термолиза; α – коэффициент теплопередачи к поверхности отходов; ρ_0 – начальная плотность отходов; ρ_k – конечная плотность отходов (после термолиза).

Используя следующие исходные данные, выполним расчет необходимого времени термолиза нефтесодержащих отходов τ_R для следующих условий: $T_C = 700\text{ }^\circ\text{C}$; $T_0 = 90\text{ }^\circ\text{C}$; $\rho_0 = 1955\text{ кг/м}^3$; $V_0 = 0,033\text{ м}^3$; $\rho_k = 1267\text{ кг/м}^3$; $C_0 = 1,35\text{ кДж/кг }^\circ\text{C}$; $C_k = 0,624\text{ кДж/кг }^\circ\text{C}$; $q_C = 2767\text{ кДж/кг}$; $S_0 = 0,83\text{ м}^2$; $T_R = 650\text{ }^\circ\text{C}$; $\alpha = 62\text{ Вт/м}^2\text{ }^\circ\text{C}$.

Как следует из расчета для протекания полного термолиза отходов, необходимое время составляет 7144 с (около 2 ч).

Сравнение расчетных данных по (4) с экспериментальными показывает их хорошее согласование, что подтверждает возможность расчета такого важного параметра, как время термолиза, по вышеприведенному соотношению.

При термолизной переработке отходов, содержащих значительные количества механических примесей кроме горючих газов и жидких углеводородов, образуется твердый остаток с содержанием около 2,5 мас.% углерода. Исходя из анализа состава можно сделать вывод, что твердый остаток термолиза нефтесодержащих отходов относится к 4-му классу опасности. Данный твердый остаток может использоваться в строительной отрасли для производства стройматериалов как наполнитель.

В таблице приведены результаты переработки нефтяных шламов.

Состав отходов и продуктов парового термолиза
The composition of the waste and products of steam thermolysis

Проба	Жидкие углеводороды, мас.%			
	Бензин, C ₅ -C ₁₀	Керосин, C ₁₁ -C ₁₃	Дизтопливо, C ₁₄ -C ₂₀	Мазут, C ₂₁ -C ₃₅
АСПО				
исходное сырье	–	3,81	25,87	70,32
продукты термолиза	26,70	20,67	44,10	8,53
Нефтешлам из УНП 1				
исходное сырье	–	6,24	59,98	33,78
продукты термолиза	14,53	17,08	41,85	26,54
Нефтешлам из УНП 2				
исходное сырье	–	1,22	41,74	57,04
продукты термолиза	17,85	16,49	38,46	27,20

Как следует из анализа таблицы, в результате парового термолиза нефтяных шламов происходит образование бензиновой фракции, увеличивается содержание керосиновой и дизельной фракций и значительно снижается содержание мазутной фракции.

Воздействие на окружающую среду. С целью определения экологических показателей технологии термохимической переработки органических отходов были выполнены экспериментальные исследования выбросов при переработке органических отходов, содержащих в том числе и нефтяные отходы.

Исследования проводились на территории компании AIRBUS (г. Тулуза, Франция), куда из г. Минска была доставлена экспериментальная установка. Отбор проб выбросов и их изучение выполняла фирма NORISKO (Франция), имеющая соответствующее оборудование и необходимые международные сертификаты для проведения работ подобного рода. Технологический процесс включал паровой термолиз и сжигание газообразных продуктов разложения отходов. Специалисты Института тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси участвовали в проведении исследований, обеспечивая работу оборудования и контроль технологических параметров процесса термической переработки отходов.

Анализ экспериментальных данных показал, что по всем исследованным показателям технологический процесс удовлетворяет требованиям охраны окружающей среды. Особенно необходимо отметить, что процесс соответствует международным нормативам по выбросам диоксинов.

Заключение. Найдены новые технические решения, позволяющие «нейтрализовать» агрессивную среду в реакторе путем подачи водяного пара на стадии термического разложения отходов и тем самым снизить воздействие вредных соединений и их выход в рабочую зону.

В результате экспериментов была обоснована концепция «парового термолиза», то есть использования водяного пара как эффективного теплоносителя и инертной среды для снижения образования экологически опасных соединений в процессе термохимического разложения органических отходов и возможности получения ценных конечных продуктов, которые могут быть сертифицированы как топлива, добавки к топливам, сырьевые материалы и компоненты для получения некоторых видов продукции.

Стратегической перспективой развития данного направления является разработка на основе полученных результатов новых технологий переработки нефтесодержащих песков и залежей асфальтитов, запасы которых значительно превышают запасы нефти.

Список использованных источников

1. Паровой термолиз органических отходов / Г.И. Журавский [и др.]. – Минск: Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2001. – 135 с.
2. Аристархов, Д. В. Технологии и оборудование для переработки резинотехнических отходов / Д. В. Аристархов, Г.И. Журавский. – LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co.KG, Germany, 2012. – 124 с.
3. Журавский, Г.И. Получение топлив на основе продуктов парового термолиза органических отходов / Г.И. Журавский, А. С. Матвейчук, П. Л. Фалюшин // Инж.-физ. журн. – 2005. – Т. 78, №4. – С. 58–62.
4. Журавский, Г.И. Топливо из отходов / Г.И. Журавский // Наука и инновации. – 2012. – №9. – С. 10–13.
5. Журавский, Г.И. Технологии и оборудование для переработки резинотехнических отходов / Г.И. Журавский, Д. В. Аристархов, А. С. Матвейчук // Экология и промышленность России. – 2012. – №4. – С. 4–7.

References

1. Zhuravski G. I., Aristarkhov D. V., Egorov N. N., Polesski E. P. *Steam Thermolysis Organic Waste*. Minsk, A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, 2001. 135 p. (in Russian).
2. Aristarkhov D. V., Zhuravski G. I. *Technology and Hardware for Rubber Waster Recycling*. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co.KG. Germany, 2012. 124 p. (in Russian).
3. Zhuravski G. I., Matveichuk A. C., Falushin P. L. Obtaining of Fuels Based on Products of Organic-Waste Steam Thermolysis. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2005, vol. 78, iss. 4, pp. 684–689. <https://doi.org/10.1007/s10891-005-0114-6>
4. Zhuravski G. I. Fuel from waste. *Nauka i innovazii = Science and Innovations*, 2012, no. 9, pp. 10–13 (in Russian).
5. Zhuravski G. I., Aristarkhov D. V., Matveichuk A. C. Technology and hardware for rubber waster recycling. *Ecologiya i promyshlenost' Rossii = Ecology and Industry in Russia*, 2012, no. 4, pp. 4–7 (in Russian).

Информация об авторе

Журавский Геннадий Иванович – доктор технических наук, главный научный сотрудник, Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220071, Минск, Республика Беларусь). E-mail: gena.zhuravsky@gmail.com

Information about the author

Gennadi I. Zhuravski – D. Sc. (Engineering), Chief Researcher, A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220071, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gena.zhuravsky@gmail.com