

Список использованных источников

1. Мрочек, Ж.А. Ионная имплантация и структурно-фазовое состояние материалов / Ж.А. Мрочек, В.А. Логвин – Минск: БНТУ, 2012. – 206 с.
2. Нанотехника в технологиях машиностроения / С.Н. Григорьев [и др.]; под ред. С.Н. Григорьева – М.: Инструменты. Технология. Оборудование, 2010. – 163 с.
3. Судзуки К., Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото, под ред. Ц. Масумото. – Москва: Металлургия, 1987. – 328 с.
4. Терещук, О.И. Источник низкоэнергетичных ионных пучков для электронной промышленности / О.И. Терещук // Инженерно-педагогическое образование в XXI веке. Материалы X Республиканской научно-практической конференции молодых ученых и студентов БНТУ; БНТУ. – Минск, 2014. – С. 156–158.
5. Мельников, С.Н. Моделирование и численные исследования параметров магнетронных распылительных систем / С.Н. Мельников, С.П. Кундас, И.В. Свадовский // Доклады БГУИР. – 2007. – №3 (19). – С.80–87.

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ОТХОДОВ

Журавский Г.И.

Государственное научное учреждение

«Институт тепло-и массообмена им. А.В. Лыкова» НАН Беларуси

г. Минск, Беларусь

Введение

Техногенное влияние на природу к началу XXI века привело к опасности негативных изменений экологического состояния атмосферы, гидросферы, литосферы и создало одну из глобальных проблем человечества – проблему предотвращения грядущего необратимого ухудшения состояния окружающей среды.

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

Современные тенденции развития технологий переработки отходов заключаются, в первую очередь, не только в их утилизации, но и в получении продукции, из которой они образовались и снижении выбросов парниковых газов при переработке отходов.

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. А количество накопившихся отходов в десятки раз превышает их ежегодное образование.

Можно выделить 6 наиболее используемых методов переработки нефтяных отходов: термические методы, химические, механические, биологические, сорбционные, методы закачки в пласт.

Каждый из этих методов имеет ряд преимуществ и недостатков друг перед другом. В тоже время необходимо отметить, что не существует одного универсального метода переработки нефтяных отходов.

Наиболее перспективным направлением для создания эффективного метода, позволяющего перерабатывать широкий спектр нефтяных отходов с высоким содержанием воды и механи-

ческих примесей, представляется направление, связанное с использованием термохимической конверсии [1–9].

Паровой термолиз нефтесодержащих отходов

В рамках научно-технического сотрудничества между Институтом тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси и ЗАО «НПО Инноватех» (г. Санкт-Петербург, РФ) разработан технологический процесс и оборудование для переработки нефтесодержащих отходов [9].

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.

Технология аппаратурно оформлена в виде комплекса оборудования и реализуется в несколько стадий:

- подготовка нефтесодержащих отходов к подаче в реактор термолиза, заключающаяся в нагреве отходов для снижения их вязкости и удалении из отходов различных крупных включений в виде камней, металла, стекол и др;
- обработка водяным паром выделенных из отходов включений, подача их в блок приемки твердых отходов, конденсация образующихся паров воды и углеводородов и подача конденсата в блок приемки жидких продуктов;
- проведение парового термолиза отходов в реакторе путем нагрева в среде перегретого водяного пара при давлении не выше 0,1 МПа и температуре до 650 °С;
- подача парогазовой смеси в теплообменник и охлаждение ее до температуры ниже 100 °С, удаление из теплообменника образующегося конденсата в блок приемки жидких продуктов, вывод из теплообменника неконденсирующихся газов и подача их на сжигание в блок получения теплоносителя;
- вывод из реактора термолиза твердых полупродуктов, охлаждение их до температуры ниже 60 °С в блоке охлаждения и приемки;
- вывод теплоносителя (продуктов сгорания) из системы обогрева реактора термолиза, подача их на очистку и сброс в атмосферу;
- вывод из блока очистки сточных вод, подача их на очистку и сброс в систему канализации.

Для реализации термолизной технологии переработки нефтесодержащих отходов необходи-

мо 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 полупродукты от $T = 650$ °С до $T = 60$ °С.

Все эти процессы (нагрев, выдержка при заданной температуре, охлаждение, конденсация) связаны с подводом энергии (нагрев и выдержка) и отводом энергии (конденсация и охлаждение продуктов).

Анализ расхода топлива и количества получаемых углеводородов показывает, что при переработке нефтесодержащих отходов с удельным содержанием углеводородов МУВ. полезный удельный выход продукции в виде выделенных их отходов углеводородов составит величину (кг/кг):

$$МП = МУВ. - 0,2.$$

Из этого следует, что при переработке нефтесодержащих отходов с содержанием углеводородов 20 масс. % горючий газ и извлекаемые углеводороды будут полностью израсходованы на энергетическое обеспечение самого процесса переработки. Полезными продуктами при этом будет тепловая энергия и твердые продукты переработки. В этом случае достигается полезный эффект, заключающийся в переработке опасных отходов.

Ниже представлены технологическая схема опытного оборудования для термолизной переработки нефтесодержащих отходов.

Аппаратурное оформление процесса представлено на рис. 1.

Новая технология аппаратурно оформлена в виде установки для переработки нефтесодержащих отходов, установленной на территории компании ООО «Промышленно-транспортная корпорация» (г. Ангарск, Россия) (рис. 2).

С помощью данного оборудования экспериментально в опытно-промышленных условиях обоснована технология термолизной переработки нефтесодержащих отходов.

В качестве примера в табл. 1 приведены результаты переработки нефтяных шламов путем парового термолиза.

При термолизной переработке отходов, содержащих значительные количества механических примесей кроме горючих газов и жидких углеводородов образуется твердый остаток, содержащий около 2,5 масс. % углерода. Вид данного остатка представлен на рис. 3.

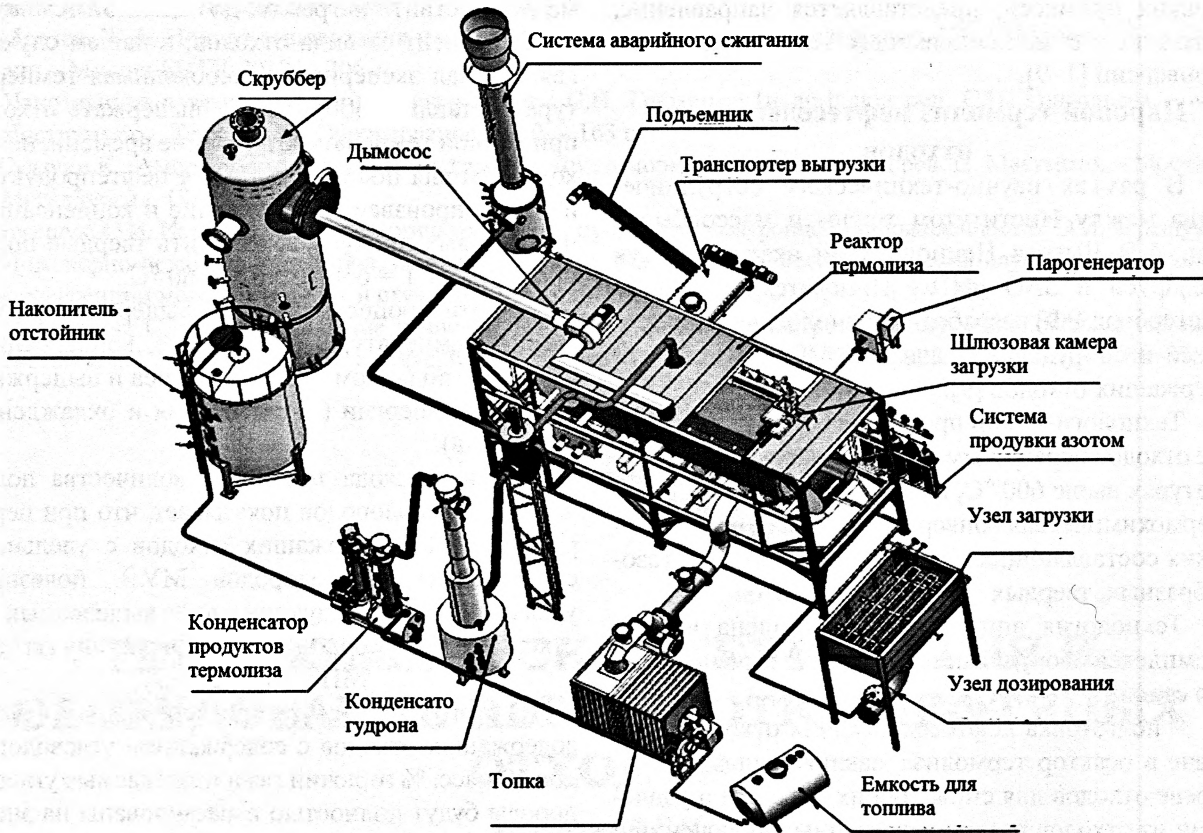


Рис. 1. Вариант аппаратного оформления парового термоллиза нефтесодержащих отходов

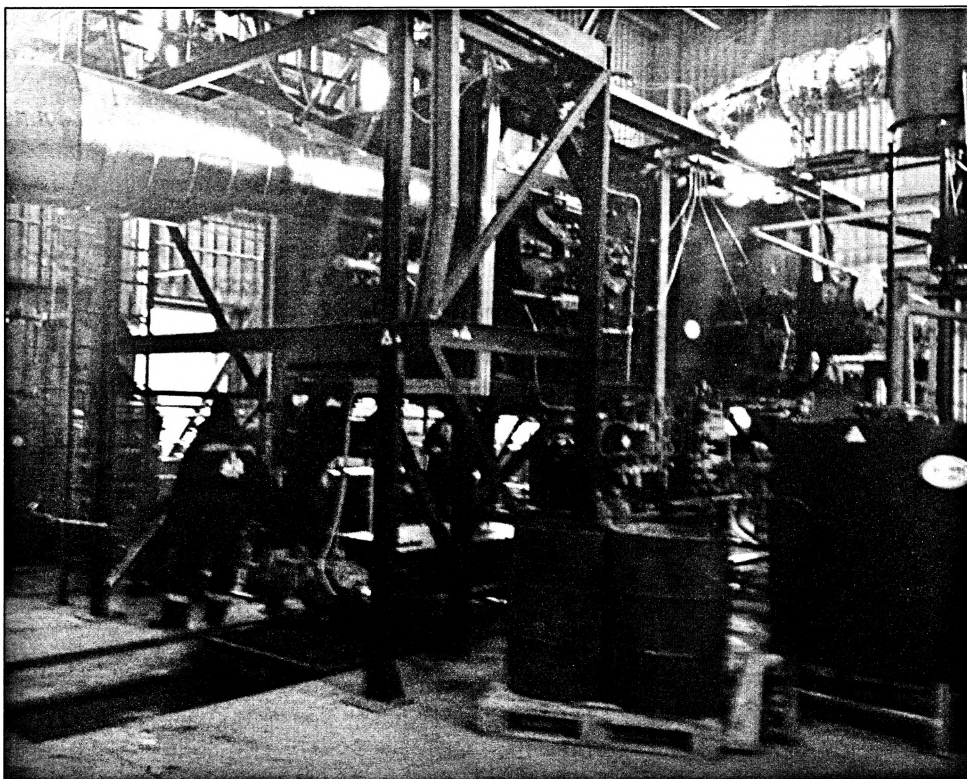


Рис. 2. Реактор термоллиза

Таблица 1

Состав исходных отходов и продуктов парового термоллиза

№ п/п	Проба, опыт	Жидкие углеводороды (на 100 %)			
		Бензина	Керосина	Дизтоплива	Мазута
		C5-C10	C11-C13	C14-C20	C21-C35
1.	АСПО (церезиновое).Исходное сырье	–	3,81	25,87	70,32
2.	Продукты термоллиза (исх. сырье – АСПО (церезиновое)	26,70	20,67	44,1	8,53
3.	Нефтешлам из УПН (№1).Исходное сырье	–	6,24	59,98	33,78
4.	Продукты термоллиза (исх. сырье – нефтешлам УПН №1)	14,53	17,08	41,85	26,54
5.	Нефтешлам из УПН (№2) Исходное сырье	–	1,22	41,74	57,04
6.	Продукты термоллиза (исх. сырье–нефтешлам из УПН№2)	17,85	16,49	38,46	27,20

УПН – установка переработки нефти.

Таблица 2

Состав твердого остатка термоллиза нефтесодержащих отходов

Анализируемый показатель (компонент)	НД на метод анализа	Ед. изм.	Значение	% (масс.)
Углерод (сажа)	Расчет по остатку	%	–	2,33
Натрия оксид	М-МВИ-80-2008	мг/кг	6800	0,68
Магния оксид	ПНД Ф 16.1.42-04	мг/кг	21500	2,15
Алюминия оксид	ПНД Ф 16.1.42-04	мг/кг	167000	16,70
Кремния оксид	ПНД Ф 16.1.42-04	мг/кг	586000	58,60
Калия оксид	ПНД Ф 16.1.42-04	мг/кг	7000	0,70
Кальция оксид	ПНД Ф 16.1.42-04	мг/кг	113000	11,30
Титана оксид	ПНД Ф 16.1.42-04	мг/кг	3300	0,33
Марганца оксид	ПНД Ф 16.1.42-04	мг/кг	570	0,057
Железа оксид	ПНД Ф 16.1.42-04	мг/кг	48500	4,85
Стронций	М-МВИ-80-2008	мг/кг	490	0,049
Хром	М-МВИ-80-2008	мг/кг	350	0,035
Ванадий	М-МВИ-80-2008	мг/кг	220	0,022
Никель	М-МВИ-80-2008	мг/кг	400	0,400
Медь	М-МВИ-80-2008	мг/кг	149	0,014
Цинк	М-МВИ-80-2008	мг/кг	570	0,057
Мышьяк	М-МВИ-80-2008	мг/кг	30	0,003
Свинец	М-МВИ-80-2008	%	130	0,013
Влажность (вода)	4215-015-18224344РЭ	мг/кг	1,71	1,71

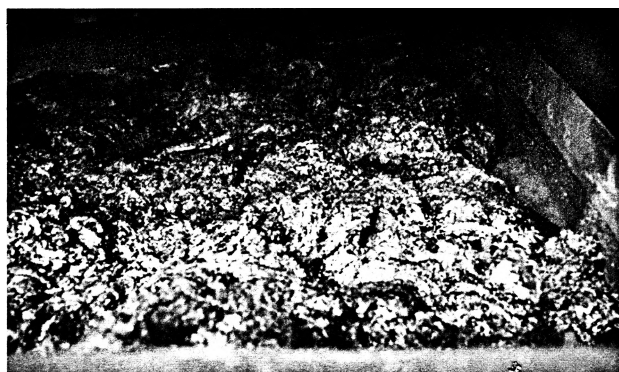


Рис. 3. Твердый остаток термоллиза нефтесодержащих отходов

Исходя из анализа состава, можно сделать вывод, что твердый остаток термоллиза нефтесодержащих отходов относится к 4 классу опасности.

Может использоваться в строительной отрасли для производства стройматериалов как наполнитель, а также отсыпки дорожного полотна и в других областях.



Рис. 4. Жидкие продукты парового термоллиза нефтесодержащих отходов

Таблица 3
Показатели жидких продуктов термоллиза отходов

Показатель	Значение
Фракционный состав:	
–50 % перегоняется при температуре, °С	188
–95 % перегоняется при температуре, °С	337
Температура застывания, °С	минус 36
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	33
Массовая доля серы, мг/кг	3000
Испытание на медной пластинке	выдерживает
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отсутствие
Концентрация фактических смол, мг на 100 см ³	2734,5
Содержание механических примесей	отсутствие
Содержание воды	отсутствие
Плотность при 20 °С, кг/м ³	820,0
Предельная температура фильтруемости, °С	минус 28
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с	2,13

Воздействие на окружающую среду при термохимической переработке отходов

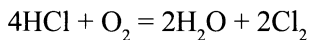
Диоксины и фураны – соединения, состоящие из колец бензола, кислорода и хлора и являющиеся токсичными по природе. Диоксины (полихлорированные дибензо – п – диоксины) и фураны (полихлорированные дибензофураны) могут образовываться в дымовых газах, содержа-

щих хлор (включая неорганический хлор), находящихся определенное время при температурах 300–1100 °С. Они обычно образуются в процессах сжигания хлорсодержащих органических соединений. В этом температурном диапазоне хлористый водород (HCl), присутствующий в продуктах сгорания реагирует с кислородом с образованием молекулярного хлора (Cl₂) (процесс

катализируется парами тяжелых металлов, например меди). Образовавшийся хлор затем реагирует с радикалами углеводородов с образованием диоксинов и фуранов.

Выявлено 7 токсичных изомеров полихлорированных дибензо-*p*-диоксинов и 10 токсичных изомеров полихлорированных дибензофуранов.

При термохимической переработке отходов образуется хлористый водород (HCl), а кислород попадает в реактор с воздухом при загрузке отходов в реактор. В результате в реакторе протекает реакция:



с образованием молекулярного хлора.

Отсутствие или низкое содержание кислорода при термохимической переработке позволяет избежать образования диоксинов и фуранов. Так как нефтяные отходы не содержат значительного количества свободного хлора, то их переработка путем термохимической конверсии не приводит к значительному образованию диоксинов и фуранов. В тоже время некоторое количество данных соединений образуется.

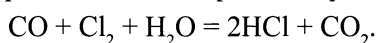
Быстрое охлаждение газов и/или высокотемпературное сжигание промежуточных продуктов может быть использовано для предотвращения образования или разрушения диоксинов. При быстром охлаждении промежуточных газов в скруббере предотвращается новый синтез диоксинов и фуранов. Альтернативно, или в дополнение к быстрому охлаждению, высокотемпературное сжигание промежуточных газов может как предотвратить формирование, так и разрушить диоксины и фураны, которые уже присутствуют в газе.

Подача водяного пара в реактор, в котором содержится углерод (C) – продукт разложения отходов, в заданных количествах приводит к протеканию реакции:



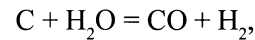
Температура процесса (1000–1200 °C) определяется типом угля и наличия в нем примесей, которые являются катализаторами процесса. В результате локальных перегревов температура в некоторых областях реактора (например, в пристеночной области при косвенном обогреве реактора) может достигать 1000 °C, а наличие F₂O₃ (например, окисленная стенка реактора) создают благоприятные условия для образования хлористого водорода и подавления процессов синтеза диоксинов и фуранов.

Одновременно может протекать реакция:



При термохимическом разложении отходов в реакторе присутствует водяной пар, оксид углерода, водород и углерод, а также обеспечивается необходимый температурный уровень в результате локальных перегревов, что способствует связыванию молекулярного хлора, необходимого для синтеза диоксинов и фуранов.

Подача водяного пара в реактор приводит к протеканию реакции:



т.е. образованию (в некоторых количествах) оксида углерода и водорода.

Водород реагирует с молекулярным хлором по реакции:



Таким образом, подача в реактор водяного пара приводит к подавлению процессов образования диоксинов и фуранов за счет снижения парциального давления кислорода (попадает в реактор в процессе загрузки отходов) и связывания молекулярного хлора, в результате чего образуется хлористый водород (химически пассивен).

С целью определения экологических показателей технологии термохимической переработки органических отходов были выполнены экспериментальные исследования выбросов при переработке органических отходов, содержащих в том числе и нефтепродукты.

Исследования проводились на территории компании «AIRBUS» (г. Тулуза, Франция), куда была доставлена мобильная установка. Отбор проб выбросов и их исследования выполняла фирма «NORISKO» (Франция), имеющая соответствующее оборудование и необходимые международные сертификаты для проведения подобного рода исследований. Технологический процесс включал паровой термолиз и сжигание газообразных продуктов разложения отходов.

Специалисты ИТМО им. А.В. Лыкова 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

На протяжении ряда последних лет автором данной работы создавалась термохимическая

технология, основанная на свойствах органических соединений подвергаться деструкции при нагревании. В течение этого времени были 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 была обоснована концепция «парового термолиза», т.е. использования водяного пара, как эффективного теплоносителя и инерт-

ной среды для снижения образования экологически опасных соединений 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.

Литература

1. Паровой термолиз органических отходов / Д.В. Аристархов [и др.]. – Минск: Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2001. – 135 с.
2. Журавский, Г.И. Получение топлив на основе продуктов парового термолиза органических отходов / Г.И. Журавский, А.С. Матвейчук, П.Л. Фалюшин // Инженерно-физический журнал. – 2005. – Т.78, № 4. – С. 58–62.
3. Экологические аспекты термической переработки органических отходов / Г.И. Журавский [и др.] // Теплоперенос-2008 / Институт тепло – и массообмена им. А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси. – Минск, 2009. – С. 74 – 76.
4. Журавский, Г.И. Топливо из отходов / Г.И. Журавский // Наука и инновации. – 2012. – № 9. – С. 10–13.
5. Журавский, Г.И. Процессы термолиза органических материалов в парогазовой среде / Г.И. Журавский, А.С. Матвейчук // XIV Минский международный форум по тепло- и массообмену: тезисы докладов и сообщений, 10–13 сентября 2012 г. – С. 61.
6. Журавский, Г.И., Термические технологии получения топлив из органических отходов / Г.И. Журавский, А.С. Матвейчук // XIV Минский международный форум по тепло- и массообмену: тезисы докладов и сообщений, 10–13 сентября 2012 г. – С. 62.
7. Журавский, Г.И., Современные технологии переработки нефтесодержащих отходов / Г.И. Журавский, А.С. Матвейчук, Н.К. Лисай // Материалы докладов 45 республиканской научно-технической конференции преподавателей и студентов / Витебский государственный университет. – Витебск, 2012. – С.114–117.
8. Газогенераторные технологии утилизации горючих технологических отходов / Журавский Г.И. [и др.] // Тепло- и массоперенос – 2012, Минск / ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2012. – С. 12–14.
9. Термолизная переработка нефтяных отходов / Журавский Г.И. [и др.] // Тепло- и массоперенос – 2012, Минск / ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2012. – С.25–28.