

УДК 678.4:658.567

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ

Козлита А.Н.<sup>1</sup>, Устинов В.А., Люлькин В.А.

*Комсомольский - на - Амуре государственный технический университет  
г. Комсомольск-на-Амуре, <sup>1</sup>email: Kozlita@knastu.ru*

**Аннотация.** Дана сравнительная оценка эффективности способов утилизации нефтесодержащих смесей. Использован метод эксергетического анализа. Предложен способ утилизации материалов, образующихся при ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов. Показаны энергетические и экологические преимущества коксования. Получаемые твердые и жидкие продукты в транспортном отношении гораздо более удобны, чем сами перерабатываемые смеси. Сжигание газообразных продуктов может быть проведено с приемлемыми для окружающей среды условиями. Получаемая тепловая энергия достаточна не только для поддержания самого процесса, но и может быть использована на иные технологические нужды. Количество высокопотенциальной энергии получаемой на месте ликвидации аварийных ситуаций пропорционально масштабам разлива нефтепродукта.

**Ключевые слова:** утилизация нефтесодержащих смесей, эксергетический анализ, энергоемкость, экология, коксование

Вторичные нефтесодержащие смеси (НС) имеют весьма широкую природу происхождения и различные составы. К ним могут быть отнесены отходы строительных технологий, отработанные ГСМ, нефтешламы производственного происхождения. Особое значение имеет проблема переработки смесей, образующихся при ликвидации аварийных ситуаций (АС) при добыче, транспортировке и переработке нефти и нефтепродуктов. В состав таких смесей входят нефть и ее продукты, минеральные материалы грунтов, полимеры сорбентов, органические материалы, элементы спецодежды и средств индивидуальной защиты, тела и материалы случайного происхождения. Особенность переработки таких смесей состоит в том, что АС могут возникать в отдаленных и труднодоступных местах, а значит остро стоит проблема транспортировки и энергоемкости процесса. Сравнительная оценка процессов сжигания и термической переработки (ТП) является целью настоящей работы.

Критериев эффективности утилизации НС можно выделить два: энергоемкость процесса (в конечном итоге она определяет стоимость) и воздействие на окружающую среду. Принято считать, что сжигание умеренно загрязненных НС энергетически избыточно, а ТП – 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, была названа анергией

Объектов сравнения два:

1. печь-утилизатор периодического типа мобильного исполнения;
  2. установка для термической переработки, историческим и технологическим предшественником которой является схема процесса «перегонки до кокса» [1].
- Схема такой установки приведена на рис. 1.

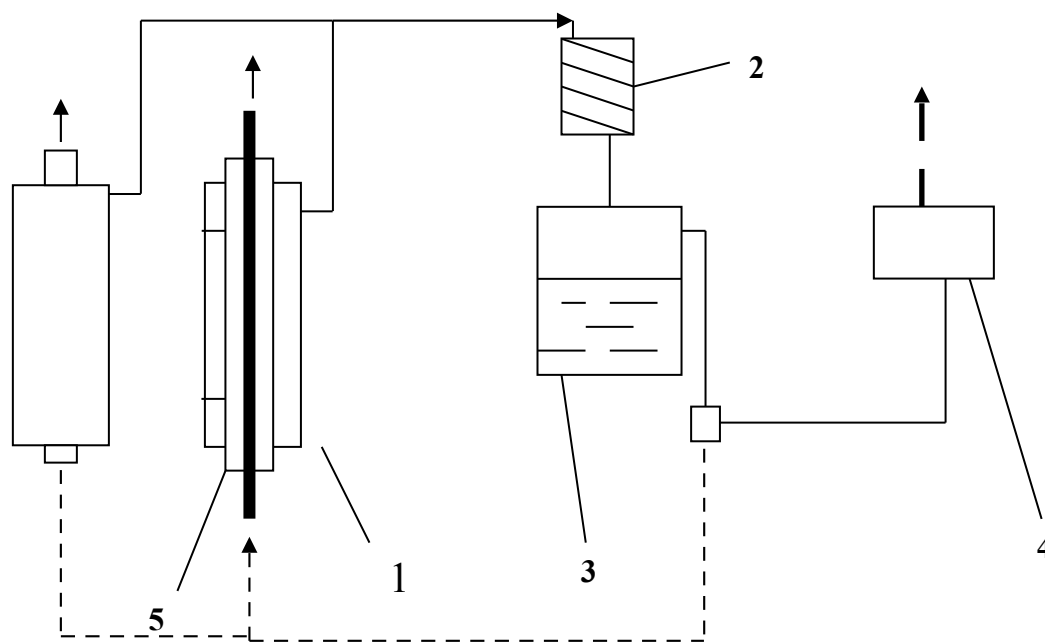


Рис. 1. Схема установки для термической переработки НС:

- 1 – емкость для сырья (камера коксования);  
 2 – холодильник; 3 – сепаратор жидкости и газа;  
 4 – горелка; 5 – греющий элемент

При коксовании, верхний предел достигаемых температур не превышает 520 °С. Процесс периодический, поэтому в реальной технологической схеме целесообразно использовать две сырьевые емкости (камеры коксования), либо большее их количество с использованием принципа батареи.

Для сравнительного анализа печи-утилизатора и установки ТП ограничим каждую из них контрольной поверхностью, которой является поверхность раздела аппарат - окружающая среда. Укажем эксергетические потоки на входе и выходе контрольной поверхности. Схема потоков печи показана на рис. 2.

На входе имеем:  $E_c$  – химическая эксергия топлива (НС);  $E_{мт}$  – эксергия воздуха, подаваемого на горение. Поскольку за точку отсчета берутся параметры окружающей среды эксергия воздуха как такового практически равна нулю, эксергией потока можно пренебречь за его малость. Фактически здесь подводится

эксергия моторного топлива, которое расходуется на выработку электроэнергии, а затем на работу электродвигателя воздухоподачи. На выходе имеем  $D_{\text{тк}}$  – анергия тепловых потерь с корпуса в окружающую среду;  $(E + D)_{\text{дг}}$  – эксергия и анергия дымовых газов;  $D_3$  – анергия золы.

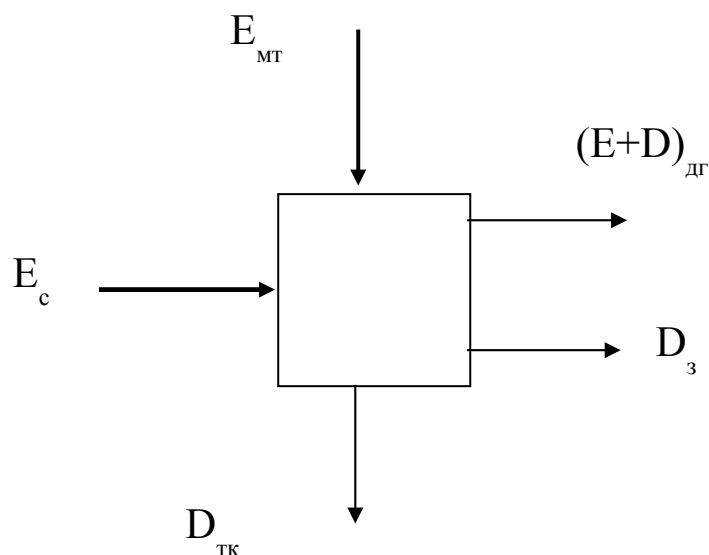


Рис 2. Схема эксергетических потоков печи

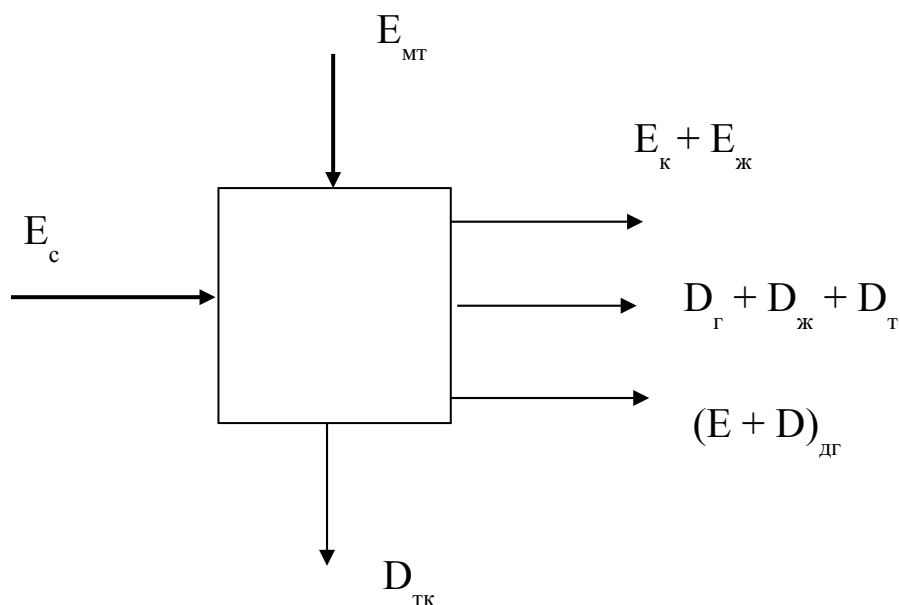


Рис. 3. Схема эксергетических потоков аппарата ТП

Процесс ТП (рис. 3). На входе имеем ту же химическую эксергию сырья (НС) и эксергию моторного топлива, расходуемого для получения электроэнергетики, а затем тепла на разогрев сырья и подачу воздуха на сжигание только газовых фракций. На выходе анергия тепловых потерь с корпуса,  $E_k$ ,  $E_{ж}$  – химическая эксергия кокса и жидких фракций;  $D_{гжг}$  – анергия тепловых потерь с коксом, жидкостью и газами (при конденсации и разделении);  $(E + D)_{дг}$  – эксергия и анергия дымовых газов от сжигания только газовых фракций.

Используем ту форму эксергетического анализа, которая называется безразмерной, т.е. используем характеристику эксергетического к.п.д. для машин и аппаратов:

$$\dot{\eta} = 1 - \Sigma D / \Sigma E_{вх}. \quad (1)$$

Здесь  $\Sigma D$  – суммарная анергия процесса;  $\Sigma E_{вх}$  – суммарная эксергия вводимая в систему.

Примем, что химическая эксергия топлива в первом случае и сырья во втором равны. Ее значение можно оценить по теплоте сгорания, которая для нефтепродуктов составляет примерно  $4 \cdot 10^7$  Дж/кг.

Сравним вторую составляющую вводимой в систему эксергии  $E_{мт}$ . Например, мобильная печь типа «Факел» имеет установленную мощность электродвигателя воздухоподачи 2,2 кВт. Разовая загрузка составляет 50-70 дм<sup>3</sup>. 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 электронагревателем сопротивления примерно на 100 °С.

Затраты на сжигание (или нагрев) могут быть оценены и по следующим цифрам. На сжигание 1 кг жидкого топлива необходимо 10-15 м<sup>3</sup> воздуха. По данным Лисиенко [3] полные затраты на получение 1000 м<sup>3</sup> 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 ТП) требует  $\alpha = 1,05-1,1$ . Результаты сжигания углеводородов в открытом тигле [2] 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 окружающего воздуха порядка 30 °С ниже нуля) проблемы с устойчивостью горения [4].

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. Нагрев от внешнего источника необходим до момента образования устойчивого факела горящих газов, в дальнейшем его функция будет только регулирующая. Система может разогревать сама себя, на рис. 1 этот вариант показан пунктирной линией. Отсутствие разделения жидких фракций позволяет вести нагрев на форсированных режимах, что обеспечит производительность процесса и стабильность горения газового факела. Непрерывный прогрев сырья, без этапов охлаждения, (от начальной точки процесса до конечной), обеспечивает энергетическую эффективность.

Потери тепла (анергия  $D_{тк}$ ) в окружающую среду. При сжигании НС температуры внешней поверхности стенки печи-утилизатора (стальная стенка, 2 мм) изменяются от 400 °С (труба) до 800 °С – зона горения [5]. При сопоставимых размерах установок максимальная температура ТП не превысит 500 °С, 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 корпуса емкости 1 (рис. 1). Таким образом, потери тепла в окружающую среду с корпуса при ТП несоизмеримо меньше, чем при сжигании. Потери тепла с золой по сравнению с минеральными примесями в коксе будут больше, т.к. при сжигании выше температура процесса. Унос тепла с жидкой и газовой фазами уже учтен в параметрах перегонки (0,136 кг у.т).

Возвращаясь к эксергетическому к.п.д. можно заключить, что при равенстве эксергии на входе у ТП (коксования) составляющая анергии будет несоизмеримо меньше, чем при прямом сжигании. ТП позволяет большую часть эксергии НС перевести в наиболее удобно хранимую форму – форму химической энергии жидких и твердых материалов.

Особо следует сказать о полимерах, которые могут присутствовать в НС. Обобщающая работа С. Мадорского [5] дает основание полагать, что при температурах порядка 450 °С происходит их термическое разложение (до 98 % летучих). Продуктами разложения являются углеводороды от метана до гептана, что принципиально не изменит картину процесса. Умеренные включения бумаги, тканей и т.д. скажутся, пожалуй, только на качестве кокса.

Воздействие на окружающую среду может быть оценено 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 и горит в горелке). 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 локализируются в нижней части коксового массива и при необходимости могут быть удалены механическим способом либо «разбавлены» (при подготовке к сжиганию) основным топливом – углем.

Для случая, когда минеральная составляющая НС велика, процесс следует вести в виде отгонки до фракций остаточного битума. Температура при этом ниже, чем у коксования. Теплоемкость песка (в зависимости от влажности) колеблется от 0,8 (сухой) до 2,1 (влажный) кДж/кг К, т.е. энергетически принципиального отличия нет. Присутствие в НС жидкой фазы улучшит условия прогрева. Полученные минерально-битумные смеси (асфальт) могут быть складированы на месте или использованы как строительно-дорожный материал [6].

Жидкие фракции процесса ТП, должны быть транспортированы в емкостях для жидких нефтепродуктов и без дополнительной переработки использованы в общем объеме переработчика нефти.

Материальный баланс для печи и установки ТП соответственно:

$$M_c + M_{в1} = M_з + M_{пг1}; \quad (2)$$

$$M_c + M_{в2} = M_ж + M_т + M_{пг2}, \quad (3)$$

где индексы: с – сырье; в – воздух; з – зола; пг – газообразные продукты горения; ж – жидкие фракции; т – твердые фракции коксования; 1 – печь; 2 – установка ТП.

Тогда, эксергетические балансы будут иметь вид:

$$E_c + E_{мт1} = (E + D)_{др1} + D_{тк1} + D_з; \quad (4)$$

$$E_c + E_{мт2} = (E + D)_{др2} + D_{тк2} + E_ж + E_т + (D_ж + D_т). \quad (5)$$

При равенстве эксергий сырья в первом и втором процессах, энергия топлива, расходуемого на сжигание НС в печи  $E_{мт1}$  больше, чем тот же показатель в установке ТП  $E_{мт2}$ . Следовательно, правая часть уравнения (4) больше чем в уравнении (5). Анергия золы  $D_з$  может быть оценена по теплоемкостям ее составляющих: минеральные примеси (см. выше) и негорючий остаток топлива, при температурах до 900 °С она не превышает 0,97 кДж/кг К [3]. Значение анергии  $D_з$  будет пропорционально содержанию зольных в НС и в твердой фазе коксования, соответственно и значению  $D_т$ . Как отмечалось ранее, тепловые потери с корпуса при коксовании будут меньше, чем при сжигании, соответственно  $D_{тк1} > D_{тк2}$ . Последние для технологических установок с современной тепловой изоляцией не превышают 3-4 %. Соответственно, следует, что при ТП имеет место лучшее соотношение эксергии и анергии  $(E + D)_{др2}$  в пользу первой. Это может быть объяснено тем, что при сжигании газообразных углеводородов получаем высокопотенциальную тепловую энергию, полезная работа которой выше, чем при сжигании нефтесодержащей смеси в целом.

### Выводы

1. Предлагаемый процесс утилизации смесей, образующихся при ликвидации разливов нефтепродуктов энергетически рациональнее, чем их прямое сжигание.
2. Получаемые при ТП твердые и жидкие продукты в транспортном отношении гораздо более удобны, чем сами перерабатываемые смеси.
3. Сжигание газообразных продуктов может быть проведено с приемлемыми для окружающей среды условиями.
4. Получаемая тепловая энергия достаточна не только для поддержания самого процесса, но и может быть использована на иные технологические нужды.
5. Количество высокопотенциальной энергии получаемой на месте ликвидации АС пропорционально масштабам разлива нефтепродукта.

### Литература

1. Наметкин С.С. Собрание трудов. Кн. 3. М.: Издательство АН СССР, 1955. С. 399.
2. Хзмалян Д.М., Каган Я.А. Теория горения и топочные устройства. М: Энергия, 1976. С. 178.
3. Лисиенко В.Г и др. Хрестоматия энергосбережения: Справ. изд.: в 2 кн. Под. ред. В.Г. Лисиенко. М.: Теплоэнергетик, 2003. С. 549.
4. Блинков С.А. 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», 2009. С. 236.
5. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. С. 110,132.
6. Ганиева Т.Ф., Кемалов А.Ф., Нуриев И.М., Ляпин А.Ю. Применение битуминозного песчаника в дорожном строительстве // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 11. С. 12-14.

## COMPARATIVE ASSESSMENT OF OIL-CONTAINING BLENDS UTILIZATION PROCESS EFFICIENCY

A.N. Kozlita<sup>1</sup>, V.A. Ustinov, M.S. Lyulkin

*Komsomolsk-on-Amur State Technical University*

<sup>1</sup>*email: Kozlita@knastu.ru, Komsomolsk-on-Amur, Russia*

**Abstract.** *The comparative assessment of oil-containing blends utilization process efficiency is given. The exergic analysis method is used. The mode of materials generated during oil and oil products spill elimination utilization is suggested. The energy and ecological advantages of coking are shown. Obtained solid and liquid products in the transport aspect are much more convenient than the processed blends. The combustion of gaseous products can be conducted with acceptable environmental conditions. The obtained thermal energy is sufficient not only to sustain the process itself, but also can be used for other technological needs. The amount of high-grade energy received on the emergency situations elimination is proportional to the oil product spill.*

**Keywords.** *oil-containing blend utilization, exergic analysis, energy intensity, ecology, coking*

### References

1. Nametkin S.S. *Sobranie trudov. Kn. 3 (Collected works. Book 3)*. Moscow: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, 1955. P. 399.
2. Khzmalyan D.M., Kagan Ya.A. *Teoriya goreniya i topochnye ustroystva (Theory of combustion and furnaces)*. Moscow: Energiya, 1976. P. 178.
3. Lisienko V.G. et al. *Khrestomatiya energosberezheniya. Sprav. izd.: v 2 kn. Pod. red. V.G. Lisienko (Chrestomathy of energy saving: Ref. ed.: in 2 books. Ed. by V.G. Lisienko)*. Moscow: Teploenergetik, 2003. P. 549.
4. Blinkov S.A. *Ekspperimental'noe issledovanie teplovogo rezhima pechi (Experimental study of the furnace thermal regime)* in *Nauchno-tekhnicheskoe tvorchestvo studentov i aspirantov. Chast 1. Materialy dokladov 39-i nauchno-tekhnicheskoi konferentsii aspirantov i studentov (Scientific and technical creativity of students and postgraduates. Part 1. Proceedings of the 39-th scientific-technical conference of students and postgraduates)*. Komsomolsk-on-Amur: KnASTU, 2009. P. 236.
5. Madorskij S.L., *Termicheskoe razlozhenie organicheskikh polimerov. (Transl. from Samuel Leo Madorsky. Thermal degradation of organic polymers. Interscience Publishers, 1964. 315 p.)*. Moscow: Mir, 1967. PP. 110, 132.
6. Ganieva T.F., Kemalov A.F., Nuriev I.M., Lyapin A.Yu. *Primenenie bitumi-noznogo peschanika v dorozhnom stroitel'stve (The use of bituminous sand in road construction)*. *Neftepererabotka i neftekimiya*, 2005, Issue 11, pp. 12-14.