

УДК 504.064.4

Медведев Андрей Витальевич

ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный нефтегазовый университет»

Россия, Тюмень¹

Руководитель приемной комиссии

Кандидат технических наук, доцент

medvedev_av@tsogu.tu

Исследование возможности применения метода пиролиза для утилизации нефтяных отходов

Аннотация. В статье рассмотрено применение метода пиролизной переработки для утилизации нефтесодержащих отходов различного происхождения. В работе представлены результаты экспериментальных исследований целью которых являлось определение оптимальных параметров переработки углеводородного материала на единицу затраченной энергии и проведения исследований кинетических особенностей процесса пиролиза органической составляющей отходов. В качестве исследуемых параметров выступали физические характеристики процесса, определяемые режимами работы самой установки и свойствами перерабатываемого материала. По итогам проведенных экспериментов были определены зависимости количества образования газа и его теплотворная способность от компонентного состава нефтяных отходов. Установлен оптимальный компонентный состав (соотношение нефть – вода) нефтяных отходов, имеющий целью получение в результате переработки максимального объема газового топлива наряду с максимально возможным значением его теплотворной способности. Для проведения исследований кинетических особенностей процесса пиролиза органической составляющей нефтяных отходов был создан, описанный в работе, лабораторный стенд. В статье приведено содержание экспериментов, позволивших изучить изменение массы исследуемого материала при различных температурных режимах. Результатами исследований являются полученные зависимости времени убыли массы образца при различных фиксированных температурах. Представлены соответствующие функциональные зависимости.

Ключевые слова: утилизация; пиролиз; нефтяные отходы; переработка; газификация; шламы; термическое обезвреживание; экология; газ; теплотворная способность; органические отходы.

¹ 625000, Тюмень, ул. Володарского, 38

Для нефтяной отрасли характерно образование нефтяных жидких и твердых отходов - сточных вод и шламов. Последние образуются при строительстве нефтяных и газовых скважин, при промышленной эксплуатации месторождений, переработке нефти, очистке сточных вод, содержащих нефть, а также при чистке резервуаров и другого оборудования.

Вопросы эффективного обезвреживания нефтяных отходов и ликвидации амбаров-накопителей нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий выступают на первый план в условиях все более жестких правил лицензирования и землеотвода, предъявляемых разрешительными органами.

На современном этапе проблема полной утилизации углеводородных отходов исключительно актуальна, прежде всего с точки зрения отрицательного воздействия на окружающую среду. Однако существующие методы не всегда позволяют добиться наилучшего из возможных результатов.

Экологические проблемы, принимающие критический характер, а также стремительно сокращающиеся запасы энергоносителей, заставляют людей искать новые технологии в сфере обращения с отходами.

В настоящее время утилизацию любых отходов правомерно рассматривать в контексте с общими проблемами жизнеобеспеченности, а, именно, с надвигающимся экологическим и энергетическим кризисом. В этой связи крайне желательно, чтобы помимо экологической безопасности технология была бы энергетически выгодной или, в крайнем случае, могла максимально сократить отрицательный энергетический баланс.

Наибольшее распространение на данный момент получили способы термической переработки отходов. Преимуществом методов этого направления является решение вопроса их биологического обезвреживания.

Одной из перспективных технологий утилизации углеводородных отходов является их пиролиз. Появление этих методов обусловило то обстоятельство, что изменился состав отходов, особенно увеличилось содержание компонентов, сжигание которых затруднено и сопровождается выделением вредных соединений.

Кафедрой Техносферной безопасности Тюменского государственного нефтегазового университета разрабатывается метод пиролизной переработки углеводородсодержащих отходов различного происхождения в газообразное углеводородное топливо. Переработка обеспечивается при температуре процесса от 1100 °С, за счет чего происходит разложение любых опасных отходов. Вследствие этого возрастает скорость реакции, происходит полный выход летучих, снижается объем шлаков. Это позволяет изменить объемное соотношение между твердой и газообразной составляющей конечного продукта, что дает возможность избежать сложных технологий дальнейшей переработки угольного осадка и непосредственно использовать горючий газ после очистки в качестве топливного компонента.

Однако, как и любое оборудование, данная установка обеспечивает максимальный коэффициент полезного действия в определенных оптимальных параметрах. В первую очередь значительное влияние на качественные характеристики переработки оказывает такой показатель, как компонентный состав перерабатываемых нефтяных отходов. Поэтому основной задачей является определение наилучших оптимальных соотношений основных компонентов отхода – воды и углеводородных продуктов.

В качестве экспериментального материала, подвергаемого переработке, были использованы нефтяные отходы различной фракции. Целью проведения опытов являлось определение оптимальных параметров переработки углеводородного материала на единицу затраченной энергии. В качестве исследуемых параметров выступали физические

характеристики определяемые режимами работы самой установки и свойствами перерабатываемого материала.

Для проведения эксперимента была создана модель нефтешлама в различном процентном соотношении органической части отходов. Состав нефть-вода, соответственно, варьировался в следующих процентных соотношениях 10:90; 30:70; 50:50; 70:30; 10:90 [6]. Смеси готовились в лабораторных условиях и сохранялись в герметичной упаковке. Таким образом, влажность нефтеотходов задавалась направленно, в соответствии с задачами эксперимента. Механические примеси, реально содержащиеся в свежем нефтешламе в пределах 3-10%, не учитывались, так как в процессе пиролиза в реакции не участвуют, структура и масса их остается постоянной и не изменой.

Из проведенных экспериментов было установлено, что наиболее оптимальным компонентным составом нефтешлама, при наибольшем выходе газа, является соотношение нефть – вода: 30% мас. - 70% мас. Такое соотношение позволяет в полном объеме переработать всю органическую составляющую. Зависимость количества образования газа от компонентного состава нефтешлама представлена на рисунке 1. Разделив эту зависимость на участки можно проследить следующую тенденцию:

1) в промежутке максимального значения содержания воды и минимального содержания нефти (от 10% до 30%) замечено снижение количества образования газа. Большая же часть, состоящая из воды, при переработке выходит из установки в виде водяного пара и конденсируется в сепараторе. Выход жидкости из реактора в сепаратор увеличивается с повышением содержания воды в компонентном составе нефтешлама.

2) в интервале роста содержания нефти и снижения количества воды в нефтешламе (от 30% до 90%) также явно просматривается снижение объема образующегося газа. Не прореагировавший остаток нефтяного компонента отходов остается в реакторе в виде твердых остатков представляющих собой сажистые отложения. Количество твердого остатка увеличивается с увеличением углеводородного компонента в составе нефтешлама и уменьшением содержания воды.

Однако, низшая теплотворная способность газа при оптимальных соотношениях наиболее полной переработки и получения наибольшего количества газа не является наивысшей. Как видно из графика, отражающего изменение низшей теплотворной способности газа от компонентного состава (рис.1), максимальное значение данного параметра достигается при компонентном содержании углеводородов в отходе от 60% мас. до 70% мас.

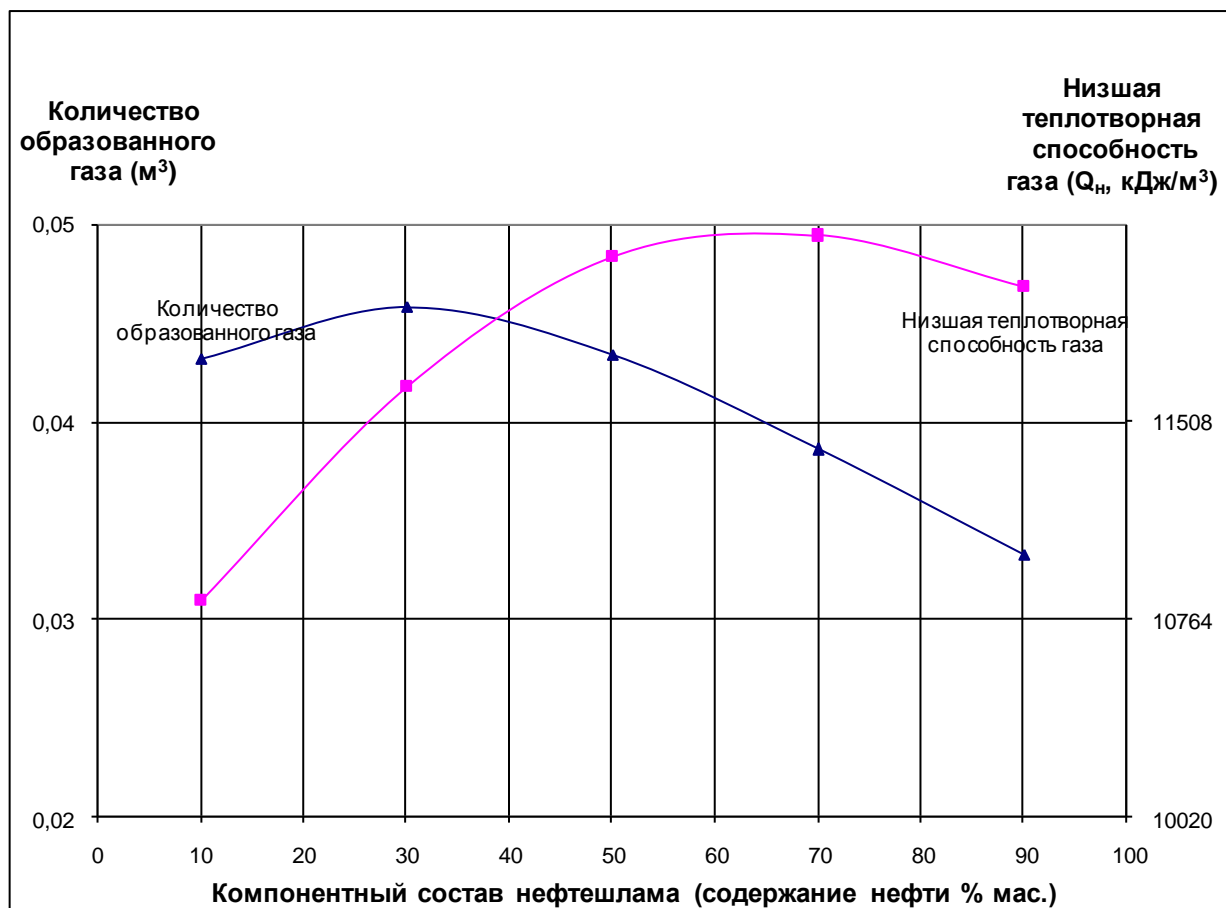


Рис. 1 Зависимость количества образования газа, его низшей теплотворной способности от компонентного состава нефтешлама (разработано автором)

Сравнивая эти две зависимости можно сделать вывод, что для получения наибольшего количества газа с высоким тепловым эффектом, в качестве оптимального компонентного состава нефть-вода может выступать соотношение: в пределах от 35 до 40% мас. нефти и от 60 до 65% мас. воды соответственно.

Промышленная реализация технологии термической переработки нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов требует изучения кинетики процесса. Для проведения исследований кинетических особенностей пиролиза органической составляющей отходов был создан лабораторный стенд, дающий возможность изучения изменения массы исследуемого материала при различных фиксированных температурах.

Экспериментальный стенд (см. рис. 2) состоит из печи нагрева **6**, которая предназначена для разогрева до задаваемой температуры исследуемого материала и представляет собой металлическую цилиндрическую емкость, в верхней части которой расположена съемная цилиндрическая крышка **8** с винтовым креплением и отверстием в центре, а в нижней части имеется опора из несгораемого материала **7**. Внешняя часть печи футерована огнеупорной глиной. В качестве нагревательного элемента в печи использовалась нихромовая проволока **9**.

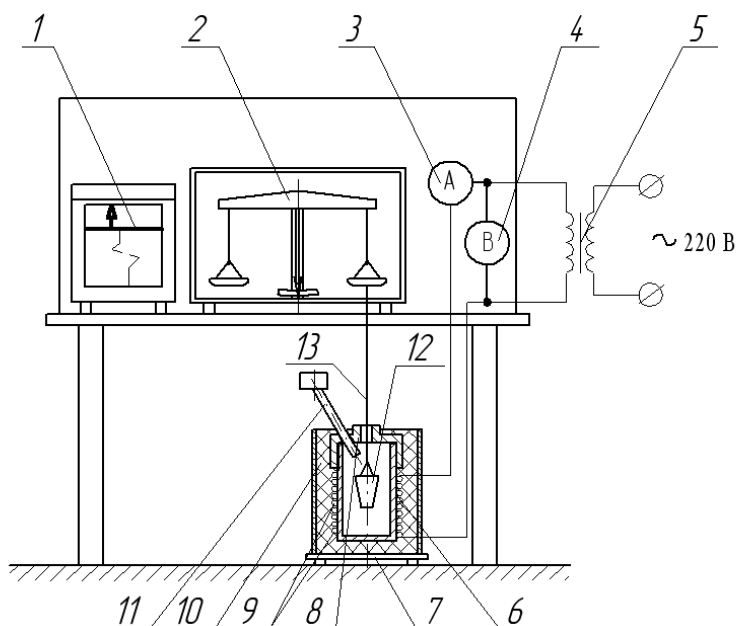


Рис. 2. Схема лабораторного стенда для изучения кинетики процесса пиролиза органических отходов (разработано автором)

Позиции на рис. 2: 1 – потенциометр; 2 – весы ВЛО; 3 – амперметр; 4 – вольтметр; 5 – регулятор напряжения РНО - 250-10; 6 – печь нагрева; 7 – опора из негорячего материала; 8 – крышка печи; 9 – нагревательный элемент; 10 – теплоизолирующий материал; 11 – термопара; 12 – тигель; 13 – жёсткая сцепка

С наружной стороны установки, поверх нагревательного элемента наносится диэлектрический теплоизолирующий материал **10**. Далее установка помещается в металлический корпус.

Нагревательный элемент подключен к выводу регулятора напряжения РНО-250-10 **5**. Контроль параметров осуществляется вольтметром **4** и амперметром **3**.

Температура нагрева печи измеряется при помощи термопары хромель-алюмель (тип К) **11**.

Измерение убыли массы образца в печи нагрева осуществляется весами **2**, с ценой деления 0,5 мг. К одной из чаш весов на жесткой сцепке **13** подвешивают тигель **12** с исследуемым образцом материала и, после достижения заданной температуры в печи, опускают в печь нагрева **6**. Для исключения попадания воздуха в полость нагретой печи после помещения тигля **12** в зону реакции, через отверстие в винтовой крышке печи **8** закрывают пробкой из плотного негорячего материала. Полученный пиролизный газ выходит из печи через небольшое отверстие в плотной пробке, закрывающей отверстие в винтовой крышке, расположенной в верхней части печи нагрева. Анализ газа проводится на месте, для этих целей используется газоанализатор. Отбор и дальнейшее использование газа не производится.

На данном лабораторном стенде были проведены исследования убыли массы образца углеродсодержащих отходов при различных температурах процесса пиролиза.

В качестве экспериментального материала, подвергаемого исследованию, была использована модель нефтешлама по массе в процентном соотношении углеводороды нефти – вода: 30% - 70% соответственно [5].

Результатами исследования убыли массы образца являются полученные зависимости времени убыли массы образца от исходной массы материала при различных температурах (рис.3).

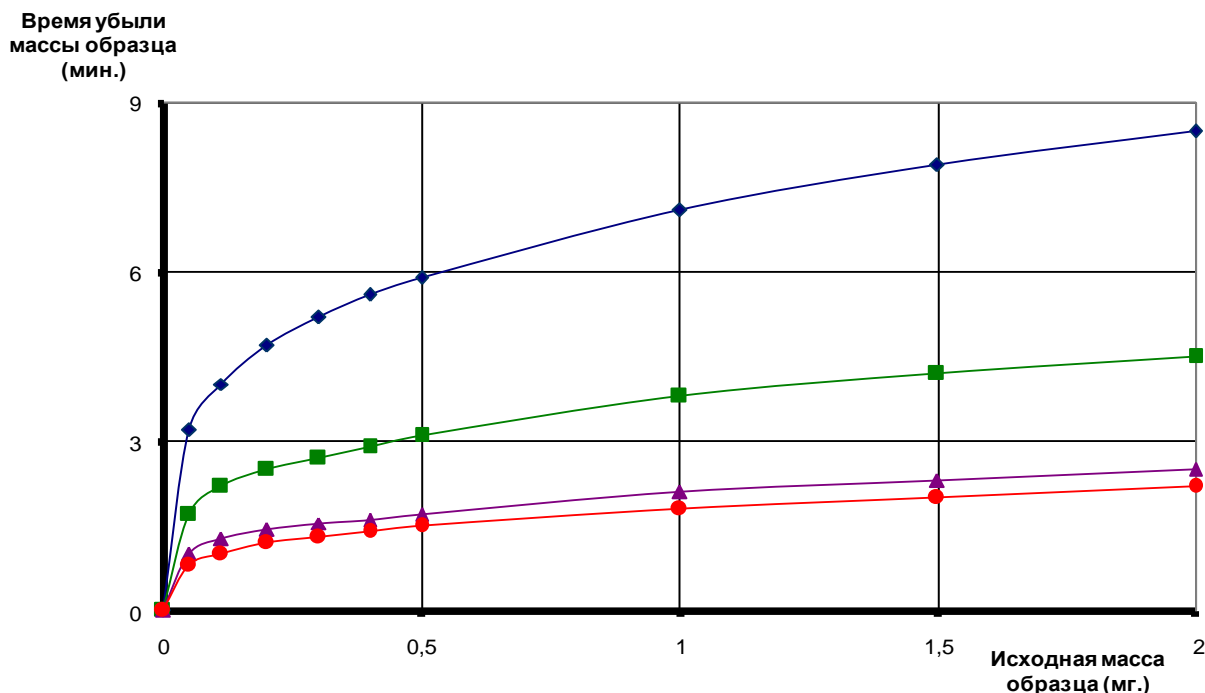


Рис. 3. Зависимость времени убыли массы образца от исходной массы материала при различных температурах (разработано автором)

Данная зависимость описывается степенной функцией $y = k \times \sqrt[4]{x}$, позволяющей спрогнозировать время переработки материала различной массы при различной температуре. Для функции описывающей данную зависимость (рис.3) при различных значениях температур пиролиза органического вещества, а именно: 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, были определены безразмерные коэффициенты - k: 7,1; 3,75; 2,1; 1,8 соответственно. Данная зависимость позволит определить не только время, необходимое для переработки той или иной массы нефтесодержащего отхода, но и определить температурные параметры проведения утилизации для более полного уничтожения отхода с получением требуемых продуктов.

Используя безразмерный коэффициент k, полученный в результате определения функции зависимости времени убыли образца от исходной массы образца при различных температурах, можно построить график зависимости полученного безразмерного коэффициента k от соответствующих ему значений температур (см. рис. 4).

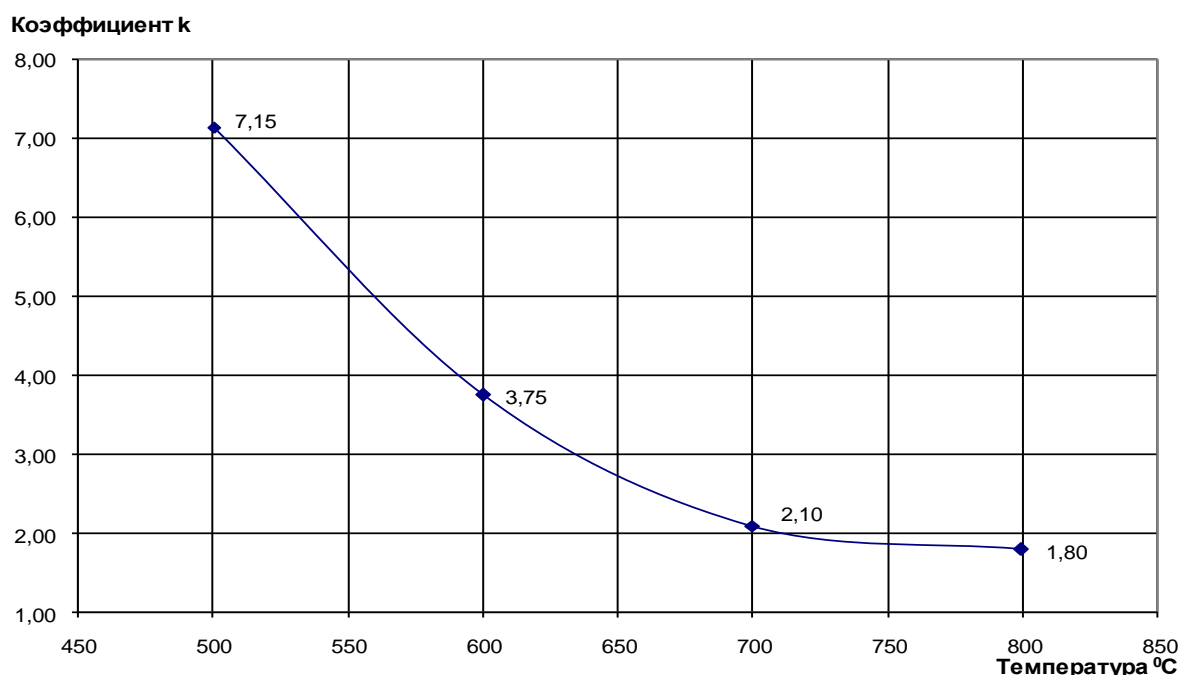


Рис. 4. Зависимость безразмерного коэффициента k от соответствующих ему температур (разработано автором)

Данная зависимость описывается функцией:

$$k = a \times T^b,$$

где k – это безразмерный коэффициент, определенный для различных значений температур; a – коэффициент, отвечающий условиям функции зависимости коэффициента k от соответствующих ему значений температур; T – температура, для которой определен коэффициент; b – степень переменной в функции зависимости безразмерного коэффициента k от соответствующих ему значений температур. Используя эту зависимость можно получить уравнение, позволяющее определить время переработки утилизируемых отходов методом пиролиза, исходя из основных параметров. Такими параметрами могут быть: масса перерабатываемого материала и температура процесса переработки. В свою очередь, данная зависимость позволит оценить время необходимое для утилизации отходов при обеспечении оптимальных режимов на установках различной производительности, что может быть использовано при проектировании оборудования промышленного назначения.

Полученные экспериментальные данные позволяют разработать технологию утилизации нефтяных отходов с получением горючих газов по теплотворной способности сопоставимым природному газу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев Г.М., Петров В.Н., Шпильфогель П.В. Индустриальные методы санитарной очистки городов (Термическая переработка бытовых отходов и использование продуктов пиролиза). - Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1983. – 96 с.
2. Багабиев Р.Р., Коровин И.О., Медведев А.В. Исследование возможности получения горючего газа из углеродсодержащих отходов методом пиролиза: Труды седьмого международного науч. симпозиума студентов, аспирантов и молодых ученых имени академика М. А. Усова. – Томск: ТПУ, 2003. С. 739 - 740.
3. Багабиев Р.Р., Медведев А.В., Коровин И.О., Шантарин В.Д. Кинетические особенности процесса пиролиза нефтешламов: Доклады 10-й Международной научно-практической конференции "Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири (Сибресурс-10 - 2004)". - Томск: Издательство Томского университета, 2004 - 380 с.
4. Беньямовский Д. Н. Термические методы обезвреживания твердых бытовых отходов. - М.: Стройиздат, 1978. – 192 с.
5. Медведев А.В., Багабиев Р.Р., Коровин И.О., Шантарин В.Д. Исследование оптимальных параметров процесса пиролиза органических отходов в установке с электродуговым нагревом: Материалы научно - технической конференции посвященной 90-летию со дня рождения В.И. Муравленко (сборник статей). – Тюмень: ТюмГНГУ, 2002. С. 153-154.
6. Медведев А.В., Багабиев Р.Р., Коровин И.О., Шантарин В.Д. Пиролизный метод утилизации углеродсодержащих отходов: Материалы 5-ой Всероссийской научно - практической конференции (сборник статей) – Тюмень: ТюмГНГУ, 2002. С. 30-33.
7. Медведев А.В., Багабиев Р.Р., Коровин И.О., Шантарин В.Д. Установка для утилизации нефтезагрязненных грунтов и нефтесодержащих отходов: Материалы научно - технической конференции посвященной 90-летию со дня рождения В.И. Муравленко (сборник статей). – Тюмень: ТюмГНГУ, 2002. – С. 155-157.
8. Медведев А.В., Коровин И.О., Багабиев Р.Р. и др. Анализ физико-технологических параметров процессов утилизации // Сборник обзорной информации Всероссийского института научной и технической информации: «Научные и технические аспекты охраны окружающей среды». – М., 2003 №3 - С. 82-93.
9. Медведев А.В., Шантарин В.Д. Пиролизный метод утилизации осадков сточных вод городских очистных сооружений: Научное издание. – Тюмень: ИПК ТюмГСХА, 2005 - 182 с.
10. Медведев А.В., Шантарин В.Д., Фетисов Д.Д. Установка по утилизации нефтешламов: Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции «Геоэкология и нефтегазоносность Западно-Сибирского бассейна». - Тюмень: Вектор Бук, 2006. С. 39-42

11. Основы экологии и охрана окружающей среды: [Учеб. для с.-х. вузов] / А.Г. Банников, А.А. Вакулин, А.К. Рустамов; Под ред. А. А. Вакулина. 4-е изд., перераб. и доп. - М: Колос, 1999 - 303 с.

Рецензент: Пяльченков Дмитрий Владимирович, доцент, кандидат технических наук, главный специалист управления научно-исследовательских работ, Тюменский государственный нефтегазовый университет.

Andrey Medvedev
Tyumen State Oil and Gas University
Russia, Tyumen
medvedev_av@tsogu.tu

Study the possibility of using pyrolysis method for recycling waste oil

Abstract. It is dealt with of the pyrolysis method processing for disposal of oily waste of a various origin. The work presents the results of experimental research aimed at determining the optimal parameters of processing of hydrocarbon material per unit of energy consumed and research kinetic characteristics of the pyrolysis process of the organic components of waste. The physical characteristics of process determined by operating modes of the installation and properties of the processed material were as researched parameters. Following the results of the made experiments were defined dependences of amount of gas formation and its calorific ability from component structure of oil waste. It is established the optimum component structure (a ratio oil – water) the oil waste, aiming at receiving as a result of processing of the maximum volume of gas fuel along with the greatest possible value of its calorific ability. For carrying out researches of kinetic features of process of pyrolysis of an organic component of oil waste it was created, described in work, the laboratory stand. The article shows the content of experiments allowed to study the weight change of the investigated material at various temperature modes. Results of researches are the received dependences of time of a decrease of mass of a sample at various fixed temperatures. In the article are presented the corresponding functional dependences.

Keywords: disposal; pyrolysis; waste oil; processing; gasification; sludges; thermal neutralization; ecology; gas; calorific; organic residues.

REFERENCES

1. Alekseev G.M., Petrov V.N., Shpil'fogel' P.V. Industrial'nye metody sanitarnoj oчитки gorodov (Termicheskaja pererabotka bytovyh othodov i ispol'zovanie produktov piroliza). - L.: Strojizdat, Leningr. otd-nie, 1983. – 96 s.
2. Bagabiev R.R., Korovin I.O., Medvedev A.V. Issledovanie vozmozhnosti poluchenija gorjuchego gaza iz uglerodsoderzhashhih othodov metodom piroliza: Trudy sed'mogo mezhdunarodnogo nauch. simpoziuma studentov, aspirantov i molodyh uchenyh imeni akademika M. A. Usova. – Tomsk: TPU, 2003. S. 739 - 740.
3. Bagabiev R.R., Medvedev A.V., Korovin I.O., Shantarin V.D. Kineticheskie osobennosti processa piroliza nefteshlamov: Doklady 10-j Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii "Prirodnye i intellektual'nye resursy Sibiri (Sibresurs-10 - 2004)". - Tomsk: Izdatel'stvo Tomskogo universiteta, 2004 - 380 s.
4. Ben'jamovskij D. N. Termicheskie metody obezvrezhivaniya tverdyh bytovyh othodov. - M.: Strojizdat, 1978. – 192 s.
5. Medvedev A.V., Bagabiev R.R., Korovin I.O., Shantarin V.D. Issledovanie optimal'nyh parametrov processa piroliza organicheskikh othodov v ustanovke s jelektrodugovym nagrevom: Materialy nauchno - tehnicheckoy konferencii posvjashhennoj 90-letiju so dnja rozhdenija V.I. Muravlenko (sbornik statej). – Tjumen': TjumGNGU, 2002. S. 153-154.
6. Medvedev A.V., Bagabiev R.R., Korovin I.O., Shantarin V.D. Piroliznyj metod utilizacii uglerodsoderzhashhih othodov: Materialy 5-oj Vserossijskoj nauchno - prakticheskoy konferencii (sbornik statej) – Tjumen': TjumGNGU, 2002. S. 30-33.
7. Medvedev A.V., Bagabiev R.R., Korovin I.O., Shantarin V.D. Ustanovka dlja utilizacii neftezagrjaznennyh gruntov i neftesoderzhashhih othodov: Materialy nauchno - tehnicheckoy konferencii posvjashhennoj 90-letiju so dnja rozhdenija V.I. Muravlenko (sbornik statej). – Tjumen': TjumGNGU, 2002. – S. 155-157.
8. Medvedev A.V., Korovin I.O., Bagabiev R.R. i dr. Analiz fiziko-tehnologicheskikh parametrov processov utilizacii // Sbornik obzornoj informacii Vserossijskogo instituta nauchnoj i tehnicheckoy informacii: «Nauchnye i tehnicheckie aspekty ohrany okruzhajushhej sredy». – M., 2003 №3 - S. 82-93.
9. Medvedev A.V., Shantarin V.D. Piroliznyj metod utilizacii osadkov stochnyh vod gorodskih oчитnyh sooruzhenij: Nauchnoe izdanie. – Tjumen': IPK TjumGSHA, 2005 - 182 s.
10. Medvedev A.V., Shantarin V.D., Fetisov D.D. Ustanovka po utilizacii nefteshlamov: Materialy IV Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Geojekologija i neftegazonosnost' Zapadno-Sibirskogo bassejna». - Tjumen': Vektor Buk, 2006. S. 39-42
11. Osnovy jekologii i ohrana okruzhajushhej sredy: [Ucheb. dlja s.-h. vuzov] / A.G. Bannikov, A.A. Vakulin, A.K. Rustamov; Pod red. A. A. Vakulina. 4-e izd., pererab. i dop. - M: Kolos, 1999 - 303 s.