

Розглянуто стан переробки техногенних відходів, зокрема кислих гудронів. Зроблено аналіз можливого хімічного складу органічної частини кислого гудрону. Запропоновано метод переробки кислих гудронів у розплаві. Показано перспективність автономних пересувних установок з переробки відходів 2-го класу небезпеки шляхом високотемпературного окиснення та каталітичного доочищення димових газів з отриманням електричної енергії і сульфатів

Ключові слова: кислий гудрон, розплав, окиснення, каталітичне доочищення димових газів

Рассмотрено состояние переработки техногенных отходов, в частности кислых гудронов. Сделан анализ возможного химического состава органической части кислого гудрона. Предложен метод переработки кислых гудронов в жидком высокотемпературном теплоносителе. Показана перспективность автономных передвижных установок, перерабатывающих отходы 2-го класса опасности высокотемпературным окислением и каталитической доочисткой дымовых газов с получением электрической энергии и сульфатов

Ключевые слова: кислый гудрон, расплав, окисление, каталитическая доочистка дымовых газов

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КИСЛЫХ ГУДРОНОВ В РАСПЛАВЛЕННОЙ СРЕДЕ

Ю. А. Шовкопляс

Соискатель*

E-mail: yulya_shovkoplyas@mail.ru

М. А. Гликин

Доктор технических наук, профессор*

E-mail: maratglik@rambler.ru

В. Ю. Тарасов

Кандидат технических наук**

E-mail: vatarasov@rambler.ru

*Кафедра технологии органических веществ, топлива и полимеров***

Кафедра общей и физической химии*

Технологический институт

Восточноукраинского национального университета им. В. Даля (г. Северодонецк)

пр. Советский, 59а, г. Северодонецк,

Луганская обл., 93400

1. Введение

В условиях постепенного ужесточения природоохранного законодательства как у нас в стране [1, 2], так и во всем мире [3], можно прогнозировать бум развития экологической промышленности. Но это ещё далёкая перспектива. На сегодняшний день перерабатывается только порядка 20 % отходов [4], остальные накапливаются на полигонах и свалках, в искусственных и естественных водоемах, загрязняя прилегающие к ним территории [3]. Одним из видов шламоотходов являются кислые гудроны, накопленные за годы активного развития нефтеперерабатывающей промышленности. Опасность состоит в химическом составе, который включает смолистые вещества, продукты полимеризации ненасыщенных ароматических углеводородов, и значительное количество (до 70 % мас.) свободной серной кислоты, а также способом их хранения – в форме обычных озер или прудов-накопителей. Постоянный контакт с окружающей средой приводит к закислению почвы и подземных вод [5].

Несмотря на все многообразие предлагаемых технологий (переработка в топливо [6] или обезвреживание [7]), до настоящего времени этот вид отходов не утилизируется в промышленных масштабах и практически не находит применения в качестве вторичного энергоресурса.

Альтернативой предложенным способам может стать переработка углеводородной части кислого гудрона в расплаве высокотемпературного теплоносителя [8, 9]

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

В настоящее время в мировой практике реализовано более десятка технологий переработки твердых промышленных отходов: захоронение [3], высокотемпературное расщепление [6], низкотемпературная утилизация [7], использование в качестве компонента топлива для промышленных печей, комплексная переработка с получением топлива, кокса и других продуктов [3, 7]. Наиболее распространенными среди них являются термические способы. Анализ эффективности известных технологий показал, что они кроме некоторых преимуществ также обладают рядом недостатков, основным из которых является неудовлетворительная экологическая чистота.

Затрудняют эффективную утилизацию отходов нефтеперерабатывающей промышленности предельная сложность их исходного химического состава и высокая реакционная способность [6, 7]. Поэтому одинаковых по составу и физико-химическим характери-

стикам отходов не существует, а в условиях промышленной переработки невозможно для каждого вида отходов подбирать технологический режим работы практически каждой единицы оборудования, особенно в случае непрерывного процесса. Поэтому первым этапом в переработке подобных композиций, как правило, является необходимость стабилизации их физико-химического состояния. Кроме того, далеко не все компоненты таких отходов можно сжечь или переработать высокотемпературным способом.

3. Цель и задачи исследования

Целью данной работы является технико-экономический анализ высокотемпературной переработки кислых гудронов в расплавленной среде.

Задачи исследования:

- анализ химических свойств кислых гудронов;
- рассчитать расходные коэффициенты переработки кислых гудронов;
- разработать принципиальную энерготехнологическую схему установки утилизации кислых гудронов;
- рассчитать срок окупаемости капитальных вложений.

4. Технико-экономический анализ переработки кислых гудронов в расплавленной среде

Анализ возможных технологических процессов получения кислых гудронов и образцов прудов-накопителей во Львовской области показал, что химический состав органической части кислого гудрона содержит сульфокислоты и смолисто-масляные вещества.

Таблица 1

Групповой химический состав органической части кислых гудронов

Наименование компонента	Очищаемый нефтепродукт		
	Осветительный керосин	Машинный дистиллят	Автоловые дистилляты
1. Массовая доля органического вещества, %	37,5	54,6	60–73
2. Состав органической части, % масс.			
– смолисто-масляные вещества	41,1	62,4	64,6
– смолисто-асфальтеновые вещества	4,0	3,0	3,2
– карбоновые кислоты	отсутствуют	2,5	2,6
– сульфокислоты:	54,9	31,7	29,6
высаливаемые	–	20,5	18,5
невысаливаемые	–	11,2	11,1

Как видно из табл. 1, органическая часть кислых гудронов (КГ) состоит, в основном, из сульфокислот (массовая доля от 29,6 до 54,9 %) и смолисто-масляных веществ (массовая доля от 41,1 до 64,6 %). Массовые доли смолисто-асфальтеновых веществ и карбоновых кислот в кислых гудронах текущей выработки незначительны.

В отличие от нефтепродуктов, кислые гудроны представляют собой весьма реакционноспособную систему. Вследствие самопроизвольных окислительно-восстановительных процессов, которые сопровождаются окислением и уплотнением органической части и выделением диоксида серы, в процессе хранения кислых гудронов происходит изменение их физико-химических свойств. Химический состав кислых гудронов изменяется в направлении увеличения молекулярной массы его органических компонентов, образования твердых неорганических соединений, уменьшения содержания свободной серной кислоты и обводнения.

Анализ методов утилизации и переработки опасных органических отходов [3, 7] при условии необходимости производить дорогостоящую транспортировку к основному предприятию, показали целесообразность создания автономных передвижных установок со стадиями высокотемпературного окисления и каталитической очистки дымовых газов.

Проведенные экспериментальные исследования низкотемпературного обессеривания [8], высокотемпературного окисления кислородом воздуха в расплаве хлорида натрия кислых гудронов [9] и очистки дымовых газов в условиях аэрозольного нанокатализа [10] позволяют решить основные проблемы процесса: обезвредить высокомолекулярные органические соединения и очистить отходящие газы от опасных газообразных, жидких и твердых веществ. Определены параметры основного процесса: рабочая температура 900 °С; давление в системе – атмосферное (гидростатическое); среда – расплав NaCl; расход воздуха 3,1 дм³ на 1 г кислого гудрона; объемное соотношение расплав: кислый гудрон – 1: (0,1–0,15); время проведения воздушного окисления – 10 мин; степень превращения исходного сырья – не менее 99,99 %.

Расходные нормы сырьевых и вспомогательных материалов рассчитаны на переработку 1 тонны кислого гудрона и приведены в табл. 2.

Таблица 2

Расходные коэффициенты на 1 т кислого гудрона

№	Наименование	Расход	
		кг	м ³
1	2	3	4
1	Воздух, в.т.ч.:	10597	8230
2	- O ₂	2469	1728
3	- N ₂	8128	6502
4	Катализатор	8,5	
5	Соли Mn ²⁺	0,09	
6	Аммиачная вода 25%	859	0,83
7	Сульфат аммония	162	
8	Дымовые газы	11274	8495

Полученные результаты расчетов, экспериментальных исследований и анализ промышленной практики организации высокотемпературных и каталитических процессов позволил разработать следующую принципиальную энерго-технологическую схему установки утилизации кислых гудронов производительностью 1 т/ч (рис. 1).

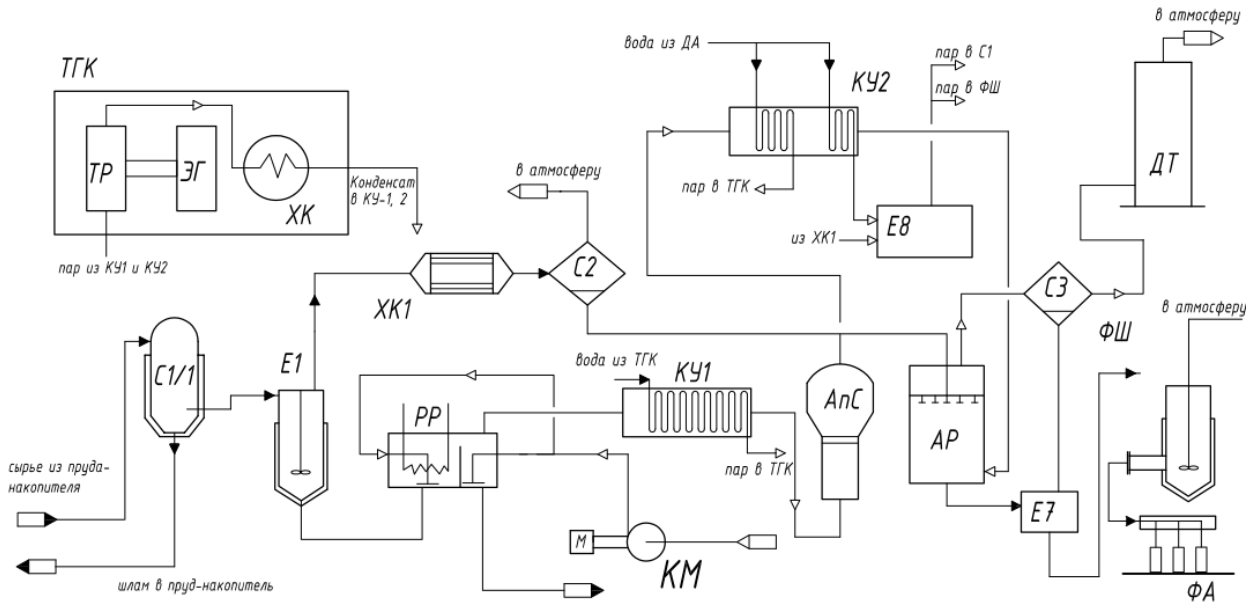


Рис. 1. Принципиальная энерготехнологическая схема полупромышленной установки утилизации кислых гудронов

Данный вид отходов относится к веществам 2-го класса опасности, поэтому требуется уменьшение числа и продолжительности операций по их перемещению. Предлагается использовать автономную модульную установку. Перемещение ее к скоплению жидких отходов осуществлять ж/д транспортом. По окончании переработки всей массы отходов в пруду-накопителе установка перемещается на новое место. Схема состоит из предварительного обезвреживания с удалением свободных сульфогрупп в виде сульфатов и серной кислоты, высокотемпературного окисления в расплаве хлорида натрия и санитарной очистки дымовых газов в реакторе аэрозольного нанокатализа. Данная комбинация стадий переработки позволяет с высокой эффективностью в системе с высокой энергонапряженностью окислить высокомолекулярные органические вещества до CO, CO₂ и H₂O, а реакторе с аэрозольным нанокатализом стабилизировать экологические требования.

В качестве продукции возможно получение сульфата аммония и выработка тепло- и электроэнергии.

Для оценки срока окупаемости (табл. 3) принята стоимость сульфата аммония 2400 грн/т [11], а электроэнергии [12]. Срок проектирования, согласования и строительства – 1 год. Прибыль от производства альтернативного топлива не облагается налогами (в соответствии с Законом Украины «Об альтернативных видах жидкого и газового топлив» от 14 января 2000 г. № 1391-XIV).

Технико-экономический анализ автономной установки производительностью 1 т/ч, перерабатывающей отходы 2-го класса опасности с получением электрической энергии и сульфата аммония, показал, что срок окупаемости капитальных вложений может составить 2 года.

Таблица 3

Расчет срока окупаемости капитальных вложений

Наименование показателя	Значение
Объем производства сульфата аммония в натуральном измерении, тонн/год	1427
То же в стоимостном выражении, тыс. грн/год	3424,8
Затраты на производство сульфата аммония, тыс. грн/год	2219
Прибыль с учетом НДС, тыс. грн.	964,64
Объем производства электроэнергии в натуральном выражении, кВт/год	6438600
То же в стоимостном выражении, тыс. грн/год с учетом реализации:	
населению	1506,6
предприятиям II класса	3476,8
предприятиям I класса	5215,3
То же в стоимостном выражении с учетом НДС=20 %, тыс.грн/год с учетом реализации:	
населению	1205,28
предприятиям II класса	2781,44
предприятиям I класса	4092,24
Амортизация, млн. грн.	0,778
Капитальные вложения, млн. грн.	6226
Срок окупаемости с учетом реализации электроэнергии и сроков проектирования и строительства, лет: (без НДС/с НДС)	
населению	3,5 3,9
предприятиям II класса	2,4 2,7
предприятиям I класса	2,0 2,5

5. Выводы

Сложные физико-химические свойства кислых гудронов характеризуются наличием свободной серной кислоты (до 70 %), а в органической части: сульфокис-

лот (от 29,6 % до 54,9 %) и смолисто-масляных веществ (от 41,1 % до 64,6 %), и являются основной проблемой их переработки. Обработка полученных экспериментальных данных, позволила определить условия процесса и разработать принципиальную энерготехнологическую схему. Впервые рассмотрена комбинация систем с высокотемпературным теплоносителем и азрозольного нанокатализа на автономной передвижной

установке, позволяющая с не менее 99,99 % утилизировать кислые гудроны. Показано, что переработке 1 т кислого гудрона можно получить 170 кг сульфата аммония и выработать 780 кВт электроэнергии.

Сделан анализ возможного химического состава органической части кислого гудрона. Предложен метод переработки кислых гудронов в жидком высокотемпературном теплоносителе.

Литература

1. Закон України N 2818-VI. Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2020 року [Електронний ресурс] // Відомості Верховної Ради України (ВВР). – 2011. – № 26. – 218 с. – Режим доступу : <http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/2818-17>.
2. Розпорядження КМ України № 577-р. Про затвердження Національного плану дій з охорони навколишнього природного середовища на 2011-2015 роки [Електронний ресурс] // Урядовий кур'єр. – 2011. – № 135. – Режим доступу : <http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/577-2011-%D1%80>.
3. Hoornweg, Daniel Climate Change : Responding to an Urgent Agenda [Electronic resource] / Daniel Hoornweg, Mila Freire, Marcus J. Lee, Perinaz Bhada-Tata, Belinda Yuen. - World Bank. © World Bank, 2011. – Available at : <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/2312> License: CC BY 3.0 IGO.
4. Ryoko, Seguchi Best Practices and Recommendations for Waste Reduction towards Sustainable Consumption [Electronic resource] / Seguchi Ryoko, Hotta Yasuhiko. – Seguchi Ryoko, Hotta Yasuhiko. – (FOE JAPAN Website), 2013. – Available at : <http://www.foejapan.org/en/waste/policy/pdf/140227.pdf>.
5. Спичак, Ю. Н. Защита водной среды от загрязнения нефтепродуктами [Електронний ресурс] / Ю. Н. Спичак, И. Ю. Костив, В. Ф. Головач и др. // Техногенно-екологічна безпека та цивільний захист. – 2010. – Вып. 1. – С. 124–128. – Режим доступу : <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/39701>.
6. Дворянинов, Н. А. Новые технологические решения для переработки кислых гудронов и нефтешламов в товарные виды продукции [Электронный ресурс] / Н. А. Дворянинов, А. Д. Зорин, Е. Н. Каратаева и др. // Рециклинг отходов. – 2007. – № 4. – С. 12–15. – Режим доступа: <http://wasterecycling.ru/resources/itf5e1d16ff96d11db99dbccf722b65740/cd6e6ab83798465eb818d2132c13cbfb.pdf?sessionid=5FE0966DE4EDDCFBFB23FACF9C3B763>.
7. Kolmakov, G. A. Environmental aspect of storage of acid tars and their utilization in commercial petroleum products (Review) [Text] / G. A. Kolmakov, D. F. Grishin, A. D. Zorin, V. F. Zanozina // Petroleum Chemistry. – 2007. – Vol. 47, Issue 6. – P. 379–388.
8. Глікін, М. А. Дослідження процесу знесульфурення кислих гудронів [Текст] / М. А. Глікін, Ю. О. Шовкопляс, В. Ю. Тарасов та ін. // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2012. – № 17 (188), Часть 1. – С. 94–98.
9. Гликин, М. А. Окисление высокомолекулярных углеводородов в расплаве высокотемпературного теплоносителя [Текст] / М. А. Гликин, Е. И. Зубцов и др. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – Т. 2, № 6(62). – С. 35–39.
10. Кудрявцев, С. О. Дослідження впливу механохімактивації на кінетичні характеристики процесу видалення оксидів нітрогену з димових газів від спалювання вугілля в умовах аерозольного нанокаталізу [Текст] / С. О. Кудрявцев // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2012. – № 17 (188), Часть 1. – С. 39–43.
11. Химия Украины и мира [Электронний ресурс] / Режим доступу : <http://ukrchem.dp.ua/>.
12. Національна комісія регулювання електроенергетики України [Електронний ресурс] / Режим доступу : <http://www.nerc.gov.ua/>