

УДК 662.75:544.55

Г.Н. Разина¹, Н.С. Ушин², О.О. Цеков³

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ

В данной статье приведено описание разработанной принципиальной технологической схемы плазмохимической паровой конверсии отработанных смазочных масел (ОСМ) по принципу замкнутого цикла, а также сама схема с получением конвертированного газа (синтез – газ) как для процесса Фишера – Тропша, так и для восстановительных процессов в черной и цветной металлургии. Данная схема разрабатывалась на основе принципа целостности и комплексного решения проблем утилизации отработанных смазочных масел с целью полного использования сырья и, соответственно, экономии энергетических и материальных ресурсов.

In this article the description of the developed process flow diagram of plasmochemical steam conversion of the fulfilled lubricant oils (FLO) by the principle of the closed cycle, and also the scheme with receiving the converted gas (synthesis – gas) both for Fischer's process – Tropsha, and for recovery processes is provided in ferrous and nonferrous metallurgy. This scheme was developed on the basis of the principle of integrity and the complex solution of problems of utilization of the fulfilled lubricant oils for the purpose of full use of raw materials and, respectively, economy of energy and material resources.

Ежегодно количество потребляемой энергии увеличивается в связи с ростом уровня жизни населения. В 2010 году мировое потребление первичной энергии составило около $5,19 \times 10^{11}$ ГДж [1], а объем производственных отходов – $2,8 - 5,3 \times 10^9$ тонн [2,3]. Использование их теплоты сгорания, составляющей 15 – 20 МДж/кг, позволит сэкономить до 20% первичной энергии. Этот подход лег в основу разработки принципиальной схемы плазмохимической переработки ОСМ.

В результате термодинамического расчета равновесной системы с соотношением сырье-плазмообразующий газ 1:1 [4], включающей до 40 элементов, входящих в состав отработанных смазочных масел в температурной области от 500 до 5000 К при атмосферном давлении, а также на основании результатов расчета основного нестандартного оборудования [5], была разработана принципиальная схема замкнутого цикла [6] плазмохимической паровой конверсии (рисунок №1). Применение в процессе конверсии низкотемпературной плазмы позволяет повысить температуру процесса, что приводит к ускорению химических реакций, увеличению удельного выхода химической энергии и концентраций горючих компонентов в синтез – газе [7]. Схема включает а себя основные блоки – 1) подготовка сырья и плазмообразующего газа; 2) плазмохимическая паровая конверсия ОСМ и промежуточные стадии (включая очистку от пыли побочных газов и их разделение); 3) синтез метанола, основанный на процессе Фишера – Тропша

Отработанные смазочные масла поступают в блок конверсии (блок плазмохимической конверсии – блок №2) через теплообменник (блок подготовки сырья и плазмообразующего газа – блок №1), обогреваемый насыщенным паром. При нормальных условиях ОСМ имеют высокую вязкость, затрудняющую их распыление в плазменную струю. В этой связи первоначально они подогреваются в теплообменнике до температуры 423 К, что существенно снижает их вязкость и при этом предотвращает образование высококонденсированных соединений и закоксованность. Данный теплообменник подогревается паром, выходящим из паровой турбины (энергетический блок – блок №3).

Конденсат пара, получаемый на выходе из данного теплообменника, подаётся на охлаждение блока конверсии.

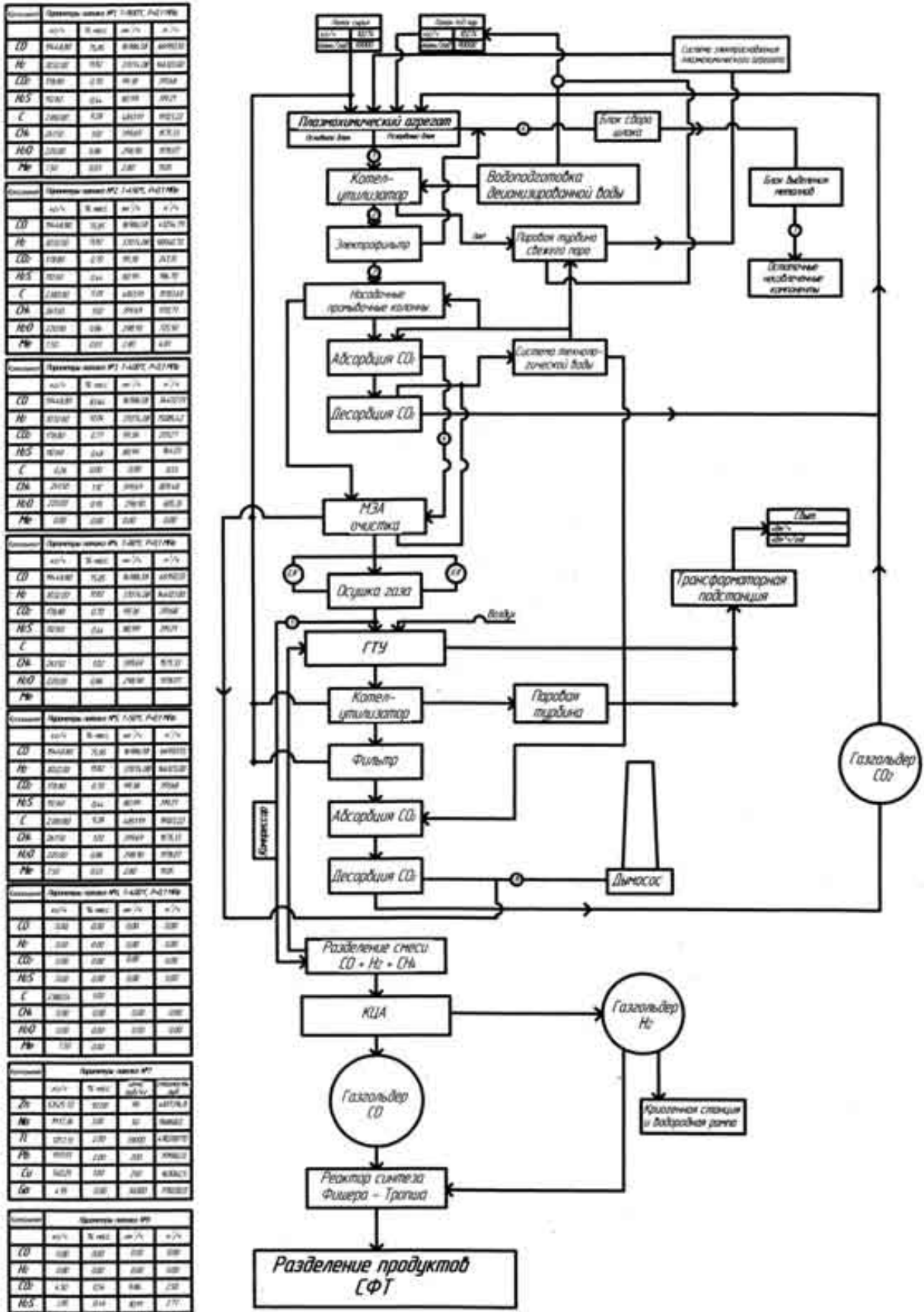


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема плазмохимической паровой конверсии ОСМ

Пар, подаваемый в блок конверсии, должен быть перегретым и иметь температуру порядка 723 К, так как технологический пар является насыщенным и имеет температуру порядка 400-423К, то он нагревается до определенной температуры в пароперегревателе за счёт тепла пара из паровой турбины и перегревается до нужной температуры за счет электрической энергии, вырабатываемой паровой турбиной №1 (блок №3).

Низкотемпературная плазма образуется с помощью электрической дуги в специальном устройстве – генераторе низкотемпературной плазмы (или электродуговом подогревателе), которое называется плазмотроном [8]. Были рассчитаны основные расчетные параметры мощностей плазмотрона.

Итоговая мощность установки составила 24,12 МВт, 3 плазмотрона по 8 МВт расположенных по окружности реактора под углом 120° относительно друг друга. Электрическая дуга образуется между катодом, выполненным из тугоплавкого материала (например, вольфрама), и медным водоохлаждаемым анодом, выполненным в форме сопла [9]. Постоянный ток поступает от выпрямителя. Анод, как и вся установка, заземлён. Между электродами расположен изолятор. Плазмообразующий газ подается внутрь плазмотрона в виде тангенциально закрученного потока, что заставляет дугу перемещаться по поверхности анода и стабилизирует её. В качестве плазмообразующего газа используется водяной пар. Смешиваясь плазмообразующий газ и отработанные смазочные материалы, поступают в плазмохимический реактор, где осуществляются физико – химические превращения [8].

Отходящие продукты конверсии с объёмным расходом 44 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$, охлаждаются от 1200 К до 723 К, проходя через котел-утилизатор (блок №3), где отдают большую часть энергии. Был выполнен расчет, согласно которому образующийся пар высокого давления (4,2 МПа, 25 тонн/час) [10], подается на паровую турбину №1 для выработки электрической энергии порядка 6.5 МВт. После паровой турбины «мятый пар» поступает в пароперегреватель (блок №1) для перегрева водяного пара и нагрева отработанных смазочных масел для плазменного блока.

После котла-утилизатора технологический газ, с температурой 623 К и давлением 0,1 МПа, поступает в электрофильтр (блок очистки технологического газа – блок №4), где происходит ионизация молекул газа, взвешенных в газе частиц и перемещение последних в электрическом поле к осадительным электродам. Содержащий взвешенные частицы газ пропускается через неоднородное электрическое поле постоянного напряжения, создаваемое двумя разноименно заряженными электродами с большой разностью потенциалов. Одним из электродов может являться провод, вторым - окружающая его труба, внутри которой движется газ, подлежащий очистке. Двигаясь под действием сил поля, а также участвуя в беспорядочном движении газовых молекул, они сталкиваются со взвешенными пылинками и капельками и сообщают им свой заряд. Те из частиц, заряд которых противоположен по знаку заряду коронирующего электрода, движутся к нему и разряжаются. Частицы же, несущие одноименный заряд, наоборот, отталкиваются от него и устремляются к противоположному электроду, на котором они осаждаются, выходя, таким образом, из потока газа [11]. Уловленная пыль поступает в блок удаления шлама, откуда после будет направлена в блок извлечения металлов. В блоке извлечения металлов извлекаются ценные цветные и металлы из шлаковых остатков методом хлоридовозгонки.

Достоинства хлоридовозгонки: высокое извлечение металлов, обусловленное большой химической активностью хлора; почти полное выделение цветных металлов за одну операцию; возможность селективной отгонки тех или иных хлоридов металлов путём изменения состава газовой фазы; высокая степень сокращения, обеспечивающая получение из бедного сырья богатого продукта – хлоридов, из которых затем получают товарные металлы [12].

Для удаления остатков пыли технологический газ после электрофилтра поступает в насадочную промывочную колонну, после чего отправляется на абсорбцию CO_2 . Абсорбцию (блок №4) осуществляют водой при температуре 360 К. Абсорбированный CO_2 поступает на десорбцию после чего направляется в газгольдер на хранение [13].

После абсорбции диоксида углерода газ поступает на сероочистку. Очистка осуществляется МЭА (блок №4). После очистки содержание серосодержащих соединений колеблется в районе 0,0008%, что соответствует норме. Очистка газа от примесей вредных компонентов. Такая очистка осуществляется прежде всего с целью удаления примесей, не допустимых при дальнейшей переработке газов [13].

Далее технологический газ, очищенный от посторонних газов, направляется на осушку (блок №4). Осушка ведется в вертикальных колоннах заполненных ДЕГ (диэтиленгликоль). Эффективность осушки составляет порядка 99,9%. В зависимости от способа регенерации концентрация гликоля может составлять 97,50-99,95%, температура газа, поступающего на осушку, - от 10 до 50°C. Осушенный технологический газ с давлением 0,1 – 0,15 МПа и температурой 315 К поступает на всас компрессора. Компрессорный агрегат поршневого типа с приводом от электродвигателя.

В соответствии с полученными рассчитанными данными два компрессора (один рабочий и один резервный) помещаются в одно здание укрытие размером 6 на 12 м, образуя общий модуль со своей системой контроля загазованности, пожаротушения, вентиляции, освещения, обогрева. Сжатие газа компрессором предусматривается до 2,0 МПа. Сжатый газ направляется в блок разделения синтез - газа и метана.

Метан после разделения направляется на газотурбинную установку. В газотурбинных установках (энергетический блок №2) — ГТУ многоступенчатый компрессор сжимает атмосферный воздух с расходом 1520 м³/ч, и подает его под высоким давлением в камеру сгорания [14]. В камеру сгорания газотурбинных установок — ГТУ подается и определенное количество топлива (метан) с температурой 373 К и расходом 760 м³/ч. Метан подогревается паром циркулирующим в замкнутой технологической сети. При столкновении на высокой скорости топливо и воздух воспламеняются. Топливовоздушная смесь сгорает, выделяя большое количество энергии. Затем, энергия газообразных продуктов сгорания преобразуется в механическую работу за счёт вращения струями раскаленного газа лопаток турбины. После сжигания газообразного топлива образуется порядка 2 МВт электрической энергии.

С установки разделения синтез – газа и метана технологический газ с температурой 315 К направляется в блок коротко – цикловой адсорбции (КЦА) (блок целевых продуктов – блок №5). Исходный технологический газ после компримирования и разделения с температурой 315 К, давлением 2,0 МПа и расходом 20215 м³/ч поступает на установку (КЦА). Все адсорберы установки КЦА работают попеременно в автоматическом режиме. Когда один адсорбер включен в технологический режим очистки водорода, другие находятся в режиме регенерации. После насыщения адсорбента сбросными газами аппарат автоматически выводится на регенерацию; в работу включается «отрегенерированный» адсорбер.

Стадия адсорбции CO и CO_2 на поверхности и в порах адсорбента проводится при давлении 2,0 МПа и температуре 315 К.

Водород с блока КЦА в количестве 13850 м³/ч делится на 2 потока. Часть производственного водорода после блока КЦА с давлением 1,8 МПа направляется в сеть потребителя, основное количество водорода может использоваться в синтезе метанола. Оптимальное соотношение в синтез – газе $\text{H}_2:\text{CO}$ для реактора (блок №5) синтеза метанола составляет 2:1. Поэтому для регулирования этого соотношения возможны два способа, а именно:

1. Первый вариант. Для поддержания заданного соотношения необходимо добавление

углекислого газа в смесь окиси углерода и водорода. Поэтому из буферной емкости отбирается такое количество сбросных газов, чтобы поддержать заданную пропорцию водорода к окиси углерода. Остальная часть сбросных газов накапливается в газгольдерах.

2. Второй способ. Разделение потока водорода, основная часть собирается в газгольдерах и после, смешиваясь с окисью углерода в соотношении 2:1, поступает в реактор синтеза метанола.

Второй вариант был предложен в данной принципиальной схеме, представленной на рис. 1.

Таким образом, разработанная схема представляет собой комплексную переработку, внутри которой происходит максимальное использование вторичных сырьевых и энергетических потоков, что позволяет снизить энергетические и сырьевые затраты. В данной работе предложен комплексный подход к решению проблем переработки промышленных отходов, а именно отработанных смазочных масел, позволяющий максимально использовать сырье и энергию и соответственно сберечь как энергетические, так и материальные ресурсы, что в настоящее время очень важно, согласно тенденциям развития химических процессов.

Библиографический список

1. BP Statistical Review of World Energy. BP plc. June 2011. p.46
2. State of World Population 2011. UNFPA. 2011. p.132
3. «OECD Environmental Data Compendium» - <http://www.jecd.org/datajecd/22/59/41878217.xls> (дата доступа 05.05.2012)
4. Разина Г.Н., Цеков О.О. Плазмохимическая конверсия отработанных смазочных масел // Химическая промышленность сегодня. М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева – 2013. - №. 8 – С.37-43
5. Лебедев Н.Н. Проектирование и расчет аппаратов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1995. – 293с.
6. Иоффе И.Л. Проектирование процессов и аппаратов химической технологии. Учебник для техникумов. - Л.: Химия, 1991. – 342с.
7. Ladwig M., Lindwal K., Conzelmann R. The realized gas turbine process with sequential combustion – Experiences, state of development, prospects// VGB Conference «Gas Turbines and Operation of Gas Turbines». – June 5-6 2007.
8. Сурис А.Л. Плазмохимические процессы и аппараты. М.: Химия, 1989. – 304 с.
9. Разина Г.Н. Переработка углеродсодержащих веществ в низкотемпературной плазме: Учебное пособие. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева; 2005. - 88 с.
10. В.А. Мунц, Е.Ю Павлюк. Поверочный расчет котлов – утилизаторов. Методическое руководство к курсовой работе по дисциплинам «Вторичные энергоресурсы», «Энергосбережение в энергетике и теплотехнологиях». Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2001. - 30 с.
11. Страус В. Промышленная очистка газов. Пер. с англ. - М.: Химия, 1981. – 97с.
12. Металлические материалы и конструкции [электронный ресурс] <http://www.bibliotekar.ru/spravochnik-149-metalloizdeliya/index.htm> (дата обращения 15.04.2013 г.)
13. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Часть 1-2. - М.: Химия, 1992. – 489с.
14. <http://www.manbw.ru/> (дата обращения 01.04.2013 г.)
15. Жуков М.Ф., Засыпкин И.М. Низкотемпературная плазма. Том 17. Электродуговые генераторы термической плазмы. Монография:, Новосибирск: Наука, 1999. - 711 с.