

УДК 66.067.16+658.567.1+620.93.004.82

Ульянов В.П., Булавин В.И., Бутенко А.Н.

*Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”***ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЬ- И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНОЙ ПРОДУКЦИИ**

Промышленные нефть- и железосодержащие отходы можно свести к двум типам: жидкие маслоотходы и отработанные масла (I), содержащие 0,1-10,0 % (мас.) механических примесей, и замасленный шлам (II) с содержанием механических примесей 10,0-70,0 % (мас.); отходам типа I относят маслоотходы, улавливаемые в оборотном цикле водоснабжения прокатных цехов, отработанные масла металлургических, машиностроительных и автопредприятий; к отходам типа II – замасленный и обводненный мелкодисперсный железосодержащий шлам (замасленная окалина) из вторичных и радиальных отстойников оборотного цикла водоснабжения цехов и из емкостей масло-эмульсионных систем.

Указанные отходы представляют собой гетерогенную систему, состоящую из смесей различных нефтяных масел (до 25 марок) и пластичных смазок (до 13 марок), продуктов разложения пластичных смазок (нефтяных и синтетических масел и их загустителей), присадок и добавок к маслам и смазкам, растительных масел и продуктов их гидролиза (высокомолекулярных жирных кислот и высших спиртов), мелкодисперсной окалины прокатного производства, продуктов износа оборудования, атмосферных загрязнений и отработанной воды. Часть указанных продуктов находится в виде стойкой нерасслаивающейся эмульсии со сточной водой. В маслоотходах содержится 35,0-95,0 % (мас.) органических веществ, до 10,0 % (мас.) механических примесей (остальное – вода). В органической части маслоотходов 15,0-40,0 % (мас.) составляют: легкие углеводороды, смолистые вещества, асфальтены, карбоиды, карбоновые и оксикарбоновые кислоты, фенолы, мыла, кокс, сажа и другие продукты разложения, окисления, полимеризации и конденсации углеводородов минеральных масел. Содержание углеводородных компонентов, не разрушенных в процессе эксплуатации масел, составляет 60,0-95,0 % (мас.). Это связано с объективными условиями прокатки металла и работы двигателей, когда часть масел при контакте с металлом, воздухом, газами, водой, водяным паром и воздействию на них высоких температур и давлений, электрических и магнитных полей окисляется, обугливается, подвергается пиролизу, в результате чего их химический состав и физико-химические свойства необратимо изменяются [1].

Указанные отходы относятся к высокоопасным отходам производства. Наличие в них разрушенных масел, воды и высокодисперсной окалины является основной причиной диспропорции между их образованием и утилизацией, сложившейся в настоящее время на предприятиях. При решении на предприятиях проблемы экологического характера большую актуальность приобретает создание необходимых условий, обеспечивающих не только устранение негативного влияния маслоотходов на окружающую среду, но и вовлечение их, после соответствующей переработки, во внутреннее ресурсопотребление. В связи с высоким содержанием (до 85 %) в маслоотходах прокатного производства и (до 95 %) в отработанных маслах (например, в отработанных моторных маслах), пригодных для повторного использования масел, их целесообразно подвергать регенерации. Однако, из-за сложного химического состава и широкого интервала кон-

центраций органических компонентов маслоотходов извлечение из них масел, физико-химические свойства которых соответствовали бы стандартам, для промышленных предприятий Украины является проблемой до настоящего времени. Общераспространенная в Украине технология очистки, опреснение и сепарация, хотя и позволяет очистить масла от воды и механических примесей, но не дает возможности отделить годные к использованию масла от разрушенных, в результате чего выделенные таким образом продукты по их физико-химическим свойствам не могут использоваться как товарные масла.

Сухая часть (окалина) замасленного шлама содержит до 72 % (мас.) железа, поэтому окалина является ценным металлургическим сырьем. Для обеспечения возможности утилизации окалина, например, как железосодержащее сырье для производства основных видов товарной продукции (агломерата или окатышей), содержание влаги и нефтепродуктов в ней не должно превышать, соответственно, 8,0-9,0 и 1,5 % (мас.) [2]. Как известно [3], масла, входящие в состав отходов, испаряются в интервале 70-450 °С, температура воспламенения основной их массы колеблется от 560 до 600 °С, вследствие чего использование в аглошихте замасленной окалина с содержанием масел более 1,5 % вызывает их испарение (сгорание масел в агломерационном слое практически невозможно) и последующую конденсацию на лопатках роторов эксгаустеров агломерационных машин, что ведет к снижению стойкости роторов, разбалансу и недопустимой вибрации эксгаустеров.

За рубежом все большее внимание уделяют вопросам утилизации замасленных отходов путем их термической обработки по энерготехнологической схеме, включающей основной технологический агрегат, являющийся источником тепла от сжигания производственных отходов (например, циклонную печь) и элементы, использующие это тепло (например, вращающаяся печь, котел-утилизатор). Так, на ряде предприятий черной металлургии Российской Федерации жидкие маслоотходы сжигают в циклонной печи с использованием тепла дымовых газов для получения пара в котле-утилизаторе [4] или для выжигания масла из замасленных шламов во вращающейся печи [5]. Система энерготехнологического комбинирования позволяет эффективно обезвоживать и обезмасливать замасленные отходы для дальнейшей утилизации, однако она имеет существенный недостаток: при получении обожженной окалина полностью выгорают углеродсодержащие компоненты.

В данной работе изложены результаты опробования в опытных условиях ОАО «Мариупольский комбинат им. Ильича» и ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат» (Россия) эффективных, разработанных нами ранее технологий переработки жидких маслоотходов прокатного производства с регенерацией масел [6], пригодных для повторного использования в технологическом цикле, и замасленной окалина, с получением железокоса [7].

Характерной особенностью технологии переработки жидких маслоотходов является: обеспечение селективного извлечения из них масел, химический состав и физико-химические характеристики (плотность, вязкость, коксуемость, зольность, температура застывания и вспышки, кислотное число и другие) которых соответствуют ряду товарных масел (индустриальные, ПС-28, авиамасла, турбинные, цилиндрические, трансформаторные, конденсаторные, компрессорные, гидравлические, дизельные, висциновые, осевые) без дополнительной, используемой на нефтеперерабатывающих заводах сложной очистки кислотной обработкой и горячей контактной перегонкой в присутствии активирующих отбеливающих глин, и гидрогенизацией. Регенерируемые масла используются повторно в прокатном производстве или для общезаводских целей.

Маслоотходы вначале подвергают предварительной очистке:

- нейтрализацией присутствующих в них свободных кислот и коагуляцией (укрупнением) частиц органических загрязнений (смолы, асфальтены, карбены, сажа, кокс) и мелкодисперсной окалины, находящихся в отходах в коллоидном или мелкодисперсном состоянии, близком к коллоидному, и осаждением металлоионов;
- обезвоживанием дистилляцией в вакууме;
- разделением сепарацией на осадок (смесь механических примесей, скоагулированных загрязнений и осажденных металлоионов) и фугат (смесь жидких углеводородов);
- выделением путем перегонки под вакуумом из смеси жидких углеводородов фракции низкокипящих углеводородов (топливной фракции).

Концентрат масляных углеводородов подвергают фракционной перегонке под вакуумом с получением отдельных групп углеводородов, характеризующихся определенными свойствами: вязкостью, плотностью, температурами кипения, вспышки, застывания и химическим составом. Такие фракции используют как базовые или, после добавления соответствующих присадок, как товарные масла.

Кубовый остаток вакуумной перегонки и осадок после сепарации замасленных отходов используют в качестве добавки к сырьевой смеси при получении железокоса.

В процессе опытного опробывания технологии, в целях определения оптимального режима проведения процесса переработки жидких маслоотходов в промышленных условиях, решены следующие вопросы:

- проведен выбор коагулянта и определено его оптимальное соотношение в исходной массе перерабатываемого продукта;
- определены оптимальные параметры обезвоживания исходного перерабатываемого продукта и отгонки из обезвоженного и очищенного от загрязнений концентрата масляных углеводородов фракции низкокипящих и высококипящих углеводородов;
- определены химический состав и физико-химические характеристики выделяемых масляных фракций;
- разработана технологическая схема и рекомендовано основное типовое оборудование для переработки маслоотходов в промышленных условиях. Результаты опытного опробывания технологии приведены в таблице.

Технологическая схема, обеспечивающая процесс переработки маслоотходов, состоит из двух этапов. Первый связан с приемкой и предварительной очисткой маслоотходов и отработанных масел с получением концентрата масляных углеводородов, второй – с вакуумной фракционной перегонкой концентрата с получением отдельных масляных фракций.

Технология реализуется посредством создания установки по регенерации маслоотходов. Такие установки не являются типовыми, и в каждом случае установка разрабатывается исходя из конкретных условий.

Для каждого типа маслоотходов необходимо определение оптимальных технологических параметров, позволяющих разработать регламентирующие требования к организации процесса регенерации и исходные данные для проектирования установки.

Разработанная технология комплексной переработки маслоотходов соответствует уровню лучших зарубежных аналогов, но и имеет по сравнению с ними преимущество в том, что в ней значительно упрощена схема регенерации, не применяются дорогостоящие и дефицитные химические реагенты при обеспечении селективного извлечения из маслоотходов масел, химический состав и физико-химические характеристики которых соответствуют исходным маслам.

Процесс переработки замасленного шлама проводили следующим образом. Шлам вначале обезвоживали дистилляцией при атмосферном давлении в двух отдельных баках, имеющих мешалку и обогреваемый змеевик, расположенный по периметру внутренней стенки. Для наиболее полного удаления воды (остаточное содержание влаги не более 3 %) отходы нагревают при перемешивании до 100 °С (начало отгонки) и выдерживают при этой температуре до прекращения интенсивного выделения паров, после чего температуру поднимают до 120 °С и продукты выдерживают до полного прекращения выделения пара. Повышение температуры более 120 °С нецелесообразно, так как в этих условиях наряду с водой отгоняется и часть низкокипящей фракции углеводородов масел. Оптимальная средняя скорость отгонки воды при обезвоживании шлама составляет 24-26 кг/ч с 1 м<sup>2</sup> греющей поверхности.

Обезвоживание шламов вызывает разрушение трехкомпонентной системы (вода - масло - окалина) и превращение ее в двухкомпонентную (масло - окалина), которая легко разделяется сепарацией (или центрифугированием) на жидкую и твердую фазы.

Термическую обработку смеси обезвоженных шламов, осадка после сепарации жидких обезвоженных маслоотходов и кубового остатка их вакуумной перегонки, остатка из емкости вели во вращающейся цилиндрической горизонтальной герметически закрытой печи в противотоке продуктами сжигания циклонной печи топливной фракции жидких маслоотходов. При поддержании коэффициента расхода воздуха на сжигание топлива менее 1, температуры отходящих от циклонной печи продуктов сжигания 1150-1250 °С во вращающейся печи создаются оптимальные условия проведения полного цикла коксования смеси – от формирования вязкой массы тяжелых углеводородов (полимеризация и поликонденсация углеводородов масел в шламе) до образования с термически устойчивой структурой твердой массы, содержащей конденсированные углеродные сетки, восстановленное железо и железоккок. Находящиеся в исходной смеси твердые органические частицы (асфальтены, смола, кокс, сажа и др.) интенсифицируют процесс получения железоккокса, так как являются центрами коксообразования всей органической массы шламов, что ускоряет и улучшает структурообразование железоккокса.

Железоккок содержит 27,1-30,6 % Fe; 27,9-51,1 % FeO; 0,7-3,8 % оксидов Si, Ca, Mg, Mn, Al, Ti; 0,2-0,4 % серы. Количество углеродсодержащих веществ составляет 14,4-69,8 %; влажность не превышает 0,2 %; выход летучих на горячую массу отсутствует. Гранулометрический состав железоккокса следующий:

Фракция, мм	> 25	25-10	10-5	5-0,5	0,5-0
Содержание, %	54,2-58,7	23,1-24,3	16,2-20,0	1,4-1,7	0,1-0,3

Физико-химические и физико-механические свойства железоккокса характеризуются следующими данными:

Плотность кажущаяся, г/см <sup>3</sup>	0,75-2,22
Плотность истинная, г/см <sup>3</sup>	2,10-5,85
Восстановительная способность, %	32,9-82,3
Удельное электросопротивление, Ом·см	0,535-1,788
Пористость, %	82,7-88, 4

Выход продукта составляет 75,3-91,3 % от общей массы обрабатываемой смеси.



Железококк удовлетворяет требованиям, предъявляемым к восстановителям, применяемым в электротермических процессах, и может быть использован в качестве восстановителя в ферросплавном производстве. В соответствии с ГОСТ 2.115-70 на товарное железосодержащее сырье, используемое в доменном производстве, железококк можно применять вместо железорудных неофлюсованных окатышей. В железококке содержится 14-70 % углеродсодержащих веществ, что позволяет экономить в эквивалентном количестве кокс.

#### Литература

1. Ульянов В.П., Жилина Н.И., Ковтун В.Ф. и др. Безотходная термическая переработка водомаслоокалиносодержащих отходов // *Сталь*. 1989. № 12. С. 88-92.
2. Панасенко С.П., Нестеренко А.И., Крючков С.С. и др. // *Водоснабжение и санитарная техника*. 1987. № 3. С. 23-24.
3. Борисов В.М., Яценко – Жук А.Д., Матюх И.Я. // *Черная металлургия: Бюл.НТИ*. 1981. № 21. С. 45-60.
4. Ульянов В.П., Злобин А.Г., Жилина Н.И. и др. // *Черная металлургия: Бюл.НТИ*. 1985. № 6. С.58-59.
5. Злобин А.Г., Ульянов В.П., Умнов Г.С. и др. // *Черная металлургия: Бюл.НТИ*. 1984. № 23. С.45-46.
6. А.С. 1502905 СССР. Способ утилизации маслосодержащих отходов / В.П. Ульянов, В.Я.Дмитриев, В.Д.Поминов и др. // *Открытия. Изобретения*. 1989. Бюл. № 31.
7. А.С. 1151768 СССР. Способ утилизации маслоокалиносодержащих отходов / В.П. Ульянов, А.Г. Злобин, Г.С. Умнов и др. // *Открытия. Изобретения*. 1985. № 15. С. 115.

УДК 66.067.16+658.567.1+620.93.004.82

Ульянов І.П., Булавін І.І., Бутенко А.М.

*Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"*

#### **ТЕРМІЧНА ПЕРЕРОБКА НАФТО- І ЗАЛІЗОВМІЩУЮЧИХ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ З ОТРИМАННЯМ ТОВАРНОЇ ПРОДУКЦІЇ**

Наведені результати випробування технології переробки рідких масловідходів прокатного виробництва з регенерацією масел та замасленої окалини з отриманням залізококсу. Визначені оптимальні технологічні параметри, які дозволяють розробити вихідні дані для проектування обладнання.

В розробленій нами технології спрощено схему регенерації, не застосовуються дорогі та дефіцитні хімічні реагенти, що робить її конкурентноспроможною у порівнянні з кращими зарубіжними аналогами.