

Собченко А.А., Костокрыз К.П., Роман С.Н., Хвастухин Ю.И.

Институт газа НАН Украины, Киев

Сжигание отходов маслопереработки во вращающейся печи

Проанализирован процесс, происходящий при разогреве материала до температуры вспышки. Описано разделение его на три топливосодержащих потока частиц. Приведены физическая и математическая модели сжигания маслосодержащих отходов во вращающейся печи. Показано удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных для отработанной замасленной глины Ильичевского масложирового комбината.

Ключевые слова: замасленные отходы, вращающаяся печь, отработанный сорбент, термическое обезвреживание.

Проаналізовано процес, що проходить при розігріві матеріалу до температури спалаху. Описано розділення його на три паливовміщуючі потоки частинок. Наведено фізичну та математичну моделі спалювання олієвмісних відходів у обертовій печі. Показано задовільне співвідношення розрахункових та експериментальних даних для відпрацьованої олієвмісної глини Іллічівського масложирового комбінату.

Ключові слова: замаслені відходи, обертова піч, відпрацьований сорбент, термічне знешкодження.

На предприятиях масложировой промышленности, как правило, осуществляется полный цикл переработки масличных культур: от приемки, хранения, предварительной подготовки семян до полной очистки и последующей фасовки полученного масла.

Из масличного сырья прессованием и экстрагированием выделяют растительные масла. Полученное масло на 94–96 % состоит из смесей триглицеридов высших жирных кислот: олеиновой и линолевой. Оставшуюся часть составляют вещества, близкие к жирам (например, фосфолипиды, стеринны, витамины), свободные жирные кислоты и другие компоненты, придающие растительным маслам вкус, запах и окраску. Наличие большинства примесей нежелательно в доброкачественном масле.

Процесс очистки растительного масла от примесей называется рафинацией, конечной целью которой является выделение из природных масел и жиров триацилглицеринов, свободных от других групп липидов и примесей.

Для очистки растительных масел и продуктов их переработки от посторонних примесей (отбеливания и фильтрации) применяются мелкодисперсные сорбенты, называемые также отбельными глинами [1]. Наибольшее распространение в этом качестве находят бентониты. Основной составляющей бентонитовых глин яв-

ляются монтмориллонит $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 3H_2O$ — минерал, образующий мелкие листочки, чешуйки и волнообразные частицы, которые придают глине повышенную сорбционную способность благодаря значительной удельной поверхности. В монтмориллоните преобладают переходные поры и микротрещины, которые определяют поверхность адсорбента. Адсорбция на бентоните может служить примером тех случаев, когда структура адсорбента изменяется в процессе самой адсорбции. Объем поглощенной жидкости больше суммарного объема пор. В процессе работы поры частиц сорбента заполняются посторонними включениями, ослабляя их сорбирующую и фильтровальную способность при повторном использовании. Поэтому периодически (через 15–20 циклов) происходит замена отбельной глины.

В зависимости от технологического процесса содержание масла в отбельных глинах после их выработки может достигать 75 %. Масла, содержащиеся в отходах, можно рассматривать как топливо, поэтому для таких отходов производства необходимы соответствующие способы утилизации. Уже при относительно небольшом повышении температуры начинается выход летучих из замасленной глины и возможно самовозгорание, что представляет определенную опасность.

Нами принята технология обезвреживания замасленной глины термическим сжиганием ее во вращающейся печи с утилизацией теплоты сгорания в паровом котле. Описание технологической схемы приведено в [2].

Для описания сжигания во вращающейся печи замасленной отбелной глины, которая представляет собой слабосыпучий дисперсный материал фракции 0–0,63 мм с возможным образованием рыхлых комков, предложена модель процесса. Она состоит в том, что после подачи шнековым питателем через трубу загрузки вращающейся печи происходит разогрев материала до температуры вспышки и разделение его на три топливосодержащих потока (рис.1).

Первый поток — в виде разрозненных мелких частиц сорбента с сажей, образовавшейся при пиролизе паров масла в порах сорбента, проходит в режиме горизонтального пневмотранспорта через печное пространство. Второй поток — зольный остаток, слипшийся на раскаленной футеровке печи в пористые окатыши размером 10–50 мм под воздействием местных перегревов до температуры размягчения отбелной глины (около 900 °С), перемещается по внутренней стенке печи, имеющей наклон в сторону выгрузки 1–3°. Третий поток — в виде мелкодисперсных частиц сажи от неполного горения паров масла, выделившихся из замасленной глины при ее разогреве.

Кинетика и динамика горения этих трех потоков различны. Поэтому представляется целесообразным их рассмотрение как трех независимых параллельных потоков с различной скоростью перемещения твердой фазы.

Аналогом для пылевого и сажевого потоков является факельное сжигание пылеугольного топлива в топках котлов, а для окатышей — слоевое сжигание высокозольного топлива с активным перемешиванием выгорающих агломератов.

При горении дисперсных частиц в потоке газов при $T = 900\text{--}1200$ К и объемной концентрации кислорода 5–21 % их разогрев происходит со скоростью $10^3\text{--}10^4$ К/с. При этом выделяются следующие стадии [3, 4]: прогрев частицы до температуры воспламенения паров масла; горение паров масла за пределами отно-

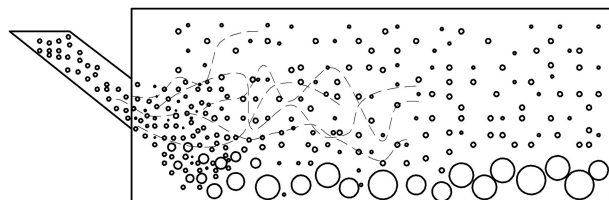


Рис.1. Схема потоков 1–3.

сительно холодной частицы; разогрев золоуглеродного остатка до температуры воспламенения.

Таким образом, время термообработки топливосодержащих частиц до начала горения сажевого углерода в потоке можно записать как сумму времен:

$$\Sigma\tau = \tau_{вЛ} + \tau_{ГЛ} + \tau_{вУ}, \quad (1)$$

где $\tau_{вЛ}$ — время разогрева до воспламенения летучих, с; $\tau_{ГЛ}$ — время горения летучих, с; $\tau_{вУ}$ — время разогрева до воспламенения углеродного остатка (кокса), с.

Для нахождения времени воспламенения паров масла использовали зависимость, полученную для наиболее близких к нашему случаю частиц газового и жирного угля с большим выходом летучих (26–32 %) и высокой внутренней зольностью ($Ar = 26\text{--}52$ %) при сохранении их размеров:

$$\tau_{вЛ} = 5,3 \cdot 10^{14} K_{вЛ} T^{-4} d_{эКВ}^{0,8}, \quad (2)$$

где $K_{вЛ}$ — коэффициент выхода летучих; T — температура газовой среды, К; $d_{эКВ}$ — эквивалентный размер частиц, м.

Время горения летучих (паров масла) определяется внутридиффузионным торможением процесса ($\tau_{ГЛ} \sim d_{эКВ}^2$) и описывается таким уравнением [5]:

$$\tau_{ГЛ} = 0,5 \cdot 10^6 K_{ГЛ} d_{эКВ}^2, \quad (3)$$

где $K_{ГЛ}$ — коэффициент горения летучих.

Следующая стадия — разогрев частицы до температуры газового потока и воспламенения углеродного остатка (сажи) в ней ($\tau_{вК}$) и горения углеродного остатка ($\tau_{ГУ}$) при равенстве начального и конечного размеров частиц описывается уравнением [5]:

$$\tau_{вУ} = (1,12 \cdot 10^{10} K_{вУ} \rho_{ч} d_{эКВ}^{1,2} \times (21/O_2)^{0,5}) / T, \quad (4)$$

где $K_{вУ}$ — коэффициент воспламенения углеродного остатка; $\rho_{ч}$ — плотность материала частицы, кг/м³; O_2 — объемная концентрация кислорода в газах, %.

При исследовании времени всех стадий выгорания отдельных частиц экибастузского угля, закрепленных на острие иглы в газовом потоке [3], величины коэффициентов определены так $K_{вЛ} = 0,9$; $K_{ГЛ} = 1,45$; $K_{вУ} = 0,8$. При горении частиц замасленной глины коэффициенты для первых трех стадий процесса ($K_{вЛ}$, $K_{ГЛ}$, $K_{вУ}$), по нашему мнению, могут быть приняты такими же, как и для угольных частиц. Основанием

для этого является близкий характер процессов разогрева, выхода летучих, их горения и разогрева угольного остатка до воспламенения кокса угольных частиц и маслосодержащих частиц отбеленной глины при сохранении начального размера.

Стадия горения углеродного остатка в частицах отбеленной глины протекает значительно дольше, так как из-за сравнительно низкой температуры, высокой зольности (около 97 %) и низкой реакционной способности сажи процесс выгорания углерода затруднен.

Для расчета скорости конверсии сажистого углерода воспользуемся кинетическими характеристиками выгорания сажи [5], полученными в результате обработки экспериментальных данных с переменными T (температура газового потока), P_{O_2} , P_{H_2O} (состав газов), C (концентрация сажи).

Уравнение для удельной скорости выгорания сажи имеет следующий вид, $кг/(м^2 \cdot с)$:

$$dc/d\tau = 9,18 \cdot 10^4 P_{O_2}^{1/4} P_{H_2O}^{1/2} \times T^{-0,5} \cdot \exp(-158000/(RT)), \quad (5)$$

где P_{O_2} , P_{H_2O} — парциальные давления кислорода и водяных паров; R — универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль·К);

Включение в кинетическое уравнение парциальных давлений компонентов O_2 и H_2O объясняется важной ролью радикала OH^- в процессе выгорания сажи [5]. По мере снижения во времени концентрации сажи в потоке пропорционально снижается реагирующая поверхность, величина удельной поверхности $S_{уд}$ ($м^2/кг$) остается неизменной. Тогда расчетное уравнение для определения относительного содержания сажи в потоке во времени при заданных T , P_{O_2} , P_{H_2O} и $S_{уд}$ будет:

$$c/c_0 = \exp(-S_{уд} \tau) dc/d\tau. \quad (6)$$

Процесс выгорания топлива при перекачивании окатышей по футеровке вращающейся печи так же, как и для случая выгорания мелкодисперсных частиц в газовом потоке, можно разбить на следующие временные интервалы: разогрев окатышей до начала воспламенения масла; горение паров масла; выгорание углеродного остатка из окатышей, включая разогрев их поверхности до начала воспламенения углеродного остатка.

Время разогрева до начала воспламенения ($\tau_{вд}$) и время горения летучих ($\tau_{гл}$) определяется по формулам (2), (3). Что касается самой длительной стадии ($\tau_{гс}$) выгорания углеродного остатка из окатышей, то она при значительно боль-

ших размерах окатышей (10–50 и 0–0,63 мм), чем отдельных частиц, происходит не в кинетической, а в диффузионной области, как это исследовано в [6] применительно к выгоранию углерода из пористого материала. Скорость выгорания определяется практически только диффузией кислорода через зольную оболочку. Можно задачу о внутренидиффузионной области реакции решать, считая диффузию квазистационарной, что в диапазоне изменения относительного радиуса невыгоревшего ядра $\psi = r/r_0 = (0,65-0,35)$ приводит к ошибке, не превышающей 5 %. Для решения необходимо уравнивать диффузионный поток кислорода через сферический зольный слой и его расход, вычисленный по скорости выгорания углерода в ядре. Проведя некоторые преобразования, получим соотношение, которое может быть использовано для определения коэффициента диффузии D_{O_2} ($м^2/ч$) при измеренных в опыте потери массы сферического образца (g , кг) начальным радиусом (r_0 , м), времени обжига ($\tau_{гс}$, ч) и относительного радиуса невыгоревшего ядра (ψ):

$$D_{O_2} = g [1,5 (1 - \psi^2)/(1 - \psi^3) - 1]/(4\pi \beta C_{O_2} r_0 \tau_{гс}), \quad (7)$$

где β — стехиометрический коэффициент, $\beta = 12/32$; C_{O_2} — концентрация кислорода в газовом потоке, $кг/м^3$.

Эксперименты проводились на лабораторной установке для исследования процессов горения отработанного сорбента маслпереработки (рис.2). Установка позволяла исследовать процесс горения дисперсного материала в газовом потоке (25–400 мкм) со временем его пребывания 0,3–10 с, а также окатышей (10–50 мм) со временем пребывания 5–20 мин. Она представляет собой муфельные печи в виде вертикально установленных труб из кварцевого стекла трех типоразмеров диаметром 30, 42 и 72 мм. В верхней трети трубы установлена газопроницаемая решетка из пеношамата для подачи через нее горячего воздуха или смеси воздуха с водяным паром. Воздух подается от компрессора через измерительное устройство — ротаметр РС-3, пар — из предварительно оттарированного лабораторного электрического парогенератора. Его количество зависит от силы тока, подаваемого на обогрев. Печь обогревается нихромовыми спиралями, включенными в сеть через автотрансформаторы. Температура в печи измеряется термомпарами ХА с открытым спаем. В кинетических экспериментах диаметр проволоки термомпары был 0,5 мм, в динамических

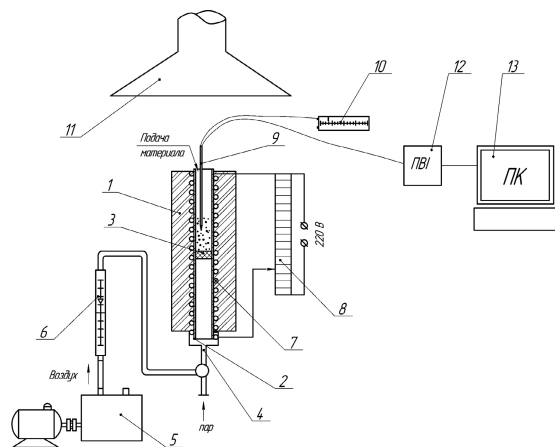


Рис.2. Схема лабораторной установки: 1 – муфельная печь; 2 – кварцевая трубка; 3 – решетка; 4 – патрубок; 5 – компрессор; 6 – ротаметр; 7 – нагреватель; 8 – трансформатор; 9 – термопара; 10 – милливольтметр; 11 – вытяжной зонт; 12 – преобразователь ПВИ; 13 – компьютер.

для снижения инерционности – 0,1 мм. В первом случае вторичным прибором для измерения температуры был потенциометр типа МЦПР, а во втором сигнал от термопары через преобразователь ПВИ-0298 поступал на компьютер. Отходящие газы из муфельной печи поступали в осадительную камеру, где происходило отделение твердой фазы – золы-уноса. Далее они поступали в вытяжной зонт и выбрасывались в атмосферу. Собранная в каждом эксперименте твердая фаза поступала на анализ содержания остаточного углерода прокаливанием пробы при 1123 К в течение 2 ч.

Исследовали влияние времени пребывания частиц замасленной глины в горячем воздушном потоке на остаточное содержание углерода в зольном остатке при 1073 К – оптимальной температуре обжига во вращающейся печи. Результаты расчетов (сплошная линия, $P_{O_2} = 0,021$ МПа, $P_{H_2O} = 0,0016$ МПа) и эксперимен-

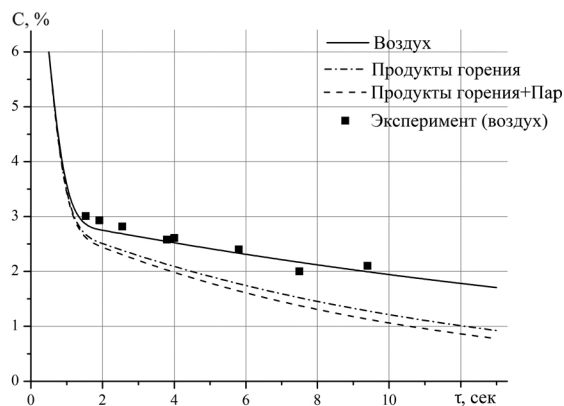


Рис.3. Зависимость содержания остаточного углерода от времени пребывания в потоке ($T = 1073$ К, $d_{зрв} = 0,13$ мм).

тальные данные (рис.3) близки по величине. Отклонение не превышает 8–10 %. Пунктирной линией нанесены результаты расчетов остаточного содержания углерода в уносе для реальных условий обжига во вращающейся печи ($P_{O_2} = 0,00925$ МПа, $P_{H_2O} = 0,0105$ МПа) и в условиях дополнительного ввода пара в количестве 0,2 кг/кг в зону подачи замасленной глины ($P_{O_2} = 0,0089$ МПа, $P_{H_2O} = 0,0141$ МПа).

Для определения величины коэффициента диффузии кислорода при горении окатышей отбирали из проб отходов маслопереработки комки материала и придавали им сферическую форму диаметром 10–25 мм. Помещали их в проволочной корзине в рабочую камеру установки с температурой 800–1300 К при продувке воздухом. Наблюдали за процессом выгорания паров масла. Моментом его завершения было окончание пламенного горения.

После этого образец извлекали из рабочей камеры, охлаждали, взвешивали и вновь погружали в нее. Выдерживали в течении 3–10 мин в зависимости от размера образца, вновь извлекали, охлаждали, взвешивали и разрезали в диаметральной плоскости. На разрезе в случае внутренидиффузионного процесса горения видна четкая граница между свежей выгоревшей оболочкой и невыгоревшим ядром. Замеряли их радиусы. Данные измерений времени горения, потери массы образца, температуры обжига и т.д. служили исходными величинами для расчета D_{O_2} .

На рис.4 приведена зависимость коэффициента диффузии от температуры воздушного потока. Видно, что от 823 до 973 К прирост коэффициента диффузии кислорода составляет $dD_{O_2}/dT = 4 \cdot 10^{-4}$ м²/(ч·К). При более высоких температурах наблюдается снижение темпа роста D_{O_2} и достижение максимальной величины при $T = 1173$ К ($D_{O_2} = 0,11$ м²/ч). Та-

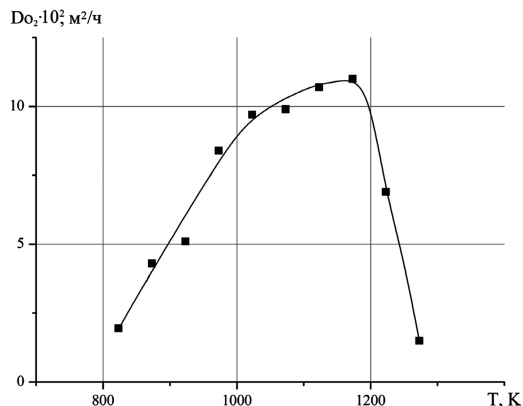


Рис.4. Зависимость коэффициента диффузии кислорода от температуры для окатышей.

кой характер кривой $D_{O_2} = f(T)$ объясняется, очевидно, прогрессирующим размягчением бентонита, вследствие чего уменьшается порозность материала окатыша. Появление жидкой фазы при 1173 К и выше способствует резкому уменьшению в дальнейшем D_{O_2} .

Результаты экспериментальных исследований могут быть использованы в поверочных и конструктивных расчетах установок термического обезвреживания маслосодержащих отходов для расчетов тепловых потерь с механическим недожогом. При компоновке оборудования такой установки естественно стремление к минимизации длины газохода от вращающейся печи до котла-утилизатора из соображений снижения потерь в окружающую среду, материалозатрат и экономии площадей.

Приведем пример использования результатов для крупного объекта маслоперерабатывающей промышленности. Компоновка установок Ильичевского маслоперерабатывающего завода проводилась, исходя именно из этих соображений. При длине печи $L_6 = 12$ м и скорости газов в ней в оптимальном режиме $U_T = 2,6$ м/с длина газохода до циклона плюс пробег частиц в циклоне составляет $L_{ци}$ 18 м при скорости $U_T = 13$ м/с. Длина газохода от циклона до котла-утилизатора L_k 8 м при той же скорости газов. Зольность отходов $Ap = 56,8$ % при примерно равном ее распределении в виде золы-уноса и окатышей.

Расчет времени пребывания окатышей замасленной глины во вращающейся печи выполняем по формуле Митчела [7]:

$$\tau = L_6 / [2 D_6^{вн} n (\beta - a U_T)], \quad (8)$$

где L_6 , D_6 — длина и диаметр барабана, м; n — число оборотов, мин^{-1} ; β — угол наклона, рад; a — поправочный коэффициент, $a = 0,002$; U_T — скорость газа, м/с.

При установочных параметрах $L_6 = 12$ м, $D_6^{вн} = 1,36$ м, $n = 3$ об./мин, $\beta = 3^\circ = 0,0525$ рад, $U_T = 2,6$ м/с время пребывания окатышей в печи составит $\tau = 12 / [2 \cdot 1,36 \cdot 3 (0,0525 + 0,002 \cdot 2,6)] = 25,5$ мин.

При сравнении этого времени с необходимым для полного выгорания топлива из окатышей при оптимальной температуре в печи 1073 К видно, что оно превышает его для окатышей среднего диаметра ($d_{ср} = 9,2$ мм) в 5,6 раза. Для окатышей максимального размера $d_{макс} > 50$ мм этого времени недостаточно. Расчет пофракционного недожога окатышей показывает, что средний недожог их составляет 0,3 %, или в расчете на 1 кг исходного материала $8,5 \cdot 10^{-4}$ кг.

Время пребывания частиц в потоке τ состоит из двух составляющих: времени нахождения собственно во вращающейся печи ($\tau_{п}$) и времени в газоходе и циклоне (τ_r) до осаждения в бункере циклона (Длина пробега в печи 12 м при скорости потока $U_T = 2,6$ м/с и скорости проскальзывания частиц эквивалентного диаметра 0,3 м/с):

$$\tau = 12 / (2,6 - 0,3) = 5,2 \text{ с.}$$

Скорость газов в газоходе составляет 13 м/с. Длина пробега в подводящем к циклону газоходе и в циклоне около 18 м. Время пребывания

$$\tau = 18 / (13 - 0,3) = 1,4 \text{ с.}$$

Общее время пребывания составит 6,6 с.

Для сажистых частиц, образовавшихся при неполном горении паров масла, длина подводящего участка от циклона к котлу-утилизатору, составляющая около 8 м, и время их нахождения в потоке определяются по формулам:

$$\tau_{п} = 12 / 2,6 = 4,6 \text{ с;}$$

$$\tau_0 = \tau_{п} + (18 + 8) / 13 = 4,6 + 2 = 6,6 \text{ с.}$$

Таким образом, время выгорания сажи и осевшей на зольных частицах составляет примерно 6,6 с. Остаточное несгоревшее содержание сажи в золе-уносе 1,7 % (см. рис.3), что в абсолютной величине на 1 кг замасленной глины составит $4,8 \cdot 10^{-3}$ кг. Таким образом, общий недожог в виде сажистого углерода при сжигании 1 кг замасленной глины составляет $0,565 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг}$, или 0,565 %.

Потери теплоты с механическими недожогами соответствуют $Q_G = 4,1868 \cdot 10^3 \cdot 81 \cdot 1,62 = 0,55$ МДж, что составляет 1,5 % от $Q_{нр}$. В расчетах теплового баланса установки термического обезвреживания отходов маслопереработки необходима соответствующая поправка. Приведенный пример расчета снижения $Q_{нр}$ за счет мехнедожога может быть повторен для замасленных глин с иным содержанием топлива. Эксплуатация установок на Ильичевском маслоперерабатывающем заводе позволяет снизить расходы природного газа в котельной на 1,5 млн $\text{м}^3/\text{год}$.

Таким образом, отходы фильтрации масел с достаточно высокой эффективностью могут быть использованы в котельных маслоперерабатывающих заводов взамен дефицитного топлива. Их сжигание рекомендуется осуществлять во вращающейся футерованной печи при температуре приблизительно 800 °С.

Список литературы

1. Звонов В.А., Козлов А.В., Теренченко А.С. Исследование эффективности применения в дизельных двигателях топливных смесей и биотоплив // Рос. хим. журн. — 2008. — Т. 52, № 6.
2. Хвастухин Ю.И., Костогрыз К.П., Копейченко А.Г. и др. Утилизация отходов масложировых комбинатов // Наук. пр. Одес. нац. акад. хим. технологии. — 2007. — Вып. 30. — С. 200–205.
3. Махорин К.Е., Хинкис П.А. Сжигание топлива в псевдооживленном слое. — Киев : Наук. думка, 1989. — 201 с.
4. Бабий В.П., Куваев Ю.В. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. — М. : Энергоатом, 1986. — 208 с.
5. Иванов В.М. Парогазовые процессы и их применение в народном хозяйстве. — М. : Наука, 1970. — 320 с.
6. Гуревич М.А. Палеев И.И., Тимошин Ю.А. Процесс выжигания горючих добавок из пористых материалов // Журн. техн. физики. — 1954. — Т. 24, № 4. — С. 599–610.
7. Лыков М.В. Сушка в химической промышленности. — М. : Химия, 1970. — 429 с.

Поступила в редакцию 24.05.12

***Sobchenko A.A., Kostogryz K.P.,
Roman S.N., Khvastukhin Yu.I.***

The Gas Institute of NASU, Kiev

The Combustion of Oil Refining Wastes in Rotary Kiln

The process during material heat up to flash temperature is analyzed. The process division into three fuel-containing flows is described. Physical and mathematical models of oil containing wastes combustion in rotary kiln is adduced. The satisfactory agreement of calculated and experimental data for waste oiled clay of Illichivsk oil and fat combine is displayed.

Key words: oiled wastes, rotary kiln, waste sorbent, thermal decontamination.

Received May 24, 2012