

УДК 544.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

А. В. Кузнецов, Е. Б. Бутаков

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск, temkansu@yandex.ru

Проведено исследование воспламенения и термического разложения твердых отходов нефтяной промышленности с использованием разных методик термогравиметрического анализа. Эксперименты проводились на предварительно высушенных, измельченных и разделенных по фракциям (от 40 до 100 мкм) образцах. Воспламенение осуществлялось в вертикальной трубчатой печи. Показано влияние механоактивации на процессы воспламенения и разложения. Результаты анализа разными методиками коррелируют между собой. Определены кинетические параметры процесса термического разложения в зависимости от размера частиц и степени разложения коксового остатка.

Ключевые слова: механоактивация, микропомол, энергия активации, термогравиметрия, углерод, отходы нефтяной переработки.

DOI: 10.15372/FGV2022.9233  
EDN MDOILI

### ВВЕДЕНИЕ

Нефтяная промышленность играет ключевую роль в российской экономике, обеспечивая значительную долю доходов страны. Однако эта отрасль известна также и своей негативной нагрузкой на экологию. Продукты, получаемые при переработке нефти, широко используются в различных сферах человеческой деятельности, но при этом могут оказывать разрушительное воздействие на окружающую среду, загрязняют почву, воду и воздух. Вредные выбросы в окружающую среду могут происходить как на этапе добычи и переработки нефти, так и на этапе использования этих продуктов [1].

К числу главных видов отходов, обладающих высокой степенью опасности, относятся нефтяные эмульсии, шламы и осадки очистных сооружений, в которых проводится обработка нефтесодержащих сточных вод. Стоит также упомянуть загрязненные нефтепродуктами сорбенты, кислые гудроны и ряд других отходов.

Проблема утилизации твердых отходов нефтепереработки стала особенно актуальной в последние годы [2], в свете ограниченности природных ресурсов и необходимости соблюдения экологических норм. Сжигание отходов в энергетических котлах может стать эффективным способом их переработки и одновременно

получения энергии. Однако существующие методы сжигания твердых отходов в различных печах недостаточно эффективны из-за низкого содержания в отходах летучих компонентов и присутствия большого количества примесей.

В данной статье предлагается комплексный подход к изучению процессов термического разложения и воспламенения твердых отходов нефтепереработки. Целью работы является определение оптимальных условий и параметров сжигания, а также исследование влияния содержания летучих компонентов и примесей на энергетическую эффективность и экологическую безопасность данного метода утилизации.

Использовались различные методы анализа состава и характеристик твердых отходов нефтепереработки. Проведены эксперименты в специальных установках по изучению поведения отходов при термическом разложении. Полученные данные будут полезны для определения оптимальных режимов сжигания (температура, скорость подачи воздуха, временные параметры); для разработки рекомендаций по улучшению эффективности сжигания и уменьшению экологического воздействия; для разработки новых технологий и оборудования, способных обеспечить более эффективную и экологически безопасную утилизацию данного типа отходов.

Для уменьшения энергозатрат на воспламенение предлагается использовать метод

механоактивации [3]. Механическое воздействие — измельчение, смешивание и деформация — улучшает реакционную способность топлива, а это, в свою очередь, приводит к снижению потребности в дополнительной мощности для подсветки и розжига. Уменьшение энергозатрат на воспламенение сокращает не только затраты на производство и эксплуатацию, но и негативное воздействие на окружающую среду, так как меньше энергии тратится на ненужные процессы.

Кроме того, после механоактивационного измельчения улучшается полнота сгорания топлива [4] за счет уменьшения количества несгоревших остатков и продуктов неполного сгорания, что снижает вредные выбросы в окружающую среду.

Исследование процессов термического разложения и воспламенения твердых отходов нефтепереработки через механоактивационное измельчение представляет значимый вклад в область энергетической утилизации и экологической безопасности в нефтепромышленности.

### ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В качестве испытуемого топлива использовались отходы нефтепереработки. Характеристики сырья: массовая доля общей влаги — 8.6 %, зольность — 0.3 %, доля серы — 3.4 %, доля летучих веществ — 12 %, содержание углерода — 82 %. Предварительно образец измельчался на дезинтеграторе, затем проводился рассев по фракциям 0  $\div$  40, 40  $\div$  60, 60  $\div$  80, 80  $\div$  100 мкм. Образец исходного помола также был отобран в фракционных пределах 80  $\div$  100 мкм.

Масса навески образца 9.7  $\pm$  0.3 мг. Эксперименты проводили в интервале температур 50  $\div$  1000 °C в среде аргона (ОСЧ) и синтетического воздуха (80 % (об.) Ar, 20 % O<sub>2</sub>), скорость потока аргона  $v_{Ar}$  = 40 мл/мин, кислорода —  $v_{O_2}$  = 10 мл/мин. Использовали открытые тигли из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Скорость нагрева  $v_T$  = 5, 10, 20 и 40 °C/мин.

Результат обработки экспериментальных данных представлен набором кривых термического анализа. Кривая TG описывает зависимость изменения массы образца от температуры. Кривая DTG — производная от TG-кривой (скорость изменения массы), позволяет разделять перекрывающиеся ступени в процессе термического разложения и устанавливать температуру, при которой изменение мас-

сы происходит наиболее быстро. Кривая DSC представляет собой зависимость теплового потока от температуры, позволяет оценивать тепловые эффекты, происходящие в образце при его нагревании или охлаждении. Кривые МС-АВГ представляют собой зависимость ионных токов  $J$  с определенным отношением массы ионов к заряду ( $m/z$ ) от температуры. Такие ионы образуются в результате ионизации молекул компонентов газообразных продуктов, выделяющихся в процессе термического разложения образца.

### ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

Типичные кривые термического анализа исходного образца и фракции 80  $\div$  100 мкм при их сжигании в среде синтетического воздуха при скорости нагрева 20 °C/мин представлены на рис. 1.

Образец устойчив до температуры порядка 200 °C. В интервале 200  $\div$  350 °C наблюдается увеличение массы образца, что может быть вызвано хемосорбцией кислорода или окислительным процессом до начала горения образца. Об этом косвенно свидетельствует незначительное уменьшение ионного тока с  $m/z$  = 16 (поскольку термический анализ проводится в среде синтетического воздуха, сигнал ионного тока молекулярного иона кислорода  $m/z$  = 32 не является информативным вследствие высокой интенсивности, однако поглощение кислорода можно зарегистрировать по изменению сигнала осколочных ионов с  $m/z$  = 16 O<sup>+</sup> и O<sub>2</sub><sup>2+</sup>), а также об этом свидетельствует увеличение ионных токов с  $m/z$  = 44 и 18 (CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O). Дальнейшее разложение протекает в несколько плохо разделенных ступеней. Так, в интервале 350  $\div$  470 °C можно выделить как минимум три ступени, которые проявляются на кривых DTG, DSC и МС-АВГ. Основными газообразными продуктами, выделяющимися в этом диапазоне, являются CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O ( $m/z$  = 44 и 18). Кроме этого, регистрируется увеличение ионных токов с  $m/z$  = 15, 16 (CH<sub>4</sub>), 30 (NO), 46 (NO<sub>2</sub>), 48 и 64 (SO<sub>2</sub>), что свидетельствует о выделении и сгорании газообразных углеводородных продуктов, содержащих азот и серу. Такой характер разложения, скорее всего, вызван перекрыванием процессов выделения летучих продуктов, их воспламенения и сгорания кокса. Выше температуры 470 °C основным процессом является сгорание кокса,

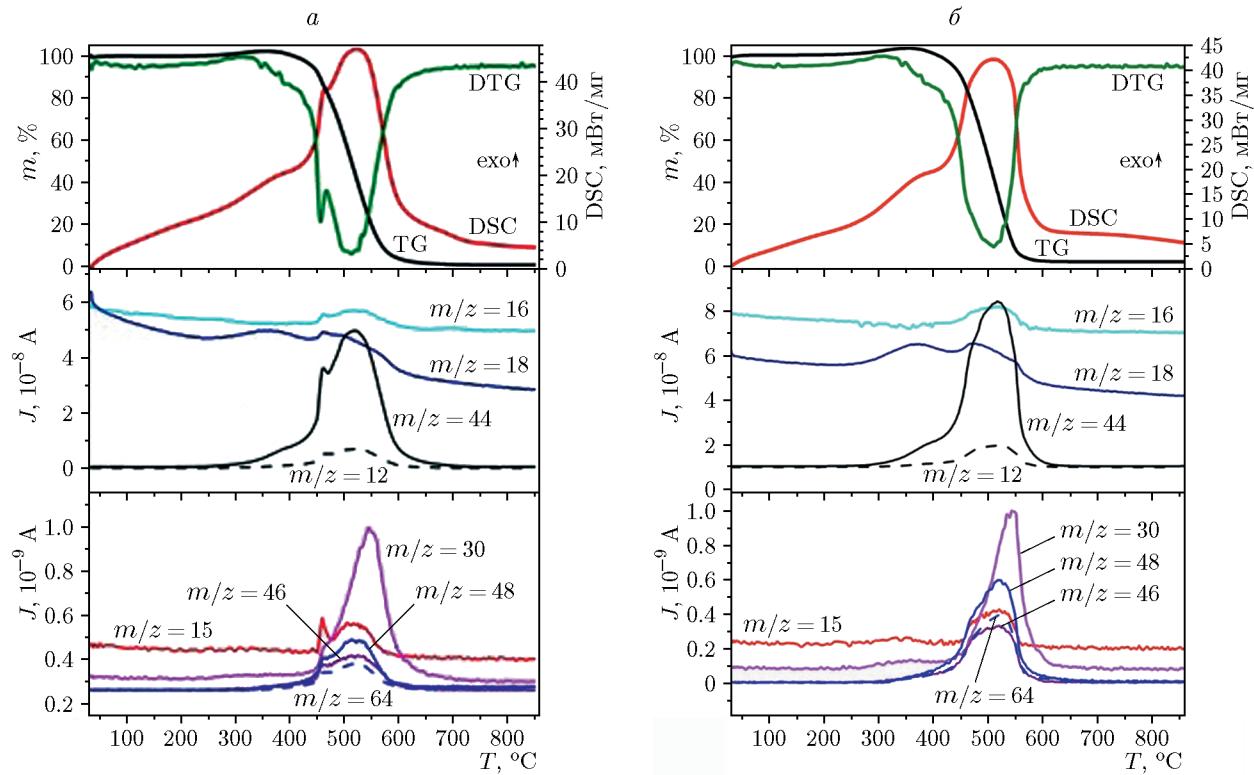


Рис. 1. Результаты термического анализа образцов отходов нефтепереработки (*a* — исходный, *b* — фракция 80–100 мкм), полученные при сжигании в среде синтетического воздуха при скорости нагрева 20 °С/мин

который заканчивается при температуре выше 700 °С. Температура максимальной скорости потери массы в этих условиях составляет 515 °С. При этом ионные токи с  $m/z = 15, 16$  ( $\text{CH}_4$ ), 30 ( $\text{NO}$ ), 46 ( $\text{NO}_2$ ), 48 и 64 ( $\text{SO}_2$ ) заметно возрастают. Несгораемый остаток составляет  $\approx 1\%$  от начальной массы образца.

Для оценки выхода летучих продуктов были проведены эксперименты в среде аргона. Типичные кривые термического анализа для образцов исходного помола и фракции 80–100 мкм при скорости нагрева 20 °С/мин представлены на рис. 2. В инертной среде образец стабилен до температуры порядка 300 °С. Потеря массы при нагревании до этой температуры составляет менее 1 %. При этом выделение каких-либо газообразных продуктов с  $m/z = 12 \div 77$  в масс-спектре не регистрируется. В интервале 300–900 °С наблюдается основная ступень разложения, приводящая к потере 12.5 % массы. Общая потеря массы образцом при нагревании до температуры 1200 °С составляет 15.2 %. Отметим, что увеличение ионных токов наблюдается только при

температурах выше 450 °С. При этом наибольшей интенсивностью обладают ионные токи с  $m/z = 13, 14, 15, 16$ , это свидетельствует о том, что основным газообразным продуктом является метан  $\text{CH}_4$ . Кроме этого, регистрируются ионные токи гораздо меньшей интенсивности — с  $m/z = 27, 28$  (кривая  $\text{C}_2\text{H}_x$  не представлена), 29 ( $\text{C}_2\text{H}_x$ ), 30 ( $\text{NO}$ ), 48 и 64 ( $\text{SO}_2$ ). Наличие такого набора опять же подтверждает присутствие в составе отходов нефтепереработки углеводородов, а также продуктов, содержащих азот и серу. Как можно заметить, существуют некоторые различия в процессах разложения исходного и активированного помола, во втором случае процесс протекает более интенсивно, что прослеживается по кривой DSC.

Состав газообразных продуктов и температурные диапазоны их выделения для всех фракций совпадают. Можно отметить, что температура полного сгорания в окислительной среде исходного образца составляет 660 °С и с увеличением степени помола снижается. Сравнение данных термического исследования

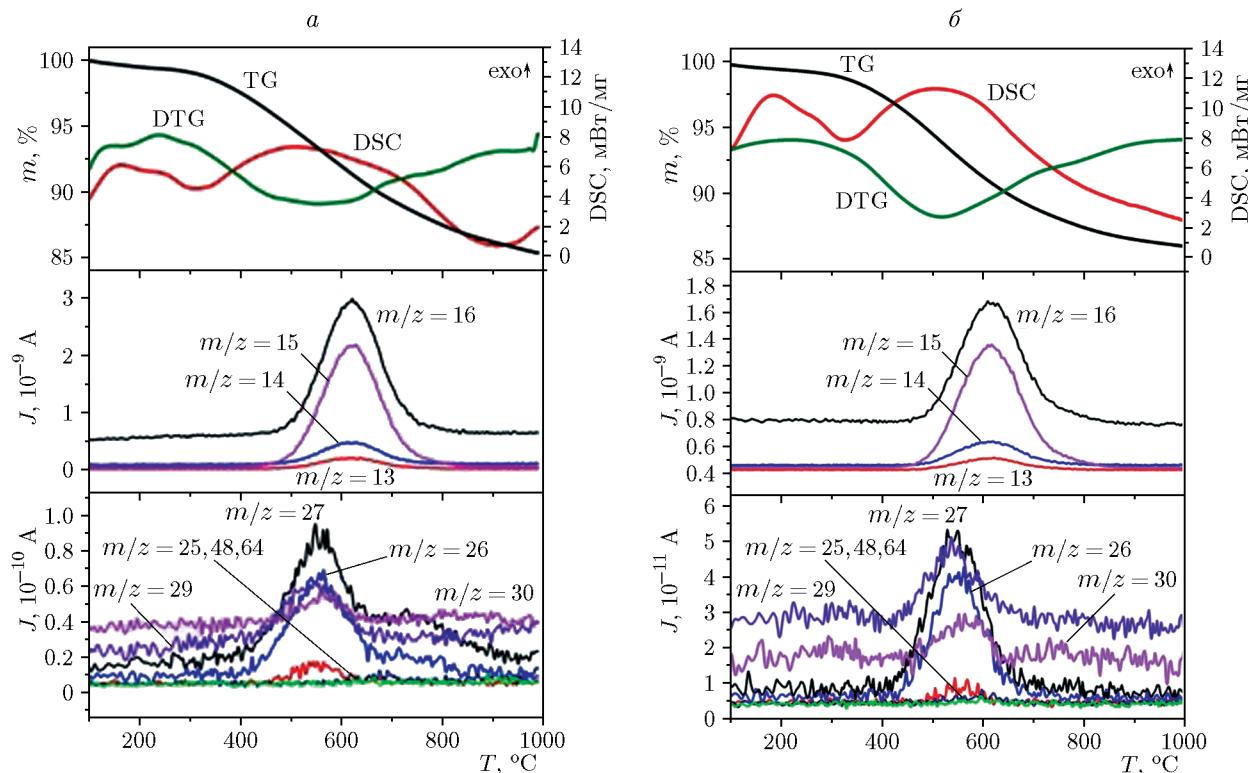


Рис. 2. Результаты термического анализа образца отходов нефтепереработки (*а* — исходный, *б* — фракция 80  $\div$  100 мкм), полученные в среде аргона при скорости нагрева 20  $^{\circ}$ С/мин

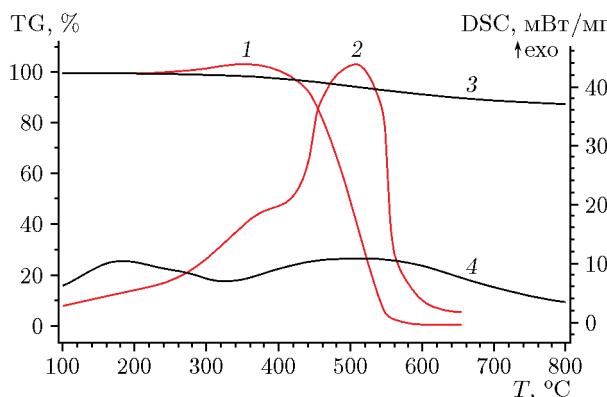


Рис. 3. TG- (1, 3) и DSC-кривые (2, 4) термического анализа образца отходов нефтепереработки фракции 80  $\div$  100 мкм, полученные в среде аргона (линии 3, 4) и синтетического воздуха (линии 1, 2) при скорости нагрева 20  $^{\circ}$ С/мин

образцов в окислительной и инертной средах подтверждает выделение летучих продуктов при нагревании до температуры выше 300  $^{\circ}$ С. Причем в окислительной среде этот процесс осложняется параллельно текущими процессами

воспламенения летучих продуктов и сгорания кокса. Все вышесказанное подтверждает факт перекрывания процессов выделения летучих продуктов, их воспламенения и сгорания кокса при нагревании в окислительной среде (рис. 3).

Кривые термического анализа образцов, сжигаемых в среде синтетического воздуха при скоростях нагрева 5, 10, 20, 40  $^{\circ}$ С/мин, представлены на рис. 4, 5. Видно, что образец, прошедший механоактивационное измельчение, разлагается при более низких температурах, смещение порядка 50  $^{\circ}$ С для каждой скорости нагрева. Также из анализа DTG- и DSC-кривых можно сделать вывод, что разложение механоактивированного образца протекает интенсивнее.

### ИНДЕКС ЗАЖИГАНИЯ, ИНДЕКС СГОРАНИЯ И КОМПЛЕКСНЫЙ ИНДЕКС ГОРЮЧЕСТИ

Определение индексов проводили для случая окисления образцов в среде синтетического воздуха при скорости нагрева 40  $^{\circ}$ С/мин. Температуру зажигания (воспламенения) определяли методом, описанным в [5, 6] (рис. 6):

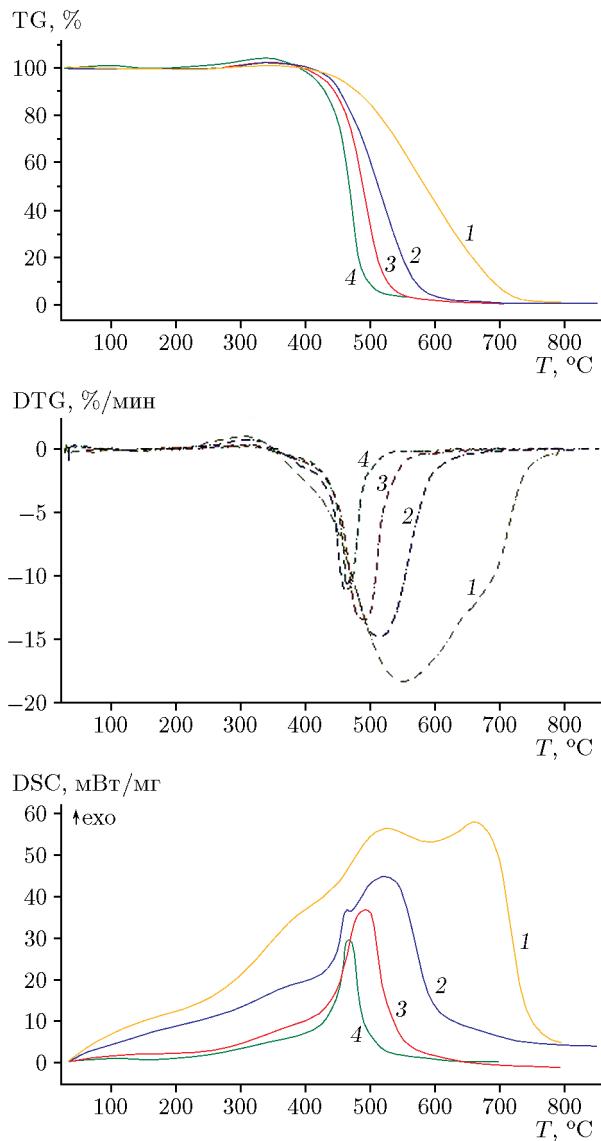


Рис. 4. TG-, DTG- и DSC-кривые исходного образца при скоростях нагрева 5 (кривая 4), 10 (3), 20 (2) и 40 °C/мин (кривая 1)

для этого проводили вертикальную линию через точку минимума на кривой DTG, чтобы получить точку  $A$ ; затем через точку  $A$  проводили касательную к кривой TG до пересечения с горизонтальной линией, соответствующей начальному участку кривой TG в точке  $B$ ; значение температуры в точке  $C$  соответствует температуре воспламенения  $T_{ign}$ . Температуру выгорания ( $T_f$ ) определяли как температуру, при которой скорость потери массы на конечном участке составляет 1 %/мин. Пиковая температура  $T_p$  соответствует температуре при максимальной скорости потери массы [7, 8]. Ре-

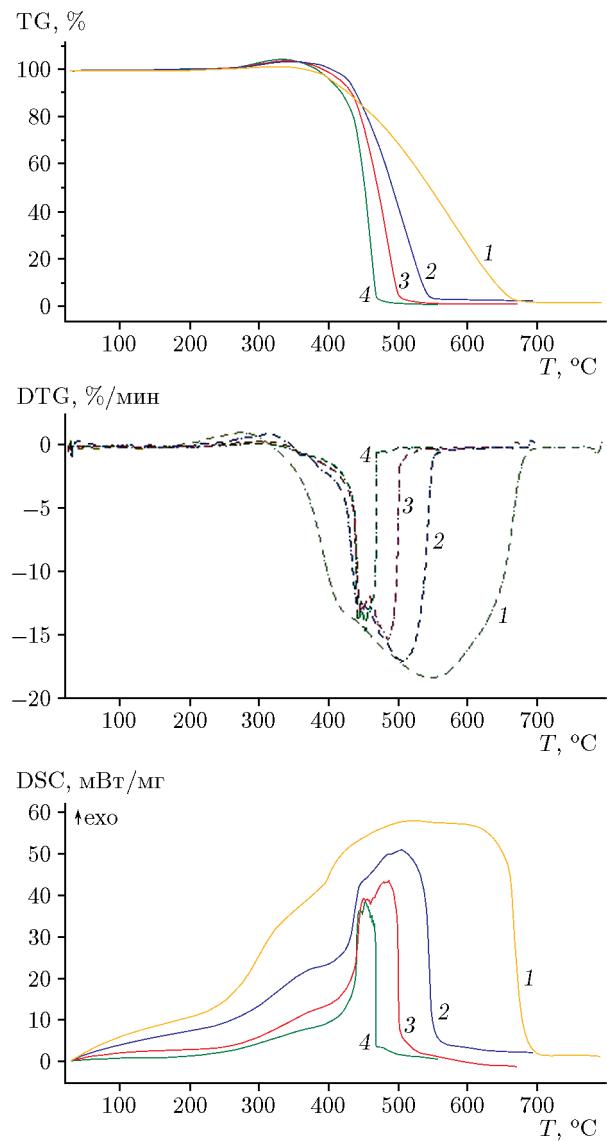


Рис. 5. TG-, DTG- и DSC-кривые образца фракции 80–100 мкм при скоростях нагрева 5 (кривая 4), 10 (3), 20 (2) и 40 °C/мин (кривая 1)

зультаты определения характеристик сжигания образцов представлены в табл. 1.

Индекс зажигания  $D_{ign}$  определяли по формуле

$$D_{ign} = \frac{DTG_{max}}{t_p t_{ign}}, \quad (1)$$

где  $DTG_{max}$  — максимальная скорость сгорания, %/мин;  $t_p$  — время достижения максимальной скорости сгорания, мин;  $t_{ign}$  — время зажигания, мин. Индекс сгорания  $D_f$  определяли по формуле

Таблица 1  
Характеристики сжигания образцов

Образец, фракция, мкм	DTG <sub>max</sub> , %/мин	T <sub>p</sub> , °C	t <sub>p</sub> , мин	Δt <sub>1/2</sub> , мин	T <sub>ign</sub> , °C	t <sub>ign</sub> , мин	T <sub>f</sub> , °C	t <sub>f</sub> , мин
Исходный	18.39	543.9	12.3	5.8	460.7	10.6	751.9	18.1
80 ÷ 100	18.8	541.3	12.24	5.7	442	10.2	707.2	16.8
60 ÷ 80	18.91	542.2	12.3	5.9	430.5	9.9	693.8	16.4
40 ÷ 60	20.49	539.1	12.2	5.5	435.8	10	678.0	16.0
< 40	18.59	543.8	12.3	6	410.0	9.6	673.4	15.9

Таблица 2  
Индексы сжигания образцов

Образец, фракция, мкм	D <sub>ign</sub>	D <sub>f</sub>	S
Исходный	0.14	0.014	1.2 · 10 <sup>-6</sup>
80 ÷ 100	0.15	0.016	1.6 · 10 <sup>-6</sup>
60 ÷ 80	0.16	0.016	1.8 · 10 <sup>-6</sup>
40 ÷ 60	0.17	0.019	2.1 · 10 <sup>-6</sup>
< 40	0.16	0.016	2.0 · 10 <sup>-6</sup>

$$D_f = \frac{\text{DTG}_{max}}{\Delta t_{1/2} t_p t_f}, \quad (2)$$

где  $\Delta t_{1/2}$  — диапазон времени между значениями DTG/DTG<sub>max</sub> = 1/2 и DTG<sub>max</sub>, мин; t<sub>f</sub> — время выгорания, мин. Комплексный индекс сгорания S определяли по формуле

$$S = \frac{\text{DTG}_{max} \langle \text{DTG} \rangle}{T_{ign}^2 T_f},$$

где  $\langle \text{DTG} \rangle$  — средняя скорость сгорания, %/мин. Значения индексов сжигания образцов представлены в табл. 2.

## ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

TG-кривые, полученные при четырех разных скоростях нагрева, были использованы для расчета энергии активации по безмодельному методу Озавы — Флинна — Уолла [9, 10]. На рис. 7 приведены типичные для исследуемых образцов прямые зависимости логарифма скорости нагрева от обратной температуры, полученные этим методом.

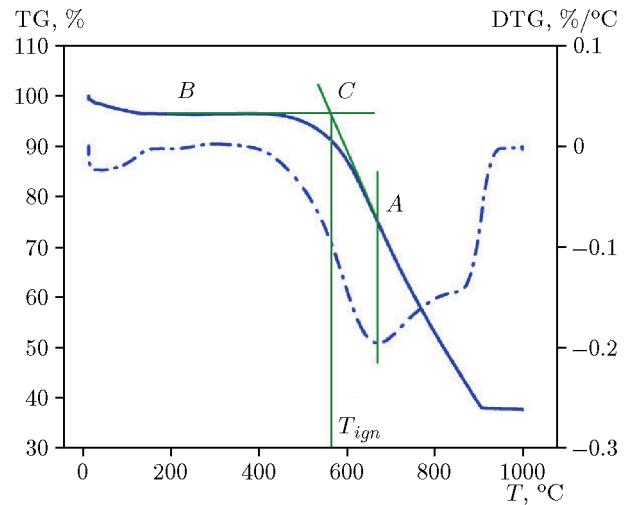


Рис. 6. Определение температуры воспламенения

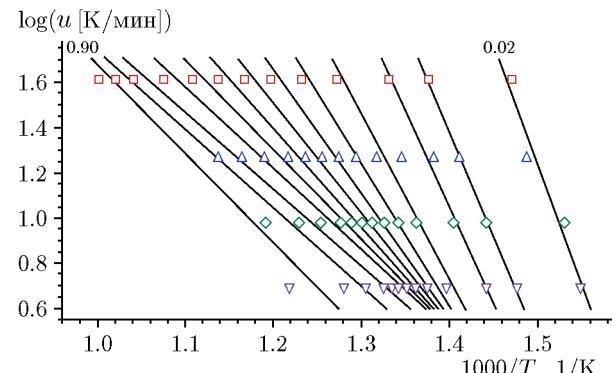


Рис. 7. Типичные зависимости логарифма скорости нагрева от обратной температуры, полученные методом Озавы — Флинна — Уолла

Суть метода состоит в следующем. Для определения энергии активации используются точки равной степени превращения всех кривых без учета типа реакции. Для каждого зна-

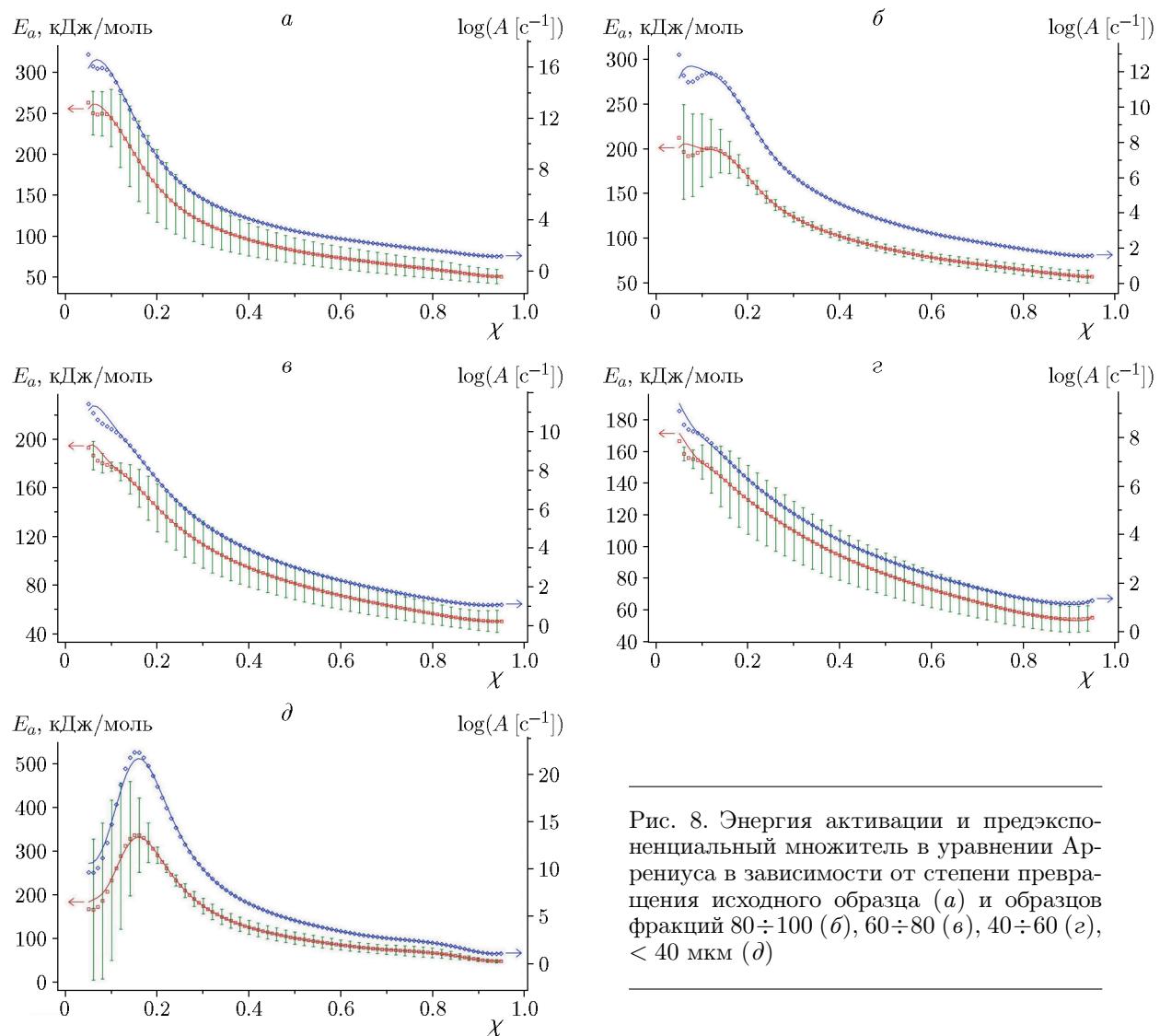


Рис. 8. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса в зависимости от степени превращения исходного образца (а) и образцов фракций 80÷100 (б), 60÷80 (в), 40÷60 (г), < 40 мкм (д)

чения степени превращения можно построить свою прямую в координатах {логарифм скорости нагрева, обратная температура} и из угла ее наклона найти свое значение энергии активации. Далее строится график зависимости энергии активации от степени превращения. В случае использования TG-кривых степень превращения означает текущую частичную потерю массы по отношению к полной потере массы ( $\alpha = 0 \div 1$ ). Если график энергии активации горизонтален (или почти горизонтален), то процесс одностадийный. Если эта зависимость далека от постоянного значения, то это является признаком наличия нескольких стадий с различными энергиями активации. Однако для нескольких одновременно про-

текающих параллельных или независимых элементарных стадий описанный здесь метод не может дать точное значение для каждой из стадий, а позволяет определить только одно (некоторое промежуточное) значение для каждой степени превращения. Интегральный метод Озавы — Флинна — Уолла дает зависимость энергии активации от степени превращения. Сделав предположение о типе реакции, можно из значений в точках пересечения прямых с вертикальной осью найти значение предэкспоненциального множителя. Причем величина предэкспоненциального множителя вновь зависит от степени превращения.

На рис. 8 представлены рассчитанные значения энергии активации  $E_a$  и предэкспонен-

циального множителя в зависимости от степени превращения  $\chi$ . Из анализа наклона прямых  $E_a(\chi)$  (см. рис. 7) можно сделать вывод о том, что сгорание отходов нефтепереработки является, как минимум, не одностадийным процессом. Возможны две и более стадии, осложненные протекающими параллельными или последовательными процессами. По крайней мере, до степени превращения порядка  $\chi = 0.4$ . Образцы *a* и *b*, имеющие одинаковый фракционный размер частиц, имеют разные значения  $E_a$ , причем для образца, прошедшего механоактивационную обработку, это значение ниже в интервале потери массы  $0 \div 20\%$ . В точке, соответствующей потере  $40\%$  изначальной массы, энергии активации всех образцов сравниваются, кроме образца *d*. Этот образец соответствует фракционному размеру частиц  $0 \div 40\text{ мкм}$ . Значения рассчитанных характеристик для этого образца кардинально отличаются от остальных, возможно, при рассеивании в нем отделяются мелкие частицы золы и другие примеси с поверхности более крупных частиц.

### ВЕРТИКАЛЬНАЯ ТРУБЧАТАЯ ПЕЧЬ

Трубчатый реактор (рис. 9) представляет собой вертикальную теплоизолированную стальную трубу длиной 1 м, внутренним диаметром 0.4 м. Электрообогрев осуществляется системой низковольтных трансформаторов. По всей длине камеры сгорания в специальных отверстиях расположены фотодиоды и хромель-алюмелевые термопары с шагом 0.1 м, предназначенные для регистрации вспышки и температуры соответственно.

Для стабилизации температуры, а также удаления паразитных конвективных потоков и продуктов сгорания в камере поддерживалось с помощью эжектора разрежение 5 мм водяного столба.

Минимальная температура воспламенения определялась следующим образом. Печь устанавливается на определенную температуру, пыль подается в камеру сгорания. Если вспышка происходит — температура понижается, если вспышки нет — повышается. Процедура повторяется, пока не будет найдена минимальная температура, при которой воспламенение происходит с вероятностью 100 %. В результате установлено, что минимальная температура воспламенения равна  $630^\circ\text{C}$ .

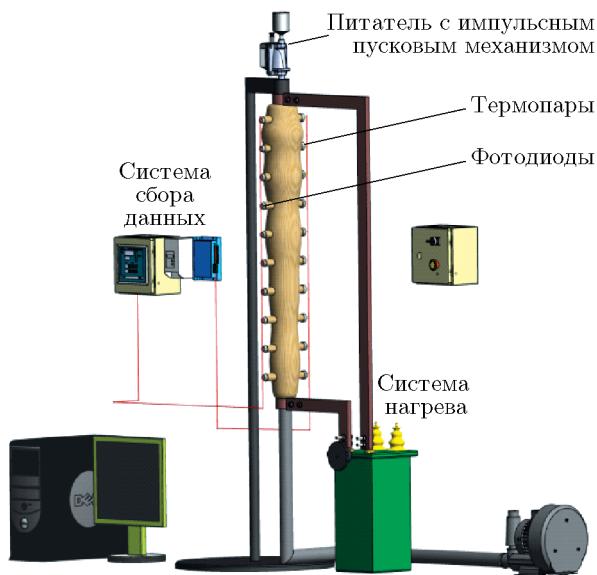


Рис. 9. Схема установки трубчатый реактор

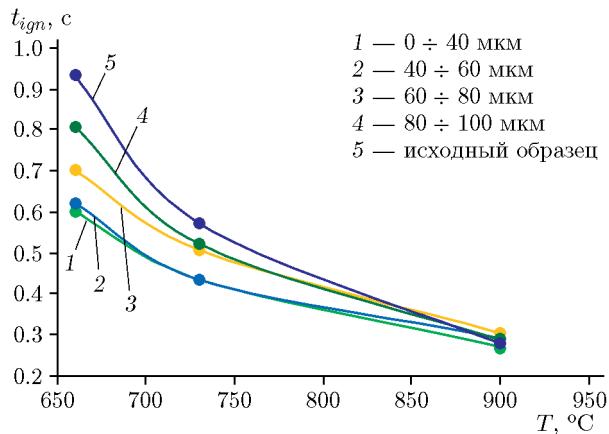


Рис. 10. Зависимость времени воспламенения от температуры

Эксперименты проводились с предварительно высушеными образцами отходов нефтепереработки, разделенными по фракциям  $0 \div 40$ ,  $40 \div 60$ ,  $60 \div 80$ ,  $80 \div 100\text{ мкм}$  и исходного помола.

Зависимость времени воспламенения от температуры приведена на рис. 10. Различия во времени воспламенения наблюдаются при температуре печи, равной минимальной температуре воспламенения образца. Самое большое время воспламенения соответствует образцу исходного помола. Прослеживается влияние эффекта механоактивационного измельчения, а также влияние фракционного размера частиц. Эти результаты коррелируют с результатами

термогравиметрического анализа. Время воспламенения образцов двух самых мелких фракций совпадает, из чего можно сделать вывод, что частицы топлива фракционного размера 40 мкм вносят основной вклад в процесс воспламенения.

## ВЫВОДЫ

Эксперименты показали изменение характера процесса термического разложения и, как следствие, энергии активации на стадии воспламенения. В экспериментах установлено, что фракция 40 ÷ 60 мкм имеет самое малое время воспламенения в вертикальном трубчатом реакторе, что коррелирует с результатами термогравиметрического анализа.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-20280) и Правительства Новосибирской области.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шевелева А. В., Авдеева Э. А. Эффективное применение отходов в нефтегазовой отрасли: практика и перспективы // Финансовые исследования. — 2023. — № 178. — С. 88–95. — DOI: 10.54220/finis.1991-0525.2023.78.1.009. — EDN: BFNMQF.
2. Хорошавин Л. Б., Беляков В. А., Славов Е. А. Основные технологии переработки промышленных и твердых коммунальных отходов. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016.
3. Chernova G. V., Burdukov A. P., Butakov E. B. Efficiency of technology of mechanically activated coal for ignition and lighting of pulverized coal boilers // J. Phys.: Conf. Ser. — 2019. — V. 1261, N 1. — 012007. — DOI: 10.1088/1742-6596/1261/1/012007.
4. Бурдуков А. П., Бутаков Е. Б., Кузнецов А. В., Чернова Г. В., Плюснин П. Е. Экспериментальное исследование воспламенения механоактивированных углей // Физика горения и взрыва. — 2019. — Т. 55, № 5. — С. 55–58. — DOI: 10.15372/FGV20190506. — EDN: TSLYWO.
5. NETZSCH Thermokinetics 3.1 v. 072010. — NETZSCH-Gerätebau GmbH — Selb/Bayern, Germany.
6. Чжан Ю.-Ю., Ли Ц.-Ф., Чэн Ф.-Ц., Го Я.-С. Исследование характеристик и кинетики горения пустой угольной породы // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 6. — С. 53–61. — DOI: 10.15372/FGV20150608. — EDN: VLEIKP.
7. Li Q. Z., Zhao C. S., Chen X. P., Wu W. F., Li Y. J. Comparison of pulverized coal combustion in air and in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures by thermo-gravimetric analysis // J. Anal. Appl. Pyrol. — 2009. — V. 85, N 1-2. — P. 521–528. — DOI: 10.1016/j.jaap.2008.10.018.
8. Yuzbasi N. S., Selçuk N. Air and oxy-fuel combustion characteristics of biomass/lignite blends in TGA-FTIR // Fuel Process. Technol. — 2011. — V. 92, N 5. — P. 1101–1108. — DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.01.005.
9. Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1965. — V. 38. — P. 1881–1886. — DOI: 10.1246/bcsj.38.1881.
10. Flynn J. H., Wall L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data // J. Polym. Sci. B.: Polym. Lett. — 1996. — V. 4, N 5. — P. 323–328. — DOI: 10.1002/pol.1966.110040504.

Поступила в редакцию 07.10.2022.

После доработки 20.11.2023.

Принята к публикации 29.11.2023.