

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Ахметшин Марк Рустамович

**СНИЖЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОКСИДОВ СЕРЫ И АЗОТА ПРИ
ГОРЕНИИ ОТХОДОВ НЕФТЕДОБЫЧИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ
В СОСТАВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЖИДКИХ ТОПЛИВ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

1.3.17 Химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества

Томск – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель:

Стрижак Павел Александрович

доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Салганский Евгений Александрович

доктор физико-математических наук,
Федеральный исследовательский центр проблем
химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, ведущий научный
сотрудник

Шмаков Андрей Геннадьевич

доктор химических наук, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической кинетики и горения им.
В.В. Воеводского Сибирского отделения
Российской академии наук, заведующий
лабораторией.

Защита состоится 26 декабря 2023 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.06 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, ул. Усова, д. 7, уч. корпус 8, ауд. 217.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан 30 октября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.06
д.т.н., доцент

Глушков Дмитрий Олегович

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized Cyrillic letters, likely representing the name 'Глушков'.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Нефтяные отходы возникают в процессе добычи, переработки и транспортировки нефти. Они составляют значительные объемы и наносят масштабный вред окружающей среде. Одной из причин масштабного загрязнения окружающей среды в России является сдержанное развитие технологий обращения с нефтяными отходами. Ежегодно в переработку нефтесодержащих отходов вовлекается 6% из общего объема образуемых. Основной объем размещается на полигонах и отвалах, а также в отстойниках. Количество обустроенных полигонов под размещение отходов не соответствует установленным ежегодным нормам их накопления. В процессе эксплуатации шламовых амбаров происходит образование композиционных смесей из-за перегнивания биологических остатков, попадания отходов атмосферных осадков и поступления сточных вод. Последние являются токсичными при открытом хранении и прямом технологическом использовании. Актуальна задача экологичной утилизации образующихся отходов нефтяного сектора. Сжигание при высоких температурах является одним из основных способов утилизации широкой группы промышленных отходов, включая отходы нефтедобычи и нефтепереработки. Однако формируются большие объемы вредных газообразных веществ, оказывающих негативное влияние на атмосферу. За весь период существования нефтяной промышленности, как части мировой экономики, добыто и переработано более 2 трлн. баррелей нефти. Кратный рост потребления и переработки нефти вызван индустриальной революцией конца XIX века и последующими событиями XX века (рис. 1). Проблема обращения с отходами данного сектора является общемировой. Актуальной является разработка способов утилизации отходов нефтедобычи и нефтепереработки путем их сжигания в составе композиционных жидких топлив. За счет применения совокупности компонентов топлив и соответствующих синергетических эффектов, а также адаптивного управления тепловыми режимами и концентрациями газопаровоздушной смеси в камерах сгорания необходимо разработать технологические схемы для активации механизмов снижения газовых выбросов. Это мотивировало настоящее исследование.

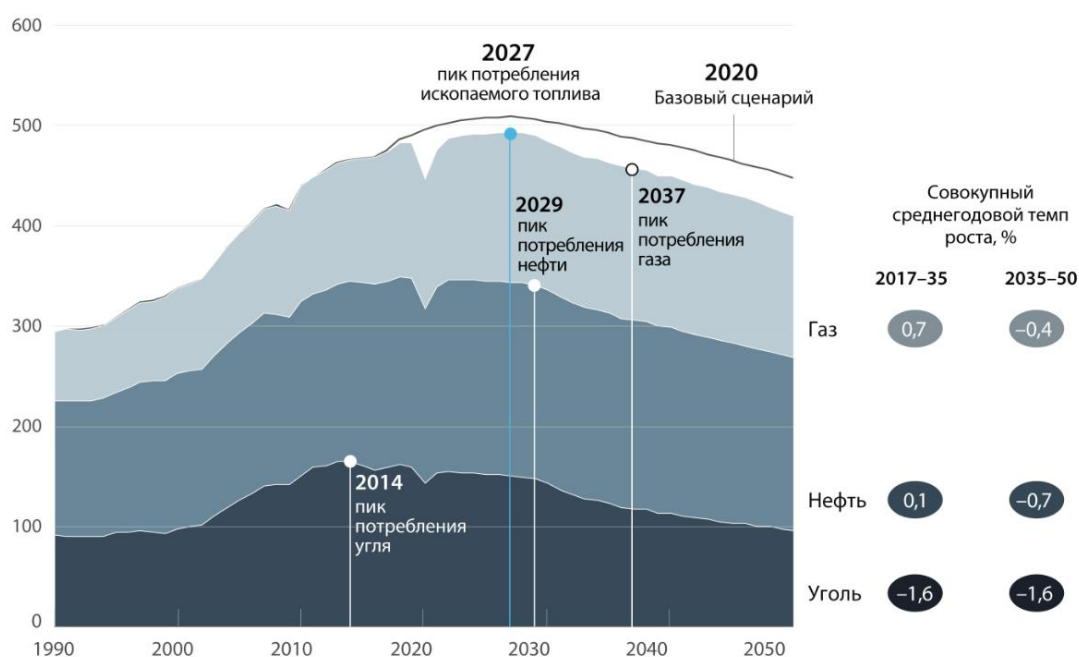


Рисунок 1 – Спрос на первичные энергоресурсы с учетом объемов добычи ископаемых, млн ТДж (на основе статистических данных McKinsey Energy Insights Global Energy Perspctcive, 2021)

Наибольшее влияние на объемы образующихся отходов нефтедобычи и нефтепереработки оказывают нефтеперерабатывающие и нефтехимические заводы. Одними из основных отходов нефтеперерабатывающей промышленности являются нефтяные шламы. Классы нефтяных отходов показаны в таблице 1. Для подготовки нормативно-сопроводительного документа по отходам, а также определения технологии утилизации отходов нефтедобычи и нефтепереработки необходимо определить компонентный состав, а также групп входящих в него нефтепродуктов, минерализацию и содержание тяжелых металлов. Состав нефтяного шлама сложен и зависит от технологических процессов. Шламы содержат нефтепродукты, воду и механические примеси в различных соотношениях. В таблице 2 представлен типовой состав нефтяного шлама.

Таблица 1 – Виды нефтесодержащих отходов

Классификация нефтесодержащих отходов				
Групп 1	Групп 2	Групп 3	Групп 4	Групп 5
Аварийные разливы	Грунтовые (добычные) нефтяные шламы	Отходы ремонта и обслуживания	Реагентные шламы	Осадочные шламы

Таблица 2 – Состав нефтесодержащих отходов

Место образования нефтяного шлама	Фазовый состав, % масс		
	нефтяная фаза	водная фаза	механические примеси
Донный нефтяной шлам	35–75	20–60	до 5
Нефтяной шлам в установках	10–40	20–80	10–40
Нефтяной шлам в сепараторах	15–45	25–80	5–30
Донный нефтяной шлам	35–75	20–60	до 5

Использование отходов в качестве вторичных материальных ресурсов является приоритетным направлением при обращении с ними, поскольку не только позволяет снизить негативное воздействие на окружающую среду, но и обеспечить в целом наиболее рациональное использование природных ресурсов. Основными критериями выбора наилучшей технологии утилизации отходов нефтехимических предприятий считаются: определение качественного и количественного состава, объемов и свойств утилизируемых отходов, а также факторов, вызывающих превращение; разработка технологии с ограниченным влиянием на окружающую среду и высокими технико-экономическими характеристиками. Пока не разработаны научные основы, позволяющие эффективно применять механизмы и схемы снижения антропогенных выбросов (в первую очередь, оксидов серы и азота) при термической утилизации отходов нефтяного сектора промышленности.

Цель диссертационной работы – определение условий и характеристик снижения концентраций оксидов серы и азота при горении отходов нефтедобычи и нефтепереработки в составе композиционных жидких топлив.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработаны методики проведения экспериментальных исследований, определения условий и установления характеристик снижения концентраций оксидов серы и азота при горении отходов нефтедобычи и нефтепереработки в составе композиционных жидких топлив.
2. Проведены экспериментальные исследования процессов образования газовых выбросов, возникающих при горении композиционных жидких топлив на основе отходов нефтедобычи и нефтепереработки.
3. Установлены зависимости концентраций оксидов серы и азота от температуры в камере сгорания, доли и свойств компонентов, а также типа и объема специализированных добавок.
4. Определены эффективные условия для снижения оксидов серы и азота при горении отходов нефтедобычи и нефтепереработки в составе композиционных жидких топлив.
5. Определены оптимальные концентрации и тип компонентов, обеспечивающих существенное снижение оксидов серы и азота при горении композиционных жидких топлив.
6. Сформированы обобщающие критериальные выражения, учитывающие экологические, энергетические и технико-экономические характеристики сжигания композиционных жидких топлив.
7. Проведен сравнительный анализ относительных показателей эффективности использования перспективных композиционных жидких топлив в энергетических установках.

Научная новизна работы. Установлены основные механизмы, эффективные условия и характеристики снижения концентраций оксидов серы и азота при горении отходов нефтедобычи и нефтепереработки в составе композиционных жидких топлив. Разработаны схемы снижения антропогенных выбросов при разном компонентном составе топливных смесей и тепловых режимах работы установок. Определены диапазоны температуры в камерах сгорания, обеспечивающие получение максимальной экологической эффективности применения композиционных жидких топлив по сравнению с традиционными. Вычислены значения относительного показателя эффективности композиционных жидких топлив, учитывающего экологические, энергетические, технико-экономические и социальные индикаторы. Математическая обработка экспериментальных данных позволила получить выражения для прогнозирования значений удельных характеристик термической утилизации отходов нефтедобычи и нефтепереработки.

Практическая значимость работы. Для широкой группы составов композиционных жидких топлив на основе отходов нефтедобычи и нефтепереработки, углеобогащения, деревопереработки, сельского хозяйства, отработанных технических масел определены диапазоны изменения концентраций оксидов серы и азота при сжигании топлив. Обоснованы экологические, экономические, энергетические и социальные эффекты от использования композиционных жидких топлив, приготовленных на основе отходов нефтедобычи и нефтепереработки, с органическими добавками. Экологический эффект определяется снижением объемов антропогенных газовых выбросов и

возможностью повторного использования после рекультивации территорий, ранее занятыми нефтешламовыми амбарами, за счет задействования извлеченных нефтешламов в составе топлив. Экономический эффект состоит в применении отходов нефтедобычи и нефтепереработки в составе композиционных жидких топлив вместо основных видов топлив (в частности, мазута и дизельного топлива). Энергетический эффект термической утилизации отходов в составе композиционных жидких топлив достигается за счет максимального увеличения теплотворной способности топлив и рационального смешения твердых и жидких горючих компонентов из отходов. Социальный эффект заключается в способности снизить влияние антропогенных газовых выбросов на здоровье населения и показатели смертности. Эффективная утилизация отходов с помощью термических процессов и преобразование их в композитное жидкое топливо позволяет значительно сократить выбросы вредных газов. Это сокращение способствует улучшению качества воздуха.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением современных программно-аппаратных комплексов, методов теоретических и экспериментальных исследований, соответствующих предмету, цели и задачам работы, математической обработки результатов эксперимента, достаточным объемом экспериментальных данных и апробацией результатов работы на всероссийских и международных конференциях.

Связь работы с научными программами и грантами. Диссертационные исследования по снижению оксидов серы и азота при горении отходов нефтедобычи и нефтепереработки выполнены при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (15–38–20006, 18–43–700001) и проекта Приоритет-2030-НИП/ЭБ-038-1308-2022 «Мультитопливные технологии замкнутого цикла для энергоустановок и двигателей» (2022–2023 гг.). Диссертация соответствует Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (утверждена Указом Президента Российской Федерации от 1 декабря 2016 г. № 642, в редакции от 15.03.2021 №143). Использование композиционных жидких топлив способствует эффективной утилизации образованных отходов нефтедобычи и нефтепереработки, снижению антропогенной нагрузки на окружающую среду, а также снижению затрат на приобретение сырья, его переработку и др. Методики регистрации антропогенных выбросов, вычисления удельных показателей, определения относительных коэффициентов эффективности топливных смесей, схемы физико-химических превращений при горении отходов нефтепереработки и нефтедобычи применяются при обучении магистрантов НИ ТПУ по профилю «Автоматизация теплоэнергетических процессов» направления «Теплоэнергетика и теплотехника».

Научные положения, результаты и выводы, выносимые на защиту:

1. Сжигание композиционных жидких топлив, приготовленных на основе отходов нефтедобычи и нефтепереработки, позволяет обеспечить снижение концентраций оксидов серы и азота на 20-80% и 15-50%, соответственно, по сравнению с прямой термической утилизацией отходов нефтедобычи и нефтепереработки.

2. Сжигание композиционных жидких топлив, приготовленных на основе отходов нефтедобычи и нефтепереработки с добавлением отходов углеобогащения

и лесопиления, позволяет обеспечить снижение концентраций оксидов серы и азота на 25-65% и 15-45% по сравнению с прямой термической утилизацией данных отходов. Установлены синергетические эффекты уменьшения концентраций оксидов серы и азота в связи с совместным влиянием совокупности компонентов топлива.

3. При прямой термической утилизации нефтешламов достигаются высокие значения антропогенных выбросов, нормированных относительно массы сжигаемого топлива. Удельные выбросы по CO_2 выше на 9–71%, NO_x – 10–72%, SO_x – 20–75% по сравнению с суспензиями, приготовленными на основе нефтешламов с добавками угольного шлама, воды и биомассы. Обосновано существенное влияние воды и биомассы в составе суспензий на газовые антропогенные выбросы.

4. Определены эффективные условия для снижения концентраций оксидов серы и азота при горении отходов нефтедобычи и нефтепереработки в составе композиционных жидких топлив. На основе полученных экспериментальных данных разработаны и апробированы схемы для описания ключевых этапов физико-химических превращений.

5. Относительные комплексные (с учетом экономических, экологических, энергетических индикаторов) показатели эффективности композиционных жидких топлив с нефтешламами выше аналогичных параметров для нефти, нефтешламов, мазута и углей более чем в два раза.

Личный вклад автора охватывает все ключевые аспекты исследования. В частности, автор провел анализ известных решений по проблематике, разработал методики и спланировал эксперименты для достижения целей исследования, выполнил опыты с контролем ключевых погрешностей в проведенных измерениях, обработал результаты и их проанализировал, выявив закономерности, тенденции и корреляции, рассчитал и сравнил показатели относительной эффективности смесового жидкого топлива с традиционными. На основе выводов автором сформулированы практические рекомендации по применению результатов исследования.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационных исследований докладывались и обсуждались на XXIV Международном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр (Томск, 2020), XXIII Школе–семинаре молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и теплообмена в энергетических установках» (Екатеринбург, 2021), XXV Международном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр (Томск, 2021), XVI Всероссийская (VIII Международной) научно–технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЭНЕРГИЯ – 2021» (Иваново, 2021), III Международной научной конференции «Энерго–ресурсоэффективность в интересах устойчивого развития» (Санкт–Петербург, 2021), XXXVII Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодых ученых «Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск, 2021), Школе–конференция «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» (Шерегеш, 2023), Всероссийской конференции «Енисейская теплофизика» (Красноярск, 2023), Международном научном симпозиуме имени

академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2023), Школе-семинаре молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева (Казань, 2023).

Публикации. Результаты диссертационных исследований опубликованы в 6 печатных работах, в том числе 4 статьи в журналах: «Химия твердого топлива», «Кокс и химия», «Химическое и нефтегазовое машиностроение», «Fuel».

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 142 страницах, содержит 15 таблиц, 30 рисунков, библиографический список из 172 литературных источников.

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, отражены практическая значимость, научная новизна полученных результатов, личный вклад автора.

В первой главе проанализировано современное состояние исследований физико-химических процессов при утилизации отходов нефтедобычи и нефтепереработки. Представлены разновидности и свойства нефтешламowych отходов, образующихся по отраслям промышленности и странам, с указанием объема. Приведена классификация отходов нефтедобычи и нефтепереработки с указанием физико-химических свойств. Выполнен анализ современных методов и технологий переработки отходов нефтедобычи и нефтепереработки, проанализированы достоинства и недостатки каждой из технологий. Показано, что существующие методы утилизации усугубляют экологические проблемы (изменение климата, кислотные осадки, всеобщее загрязнение среды и др.). Выполнен анализ современного состояния теоретических и экспериментальных исследований, направленных на повышение эффективности утилизации отходов нефтедобычи в составе композиционных топлив. За последние 25 лет получены новые знания, которые составляют научные основы утилизации отходов углеобогащения, биомассы, технологических стоков, отработанных масел в составе композиционных жидких топлив с группой добавок. Наибольший вклад внесли известные специалисты: Алексеенко С.В., Богомоллов А.Р., Валиуллин Т.Р., Вершинина К.Ю., Глушков Д.О., Заворин А.С., Кононенко Е.А., Кузнецов Г.В., Курганкина М.А., Мещеряков С.В., Мазлова Е.А., Мурко В.И., Няшина Г.С., Овчинников Ю.В., Ручкина О.И., Свергузова С.В., Минигазиков Н.С., Ибатуллин Р.Р., Ягафарова Г.Г., Сахабутдинов К.Г., Хесина А.Я., Мурзакова А.Р., Сутурина Е.О., Яманина Н.С., Сыроварова А.М., Литвинова Т.А., Сухонослова А.Н., Солодкова А.Б., Стрижак П.А., Сыродой С.В., Фетисов Д.Д., Филина Н.А., Боковой Т.Н., Шабардин Д.П., Шторк С.И. и др. В известных публикациях по тематике, связанной с термической утилизацией отходов нефтедобычи и нефтепереработки, представлены немногочисленные результаты экспериментов по определению механизмов, стадий, условий и характеристик снижения оксидов серы и азота. Имеется ограниченное представление об изменении состава продуктов термического разложения, газификации и горения при различных тепловых режимах и совместной утилизации промышленных отходов. Пока не созданы унифицированные методологии выбора компонентов суспензионных топлив, позволяющих существенно (не менее чем на 50%) снижать оксиды серы и

азота. Не сформирована база экологических характеристик сжигания композиционных жидких топлив с добавками из отходов углеобогащения, биомассы и воды. Это сдерживает обоснование выбора перспективных топлив для минимизации негативного влияния на окружающую среду, в том числе снижения оксидов серы и азота.

Во второй главе приведено описание разработанных автором диссертации методик определения характеристик горения топлив и концентраций антропогенных выбросов, образующихся при использовании композиционных топлив на основе отходов нефтедобычи и нефтепереработки. Исследовались топливные композиции, основными компонентами которых являлись отходы нефтепереработки и нефтедобычи различных типов: нефтешламы с месторождений полуострова Ямал; отходы транспорта нефти, образованные в результате разлива нефти при происшествиях на магистральном трубопроводе Западной Сибири. В ряде экспериментов использована очищенная нефть. В качестве дополнительных компонентов для формирования топливных композиций применены отходы деревообрабатывающей и угольной промышленности. В таблицах 3 и 4 представлены свойства исследованных жидких и твердых компонентов.

Таблица 3 – Характеристики жидких горючих компонентов

Компонент	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Вязкость при 20 °С, мм ² /с	Массовая доля, %			Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм ³	Теплота сгорания, МДж/кг
			сера	смолы	вода		
Нефтешлам №1	862,1	12,91	0,907	9,04	11,2	8761	40,2
Нефтешлам №2	798,2	11,94	0,742	8,01	12,6	7742	41,4
Нефть	818,2	7,93	0,213	3,19	9,2	9371	42,8
Отработанное турбинное масло	868	30,4	≤ 0,5	–	≤ 2,5	–	45

Таблица 4 – Характеристики твердых горючих компонентов

Компонент	W ^a , %	A ^d , %	V ^{daf} , %	Q ^{a,s,v} , МДж/кг	C ^{daf} , %	H ^{daf} , %	N ^{daf} , %	S _t ^d , %	O ^{daf} , %
КЕК каменного угля марки «Т»	–	21.20	16.09	26.92	87.97	4.10	2.23	0.53	5.03
КЕК каменного угля марки «Д»	–	36.99	41.47	19.24	73.27	4.90	0.02	0.22	21.59
Хвоя сосны	9.72-10	1.51-1.97	72.38-79.4	18.5-22.12	48.21-48.42	6.57-6.98	0.68-0.98	0.01-0.03	41.92-43.72
Листья березы	6.95-7.0	5.2-7.81	66.81-89.91	16.05-19.12	48.81-51.1	5.80-6.52	0.84-1.30	0.09-0.14	36.03-42.4

В качестве добавок использовались отходы лесопиления с деревоперерабатывающих предприятий Томской области. В Кузбассе расположены объекты угольной промышленности, которая обеспечивает образование большого объема угольных отходов. В качестве второй группы добавок применялся фильтр-кек «К» и фильтр-кек «Д», полученные с обогатительной фабрики «Северная».

С целью определения компонентного состава антропогенных газов, образующихся при горении топливных композиций на основе нефтешламов, использовался стенд, схема которого приведена на рисунке 2. Для формирования высокотемпературной рабочей среды использовалась трубчатая муфельная печь (максимальная температура 1300 °С). Для функций контроля температурного диапазона в печи предусматривались платиновые-платиновые термопары. Для изменения температурного диапазона в печи использован регулятор, формирующий управляющее воздействие по закону ПИ-регулирования. Геометрические размеры представляли собой: диаметр трубки 0.05 м, длина обогреваемого участка 0.55 м. При помощи аналитических весов высокой точности (дискретность 10^{-5} г) контролировалась порционность топливных композиций (во всех опытах вес составлял 200–300 миллиграмм) помещавшихся в высокотемпературную рабочую зону. Для ввода металлического держателя с топливной композицией использовался многооборотный координатный механизм 12, который позволял в автоматическом режиме обеспечивать перемещение держателя с топливом в сквозную трубу нагрева муфельной печи 1 со скоростью 0.2 м/с.

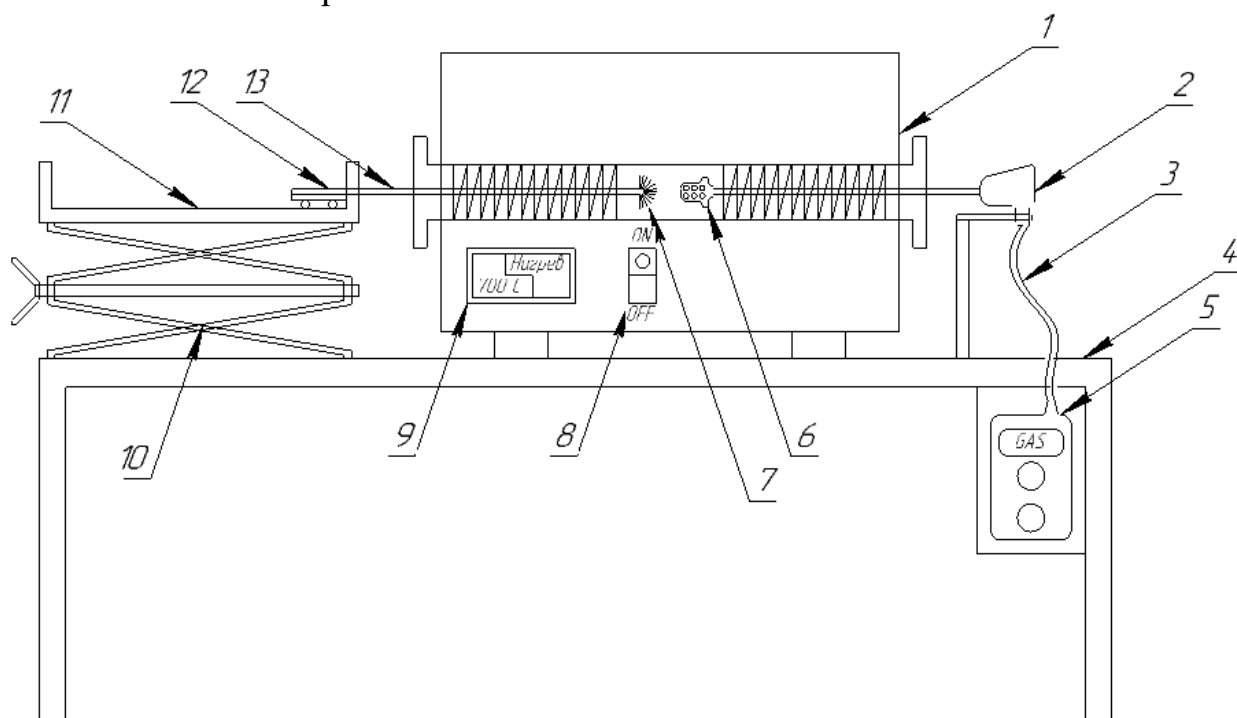


Рисунок 2 – Схема экспериментального стенда: 1 - трубчатая муфельная печь; 2 - модульный зонд; 3 - газотборный шланг; 4 - металлическая станина; 5 - вычислительный блок; 6 - соединитель; 7 - специальная металлическая конструкция; 8 - панели управления, на 9 - информационном табло; 10 - крепление, 11 - штативы, 12 - координатное устройство; 13 - направляющая

Температура в камере сгорания варьировалась в диапазоне 500-800 °С. С использованием термопары контролировалась длительность горения. Для измерения концентраций образованных антропогенных газов использовался анализатор. Перед проведением каждой серии экспериментов происходила очистка рабочих

внутренностей газоанализатора, а также калибровка электрохимических сенсоров. В зависимости от состава антропогенных газов определялась продолжительность серии экспериментов, после которой необходима повторная чистка и калибровка. Образованный в результате термохимических процессов при горении топлива поток антропогенных газов по средствам обратной тяги насоса поступал через зонд 2 и газоотборный шланг 3 к газоанализатору 5, в корпусе которого размещались электрохимические сенсоры, определяющие концентрации компонентов газовой смеси: O_2 , CO , SO_x , NO_x . Принцип действия электрохимических сенсоров основан на протекании химических реакций в электрохимических ячейках, которые представляют небольшие емкости, наполненные раствором электролита и помещенными в этот раствор электродами (анодом и катодом). Поступавший в электрохимический блок отобранный рабочий газ вступал в химическую реакцию с электролитом, в результате которой между анодом и катодом формировались заряженные катионы и анионы, которые образовывали электрический ток. Образованный электрический ток, в свою очередь, пропорционален компонентам в анализируемых пробах. Чувствительный элемент, находящийся в электрохимическом блоке, передавал информацию в информационный блок для обработки и вычислений. Для забора рабочих газов анализатор оснащался мембранным насосом, системой фильтрации и сборником сконденсированных жидкостей. Мембранный насос поддерживал постоянство потока рабочих газов в автоматическом режиме. С целью защиты компонентов насоса предусматривалась система продувки, позволяющая продувать чистым воздухом полости насоса. С помощью обратной тяги, создаваемой насосом, газ подавался в конденсатосборник через зонд отбора пробы. Конденсатосборник и фильтр «обезвоживали» газ и задерживали частицы пыли и сажи (во избежание повреждения измерительных ячеек необходимо исключать возможность наличия мест выпадения конденсата). После фильтра образец газа через капилляр (сужение в трубе) подавался в форкамеру, демпфирующую эффект биения, создаваемый мембранным насосом. На выходе из форкамеры анализируемый газ подавался в измерительную ячейку, в которой выполнялся замер концентраций. При идентичных начальных условиях проводились от 6 до 10 экспериментов в рамках одной серии. Затем выполнялось осреднение результатов экспериментов, определение доверительных интервалов и случайных погрешностей. В дальнейшем приводились средние для серии значения зарегистрированных выбросов. При обработке и обобщении данных учитывались результаты опытов, отличающиеся от средних не более чем на 2.5 %.

В третьей главе приведены основные результаты выполненных исследований. Установлено, что сжигание композиционных жидких топлив, приготовленных из отходов нефтедобычи и нефтепереработки с добавками воды, позволяет обеспечить снижение оксидов серы (SO_x) и оксидов азота (NO_x) на 20-80% и 15-50%, соответственно, по сравнению с прямой термической утилизацией отходов нефтедобычи и нефтепереработки. Согласно рисункам 3-6 концентрации оксидов серы и оксидов азота существенно возрастают с увеличением температуры.

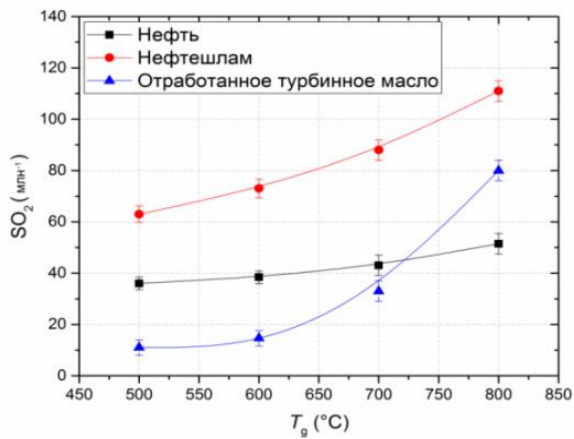


Рисунок 3 - Зависимости концентраций оксидов серы от температуры в камере сгорания

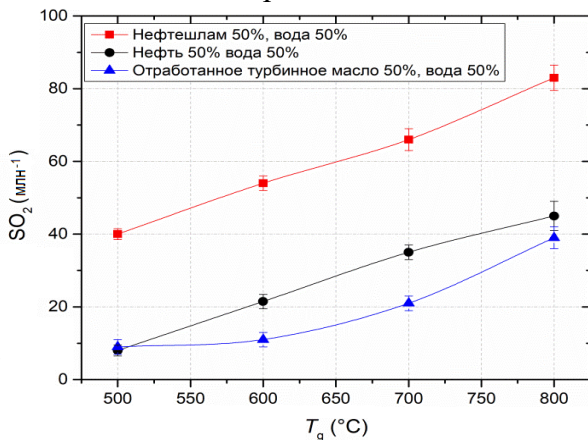


Рисунок 5 - Зависимости концентрации оксидов серы при сжигании топлив на основе нефтепродуктов (50 %) и воды (50 %) от температуры в камере сгорания

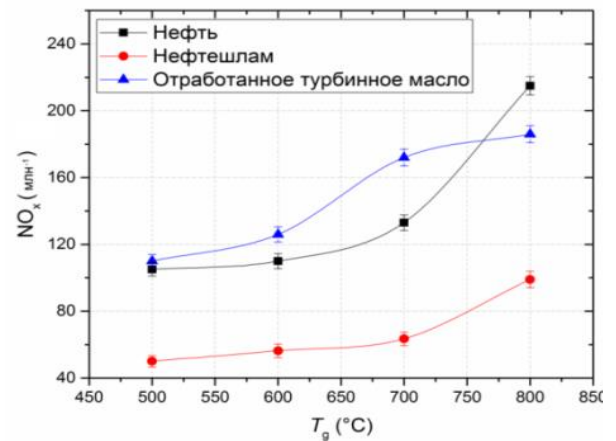


Рисунок 4 - Зависимости концентраций оксидов азота от температуры в камере сгорания

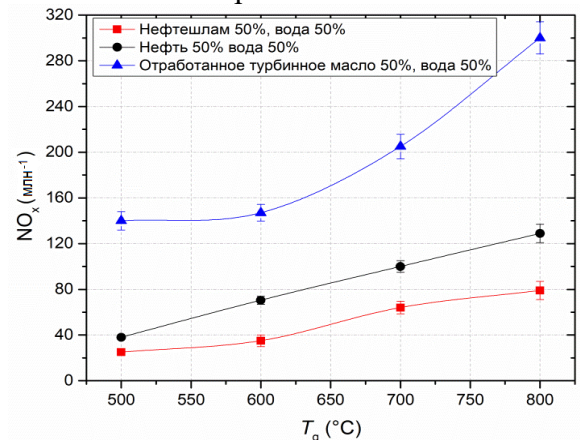


Рисунок 6 - Зависимости концентрации оксидов серы при сжигании топлив на основе нефтепродуктов (50 %) и воды (50 %) от температуры в камере сгорания

При увеличении температуры от 500 °C до 800 °C зарегистрировано увеличение концентраций SO_2 более чем в 1,5 раза. С повышением температуры SO_2 образуется в присутствии кислорода вследствие окисления H_2S , ароматической серы, а также при окислении и разложении сульфидов. Определены зависимости концентраций оксидов азота в продуктах сгорания от температуры в печи (рисунок 7). Азотистые соединения в нефти связаны со смолистыми компонентами и содержатся в основном в высококипящих, остаточных и тяжелых фракциях нефти. В составе сырых нефтей и прямогонных дистиллятов чаще всего содержатся производные пиридина. Азот в нефтешламе в основном содержится в виде азотсодержащих гетероциклических соединений, таких как пятичленный кольцевой пиррол-N и шестичленный кольцевой пиридин-N. В светлых фракциях (таких как турбинное масло) преобладают азотистые основания. Образующиеся в процессе горения оксиды азота (NO_x) подразделяются на три вида: топливные, быстрые и термические. Термические оксиды азота образуются в результате окисления азота в атмосфере при повышенных температурах (более 1300 °C). Влияние механизма радикального окисления атмосферного азота на образование NO_x при температурах ниже 800 °C незначительно. Большая часть NO_x образована при конверсии топливного азота. При температуре выше 700 °C зарегистрировано существенное повышение концентраций оксидов азота. В данном диапазоне

температур помимо топливных оксидов азота происходит формирование быстрых оксидов азота, что привело к значительному увеличению их концентраций.

Зарегистрированные значения концентрации SO_2 удовлетворительно согласуются с содержанием серы в нефтепродуктах. Так, максимальное содержание серы соответствует нефтешламу. Нефть и турбинное масло характеризуются пониженным содержанием серы. В нефти серосодержащих компонентов больше, чем в турбинном масле (сравнительно легкой фракции). Поэтому в интервале температур 500-700 °С концентрации SO_2 в продуктах сгорания нефти выше, чем в продуктах сгорания турбинного масла. Однако при повышении температуры от 700 до 800 °С для турбинного масла зафиксировано значительное повышение выбросов SO_2 . Данный результат обусловлен высокой температурой в зоне горения (рисунок 8).

Одним из подходов для минимизации негативного экологического эффекта, вызываемого прямым сжиганием нефтепродуктов, является создание водотопливных эмульсий и суспензий на их основе. Присутствие воды в топливе оказывает влияние на количественные характеристики газовых антропогенных выбросов, такие как концентрации оксидов азота, оксидов серы, монооксида углерода, сажи и твердых частиц. Также во многих исследованиях отмечено существенное влияние микро-взрывного разрушения капель водотопливных эмульсий, как механизма интенсивного вторичного измельчения, приводящего к получению мелкодисперсного спрея.

В проведенных экспериментах установлено, что при добавлении воды обеспечивается разное снижение оксидов серы и азота в зависимости от состава топлива и температуры в камере. Снижение общего азотсодержания эмульсии является одной из причин уменьшения концентраций NO_x . При этом наличие воды в суспензиях способствует образованию дополнительных радикалов H и OH , которые могут восстанавливать NO и SO_2 . Обосновано, что сжигание жидких композиционных топлив, приготовленных на основе отходов нефтедобычи и нефтепереработки с добавками из отходов углеобогащения, биомассы и отходов лесопиления, позволяет обеспечить снижение оксидов серы (SO_x) и азота (NO_x) на 25-65% и 15-45%, по сравнению с прямым сжиганием отходов нефтедобычи и нефтепереработки. Установлены синергетические эффекты снижения выбросов в связи с влиянием компонентов входящих в состав добавок. Данный аспект обусловлен азотсодержащими летучими веществами, образующимися при горении нефтяных топлив за счет термического разложения азотсодержащих соединений, к которым относят гетероциклы, пятичленный пиррол-N и шестичленный пиридин-N. Образование серосодержащих летучих компонентов происходит в результате температурного разложения в присутствии кислорода, таких сложных веществ как алифатическая сера, пириты, меркаптаны, сульфиды, дисульфиды.

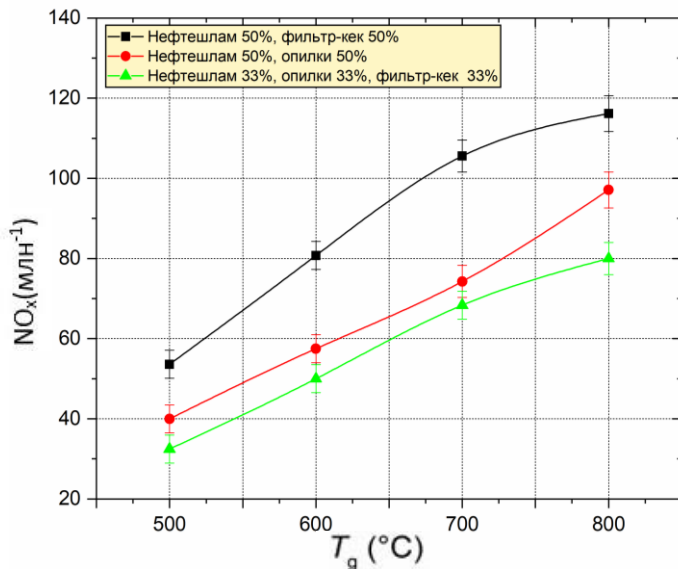


Рисунок 7 - Зависимости концентраций оксидов азота от температуры в камере сгорания

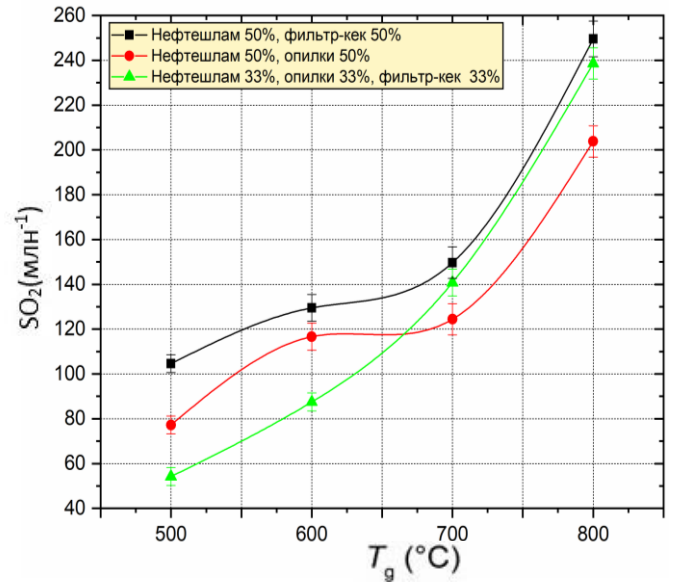


Рисунок 8 - Зависимости концентраций оксидов серы от температуры в камере сгорания

При термической утилизации нефтешламов достигаются наивысшие значения антропогенных выбросов, нормированных относительно массы сжигаемого топлива. Установленные значения $EF_{CO_2}^{mass}$ выше на 9–71%, $EF_{NO_x}^{mass}$ – на 10–72%, $EF_{SO_x}^{mass}$ – на 20–75%, по сравнению с суспензиями, приготовленными на основе нефтешламов с добавками угольного шлама, воды и биомассы.

Увеличение массы суспензионного топлива относительно традиционного не привело к росту концентраций основных антропогенных выбросов. В связи с тем, что мазут без добавок характеризуется пониженной теплотой сгорания (среди всех рассматриваемых топлив), то для выработки идентичного количества тепла, его расход требуется увеличить в 2.7 раза. Однако даже при сгорании такой массы суспензионного топлива обеспечивается снижение SO_x и NO_x более чем на 25%.

В ходе проведения исследований определены основные механизмы и стадии снижения оксидов серы (рисунок 9) и азота (рисунок 10) при сжигании отходов нефтедобычи и нефтепереработки с добавками из отходов углеобогащения и лесопиления в составе жидких композиционных топлив по сравнению с традиционными видами топлива (уголь и мазут).

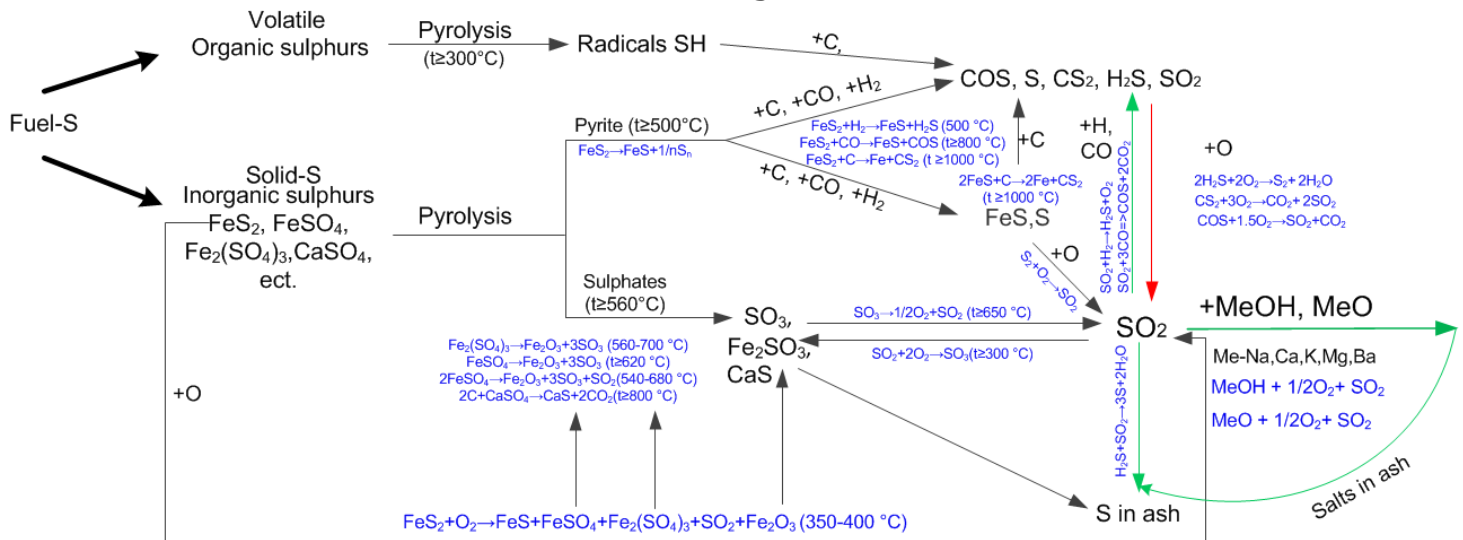
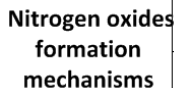


Рисунок 9 - Схема, описывающая механизмы снижения концентраций оксидов серы при горении композиционных жидких топлив, приготовленных на основе отходов нефтедобычи и нефтепереработки с добавками из отходов углеобогащения и лесопиления

Сера содержится в топливе в двух формах: неорганическая и органическая. Неорганическая сера включает дисульфиды (пирит и марказит) и сульфаты (в основном кальция, железа). Основу неорганической серы составляет пирит FeS₂. Органическая форма серы обычно встречается в форме сульфидов, дисульфидов, тиолов, тиофенов и циклических сульфидов. Во время термического разложения пирит FeS₂ переходит в форму более реакционноспособного сульфида железа (FeS) и активной серы при температурах выше 350-400 °C. Взаимодействие серы с активными центрами органической матрицы в структуре топлива и водородом ведет к образованию оксидов серы (SO₂) сероводорода (H₂S), сероуглерода (CS₂) и других неорганических серосодержащих компонентов. В целом SO₂ является основным газообразным продуктом окисления пирита. Разложение сульфатов в топливе при пиролизе происходит при температуре выше 500 °C и зависит от типа сульфатов: сульфат железа разлагается при более низкой температуре, чем сульфат кальция. Сульфаты железа разлагаются в соответствии со следующими реакциями при температурах выше 540 °C. В ходе данных реакций происходит образование дополнительных оксидов серы SO₂ и SO₃. Характеристики разложения органической серы во время пиролиза зависят от ее структуры. Чем стабильнее органическая матрица, тем выше температура разложения. Разложение органической серы начинается с образования радикала -SH и завершается образованием газообразных серных соединений: H₂S, SO₂, COS, CS₂ и элементарной серы.



Известны три основных механизма образования NO_x при горении топлива: thermal-N, prompt-N, fuel-N. Термические оксиды азота образуются в результате окисления азота из воздуха при температурах выше 1300°C . Топливные NO формируются при окислении химически связанного в топливе азота. Источником Prompt-N является промежуточный радикал CH_i , образующийся на фронте пламени, который в последующем реагирует с азотом из воздуха. Образуется HCN , который при высоких температурах разлагается до NO . При факельном горении топлива с температурой более 1500°C доля термических и быстрых оксидов азота в общем количестве NO значительна. Однако горение водосодержащих композиционных топлив характеризуется пониженным диапазоном температур ($700\text{--}1000^\circ\text{C}$), который также нередко рекомендуется (во избежание высокотемпературной коррозии) и для сжигания биомассы. Концентрации термических и быстрых NO_x незначительны. Образование NO_x в результате окисления топливного азота является превалирующим механизмом для рассматриваемых топлив. Образование NO_x из топливного азота происходит в результате сжигания азотистых частиц, выделяющихся вместе с летучими, и окисления азота, остающегося в золе. Распределение азота между char и volatile, а также состав летучего азота зависит главным образом от структуры топлива и температуры в камере. Доминирующими по концентрациям азотистыми летучими веществами являются NH_3 и HCN . Как правило, NH_3 разлагается до радикалов NH_2 и NH , которые окисляются до NO или реагируют с доступными радикалами NO и OH , формируется N_2 . Напротив, HCN распадается до NCO с помощью кислородного радикала и CN в присутствии радикалов H , OH , O . NCO реагирует с NO до образования N_2O . CN участвует в процессе окисления с последующим образованием NO . The char-N подвергается гетерогенному окислению до NO и N_2 , при высоких температурах превращается в легкие компоненты, такие как HCN .

Установлено, что сжигание отходов нефтепереработки в составе композиционных жидких топлив эффективнее по сравнению с прямой термической утилизацией. Относительные комплексные (с учетом экономических, экологических, энергетических индикаторов) показатели эффективности композиционных жидких топлив с нефтешламами выше нефти, нефтешламов и углей в два раза. Эффективность топлива складывается из множества показателей, которые могут иметь различную природу (энергетические, экологические, экономические, социальные и др.). Для выполнения комплексной оценки прибегают к использованию многокритериальных методов оценки.

Для обобщения полученных результатов в рассмотрение введен параметр, позволяющий выполнить оценки перспективности использования композиционных жидких топлив. Данный весовой показатель учитывает сумму описанных коэффициентов. Для мазута значение данного параметра равняется 6, так как при расчете критериев все значения сравнивались с показателями мазута:

$$K_{\text{отн}} = Q_{\text{с}_\text{отн}}^a + C_{\text{отн}} + \text{NO}_{\text{x}_\text{отн}} + \text{SO}_{\text{x}_\text{отн}} + M_{\text{отн}} + T_{\text{g}^{\text{min}}_\text{отн}} + \tau_{\text{d}_\text{отн}}.$$

На рисунках 11 и 12 представлено сравнение эффективности по всем рассматриваемым критериям топлива с составом «33% нефтешлам, 33% фильтр-кек, 33% опилки» и мазута. При несущественных различиях в большинстве показателей суспензионное топливо демонстрирует почти трёхкратное преимущество в стоимости, а также более чем в 2.5 раза превосходит мазут, с точки зрения выбросов оксида азота и времени задержки зажигания.

В заключении подведены основные итоги диссертационных исследований, а также сформулированы выводы.

Основные результаты и выводы

1. Разработана методика проведения экспериментальных исследований условий и характеристик снижения концентраций оксидов серы и азота при горении отходов нефтедобычи и нефтепереработки в составе композиционных жидких топлив.
2. Определены экспериментальные зависимости концентраций оксидов серы и азота при горении композиционных жидких топлив, приготовленных на основе

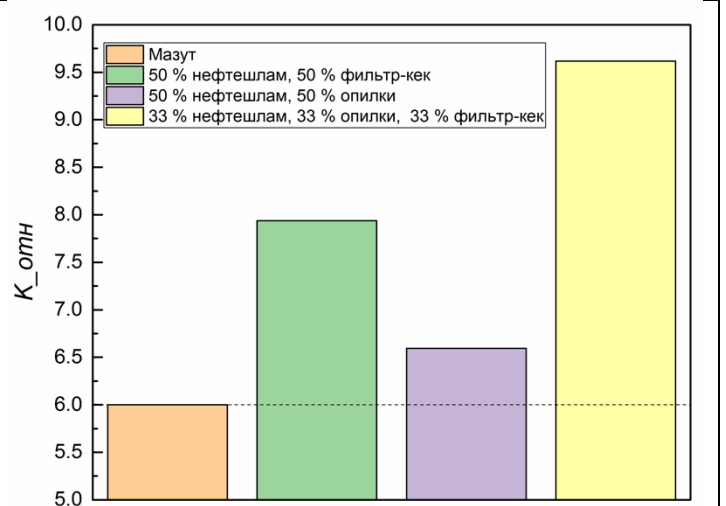


Рисунок 11 - Эффективность композиционных жидких топлив в сравнении с мазутом

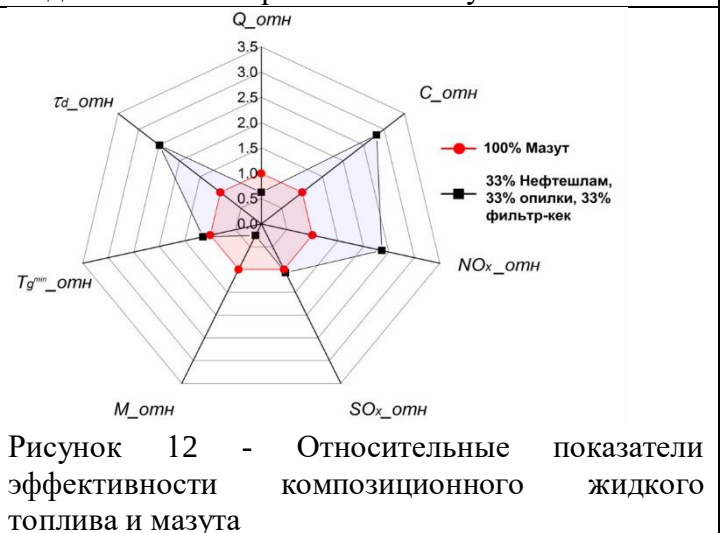


Рисунок 12 - Относительные показатели эффективности композиционного жидкого топлива и мазута

отходов нефтедобычи и нефтепереработки, от температуры в камере сгорания, свойств, типа и концентрации компонентов. Обоснованы возможности уменьшения оксидов серы и азота на 20-80% и 15-50%, соответственно, при горении композиционных жидких топлив по сравнению с прямой термической утилизацией отходов нефтедобычи и нефтепереработки.

3. Установлены зависимости концентраций оксиды серы и азота от доли и свойств специализированных добавок. Обосновано, что добавление угольных шламов и биомассы в состав композиционных жидких топлив из отходов нефтедобычи и нефтепереработки позволяет уменьшать оксиды серы и азота на 25-65% и 20-45%, соответственно, по сравнению с их прямым сжиганием.

4. Определены эффективные условия снижения оксидов серы и азота при горении отходов нефтедобычи и нефтепереработки в составе композиционных жидких топлив.

5. Установлены оптимальные концентрации и тип компонентов композиционных жидких топлив, обеспечивающих существенное уменьшение концентраций оксидов серы и азота в составе дымовых газов.

6. Сформулированы обобщающие критериальные выражения, учитывающие экологические, энергетические и технико-экономические характеристики горения композиционных жидких топлив из отходов нефтедобычи и нефтепереработки.

7. Вычислены значения относительных показателей эффективности композиционных жидких топлив. Обоснованы перспективы применения отходов нефтедобычи и нефтепереработки в качестве базовых и дополнительных компонентов композиционных жидких топлив.

8. Разработаны рекомендации по использованию результатов диссертационных исследований для снижения негативного воздействия на окружающую среду энергетических установок, утилизирующих отходы нефтедобычи и нефтепереработки.

Основные публикации по теме диссертации

1. Akhmetshin, M. R. Analysis of anthropogenic emissions during direct combustion of oil products and oily industrial wastes / M. R. Akhmetshin, G. S. Nyashina, D. S. Romanov // Chemical and Petroleum Engineering. – 2021. – Vol. 56, No. 9-10. – P. 846–852.

2. Akhmetshin, M. R. Gas emissions in the combustion of slurry fuels containing petroleum waste / M. R. Akhmetshin, G. S. Nyashina, V. V. Medvedev // Coke and Chemistry. – 2021. – Vol. 64, No. 4. – P. 169–175.

3. Akhmetshin, M. R. Normalizing anthropogenic gas emissions from the combustion of industrial waste as part of fuel slurries / M. R. Akhmetshin, G. S. Nyashina, P. A. Strizhak // Fuel. – 2022. – Vol. 313. – Article no. 122653.

4. Akhmetshin, M. R. Comparative analysis of factors affecting differences in the concentrations of gaseous anthropogenic emissions from coal and slurry fuel combustion / M. R. Akhmetshin, G. S. Nyashina, P. A. Strizhak // Fuel. – 2020. – Vol. 270. – Article no. 117581.

5. Nyashina, G. S. Ash composition in the combustion of promising slurry fuels / G. S. Nyashina, M. A. Kurgankina, M. R. Akhmetshin, V. V. Medvedev // Coke and Chemistry. – 2020. – Vol. 63, No. 3. – P. 149–158.