

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи

Дубинин Юрий Владимирович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ ТОПЛИВ И ОТХОДОВ В
КИПЯЩЕМ СЛОЕ АЛЮМОМЕДНОХРОМОВЫХ ОКСИДНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

02.00.15 – Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель
Доктор химических наук
Яковлев Вадим Анатольевич

Новосибирск – 2016

Оглавление	
Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	10
1.1. Горение топлив в кипящем слое.....	10
1.1.1. Горение твердых топлив в кипящем слое инертного материала	12
1.1.2. Особенности горения твердых топлив в кипящем слое катализатора.....	15
1.2. Катализаторы глубокого окисления для кипящего слоя.....	21
1.2.1. Требования к катализаторам глубокого окисления для кипящего слоя	21
1.2.2. Способы приготовления сферических гранул γ -Al ₂ O ₃	23
1.2.3. Хромсодержащие катализаторы глубокого окисления для кипящего слоя	24
1.2.4. Железосодержащие катализаторы глубокого окисления для кипящего слоя	26
1.2.5. Каталитические насадки для реактора кипящего слоя	28
1.3. Термические подходы переработки нетрадиционного углеводородного сырья.....	29
1.3.1. Термические способы утилизации отходов нефтепереработки.....	29
1.4. Подходы по термической переработке некондиционных видов топлива, включая битуминозные пески и горючие сланцы	35
1.5. Заключение к литературному обзору.....	42
Глава 2. Экспериментальная часть	44
2.1. Исследование состава и свойств углеводородного сырья и продуктов его окисления	44
2.1.1. Анализ исходного углеводородного сырья.....	44
2.1.2. Анализ газообразных продуктов окисления углеводородного сырья.....	46
2.1.3. Анализ твердых продуктов окисления углеводородного сырья.....	47
2.2. Физико-химические методы исследования катализаторов глубокого окисления	49
2.3. Тестирование катализаторов глубокого окисления в реакции окисления СО и СН ₄	51
2.3.1. Тестирование катализаторов глубокого окисления в реакции окисления СО	52
2.3.2. Тестирование катализаторов глубокого окисления в реакции окисления СН ₄	53
2.4. Исследование процесса горения углеводородного сырья в кипящем слое катализатора	54
2.4.1. Сжигание твердого топлива в кипящем слое катализатора	54
2.4.2. Сжигание жидкого топлива в кипящем слое катализатора.....	55
2.5. Исследование связывания SO ₂ в реакторе стационарного слоя	55
2.5.1. Связывание SO ₂ кальцитом	55
2.5.2. Связывание SO ₂ катализатором	56

2.6. Исследование сжигания горючих сланцев и битуминозного песка в виброожиженном слое катализатора	57
Глава 3. Исследование алюмомеднохромовых катализаторов в реакциях окисления СО и СН ₄ и бурого угля в кипящем слое катализатора	59
3.1. Исследование алюмомеднохромовых катализаторов физико-химическими методами	61
3.1.1. Рентгенофазовый анализ катализаторов	63
3.1.2. ЭМВР и EDX анализ катализаторов	65
3.1.3. Рентгенофотоэлектронная спектроскопия катализаторов	68
3.1.4. Исследование механической прочности катализаторов	70
3.2. Исследование нанесенных алюмомеднохромовых катализаторов в реакциях окисления СО и СН ₄ в стационарном слое	71
3.2.1. Окисление СО в присутствии алюмомеднохромовых катализаторов	72
3.2.2. Окисление СН ₄ в присутствии алюмомеднохромовых катализаторов	74
3.3. Исследование CuO-MgO-Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ катализатора в процессе сжигания бурого угля в кипящем слое	76
3.4. Заключение к главе 3	79
Глава 4. Исследование особенностей сжигания высокосернистых нефтей в кипящем слое алюмомеднохромовых катализаторов	81
4.1. Исследование взаимодействия SO ₂ с кальцитом и катализатором в стационарном слое	81
4.1.1. Взаимодействие SO ₂ с кальцитом	82
4.1.2. Взаимодействие SO ₂ с катализатором ЩКЗ-1	85
4.2. Сжигание высокосернистой нефти в изотермическом кипящем слое алюмомеднохромового катализатора	89
4.3. Сжигание высокосернистой нефти в кипящем слое катализатора в неизотермических условиях	92
4.4. Кинетические закономерности связывания SO ₂ в кипящем слое катализатора и кальцита	99
4.4.1. Математическая модель реактора кипящего слоя для процесса сжигания серосодержащего углеводородного сырья	102
4.4.2. Определение величины ёмкости кальцита	103
4.4.3. Моделирование процессов очистки от SO ₂ в реакторе КС	105
4.5. Заключение к главе 4	111
Глава 5. Сжигание технологических отходов и некондиционных твердых топлив в кипящем слое алюмомеднохромового катализатора	112
5.1. Исследование процесса сжигания нефтешламов в кипящем слое катализатора	112

5.2. Изучение сжигания битуминозного песка и горючих сланцев в кипящем слое катализатора	114
5.3. Исследование сжигания в кипящем слое катализатора иловых осадков коммунальных очистных сооружений	123
5.4. Заключение к главе 5.....	131
Выводы	132
Список использованной литературы:	134
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	145
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	153

Введение

В настоящее время в мире остро стоит проблема нехватки традиционных энергоресурсов в связи с постоянным ростом энергопотребления. В связи с этим, существует два подхода в решении данной проблемы – поиск новых энергоносителей, либо интенсификация процесса переработки уже существующих. Однако, использование новых типов энергетического сырья зачастую ограничено низкой эффективностью традиционных способов переработки и использования, либо высоким уровнем загрязнения окружающей среды. Таким образом, необходимы технологии, позволяющие с высокой эффективностью использовать различные виды энергетических ресурсов и обеспечивающие при этом высокий уровень экологической безопасности.

Другой немаловажной проблемой современности является возрастающие ежегодно объемы промышленных и коммунальных отходов. К таковым можно отнести отходы нефтедобычи и нефтепереработки (нефтешламы, кислые гудроны) и иловые осадки очистных сооружений. Данные отходы являются высокотоксичными и вредными для окружающей среды, следовательно, за их образованием должна следовать обязательная утилизация. Существующие на сегодняшний день способы утилизации промышленных и коммунальных отходов являются неэффективными, либо крайне дорогостоящими или и то и другое одновременно. Для решения данной проблемы, как и в предыдущем случае, необходима высокоэффективная и экологически безопасная технология утилизации широкого спектра промышленных и коммунальных отходов.

В 1932 году Г.К. Боресковым было предложено применение способа псевдооживленного слоя к гетерогенным каталитическим реакциям. Позднее, в начале 80-х годов, Г.К. Боресковым и Э.А. Левицким в Институте катализа СО РАН был предложен способ сжигания топлив (твердых, жидких и газообразных) в псевдооживленном слое катализатора глубокого окисления. Такой подход позволяет избавиться от большинства недостатков, характерных для традиционных способов высокотемпературного сжигания. В основе технологии заложено сочетание четырех принципов: применение катализаторов глубокого окисления веществ; сжигание топлив в кипящем слое частиц катализатора; сжигание топлива в смеси с воздухом в соотношении, близком к стехиометрическому; совмещение тепловыделения и теплоотвода в едином псевдооживленном слое. В данной работе сжигание в кипящем слое катализатора рассматривается как перспективный метод, способный решить обозначенные выше проблемы.

Несмотря на очевидные преимущества и эффективность, каталитический процесс, протекающий в кипящем слое, ставит перед разработчиками ряд острых проблем, в частности, истирание катализатора в ходе эксплуатации и дезактивация за счет фазовых превращений активного компонента при термическом воздействии. В связи с чем, к катализаторам для кипящего слоя предъявляются определенные требования: высокая каталитическая активность, механическая прочность, стабильность каталитических и механических свойств, устойчивость к каталитическим ядам. В первой части данной работы рассматривается сравнительное исследование существующих образцов промышленных катализаторов для процесса сжигания топлив в кипящем слое и созданных в Институте катализа СО РАН, в рамках сформулированных выше требований, аналогов с целью определения влияния структурных и текстурных характеристик, используемого носителя и способа приготовления на свойства конечного катализатора.

Актуальность данной части работы также складывается с учетом того факта, что в настоящий момент в Российской Федерации отсутствует производство катализаторов для кипящего слоя на основе Al_2O_3 , обладающего требуемой механической прочностью.

Во второй части работы, в условиях кипящего слоя катализатора, рассматривается процесс окисления сернистой нефти как модельного сырья при изучении процессов утилизации нефтяных отходов. Одной из важнейших проблем, возникающей при сжигании серосодержащих топлив, таких как высокосернистая нефть, является образование SO_2 , являющегося токсичным загрязнителем атмосферы. Обозначенный процесс исследуется с точки зрения поиска оптимальных условий окисления серосодержащего сырья и связывания SO_2 с применением кинетического и математического моделирования. Полученные результаты могут использоваться для дальнейшей реализации процессов сжигания более сложных серосодержащих топлив.

Третья часть работы посвящена исследованию применимости технологии сжигания в кипящем слое катализатора для переработки и утилизации таких нетрадиционных видов топлив, как горючие сланцы и битуминозные пески, а также технологических отходов, таких как нефтешламы и иловые остатки. Исследования, в данном случае, сосредоточены на поиске оптимальных условий, обеспечивающих максимальную эффективность и экологическую безопасность процессов горения.

Целью данной работы являлось определение оптимальных условий для полного и экологически безопасного сжигания топлив с высокой зольностью, влажностью и содержанием серы в кипящем слое алюмомеднохромовых катализаторов.

В рамках поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Экспериментальное исследование закономерностей влияния состава и характеристик выбранных гетерогенных алюмомеднохромовых катализаторов на их каталитические свойства. Выбор наиболее оптимального образца и проведение ресурсных испытаний.
2. Проведение исследований процесса горения сернистых нефтей в кипящем слое катализатора и кальцита.
3. Исследование закономерностей связывания SO_2 в стационарном и кипящем слое катализатора и кальцита. Выбор математической и кинетической модели процесса и определение ее параметров.
4. Исследование принципиальной возможности эффективного и экологически безопасного сжигания некондиционных видов топлив и отходов, таких как нефтешламы, битуминозные пески, горючие сланцы, иловые осадки коммунальных очистных сооружений.

Научная новизна

В ходе работы были получены следующие оригинальные результаты:

- На основании данных, полученных при исследовании процесса горения высокосернистых нефтей в кипящем слое катализатора с добавлением твердого связующего соединений серы (кальцита), было определено, что для максимальной эффективности горения сырья в сочетании с высокой степенью связывания серы необходимо проводить процесс в реакторе кипящего слоя с неизотермическим профилем температуры и подачей кальцита в соотношении $\text{Ca/S} \geq 2$.
- Впервые были проведены эксперименты по сжиганию нефти с добавлением кальцита непосредственно в реактор, что обуславливается использованием катализатора глубокого окисления приводящего к снижению температуры процесса горения до 700°C . При данной температуре не происходит разложения образующегося сульфата.
- Была выбрана математическая и кинетическая модель превращения SO_2 в реакторе кипящего слоя катализатора с добавлением кальцита, учитывающая основные особенности протекания реакции – ее обратимость и бимолекулярность по отношению к реагентам. Определены численные значения параметров модели: константа скорости взаимодействия SO_2 с катализатором и коэффициент

массообмена. Модель достаточно хорошо описывает эксперимент и может быть использована для прогнозирования протекания реакции при сжигании различных серосодержащих нефтяных отходов в реакторе кипящего слоя.

- При исследовании принципиальной возможности эффективного и экологически безопасного сжигания в кипящем слое некондиционных видов топлив и отходов, таких как горючие сланцы, битуминозные пески, нефтешламы и иловые осадки сточных вод, было показано, что оптимальной температурой данного процесса является диапазон 700-750°C. В данном диапазоне происходит наиболее эффективное сжигание сырья в сочетании с низкими значениями концентраций вредных выбросов.

Практическая значимость данной работы заключается в том, что была продемонстрирована возможность использования технологии сжигания в кипящем слое катализатора для эффективной и экологически безопасной утилизации различных видов промышленных и коммунальных отходов, а также для эффективного сжигания различных некондиционных видов топлив с получением энергии.

Кроме того, выбранная в ходе исследования математическая и кинетическая модель превращения SO_2 в кипящем слое катализатора и кальцита с определенными параметрами данной модели может использоваться при проектировании промышленных установок по экологически безопасному сжиганию серосодержащих топлив, включая отходы нефтедобычи и нефтепереработки.

Еще одним фактором, обуславливающим практическую значимость работы, является возможность использования полученных закономерностей влияния состава и характеристик гетерогенных алюмомеднохромовых катализаторов на их каталитические свойства при создании промышленного катализатора для кипящего слоя, удовлетворяющего требованиям, предъявляемым к таким каталитическим системам.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования алюмомеднохромовых катализаторов с определением закономерностей между их составом и характеристиками на каталитические свойства.
2. Влияние условий проведения процесса сжигания сернистых нефтей в кипящем слое катализатора на степень связывания топливной серы и содержания вредных веществ в отходящих газах.
3. Результаты исследования связывания SO_2 в стационарном и кипящем слое катализатора и кальцита с выбором математической и кинетической модели и определением ее параметров.

4. Влияние характеристик различных некондиционных видов топлив и отходов и условий проведения процесса горения в кипящем слое катализатора на степень выгорания, содержание вредных веществ в отходящих газах, токсичность золы.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Результаты диссертационной работы Дубинина Ю.В., ее научные положения являются достоверными и обоснованными. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы с использованием современных физико-химических методов анализа. Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых журналах и представлялись на российских и международных конференциях.

Апробация работы

Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: XX International Conference on Chemical Reactors "CHEMREACTOR-20" (Luxemburg, Luxemburg, 2012), «Материалы и технологии XXI века» (Бийск, Россия, 2012), Second International Conference Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals (Lund, Sweden, 2013), 2nd Workshop on the Russia-ASEAN Energy Dialogue (Moscow, Russia, 2016).

Глава 1. Обзор литературы

Техника псевдоожигения твердых частиц газом впервые использована в промышленности в начале 1930-х для газификации угля в процессе Винклера. Однако по ряду причин процесс не получил широкого распространения и дальнейшее развитие техники псевдоожигения было приостановлено вплоть до начала второй мировой войны [1]. Успешное промышленное использование техники псевдоожигения связано с созданием в начале 1940-х годов установок каталитического крекинга при производстве бензина по методу Гудри [2]. Кроме того, технология использовалась для таких процессов, как обжиг руд и сушка различных веществ. В 60-70-х годах, на основе технологии кипящего слоя, были созданы установки для синтеза различных органических веществ, таких как акрилонитрил и полиэтилен.

Ключевое свое применение метод получил в начале 80-х годов, когда Г.К.Боресковым и Э.А.Левицким была предложена нетрадиционная технология сжигания жидких, газообразных и твердых топлив в присутствии катализаторов, которая позволяет ликвидировать многие недостатки высокотемпературного сжигания топлив.

1.1. Горение топлив в кипящем слое

Одним из методов интенсификации гетерогенных технологических процессов является псевдоожигение. Метод получил широкое распространение в различных отраслях промышленности (химическая, нефтеперерабатывающая, горнорудная, металлургическая и др.), что вызвано рядом его несомненных достоинств, таких как [3]:

- Интенсивное перемешивание твердой фазы, приводящее к практическому выравниванию температур и концентраций в объеме псевдоожигенного слоя;
- Высокие значения коэффициентов эффективной теплопроводности и теплоотдачи от псевдоожигенного слоя к поверхностям теплообмена (или наоборот), соизмеримые с соответствующими значениями коэффициентов для капельных жидкостей;
- Возможность использования твердых частиц малых размеров, т. е. твердой фазы с развитой удельной поверхностью, для понижения диффузионных торможений и повышения производительности аппаратов при осуществлении ряда сорбционных, тепловых, каталитических и других процессов;
- Подвижность («текучесть») псевдоожигенного слоя позволяет создать аппараты с непрерывным вводом свежей и отводом отработанной твердой фазы, используя при этом выносные устройства для теплообмена и регулирования температуры;

- Небольшое гидравлическое сопротивление и независимость его величины от скорости оживающего агента (газа, жидкости) в пределах существования псевдооживенного слоя;

- Широкий диапазон свойств применяемых твердых частиц и оживающих агентов (газы, пары и капельные жидкости), включая возможность питания аппаратов с псевдооживенным слоем пастообразными материалами и суспензиями;

- Сравнительно простое устройство аппаратов с псевдооживенным слоем, легкость их механизации и автоматизации.

В бинарных гетерогенных системах псевдооживенный слой образуется при пропускании снизу-вверх, с определенной скоростью, потока менее плотной фазы (газа или жидкости) через слой более плотной фазы (зернистого материала или жидкости). В зависимости от характера псевдооживения в системе газ-твердое, псевдооживенный слой подразделяют на несколько видов, в частности кипящий слой, фонтанирующий и циркулирующий [4].

Во всех системах псевдооживенный слой характеризуется тем, что вес более плотной фазы, за счет силы тяжести, уравновешивается трением газа о зерно или пленку жидкости (в сочетании с силой Архимеда) [4]. Скоростью начала псевдооживения (первая критическая скорость) называют скорость газа (жидкости), при которой неподвижный слой зернистого материала переходит в псевдооживенное состояние. Скорость газа, при которой твердые частицы выносятся из слоя, называется скоростью уноса (вторая критическая скорость). Технология псевдооживения является эффективным и перспективным способом сжигания различных видов твердого, жидкого и газообразного топлива. Процесс горения топлива представляет собой комплекс сложных физико-химических явлений, из которых можно выделить следующие основные стадии: теплообмен частиц топлива с окружающей средой; выход и горение летучих веществ (CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , NO_x и др.) – продуктов распада сложных органических соединений топлива; горение коксового остатка – взаимодействие между углеродом кокса и газовыми компонентами (O_2 , CO_2 , H_2O) [5].

С учетом особенности процессов окисления, горение топлив в псевдооживенном слое можно подразделить на два типа: горение в псевдооживенном слое инертного материала и псевдооживенном слое катализатора.

1.1.1. Горение твердых топлив в кипящем слое инертного материала

Сжигание топлив в кипящем слое инертного материала подразумевает использование в качестве материала слоя частиц веществ, не вступающих в химическое взаимодействие с подаваемым в слой топливом. Инертный материал выполняет лишь функцию теплоносителя, обеспечивающего эффективный теплоперенос к теплоемкой поверхности. Также, инертный материал обеспечивает эффективное перемешивание реагирующих веществ в реакторе.

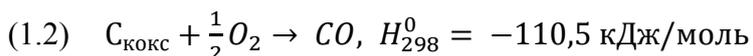
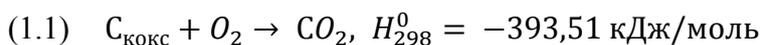
Все стадии горения частиц топлива, в данном случае, протекают в кажущемся пограничном слое и определяются концентрацией кислорода и продуктов реакции на поверхности горячей частицы, в кажущемся пограничном слое и в газовой фазе [5].

При сжигании твердого топлива в кипящем слое инертного материала процесс изотермичен (то есть температура постоянна по объему), температура таких процессов находится в диапазоне 800-1100°C, что существенно отличается от процессов слоевого и факельного сжигания топлива, где температура в зоне горения может варьироваться в пределах от 1200 до 1600°C [6]. При температурах, характерных для кипящего слоя инертного материала, образуется значительно меньшее количество оксидов азота, чем при более высоких температурах факельного или слоевого горения. Элементы котлового оборудования не зашлаковываются и меньше подвержены коррозии [6].

Процесс окисления топлива в кипящем слое инертного материала можно рассмотреть на примере угольной частицы. Как отмечалось выше (п. 1.1), горение органического топлива, в общем случае, протекает в две стадии: выделение летучих веществ и их сгорание в газовой фазе; догорание коксового остатка.

При горении крупных кусков топлива, летучие, в основной своей массе, выделяются до воспламенения коксового остатка и сгорают в газовой фазе, нагревая и активизируя частицы кокса. Раскаленные частицы кокса благоприятствуют горению летучих. С другой стороны, летучие препятствуют поступлению кислорода к поверхности кокса, в результате чего его горение может начаться только после выгорания летучих. В случае пылеобразного топлива, основная масса летучих не успевает выделиться до воспламенения кокса, и они сгорают параллельно с горением кокса. Вокруг горящих частиц образуется оболочка пламени, в которой сгорают летучие и выделяющийся монооксид углерода. Диффундирующий кислород также расходуется на горение летучих и его поступление к углеродной поверхности уменьшается.

Вторая стадия – гетерогенное горение углерода кокса – является наиболее длительной и лимитирует весь процесс сгорания твердых органических веществ. Взаимодействие углерода и кислорода определяется суммарными реакциями:



Образующиеся оксиды CO и CO₂ являются первичными продуктами и их отношение CO/CO₂ быстро растет с повышением температуры. Далее протекают вторичные реакции:



Реакция (1.4) в отсутствие паров воды протекает с заметной скоростью при температурах выше 700°C. В присутствии паров воды CO окисляется по цепному механизму при более низких температурах. Эндотермическое восстановление (1.3) углекислого газа возможно лишь при температурах выше 600°C. Скорость горения коксового остатка зависит от кинетических факторов взаимодействия углерода с O₂ и CO₂ и диффузии кислорода к углеродной поверхности. Большинство исследователей приходят к выводу, что процесс горения в температурном интервале 500-900°C тормозится диффузией кислорода к поверхности углеродной частицы. Профили концентраций газообразных соединений вблизи угольной частицы, горящей в псевдооживленном слое инертного материала, показаны на рисунке 1.1. В области низких температур А горение определяется реакциями (1.1) и (1.2). В области Б при температуре выше 650°C начинается взаимодействие углерода с CO₂ (1.3). Как в области А, так и в области Б концентрация кислорода вблизи угольной частицы значительно ниже, чем в ядре газового потока [7].

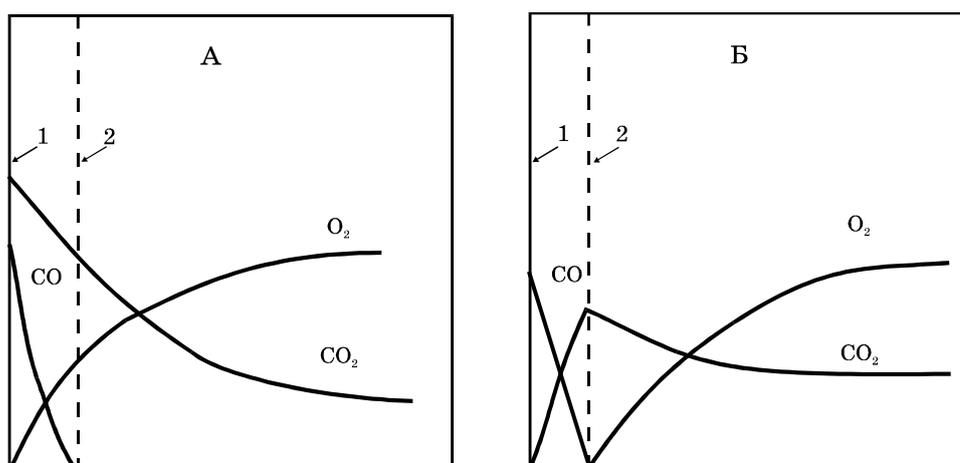


Рисунок 1.1. Профили концентраций газов вблизи горячей угольной частицы. А. Низкотемпературная область. Б. Высокотемпературная область. 1 - поверхность частицы. 2 - пограничный слой.

Обычно, в качестве инертного материала используют песок, шлак, доломит и другие материалы. Наибольшее распространение в качестве материала слоя находит кварцевый песок в связи с его низкой стоимостью, доступностью и высокой прочностью к истиранию. В свою очередь, использование в качестве материала слоя доломита позволяет связывать оксиды серы, образующиеся при сжигании серосодержащих видов топлива [8]. На рисунке 1.2 показана схема топki для сжигания твердого топлива в кипящем слое.

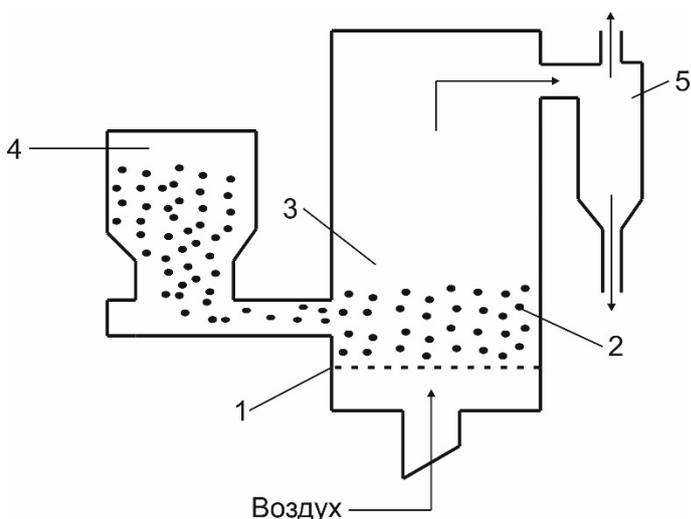


Рисунок 1.2. Схема топki для сжигания твердого топлива в кипящем слое: 1 – Газораспределительная решетка; 2 – топливо; 3 – топочное пространство; 4 – бункер с твердым топливом; 5 – высокотемпературный циклон.

Твердое топливо из бункера (4) подается через шнековый питатель в топочное пространство (3). Поток воздуха нагнетается вентилятором (6) и подается через газораспределительную решетку (1) в топочное пространство (3). Крупные частицы топлива, уносимые из топki в газоход, улавливаются в циклоне (5).

Процессы горения в кипящем слое инертного материала имеют следующие преимущества:

- интенсивное перемешивание твердой фазы, приводящее к выравниванию температур и концентраций в объеме слоя,
- высокие значения эффективной теплопроводности и теплоотдачи от псевдооживенного слоя к поверхностям теплообмена (и наоборот),
- подвижность слоя, позволяющая создать различные аппараты, например, с непрерывным вводом и отводом твердой фазы [3].

Такие особенности горения позволяют, в частности, эффективно использовать технологию псевдооживения для сжигания твердого топлива [9].

Тем не менее, сжигание топлив в кипящем слое инертного материала имеет ряд недостатков. Горение топлива происходит как в кипящем слое, так и в пространстве над слоем, что приводит к увеличению габаритов котла. Диапазон регулирования мощности топки крайне ограничен. Уровень загрязнения атмосферы вредными веществами по-прежнему остается достаточно высоким. При температурах горения 800—1000°С необходимо использовать жаропрочные материалы или проводить футеровку стенок котлов [6].

Решением обозначенных проблем является использование в реакторе кипящего слоя различных каталитических систем – либо дисперсного катализатора в качестве материала слоя, либо каталитически активных организирующих насадок.

1.1.2. Особенности горения твердых топлив в кипящем слое катализатора

Впервые псевдооживленный слой катализатора для осуществления экзотермических процессов предложил Г.К. Боресков в 1932 году [10]. В начале 80-х годов Г.К. Боресковым и Э.А. Левицким в Институте катализа СО РАН был предложен способ сжигания топлив (твердых, жидких и газообразных) в псевдооживленном слое катализатора полного окисления. Такой подход позволяет избавиться от большинства недостатков, характерных для традиционного высокотемпературного сжигания [11]. В основе технологии заложено сочетание четырех принципов: применение катализаторов глубокого окисления веществ; сжигание топлив в кипящем слое частиц катализатора; сжигание топлива в смеси с воздухом в соотношении, близком к стехиометрическому; совмещение тепловыделения и теплоотвода в едином псевдооживленном слое [12].

Термокаталитическое окисление или каталитическое сжигание принципиально отличается от горения в традиционном понимании, так как органические вещества окисляются на поверхности твердых катализаторов без образования пламени. Присутствие катализатора в реакционной системе позволяет снизить температуру горения органического топлива до 500-700°С, что обусловлено возрастанием скорости химических реакций в результате промежуточного химического взаимодействия катализатора с участниками реакции [7]. При этом, сохраняются такие параметры, как высокая скорость горения и обеспечение полного сгорания топлива даже без избытка воздуха. Кроме того, гранулы катализатора в псевдооживленном состоянии являются еще и твердым теплоносителем, что обеспечивает высокие коэффициенты теплоотдачи к поверхности теплообменника.

Наличие катализатора, в сравнении с традиционными способами сжигания, позволяет существенно снизить требования к термохимическим свойствам

конструкционных материалов аппаратов, уменьшить потери теплоты через стенки, исключить возможность протекания побочных эндотермических реакций, ведущих к образованию токсичных продуктов. Данная технология также обеспечивает взрывобезопасность устройств, так как топливо в псевдооживленный слой подается отдельно от воздуха. Кроме того, локализация горения на поверхности катализатора позволяет достичь высоких значений теплонапряженности объема топочного пространства и, как следствие, значительно снизить габариты, вес и металлоемкость конструкций [8]. Процесс сжигания полностью протекает в слое катализатора, не переходя в надслоевое пространство, что исключает осуществление вторичных эндотермических реакций с образованием токсичных продуктов. Применение данной каталитической технологии сжигания позволило создать эффективные и безопасные аппараты для различных применений, таких как: нагрев и испарение жидкостей, создание теплофикационных установок [6], сушка и термообработка материалов [13, 14], обезвреживание промышленных выбросов (газовых, жидких и твердых) и многих других [3].

Принцип работы реактора для каталитического сжигания в кипящем слое представлен на рисунке 1.3. Под действием восходящего потока воздуха (1), проходящего через газораспределительную решетку (2), частицы катализатора приводятся в псевдооживленное состояние. В секции горения происходит выделение теплоты за счет сгорания топлива на катализаторе.

Горячие дымовые газы (3) и катализатор проходят через неизотермическую насадку (4) в секцию теплосъема, где отдают теплоту теплообменнику и охлаждаются. Выше секции теплосъема располагается расширительная зона, в которой, за счет увеличения площади сечения реактора, происходит падение линейной скорости, что предотвращает унос частиц катализатора из реактора. Охлажденный катализатор возвращается в зону горения. Основное количество теплоты, выделяющейся при сгорании топлива в секции горения, передается в секцию теплосъема частицами катализатора [15]. Отвод теплоты от катализатора происходит через поверхность теплообменника (5), погруженного в псевдооживленный слой. Отвод теплоты от дымовых газов происходит через поверхность теплообменника, находящуюся в надслоевом пространстве сепарационной зоны.

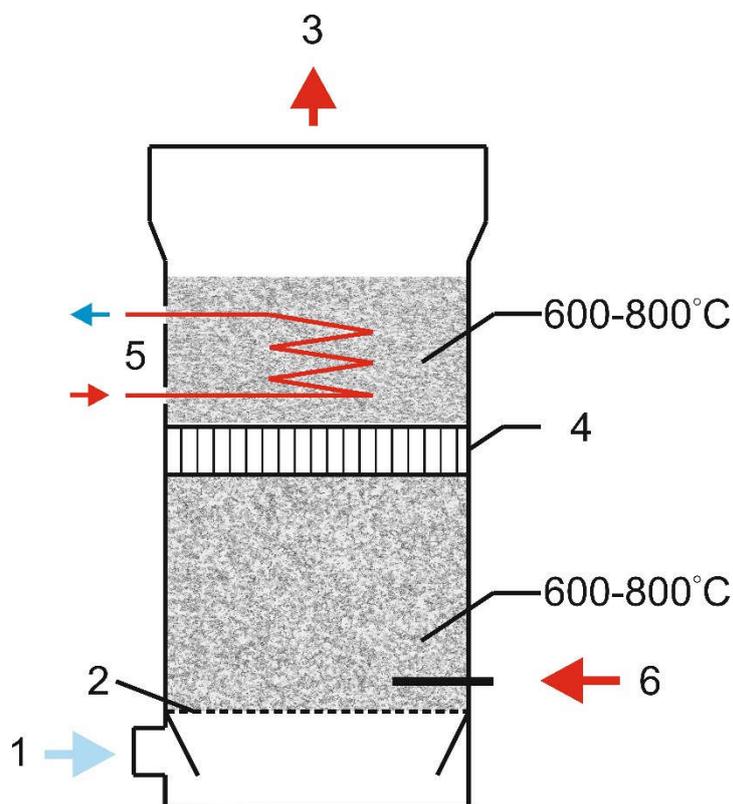


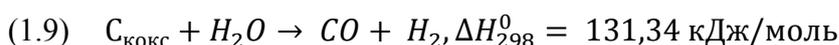
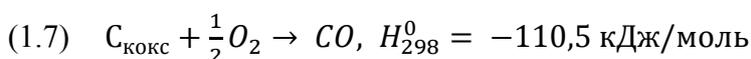
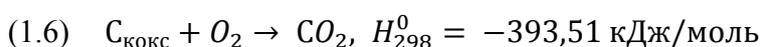
Рисунок 1.3. Схема реактора для сжигания топлива в кипящем слое катализатора:

1 – Воздух; 2 – газораспределительная решетка; 3 – дымовые газы; 4 – неизотермическая насадка; 5 – теплообменник; 6 – топливо.

Одним из существенных достоинств каталитического горения является возможность эффективно сжигать твердые топлива, особенно с высоким содержанием летучих веществ. Исследования технологии каталитического сжигания на установках с кипящим слоем катализатора различных твердых углеродсодержащих материалов (ископаемые угли, торф, твердые отходы промышленности, сельского и коммунального хозяйств) показали ее высокую эффективность [6]. Выбросы токсичных продуктов, содержащихся в дымовых газах, значительно ниже в сравнении с технологией сжигания в кипящем слое инертного материала [6]. В частности, известно, что сжигание твердых топлив с присутствием в них хлорсодержащих соединений в слоевых топках и кипящем слое инертного материала может привести к образованию значительного количества хлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов, которые представляют серьезную опасность для окружающей среды и человека [6, 16]. Опыт по сжиганию в кипящем слое катализатора осадков коммунальных сточных вод показал, что концентрации наиболее опасных 2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксина и 2,3,7,8-тетрахлордибензофурана в дымовых газах существенно ниже норм ПДК в атмосферном воздухе [6, 17]. Приведенные в работе [17] результаты показывают, что наряду с высокой степенью выгорания осадков содержание в дымовых газах CO , NO_x , SO_x , диоксинов не превышает санитарных норм. В

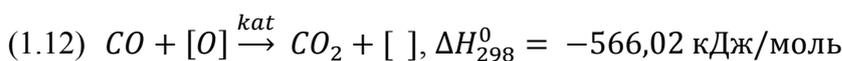
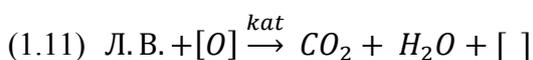
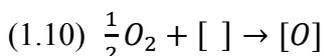
отличие от технологий сжигания осадков в псевдоожиженном слое инертного материала, при каталитическом сжигании не требуется вводить дополнительные стадии восстановления оксидов азота аммиаком, поглощения кислых газов, адсорбционной очистки [17].

Как и в случае инертного материала слоя, горение частицы топлива в кипящем слое катализатора протекает в две стадии – выделение летучих веществ и их последующее окисление и догорание частицы кокса. Горение частицы кокса, происходит по аналогичной, как и в п. 1.1.1., схеме:



Процессы на поверхности частиц твердого топлива

Однако, в реакции окисления летучих веществ кислородом существенный вклад вносит взаимодействие с катализатором:



Процессы на поверхности катализатора

Здесь [] – кислородная вакансия на поверхности катализатора; [O] — поверхностный кислород, Л.В. – летучие органические вещества, kat – катализатор глубокого окисления. Выделяющиеся на первой стадии летучие органические вещества окисляются в основном на поверхности катализатора. Каталитическое окисление CO и летучих приводит к увеличению концентрации кислорода вблизи угольной частицы и возрастанию скорости ее выгорания. Необходимо отметить, что в слое катализатора вокруг угольной частицы пламя не образуется и температура частицы равна температуре слоя. В слое инертного материала температура частицы на 150-300°C выше температуры слоя [7].

Схематически, взаимодействие частиц топлива с частицей катализатора представлено на рисунке 1.4 (для сравнения представлено взаимодействие с частицей инертного материала).

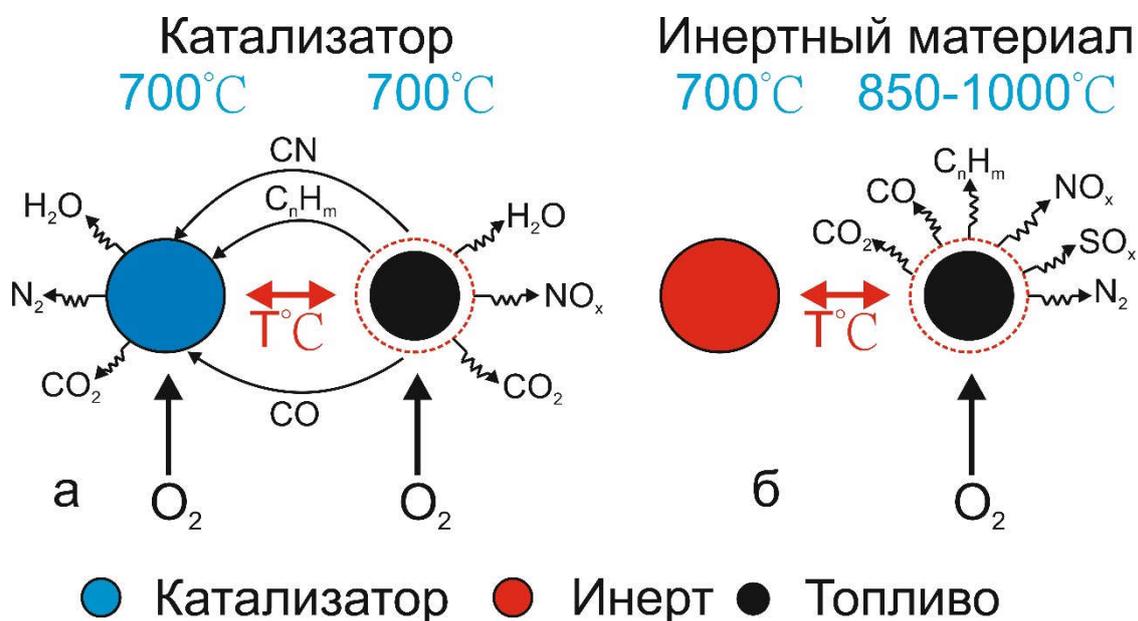


Рисунок 1.4. Взаимодействие частицы топлива с: а – частицей катализатора, б – частицей инертного материала.

Угольная частица, попав в реактор, подхватывается потоком воздуха и проходит через слой катализатора. Высокая теплопроводность и значительная теплопередача от зерен катализатора к газоугольному потоку обеспечивает высокую скорость разогрева угольных частиц ($\sim 10^4$ °C/сек). При таких скоростях нагрева в порах частиц происходит быстрый разогрев и расширение газа, испарение влаги и процесс деструкции угольного вещества с выделением значительного количества летучих веществ (до 50% органической массы угля) [18] (реакция 1.1). Далее, происходит газификация коксового остатка кислородом (реакции 1.2, 1.3), диоксидом углерода (реакция 1.4) и водой (1.5) с образованием продуктов полного и неполного окисления. Летучие вещества и продукты неполного окисления (CO , H_2) окисляются до CO_2 и H_2O непосредственно на катализаторе (реакции 1.6-1.8) [4, 19]. В работе [20] отмечалось, что над слоем катализатора, в газовой фазе концентрация горючих компонентов незначительна ($<0.5\%$ по объему). В частности, в работе [21] было показано, что степень выгорания слабо зависит от активности катализатора, а определяется в основном соотношением размеров частиц катализатора и угля, температурой и коэффициентом избытка воздуха.

Необходимо так же отметить, что при температурах 700-800°C, процессы окисления летучих веществ и продуктов неполного окисления происходят в основном на

поверхности катализатора, а не в газовой фазе, что объясняет снижение концентрации вредных выбросов при использовании катализатора по сравнению с инертным материалом.

Приведенная схема (1.1-1.8) описывает только основные стадии газификации и горения угля в кипящем слое катализатора, и приводится в настоящей работе для понимания основных принципов горения твердых топлив в присутствии катализатора глубокого окисления.

По данным лабораторных и стендовых испытаний степень выгорания углерода даже для каменных углей достигает 95-98% (время контакта со слоем катализатора около 1,4 с, температура 700-800°C). При тех же условиях степень выгорания углерода из бурых углей, древесных опилок, щепы и различных отходов (в том числе влажного активного ила водоочистных сооружений и отходов коммунального хозяйства) превышает 99%. При этом резко снижается количество токсичных веществ в дымовых газах в сравнении с традиционными способами сжигания, что обусловлено низкой температурой горения и локализацией горения летучих веществ и СО на поверхности катализатора. Влияние морфологического состава некоторых углеродсодержащих материалов на процесс их сжигания в псевдооживленном слое катализатора приведено в таблице 1.1. С уменьшением степени метаморфизма углеродсодержащего материала степень выгорания углерода возрастает от 51% для антрацита до 99,9% для древесных опилок (таблица 1.1.) [22].

Таблица 1.1. Влияние морфологического состава углеродсодержащих материалов на процесс их сжигания в псевдооживленном слое катализатора при 700°C и времени контакта 1,2 с [22]

Материал	Содержание летучих веществ, % вес*	Зольность, % вес.	Степень выгорания, % вес.
Антрацит	10,1	17,5	50,9
Уголь газовый	41,7	25,0	72,7
Уголь бурый	47,0	28,3	92,2
Торф	70,4	24,3	98,2
Рисовая шелуха	72,1	14,1	96,1

Шлам-лигнин	78,7	19,0	99,4
Опилки	85,2	0,95	99,9
* - содержание летучих веществ приведено для горючей массы углеродсодержащих материалов.			

Таким образом, особенности горения твердых топлив в кипящем слое катализатора приводят к выводу, что наиболее эффективно использовать углеводородное сырье с высокой долей летучих (газифицируемых) компонентов. К данному сырью могут относиться торф, опилки, растительные и бытовые отходы, различные шламы.

1.2. Катализаторы глубокого окисления для кипящего слоя

1.2.1. Требования к катализаторам глубокого окисления для кипящего слоя

Катализаторы глубокого окисления для кипящего слоя в условиях эксплуатации подвергаются химическому, термическому и механическому воздействиям. Под химическим понимается воздействие близкой к стехиометрической реакционной смеси топлива с воздухом, которое может привести к восстановлению и фазовым превращениям активного компонента, а также образованию кокса на поверхности катализатора, в связи с невысоким количеством кислорода. Так же, под химическим воздействием подразумевают ингибирующее действие веществ (серы, щелочных металлов и др.), входящих в состав различных топлив. Под термическим воздействием полагают как продолжительную эксплуатацию катализатора в области температур 350-750°C, так и неизбежные кратковременные локальные перегревы отдельных частиц до 1000-1100°C. К механическим факторам относятся как поверхностное истирание гранул, так и их раскалывание, и разрушение в результате соударения гранул между собой, о поверхность насадок и теплообменных труб [23].

Все три воздействия, обозначенные выше, находятся во взаимосвязи, каждый из них дополняет и, возможно, усиливает воздействие других факторов. В целом эти воздействия оказывают отрицательное влияние на катализатор и приводят к снижению каталитической активности и механическому разрушению гранул [23]. В связи с этим, к

катализаторам глубокого окисления, предназначенным для эксплуатации в кипящем слое, предъявляются следующие требования [15]:

- Сферическая форма и узкое распределение гранул по размерам;
- Высокая механическая прочность;
- Термическая стабильность в штатном эксплуатационном режиме и в условиях перегрева (вплоть до 1000°C);
- Стабильность каталитических и механических свойств в течение длительного времени в условиях с низким содержанием кислорода;
- Устойчивость к каталитическим ядам – соединениям серы, коксу.

В качестве носителя для катализаторов глубокого окисления чаще всего применяются сферические гранулы гамма-формы оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Гранулы, приготовленные из данного типа носителя методом жидкостного формования [24], удовлетворяют большинству вышеперечисленных требований. Как уже было сказано ранее, в процессе эксплуатации в кипящем слое неизбежны кратковременные локальные перегревы катализатора (вплоть до 1000°C), вследствие возникающих деформаций, механическая прочность гранул оксида алюминия также будет уменьшаться [24]. Уменьшение прочности гранул $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ связано с тем, что переход в высокотемпературную модификацию (δ -, κ -, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) сопровождается увеличением размера первичных частиц и, соответственно, радиуса пор (объем пор остается постоянным) [25]. Спекание происходит по механизму поверхностной диффузии. В результате уменьшается число контактов между частицами [26], что и приводит к уменьшению прочности гранул. При более высоких температурах ($T \geq 1200^\circ\text{C}$) наблюдается возрастание механической прочности гранул (независимо от фазового состава исходного низкотемпературного оксида алюминия), что объясняется завершением полиморфных превращений с образованием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, при котором происходит процесс объемного спекания с уменьшением удельной поверхности и объема пор [24].

Эффективный путь замедления полиморфных превращений и спекания оксида алюминия – химическое модифицирование путем введения различных добавок (стабилизаторов). К таким добавкам относятся, например, соединения редкоземельных металлов (соли La и Ce), SiO_2 , V_2O_5 . В свою очередь, существуют вещества, добавление которых в оксид алюминия приводит к ускорению спекания и фазовых превращений. Такие вещества называются минерализаторами. К примеру, многие каталитически

активные оксиды, например, оксиды меди [27], марганца [28], молибдена [29] снижают температуру перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ примерно на 100°C [24].

В работе [30] было показано, что модифицирование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ добавкой оксида магния увеличивает прочность оксида алюминия. Использование алюмомагниевого носителя существенно улучшает механические характеристики катализаторов, увеличивает срок их эксплуатации без снижения каталитических свойств. Присутствие в оксиде алюминия катионов La и/или Si, позволяет существенно повысить термическую стабильность по сравнению с химически чистым $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [31].

1.2.2. Способы приготовления сферических гранул $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Очевидно, что прочностные характеристики носителя зависят от способа его приготовления, и поэтому выбор способа приготовления является одним из важнейших этапов [15]. Сферические гранулы оксида алюминия можно получить различными способами. Одним из способов является метод окатывания [32]. Данный метод не позволяет получать гранулы с узким распределением по размерам, а их диаметр, как правило, составляет ≥ 2 мм. Кроме того, механическая прочность на раздавливание гранул оксида алюминия не превышает 10 МПа (прибор МП-9С). При таких низких значениях механической прочности гранулы такого носителя будут дробиться во время работы в условиях кипящего слоя [33]. Соответственно, катализатор, приготовленный на основе сферических гранул оксида алюминия, полученных методом окатывания, неэффективно использовать в условиях кипящего слоя [24, 34].

Следующим методом приготовления гранул носителя является метод газовой грануляции. Он используется, как правило, для одновременной сушки и грануляции разбавленных суспензий. Частицы, размером не более 0,1 мм, имеют форму близкую к сферической [32]. Однако, в процессах сжигания топлив, за счет высоких линейных скоростей газового потока в реакторе, происходит унос частиц такого размера, поэтому использование гранул оксида алюминия, полученных методом газовой грануляции также неэффективно [24, 34].

Сферические гранулы оксида алюминия также можно получить методом жидкостного формования [26]. Данный метод основан на приготовлении золя из раствора предшественника. После чего, с помощью специальных устройств золь формируется в капли, которые затем попадают в несмешивающееся с водой вещество и за счет сил поверхностного натяжения приобретают сферическую форму. Далее эти гранулы подвергаются отверждению (гелеобразованию) [24]. В зависимости от условий

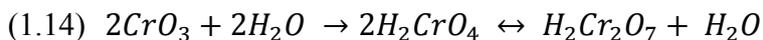
отверждения различают два метода: метод масляного и углеводородно-аммиачного формования. В случае масляного формования, капли алюмогидроксидного золя (содержащего, например, гексаметилентетрамин (ГМТА) [35]) попадают в горячее масло ($\approx 90^\circ\text{C}$) [36]. В этом случае отверждение идет за счет нейтрализации аммиаком, который образуется при разложении ГМТА. К недостаткам метода можно отнести необходимость выдерживать капли золя в этих условиях длительное время (>10 мин) для завершения процессов разложения ГМТА. Кроме того, необходимо использование горячего масла, что затрудняет, в ряде случаев, создание технологий с непрерывным циклом формования [24].

По совокупности физико-химических свойств в наибольшей степени удовлетворяют требованиям, предъявленным к носителям для катализаторов глубокого окисления для кипящего слоя, сферические гранулы оксида алюминия, полученные методом углеводородно-аммиачного формования [23]. В соответствии с методикой формования, гидроксид алюминия обрабатывают кислотой-пептизатором для образования текучего золя. Золь через формирующее устройство попадает в слой углеводородной жидкости, где капли золя приобретают сферическую форму под действием сил поверхностного натяжения. Далее сферические гранулы золя взаимодействуют с коагулянтом (раствором аммиака). В слое коагулянта золь снова превращается в гель, и в результате этого процесса происходит отвердевание гранул. Затем сферические гранулы геля подвергают термообработке, приводящей к образованию сферического оксида алюминия [24]. К сожалению, в настоящий момент в отечественной промышленности отсутствует производство высокопрочных гранул оксида алюминия методом углеводородно-аммиачного формования, и как следствие производство катализаторов на их основе [6].

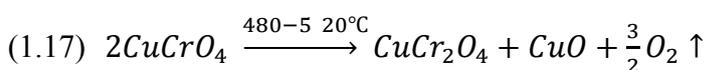
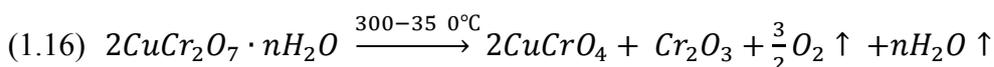
1.2.3. Хромсодержащие катализаторы глубокого окисления для кипящего слоя

В качестве активного компонента катализаторов глубокого окисления для кипящего слоя наиболее распространены хромиты металлов. Это связано с тем, что данные соединения образуют шпинельные структуры, которые значительно более устойчивы к каталитическим ядам и восстановительной среде, нежели индивидуальные оксиды. Хромовые катализаторы на основе оксида алюминия готовят путем пропитки сферических гранул $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по влагоемкости пропиточным раствором с последующей сушкой при температуре $60\text{-}65^\circ\text{C}$ в течение 40 минут и прокалкой при 700°C в течение двух часов. При приготовлении алюмомеднохромового катализатора (ИК-12-70) в качестве пропиточного раствора используют раствор бихромата меди. В процессе

приготовления раствора бихромата меди происходят следующие химические превращения:

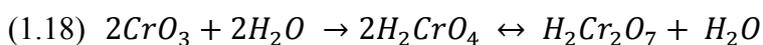


На стадии прокаливания происходит окончательное удаление влаги и разложение бихромата меди до хромита меди:

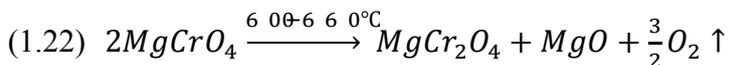
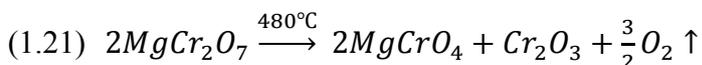
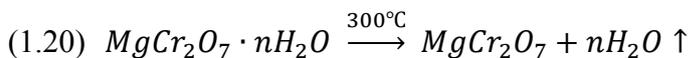


В условиях длительной эксплуатации катализатора при сжигании топлива в кипящем слое, активность алюмомеднохромового катализатора в реакциях глубокого окисления веществ снижается, после чего остается практически неизменной. Снижение активности катализатора связано с такими явлениями, как: спекание и снижение удельной поверхности катализатора, отложение кокса и образование сульфатов при сжигании серосодержащих топлив [23]. Кроме того, часть активного компонента взаимодействует с оксидом алюминия, что приводит к снижению температуры полиморфных превращений Al_2O_3 , в результате чего происходит снижение механической прочности катализатора. Восстановление активного компонента приводит как к переходу Cr(VI) в Cr(III), так и образованию хромита одновалентной меди ($Cu_2Cr_2O_4$), который менее активен в реакциях глубокого окисления [23]. Стоит отметить, что образование твердых растворов активного компонента с оксидом алюминия также приводит к снижению активности. Принимая во внимание и другие причины дезактивации, можно заключить, что алюмомеднохромовый катализатор может эксплуатироваться только при температурах ниже $850^\circ C$ [23].

При приготовлении алюмомеднохромового катализатора (ИК-12-72) в качестве пропиточного раствора используют раствор бихромата магния. В процессе приготовления раствора происходят следующие химические превращения:



На стадии прокаливания происходит окончательное удаление влаги и разложение бихромата магния до хромита магния, согласно реакциям:



В отличие от катализатора ИК-12-70, алюмомагнийхромовый катализатор обладает более высокой механической прочностью и термостабильностью при сжигании топлив в кипящем слое и может эксплуатироваться при температурах до 1000°C. Однако в некоторых технологических процессах активность катализатора ИК-12-72 оказалась недостаточной для полного исключения эмиссии оксида углерода (II) [23]. Для решения данной проблемы был создан алюмомедномагнийхромовый катализатор ИК-12-73 [23]. Данный катализатор получают при одновременном нанесении хромитов магния и меди на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Катализатор проявляет высокое значение каталитической активности в реакциях глубокого окисления органических веществ (сопоставимой с катализатором ИК-12-70) с сохранением высокой механической прочности и термостабильности (вплоть до 850°C). Термостабильность катализатора ИК-12-73 объясняется вхождением хромита меди в твердый раствор с хромитом магния [23].

1.2.4. Железосодержащие катализаторы глубокого окисления для кипящего слоя

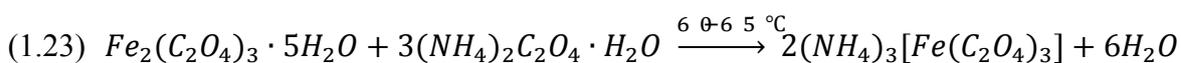
Основным недостатком хромсодержащих катализаторов является наличие токсичного хрома (VI) на стадии приготовления, а также в самих катализаторах. Одним из способов решения данной проблемы является использование катализаторов, не содержащих хром в своем составе. В качестве альтернативы используют железосодержащие катализаторы глубокого окисления веществ.

В катализаторах, полученных пропиткой гранул оксида алюминия по влагоемкости раствором нитрата железа, распределение активного компонента по грануле неравномерно, что объясняется гидролизом нитрата железа и осаждением гидроксида Fe в порах носителя при пропитке. Осаждение происходит в приповерхностном слое гранулы. Стоит отметить, что при использовании сильно-концентрированных растворов нитрата железа происходит частичное растворение оксида алюминия, что приводит к уменьшению

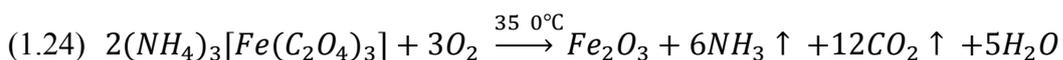
механической прочности, по сравнению с исходным носителем [37]. Активность катализатора существенно ниже, в сравнении с известными хромсодержащими катализаторами.

Если предварительно обработать носитель раствором щавелевой кислоты, а далее пропитать раствором нитрата железа, то в порах носителя осаждается оксалат железа, который при термическом разложении дает высокодисперсную фазу α -Fe₂O₃. В результате, образцы имеют равномерное распределение активного компонента по грануле носителя [37]. Полученный катализатор обладает высокой механической прочностью, повышенной каталитической активностью в реакциях глубокого окисления [38], но не достаточной термостабильностью [37]. Также известен способ получения железосодержащего катализатора, включающий в себя стадию предварительной обработки носителя раствором оксалата аммония (~3:1 по молям к нитрату железа). Получаемый таким способом катализатор обладает более высокой каталитической активностью. Кроме того, на стадии прокаливания катализатора снижаются значения выбросов NO₂, что является немаловажным фактором с экологической точки зрения [39].

При приготовлении железосодержащего катализатора ИК-12-74А в качестве пропиточного раствора используют раствор железо(III)-аммоний оксалата ((NH₄)₃Fe(C₂O₄)₃) [37]. Полученный катализатор характеризуется равномерным распределением активного компонента по грануле. Железо в катализаторе преимущественно находится в виде изолированных ионов (твердый раствор Fe³⁺ в γ -Al₂O₃ [40]). В процессе приготовления раствора происходят следующие химические превращения:



На стадии прокаливания происходит окончательное удаление влаги и разложение соли железа до Fe₂O₃:



В целом, несмотря на относительно невысокую каталитическую активность по сравнению с хромсодержащими системами, такие катализаторы обладают высокой механической прочностью, термической стабильностью и износоустойчивостью при сжигании топлив в кипящем слое [37].

1.2.5. Каталитические насадки для реактора кипящего слоя

Одним из способов решения проблем, связанных с высокой степенью истирания сферических гранул катализаторов глубокого окисления на основе оксида алюминия, является использование специальных насадок, обладающих собственной каталитической активностью. В 1997 году Н.А. Языков, А.Д. Симонов и В.Н. Пармон впервые в мировой практике предложили осуществлять каталитические реакции (в том числе сжигание топлив) в псевдооживленном слое дисперсного инертного материала, организованного неподвижной малообъемной каталитической насадкой [41, 42]. Для осуществления псевдооживления в данном случае используется инертный материал, например, кварцевый песок, выполняющий функции теплообмена и выравнивания концентраций в слое. В случае использования каталитических насадок нежелательным является применение насадок, активный компонент в которых сосредоточен на поверхности, поскольку в условиях кипящего слоя происходит процесс уноса активного компонента с поверхности за счет соударения с гранулами инертного материала [43].

Подходящими для использования в условиях кипящего слоя являются, например, насадки, изготовленные из механически прочных керметов, содержащих металлоподобные частицы, хаотически распределенные в оксидной матрице (оксид хрома и оксид алюминия) [44]. Данные керметы готовятся согласно следующим стадиям [45]:

- Механическое сплавление смеси порошков металлов в планетарной шаровой мельнице с образованием фаз сплавов и индивидуальных частиц металла
- Гидротермальная обработка сплава (обработка в кипящей воде) с образованием прочной монолитной структуры
- Сушка при 120°C и медленное прокаливание с ростом температуры до 1100°C в токе воздуха с образованием конечного продукта

К другому варианту каталитических насадок для кипящего слоя, относятся насадки, состоящие из пористого материала, с располагающимся на поверхности активным компонентом. Существуют различные способы изготовления подобных насадок [46, 47, 48], однако все они сводятся к введению активного компонента или его предшественника в той или иной форме в пористый материал (пористый металл, органические пористые полимеры и др.) с последующими стадиями термообработки.

Таким образом, существует широкий спектр катализаторов и каталитических систем, применяемых для процессов в кипящем слое. Каждый из них обладает рядом преимуществ и недостатков. Так, например, каталитические насадки обладают высокой

прочностью, однако сравнительно низкой каталитической активностью, вследствие невысокой площади поверхности и методики приготовления насадок. Сферические гранулы катализатора обладают высокой каталитической активностью, но более подвержены механическому истиранию.

В целом, требования к катализатору для кипящего слоя диктуются областью его применения. Помимо сжигания традиционных видов топлива, предполагается применение технологии для утилизации отходов коммунального хозяйства и отходов нефтепереработки, а также для сжигания некондиционных видов топлива. В связи с чем, катализатор для данных процессов должен обладать не только высокой каталитической активностью в реакциях окисления органических веществ и высокой механической прочностью, но и устойчивостью к отравлению серосодержащими соединениями и термической стабильностью.

1.3. Термические подходы переработки нетрадиционного углеводородного сырья

На сегодняшний день все чаще поднимается вопрос об истощении традиционных углеводородных ресурсов и необходимости поиска замены или альтернативы для них. В связи с этим, интерес к себе привлекают такие материалы, как горючие сланцы и битуминозные пески, использование которых раньше не считалось целесообразным. Кроме того, ежегодно образуется огромное количество промышленных отходов, а также отходов коммунального хозяйства, представляющих собой углеводородное сырье, которое необходимо эффективно утилизировать.

Существует множество подходов по переработке таких нетрадиционных углеводородных материалов. Наиболее простыми и эффективными из них являются методы, основанные на термическом воздействии.

1.3.1. Термические способы утилизации отходов нефтепереработки

Одной из проблем, требующей к себе все больше внимания с каждым годом, является проблема образования огромного количества отходов нефтепереработки (включающих в себя отходы нефтедобычи и хранения нефти), а именно необходимости их утилизации. В основном, к отходам нефтепереработки относятся так называемые нефтяные шламы (НШ) и кислые гудроны (КГ). Состав данных продуктов нефтепереработки не является постоянной величиной, а варьируется в зависимости от многих факторов, таких как: конкретные условия добычи нефти, условия ее хранения, а также от специфики ее

залегания в недрах. Тем не менее, основными группами компонентов, составляющих отходы нефтепереработки, являются: нефтепродукты, вода, минеральные компоненты и механические примеси.

В зависимости от конкретных условий и вышеперечисленных факторов, содержание в отходах нефтепереработки нефтепродуктов может варьироваться в пределах до 70%, содержание воды – до 85%, содержание минеральных компонентов и механических примесей – до 50%. Как можно видеть, разброс данных показателей весьма высок и, к сожалению, не может давать четкие представления о той или иной составляющей нефтяных отходов.

По своему происхождению, нефтяные отходы можно подразделить на несколько типов:

- Грунтовые – нефтепродукт, попавший в почву и пропитавший ее.
- Природные – образующиеся в процессе оседания тяжелых компонентов нефти, например, на дно водоемов.
- Резервуарного типа – образующиеся при хранении и транспортировке нефтепродуктов в цистернах, танках и других емкостях.
- Отходы, образующиеся при добыче нефти – отходы, отделенные от сырой нефти вместе с механическими примесями, водой, минеральными солями и т.д.

По мнению экспертов и согласно существующим статистическим данным, от 3 до 5% всей добываемой в мире нефти уходит в отходы нефтепереработки и нефтедобычи [49, 50, 51]. В Российской Федерации ежегодно образуется более 3 млн. т. нефтяных шламов и от 220 до 250 тыс. т. кислых гудронов. Среди источников таких отходов можно выделить: нефтедобычу (более 1 млн. т.), нефтепереработку (порядка 0.7 млн. т.), нефтяные терминалы (около 0.3 млн. т.), а также другие источники: транспорт, аэропорты, морские порты и т.д. (около 0.5 млн. т.д.).

Проблемы утилизации НШ связаны с их высокой влажностью (до 80%) и зольностью (50%). Утилизация кислых гудронов, содержащих значительные количества серной кислоты и олеума, методом прямого сжигания не приемлема из-за высоких выбросов SO₂.

Несмотря на значительные объемы образующихся нефтяных отходов, их разнообразие требует индивидуального подхода к их утилизации. На настоящий момент существует несколько способов обезвреживания и переработки нефтяных шламов [52]:

- Термический способ, включающий в себя различные виды сжигания, сушку либо пиролиз.

- Химический способ, заключающийся в затвердевании путем деспергирования с гидрофобными реагентами на основе негашеной извести или других материалов.
- Биологический способ – различные варианты биоразложения отходов путем введения в них бактерий, биогенных добавок и т.п.
- Физический способ, основанный на применении таких методов, как гравитационное отстаивание, разделение в центробежном поле, разделение фильтрованием и экстракция.
- Физико-химический способ, состоящий в применении специально подобранных поверхностно-активных веществ (деэмульгаторов, диспергаторов, смачивателей и т.д.).

Наиболее эффективным и универсальным, хотя и не всегда экономически рентабельным, считается термический метод обезвреживания нефтяных отходов [53]. Существует множество видов термической утилизации. Так, например, одним из таких способов является сжигание в печах барабанного типа [54, 55]. Печь барабанного типа представляет собой цилиндрическую ёмкость, слегка наклонённую по горизонтали, которая медленно вращается вокруг своей оси. Вещество, которое будет обрабатываться, подаётся в верхнюю часть барабана. В то время как печь вращается, вещество плавно опускается и подвергается перемешиванию. Горячие газы проходят по печи в прямоточном направлении, либо, чаще всего, в противоточном. Горячие газы могут появляться в выносной топке, либо образуются от внутреннего пламени в печи. Это пламя выходит из трубы форсунки (печной форсунки). Барабанные печи могут иметь перегревающие и теплообменные устройства, а также специальные устройства для подачи твердых и газообразных материалов в отдельные зоны печи через отверстия в кожухе.

Один из примеров установок для сжигания нефтяных отходов, основанных на применении барабанной печи, описан в [54]. Описанная установка предназначена для утилизации, путем сжигания, нефтешламов, замазученых грунтов, нефтесодержащих отходов, образующихся при аварийных разливах нефти и нефтепродуктов, отработанных масел, в т.ч. растительного происхождения. На установке допускается утилизация отходов с содержанием нефти и нефтепродуктов в шламе не более 30%. При более высоком содержании нефтепродукта, необходимо понизить его концентрацию добавлением в него грунта (песка). Процесс сжигания нефтесодержащих отходов проводится при рабочей температуре 600-800°C. Температура отходящих газов в атмосферу составляет 100-110°C. Сжигание отходов проводится в присутствии большого избытка воздуха.

К достоинствам данного способа следует отнести сравнительно низкий температурный диапазон проведения процесса сжигания, позволяющий снизить выброс токсичных веществ в атмосферу. Функционирование в данном диапазоне также снижает требования к используемым конструкционным материалам. Недостатками данной технологии являются повышенное потребление энергетических ресурсов (вследствие использования обводненных нефтеотходов). Кроме того, процесс требует использования больших избытков воздуха. Кроме того, конечный продукт переработки не находит дальнейшего применения [54].

Другим способом сжигания нефтяных отходов, используемых в настоящее время, является сжигание в различных печах (чаще всего - камерных) с использованием форсунок для подачи топлива в печь. Так, на заводе «НижегородГИПРОнефтехим» была разработана технологическая схема сжигания нефтяных отходов [56]. Согласно данной схеме, нефтяные отходы предварительно отстаиваются в специальной емкости для удаления избыточной воды и частично-нефтепродуктов. Отстоявшиеся отходы перемешиваются и подаются в усреднительные емкости, в которых поддерживается их постоянный состав и происходит нагрев до 60-80°C. Затем, через ротационную форсунку, отходы поступают в печь, где при температуре 1000-1200°C происходит полное сгорание органической части.

Широкое применение также находит сжигание в топках с барботажными горелками [57]. Барботаж подразумевает под собой продувку через слой топлива газообразного агента, например, воздуха. В горелках барботажного типа функции распыливающего устройства выполняет пенный слой. Все пространство распыливания в них можно разделить на три зоны: зону пенного слоя, где происходит распределение обводненного топлива в потоке "первичного" воздуха в виде тонких пленок, разделяющих воздушные пузырьки; зону формирования капель, в которой происходит разрушение пенного слоя; зону стабилизации, представляющую собой сформировавшуюся область дисперсного состава жидкого топлива с постоянной концентрацией капелек топлива в потоке подаваемого сюда "вторичного" воздуха. Барботаж воздуха или горючего газа через слой нефтепродуктов способствует повышению эффективности процессов теплообмена. В процессе горения обводненный слой жидких нефтеотходов в барботажной ванне, через который продувается "первичный" воздух, прогревается до температуры кипения. Взаимодействие образующихся горючих паров с кислородом происходит в зоне горения над слоем, куда непрерывно должны поступать горючие пары и вторичный воздух. Тепло от зоны горения к поверхности нефтеотходов передается посредством конвекции и теплового излучения.

Недостатком всей технологии является дорогостоящая система очистки газов, образующихся в ходе процесса, поскольку сжигание предварительно не очищенных масел сопровождается образованием большого количества золы и высокотоксичных отходящих газов (монооксид углерода, углеводороды, оксиды серы).

Еще одним вариантом термической утилизации нефтяных отходов является сжигание в печах с кипящим слоем теплоносителя [58, 59]. Печь с кипящим слоем представляет собой вертикальный цилиндрический реактор, в котором находятся частицы ожижаемого материала. Процесс псевдооживления происходит благодаря восходящему потоку воздуха, подаваемому в нижнюю часть реактора. В слой кипящего материала сверху, либо через боковые отверстия, подается сжигаемое вещество. Через отверстие в верхней части реактора происходит вынос отходящих газов и продуктов процесса горения. В общем виде, процесс сжигания отходов в установках с кипящим слоем теплоносителя представлен на рисунке 1.5. [57].

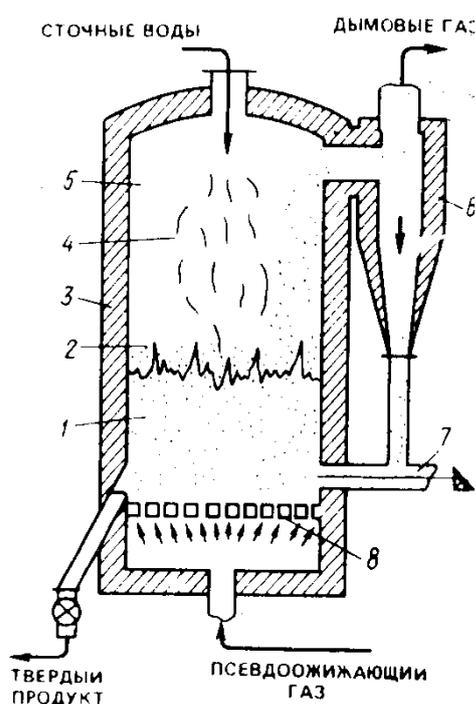


Рисунок 1.5. Схема работы печи с псевдооживленным слоем: 1-плотная фаза ожиженного слоя, 2-разбавленная фаза ожиженного слоя, 3-печь, 4-распыленный загруженный материал, 5-камера, 6-циклонный сепаратор, 7-труба для возврата материалов, 8-газораспределительная решетка

В мировой практике, ведущими компаниями, использующими технологию сжигания топлив и отходов в кипящем слое теплоносителя, являются: «Lurgi AG» (Германия), «Ebara» (Япония), «Foster Wheeler» (США). Однако, в большинстве своем, технологии данных компаний направлены на переработку и утилизацию мусора и твердых

бытовых отходов и не находят широкого применения в термической переработке нефтяных отходов.

В России на предприятиях нефтеперерабатывающей промышленности было построено несколько печей с кипящим слоем для сжигания нефтешламов. Одна из таких установок эксплуатировалась на Уфимском НПЗ. Печь представляла собой вертикальный цилиндрический аппарат, футерованный изнутри огнеупорным кирпичом диаметром 2,6 м, высотой 8 м. В качестве материала для создания кипящего слоя применялся кварцевый песок с размером фракции 0,8 мм, высота слоя составляла 800—1000 м. Температура кипящего слоя рекомендовалась в пределах 600°C, подогрев его осуществлялся топливными форсунками, расположенными как в слое, так и под слоем. Псевдооживление слоя песка создавалось холодным воздухом. Эксплуатация данной печи привела к отрицательным результатам. Причиной этому послужило то, что предварительно подогретый до 600°C слой песка периодически остывал до 400-450°C. При данной температуре в слое песка горение прекращалось, шли процессы крекинга и коксования, т.е. газификация шлама, что приводило к образованию коксовых агломератов и закупориванию кипящего слоя [57]. В то же время, при правильном выборе объекта обезвреживания и соблюдении технологических режимов, печи кипящего слоя работают надежно и эффективно.

Технология сжигания нефтяных отходов в кипящем слое теплоносителя, несомненно, имеет безусловные преимущества перед слоевым или факельным горением топлив по своей эффективности и количеству токсичных выбросов. Однако и в этом случае содержание токсичных примесей в дымовых газах заметно превышает санитарные нормы.

Как видно, существует множество способов термической переработки нефтяных отходов. Однако, все они обладают существенными недостатками, среди которых можно отметить: несоответствие современным экологическим требованиям касательно токсичности выбросов, производимых в процессе сжигания, и требованиям к энергосбережению, экономическая нерентабельность эксплуатации установок, ограничения по типу и свойствам сжигаемых отходов, высокие требования к используемым материалам при создании установок, высокие требования к обслуживанию, неэффективность сжигания отходов и другие. Рассматриваемая в данной работе технология сжигания нефтяных отходов в кипящем слое катализатора восполняет практически все недостатки существующих способов сжигания, обладает значительными

преимуществами и, на сегодняшний день, не имеет аналогов, как в Российской Федерации, так и за рубежом.

1.4. Подходы по термической переработке некондиционных видов топлива, включая битуминозные пески и горючие сланцы

В настоящее время в мире наблюдается тенденция удорожания основных видов топливных и энергетических ресурсов (нефть, газ, уголь). Для регионов, не имеющих значительных запасов собственных природных топливно-энергетических ресурсов, становится актуальным привлечение в энергетику низкокалорийных топлив [60, 61]. В связи с этим разрабатываются способы переработки в энергетических целях таких низкокалорийных и некондиционных видов топлив, как низкосортные угли, горючие сланцы, битуминозные пески и другие.

Наибольший интерес среди таких топлив представляют горючие сланцы и битуминозные пески. Около 52 % сланцев сосредоточены в США (штаты Колорадо, Юта, Вайоминг). Второе место по запасам горючих сланцев в мире занимает Бразилия (21 % от общемирового запаса). На территории России сосредоточено около 849 млрд тонн горючих сланцев, что составляет 11 % мировых запасов. К странам с большим запасом горючих сланцев также относятся КНР и Австралия – около 5% от общемирового запаса. Меньшим, но, тем не менее, существенным запасом горючих сланцев обладают такие страны, как: Болгария, Украина, Великобритания, Германия, Франция, Испания, Австрия, Канада, Италия, Швеция, Эстония.

В топливном балансе России, горючие сланцы занимают последнее место. Основными участками их добычи являются территории вблизи Санкт-Петербурга, русская часть Прибалтийского сланцевого бассейна, а также Поволжье (Озинское, Общесыртовское и Кашпировское месторождения – используются слабо) [62]. По своей природе, горючие сланцы – осадочная (глинистая, известковистая, реже кремнистая) порода, содержащая равномерно распределенное органическое вещество (от 20 до 70%), представленное сапропелевым или гумусо-сапропелевым материалом (керогеном). Кероген – это полимерный органический материал, являющийся одной из форм нетрадиционной нефти. Кероген нерастворим в обычных органических растворителях благодаря своей высокой молекулярной массе (более 1000 г/моль). Каждая молекула керогена является уникальной, поскольку она представляет собой случайное сочетание различных мономеров [63]. Элементный химический состав органической части горючих сланцев, представлен в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Элементный химический состав органической части горючих сланцев и битуминозных песков

Элемент	Содержание (масс. %)
Горючие сланцы	
C	56-82
H	5-10
O	10-40
N	0.2-2.8
S	0.2-11,0
Битуминозные пески	
C	80-85
H	10-12
O	2-3
S	0.1-10

Как видно из таблицы, содержание основных элементов в органической части горючих сланцев может варьироваться в широких пределах.

Другим продуктом, который представляет интерес с энергетической точки зрения, является битуминозный песок. По запасам битуминозных песков лидирующее место в мире занимают Канада и Венесуэла. Запасы нефти в битуминозных песках этих стран составляют, соответственно, 1,7 и 2,0 трлн. баррелей (около 0.23 и 0.27 трлн. тонн). [64]. Третье место в мире по запасам битуминозных песков занимает Россия. Общий объем битуминозных песков в России по оценкам нефтяных операторов British Petroleum (BP) и Oil and Gas Journal (OGJ) составляет 245 млрд. баррелей (около 33 млрд. тонн).

Битуминозные пески – это горючее полезное ископаемое органическая часть которого представляет собой природный битум [65]. Битумы, находящиеся в породах, в том числе в песчаниках, образовались при совместной миграции нефти и воды вследствие отделения от нефти наиболее активных смолисто-асфальтовых веществ с примесью адсорбированных ими тяжелых углеводородов и не связаны с образованием самих пород.

По содержанию битума в песке, битуминозные пески делятся на богатые, или интенсивные (более 10% по массе битума), средние (5-10%) и тощие (до 5%) [65]. Элементный состав битумов в битуминозном песке [66] представлен в таблице 1.2.

Как видно, в отличие от горючих сланцев, наблюдается меньший разброс по содержанию основных элементов. В состав битумов входят парафинонафтенновые

углеводороды (8%), ароматические углеводороды (10%), смолы (51%) и асфальтены (31%) [67].

В мировой практике, горючие сланцы и битуминозные пески используются в основном как источник нефтепродуктов и органических веществ. Процессы их получения осуществляются либо непосредственно на месте добычи, путем разжижения паром органической составляющей породы с последующей откачкой либо на специализированных заводах по переработке. Однако данные методы являются весьма энерго- и ресурсозатратными. Кроме того, эффективность таких процессов не слишком высока - согласно нынешним прогнозам, добыча нефтепродуктов из таких источников в обозримом будущем будет удовлетворять всего нескольким процентам от мировых потребностей.

В России горючие сланцы и битуминозные пески в основном применяются как источник топлива и технологическое сырье, а также находят свое применение в строительстве. Из горючих сланцев получают масла и смолы. Первые идут в качестве топлива на электростанции, а смолы являются ценным химическим сырьем для производства различных продуктов. Битуминозные пески, в настоящее время, в основном используются в строительстве дорог и различных сооружений [68]. В случае комплексной переработки извлеченного из песка битума, получают водород, кокс, углеводороды, жидкое топливо. Минеральная часть может использоваться в строительстве [65]. В качестве топлива битуминозные пески не используются в связи с низким содержанием органической составляющей.

Одним из перспективных методов использования таких топлив может быть сжигание для получения теплоты [69]. Кроме того, сланцевая зола и песок могут найти применение в цементном производстве, для каменного литья, получения легких заполнителей типа агломерата, известкования почв и других целей [70, 71]. Следует отметить, что сланцы с содержанием горючей массы на уровне 50% могут быть использованы как топливо для котельных ТЭЦ. Таким параметрам соответствуют сланцы Прибалтики, Европейской части Российской Федерации [69, 72, 73]. Дополнительное обогащение позволяет увеличить эффективность использование таких сланцев в качестве топлива. Однако в некоторых регионах находятся значительные месторождения сланцев с низким содержанием органической составляющей [60]. В исходном виде такие сланцы не соответствуют по своим показателям качеству топлива для сжигания. Прочная связь органического вещества с минеральной составляющей не позволяет применять существующие методы обогащения горючих сланцев для получения концентратов с

высоким содержанием керогена, и, соответственно, затрудняет их использование в качестве топлива в котельных с традиционными методами сжигания.

Несмотря на все трудности, с которыми приходится сталкиваться при организации процесса сжигания некондиционных топлив, в мире существует большое количество способов его осуществления [74]. Так, например, в Ленинградском политехническом институте был разработан метод низкотемпературного вихревого сжигания (НТВ) пыли грубого помола при организации многократной рециркуляции частиц топлива в нижней части топочной камеры на котле типа БКЗ-75-39Фсл [75,76]. Метод был внедрен на одном из котлов ТЭЦ г. Ахтме (Эстония) для сжигания горючего сланца. Однако, как показала практика, среди недостатков этого метода необходимо выделить высокий эрозийный износ экранных труб в нижней части топки и увеличение потерь теплоты с продуктами сгорания из-за использования большого избытка воздуха. Кроме того, вследствие высокого содержания серы в сланце, выбросы сернистых соединений остаются слишком высокими.

В 1985 году в институте термофизики и электрофизики АН ЭССР (ИТЭФ), на основе обобщения опыта пылевидного сжигания эстонских сланцев с предварительной газификацией их в кипящем слое, разработан комбинированный метод сжигания горючих некондиционных топлив с использованием топки с кипящим слоем [77]. По данной технологии, исходное топливо газифицируется воздухом в газификаторе с кипящим слоем при температуре 1073 К, а низкокалорийные горючие газы сжигаются в топках парогенераторов. Метод предназначен для облегчения условий работы котельных агрегатов (т.к. осуществляется разгрузка парогенератора от прохождения через газоходы большого количества золы), повышения их надежности и снижения вредных выбросов в окружающую среду. К основным недостаткам метода, как отмечают сами же разработчики, относятся высокое содержание сульфидных соединений в зольных остатках (при сжигании серосодержащих топлив) и относительно высокий, по сравнению с факельным сжиганием, механический недожог.

Одним из примеров непосредственного сжигания некондиционных видов топлива является прямое сжигание сланцев на Сызранской ТЭЦ. Опыт работы ТЭЦ показывает, что использование в энергетике высокосернистых сланцев при прямом сжигании затрудняется из-за высокого уровня загрязнения атмосферы. Наибольшую опасность представляет сернистый ангидрид, образующийся в больших количествах при сжигании. На Сызранской ТЭЦ, при прямом сжигании сланца в шахтномельничных топках, в окружающую среду выбрасывалось более 50 г/(кВтч) SO₂, что значительно превышает допустимые нормы [78].

Таким образом, прямое сжигание сланца, даже с применением новых технологий, связано с многочисленными трудностями, главными из которых являются отсутствие необходимой экологической безопасности процессов.

Наряду с традиционными методами непосредственного сжигания сланца в топках парогенераторов с различной организацией процесса (факельный, вихревой, кипящий слой, циркуляционный кипящий слой (ЦКС)) [79, 80, 81, 82], разрабатываются методы, основанные на сжигании горючих сланцевых продуктов, получаемых в процессе пиролиза сланца в различных технологических схемах. Таковую организацию сжигания сланца можно рассматривать как двухступенчатую, первой ступенью которой является внутрицикловая термическая подготовка сланца с целью получения чистого и более качественного энергоносителя [83, 84].

К новым способам сжигания горючих сланцев относится двухступенчатый метод сжигания в аэрофонтанирующем слое с предварительной термической обработкой топлива, разработанный в ЭНИН (г. Москва) [85]. Согласно этому способу, на первой стадии осуществляется полукоксование сланца в модуле аэрофонтанного предтопка (АФП), в состав технологического оборудования которого входят аэрофонтанная топка (АФТ), реактор предварительной термической обработки сланца, системы обеспыливания и т.д.; на второй - газификация коксо-зольного остатка в топке энергетического котла. Все процессы проходят при температуре 400°C. Данный способ был апробирован на опытно демонстрационной установке УТТ-2-12,76 с водогрейным котлом (модуль АФП) при сжигании менилитового и кашпирского сланца [86]. В [76] отмечается, что способ сжигания низкосортного топлива на базе модулей аэрофонтанных предтопков позволяет существенно улучшить экологические показатели. Так, без использования системы очистки дымовых газов, содержание вредных примесей составляет: 123 мг/нм³ SO₂, 160 мг/нм³ NO_x и 12 мг/нм³ летучей золы. Эти значения существенно ниже средних величин содержания вредных примесей в отходящих газах ГРЭС. Тем не менее, такие значения не соответствуют современным ужесточившимся экологическим нормам по выбросам.

За рубежом, главным образом в США, ведутся интенсивные исследования по созданию процессов и агрегатов для термического разложения горючих сланцев, битуминозных песков и других некондиционных видов топлива. В настоящее время к перспективным процессам и агрегатам, прошедшим промышленные испытания и готовым к внедрению, можно отнести:

- 1) установка «Юнокал» (Unocal oil shale plant), созданная в 1976 году в Парашют Крик, штат Колорадо. В данной технологии, измельченный сланец размером 3.2-50.8 мм подается через дно реторты. Горючие газы, генерируемые при внутреннем сгорании,

поступают через верхнюю часть. По мере прохождения сверху вниз происходит пиролиз поступающих частиц сланца. Пиролиз происходит при температуре 510-540°C. Проектная производительность такой установки по смоле составляет 1600 м³/сут [87, 88];

2) процесс «Тоско-2» (Tosko-2) [89], в котором мелкозернистое топливо (до 12 мм) нагревается горячими дымовыми газами до 260 °С, а затем до 650 °С путем его смешения с циркулирующим твердым теплоносителем – керамическими шарами. Достоинства процесса «Тоско-2»: высокий выход смолы (100% от лабораторного), малый объем парогазовой смеси, низкая температура застывания смолы, что позволяет транспортировать ее по трубопроводам к месту переработки. Процесс испытан на установке с производительностью 900 т/сут;

3) процесс «Парахо» (Paraho process) [90]. Горючий сланец размерами 9-75 мм подается в верхнюю часть реторты через вращающийся распределитель. Поступающая в реторту снизу смесь газа и воздуха нагревается идущим навстречу полукоксом, при этом газ загорается, что вызывает горение остаточного углерода в полукоксе при температуре от 700 до 800 °С. Образующиеся газы в зоне над газораспределительными трубками нагревают сланец до температуры полукоксования (около 500 °С). Парогазовая смесь поднимается, нагревая поступающий в реторту сланец, и выводится из верхней части реторты в конденсационную систему. Разработан проект установки с производительностью по смоле 318-795 м³/сут. [91].

В Бразилии фирмой «Петробрас» разработан процесс «Петросикс», предназначенный для переработки горючих сланцев [90, 92, 93]. Схема переработки сланца по этому методу имеет общие черты с процессом «Парахо». Горючий сланец от 12 до 75 мм поступает через верхнюю часть реторты, в то время как горячие газы вводят в середину реторты. Движущимся противотоком горячего газа происходит нагрев сланца до 500 °С. Парогазовую смесь переводят в систему конденсации. Парогазовая смесь после циклонной очистки поступает в электрофильтр, пары сланцевого масла направляются в отделение конденсации, а газ сжимают в компрессоре и разбивают на три части. Одну часть сжатого газа нагревают в печи до температуры 600 °С и возвращают обратно в середину реторты для нагрева горючего сланца, а другая часть холодного газа циркулирует в нижней части реторты, охлаждает полукоксы, нагревается сама и поднимается в секции пиролиза как дополнительный источник тепла для нагрева горючих сланцев. Третья часть подвергается дальнейшему охлаждению, а затем направляется в блок подготовки газа, где производят горючий газ, сжиженный нефтяной газ и восстанавливают серу. Проводились опытные работы на установке с

производительностью по сланцу 2200 т/сут. Эта установка рассчитана на получение из сланцев месторождения Ирати около 160 м³сут смолы, 36500 м³/сут газа и 19 т/сут серы.

Фирмами «Лурги» и «Рургаз» разработан универсальный процесс «Лурги-Рургаз» (Lurgi-Ruhrigas process) для переработки углей, горючих сланцев, нефтяных песков и жидких углеводородов [94, 95]. В данной технологии применяются мелкие частицы горючих сланцев в размере от 6,3 до 12,7 мм. В качестве теплоносителя в процессе используется горячая зола, смешанная с песком или другими более прочными материалами. Измельченный горючий сланец подают в верхнюю часть реторты и смешивают с нагретым до 550 °С шлаком сланца в механической мешалке (шнек). В реакторе и далее в сепараторе происходит разложение сланца. Применимость процесса была продемонстрирована при переработке горючих сланцев на опытной установке с производительностью 16 т/сут. Выход продуктов при переработке колорадских сланцев составил в % (в расчете на сланец с выходом смолы 125 л/т и влажностью 0,5%): тяжелой смолы - 3,06, средней - 8,68, бензина - 1,33, газа - 2,66. Тем не менее, метод обладает рядом недостатков, среди которых можно выделить – высокое содержание механических примесей в смоле (до 40% в тяжелой смоле).

Для производства газа из сланцев разрабатывается практически только один процесс - гидрогазификация. Эти исследования ведутся Институтом газовой технологии (ИГТ) в США [94, 96]. Пиролиз сланца осуществляется в атмосфере водорода под давлением. Достоинством метода является возможность переработки как богатых, так и относительно бедных сланцев, возможность получения в качестве целевого продукта как газа, так и средних дистиллятов, высокая степень конверсии органического углерода в целевые продукты (для колорадских сланцев 95%, для восточных 70-85%, что в 2-3 раза выше, чем при обычной сухой перегонке). Тем не менее, реализация процесса переработки сланцев по данной технологии является весьма дорогостоящей. Кроме того, процесс проходит под давлением и в среде водорода, что делает его достаточно опасным и требующим к себе повышенного внимания.

Из всего вышеизложенного можно заключить, что несмотря то, что существует большое количество способов сжигания и термической переработки некондиционных видов топлива, в том числе горючих сланцев и битуминозных песков, все они обладают определенными недостатками и ограничениями в применении, некоторые из которых делают принципиально невозможным их использование в современной промышленности. К таковым можно отнести дорогостоящее оборудование и обслуживание установок по сжиганию и переработке, специфические условия эксплуатации, такие, как большие избытки воздуха, работа под давлением, высокие температуры и т.п. В свою очередь,

данные условия диктуют повышенные требования к конструкционным материалам, используемым при проектировании и создании установок. Также, зачастую, предъявляются особые требования к используемому топливу. Среди них можно выделить: определенный состав топлива, влажность, содержание тех или иных примесей и другие. Однако самым важным фактором, накладывающим ограничения на существующие технологии, является экологический фактор. Большая часть из существующих методов сжигания и переработки некондиционных топлив не удовлетворяет существующим на сегодняшний день санитарным нормам относительно содержания механических и токсичных примесей, таких как CO, оксиды азота, SO₂, недоокисленные углеводороды и т.п., что делает применение этих методов либо экологически небезопасным, либо экономически нецелесообразным из-за значительных затрат на газоочистку.

1.5. Заключение к литературному обзору

В заключение, можно сделать вывод, что на сегодняшний день в мире остро стоят такие проблемы как:

- 1) Утилизация и переработка тяжелых высокосернистых нефтей, отходов нефтедобычи и нефтепереработки. Ежегодное их накопление ставит под угрозу экологическую безопасность, а также является показателем недостаточной эффективности существующих технологий нефтепереработки.
- 2) Необходимость вовлечения в общий энергобаланс альтернативных некондиционных видов топлива, таких как горючие сланцы и битуминозные пески. Запас таких видов топлива, в пересчете на горючую часть, превышает все разведанные запасы нефти в мире.

В мире в целом, и в России в частности, отсутствует технология, способная решить обозначенные выше проблемы. Существующие на данный момент способы и подходы их решения, в той или иной мере обладают рядом своих недостатков, что делает их недостаточно эффективными и целесообразными. Среди основных недостатков, которыми в той или иной мере обладают существующие технологии, следует выделить:

- Низкая эффективность сжигания и переработки используемого сырья
- Жесткие условия проведения процесса, например, высокая температура, давление и т.п., что требует дополнительных энергозатрат в виде электроэнергии или традиционных топлив.
- Повышенные требования к конструкционным материалам, связанные с указанным выше пунктом
- Сложности в эксплуатации и обслуживании установок

- Повышенные требования к качеству используемого сырья (в первую очередь постоянство состава)

- Несоответствие существующим экологическим стандартам и нормам выбросы в атмосферу таких токсичных веществ, как CO, оксиды азота, углеводороды, диоксины, бензпирены, SO₂, а также механические примеси.

Таким образом, для решения обозначенных проблем, необходима разработка нового способа сжигания вышеперечисленных видов топлива, обеспечивающего высокую технико-экономическую эффективность и соответствие всем экологическим нормам по выбросам.

Разработанный в Институте Катализа им. Г.К. Борескова метод сжигания в кипящем слое катализатора может стать эффективным способом, удовлетворяющим предъявляемым требованиям [11, 12]. Данная технология уже отработана и успешно применяется для сжигания угля в применении к локальному теплоснабжению [6]. Котельные построенные на основе кипящего слоя катализатора показывают высокую эффективность, экономическую рентабельность и соответствие экологическим нормам.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Исследование состава и свойств углеводородного сырья и продуктов его окисления

Для исходного сырья и продуктов окисления определялись плотность, зольность, влажность, элементный состав, количество летучих компонентов.

2.1.1. Анализ исходного углеводородного сырья

Для тяжелой высокосернистой нефти были определены такие характеристики, как плотность и элементный состав.

Плотность определялась при помощи ареометра (ГОСТ 3900-85).

Содержание в исходной нефти таких элементов, как сера, водород, азот и углерод, определяли на приборе CHNS элементный анализатор VARIO EL CUBE производства фирмы Elementar Analysensysteme GmbH, Germany. Принцип действия анализатора основан на каталитическом сжигании при высокой температуре предварительно взвешенной анализируемой пробы, очистке, осушке, адсорбционном разделении продуктов сгорания, и последующем детектировании катарометром.

Дополнительно, для экспресс-определения содержания серы в нефти, применялся метод рентгенофлуоресцентного анализа на анализаторе ARL -Advant'x с Rh - анодом рентгеновской трубки (ГОСТ Р 51947-2002). Принцип метода заключается в том, что испытуемый образец помещается в пучок лучей, испускаемых источником рентгеновского излучения. Затем измеряются характеристики энергии возбуждения от рентгеновского излучения и сравниваются полученные сигналы счетчика импульсов с сигналами счетчика, полученными при испытании заранее подготовленных калибровочных образцов.

Для битуминозных песков и сланцев определялись такие характеристики, как насыпная плотность, элементный состав, зольность, влажность, количество летучих компонентов.

Насыпная плотность образцов определялась при помощи взвешивания заранее отмеренного объема материала. Сущность метода заключается в том, что пробу измельченного материала загружают в конус (бункер), расположенный на определенной высоте над приемным сосудом, объем и массу которого предварительно определяют. После быстрого открытия затвора конуса образец поступает в приемный сосуд (мерную емкость). Насыпную плотность рассчитывают, как отношение массы свеженасыпанного материала к его объему.

Элементный состав образцов горючих сланцев и битуминозных песков определялся методом рентгенофлюоресцентного анализа, так же, как и в случае нефти.

Зольность образцов до сжигания определялась согласно ГОСТ 11022-95. Сущность данного метода заключается в том, что пробу топлива сжигают в муфельной печи, нагреваемой с определенной скоростью до температуры $815 \pm 10^\circ\text{C}$, и выдерживают при этой температуре до постоянной массы. Зольность в процентах рассчитывают по массе остатка после прокаливании, согласно формуле:

$$A = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

где m_1 – масса тигля, г;

m_2 – масса тигля с пробой, г;

m_3 – масса тигля с золой, г.

Влажность исходных образцов определялась одноступенчатым методом по ГОСТ Р 52911-2008. Навеску пробы высушивают в сушильном шкафу при $105-110^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха до постоянной массы. Массовую долю общей влаги рассчитывают по потере массы навески, согласно формуле:

$$W_t = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

где m_1 – масса бюкса с крышкой и пробой до сушки, г;

m_2 – масса бюкса с крышкой и пробой после сушки, г;

m_3 – масса пустого бюкса с крышкой, г.

Количество летучих компонентов в исследуемых образцах определялось по ГОСТ 6382-2001. Для этого навеску пробы нагревают без доступа воздуха при температуре 900°C в течение 7 минут. Выход летучих веществ в процентах рассчитывают по потере массы навески за вычетом потери массы, обусловленной влажностью пробы, согласно формуле:

$$V^a = \frac{100(m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} - W_t$$

где m_1 – масса пустого тигля с крышкой, г;

m_2 – масса тигля с крышкой и пробой до испытания, г;

m_3 – масса тигля с крышкой и нелетучим остатком после испытания, г;

W_t – массовая доля влаги в аналитической пробе, %.

Для исследованных в данной работе нефтешламов определялись такие характеристики, как влажность, зольность и содержание нефтепродуктов. Влажность и зольность образцов определялась так же, как и в случае горючих сланцев и битуминозных песков. Содержание нефтепродуктов в рабочей массе нефтешламов определялось из общей массы нефтешлама за вычетом массы влаги и зольного компонента.

Для органической части сухого илового осадка коммунальных очистных сооружений элементный состав определялся так же, как и в случае тяжелой нефти.

Содержание ртути определяли рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL-Advant'x (Швейцария) с Rh-анодом рентгеновской трубки.

Содержание влаги в иловом осадке определяли по ГОСТ 26713-85 (Удобрения органические. Метод определения влаги и сухого остатка). Зольность сухого илового осадка определяли по ГОСТ 26714-85 (Удобрения органические. Метод определения золы).

Теплоту сгорания сухого илового осадка определяли и в калориметре ИКА С200 (Germany) и по формуле Д.И. Менделеева [73] (с учетом теплоты, расходуемой на испарение воды):

$$Q^r_i \text{ (ккал/кг)} = 81C^r + 246H^r - 26(O^r - S^r)$$

2.1.2. Анализ газообразных продуктов окисления углеводородного сырья

Продукты сжигания топлив в кипящем слое катализатора можно разделить на две составляющие – газообразные продукты сжигания и зола. Анализ газообразных продуктов окисления углеводородного сырья осуществлялся несколькими методами, в зависимости от условий и задач эксперимента.

По первому методу, анализ отходящих газов производился при помощи газоанализатора «ПОЛАР», соответствующего ГОСТ Р 50759-95. Принцип действия газоанализатора основан на применении комплекта электрохимических и оптических датчиков для измерения содержания газовых компонент анализируемой пробы, термоэлектрического преобразователя (термопары) типа «К» для измерения температуры

газового потока, дифференциального полупроводникового датчика для измерения избыточного давления (разрежения) и в комплекте с пневмометрической напорной трубкой типа Пито или НИИОГАЗ для определения скорости и объемного расхода газового потока. Прибор предназначен для определения концентрации таких газов, как кислород, CO₂, CO, NO и NO₂, SO₂, а также углеводородов.

Анализ отходящих из реактора газов по второму методу проводился с использованием комплекса «ХРОМОС ГХ-1000» (ТУ 4215-003-50686735-06) с насадочной колонкой из нержавеющей стали 6 м x 2 мм, заполненной активированным углем АГ-5 фракции 0.2-0.3 мм, ГОСТ 20777-75, и детектором по теплопроводности. Режим работы хроматографа при проведении измерений: температура термостата колонок и обогреваемого крана-дозатора - 80°C, температура детектора - 110°C, расход газ-носителя (гелия) - 20 см³/мин. Компьютер подключен к комплексу «ХРОМОС ГХ-1000» с установленной программой управления хроматографом, которая позволяет произвести накопление данных и их обработку.

В случае сжигания иловых осадков сточных вод, отходящие газы также анализировались на содержание таких высокотоксичных примесей, как полихлорированные бибензо-п-диоксины и дибензофураны. Анализ проводился по содержанию полихлорированных бибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в силикагеле (после прокачки отходящих газов через силикагель в соответствии с методикой проведения анализа) в аккредитованном испытательном аналитическом центре Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН в лаборатории экологических исследований и хроматографического анализа, методом хромато-масс-спектрометрии в соответствии с нормативной методикой: «Методика выполнения измерений массовой концентрации полихлорированных бибензо-п-диоксинов и дибензофуранов газовых выбросов в атмосферу методом хромато-масс-спектрометрии», ПНД Ф 13.3.10-97.

2.1.3. Анализ твердых продуктов окисления углеводородного сырья

Для твердых продуктов окисления углеводородного сырья определялись такие характеристики, как зольность, степень выгорания, элементный состав.

Зольность продуктов окисления определялась по ГОСТ 11022-95, аналогично случаю анализа исходного углеводородного сырья.

Исходя из значения зольности исходного сырья и зольности конечного продукта окисления, определялась степень выгорания органической составляющей сырья. Степень выгорания горючей массы твердого топлива определялась по формуле:

$$\beta(\%) = 10000(A^c_{\text{ост}} - A^c_0)/A^c_{\text{ост}}(100 - A^c_0),$$

где A^c_0 – исходная зольность сухого топлива, %; $A^c_{\text{ост}}$ – зольность сухого остатка, %.

Как и в случае с исходным углеводородным сырьем, элементный анализ продуктов окисления осуществлялся при помощи рентгенофлуоресцентного анализа.

Токсичность золы, в случае сжигания иловых осадков сточных вод, определялась в ФГУ «Центр лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу» с использованием следующих методик:

- Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний (*Daphnia magna*), ФР.1.39.2007.03222.
- Методика определения токсичности проб поверхностных пресных, грунтовых, питьевых, сточных вод, водных вытяжек из почвы, осадков сточных вод и отходов по изменению оптической плотности культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer), ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 /16.1:2.3:3.7-04.

Определение класса опасности золы от каталитического сжигания илового осадка проводили в ФГУ «Центр лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу» в соответствии с «Критериями отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей среды», утвержденным приказом МПР России от 15.06.2001 г. № 511 на основе данных химического анализа золы в соответствии с методиками:

- Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, ПНД Ф 16.1: 2.3: 3.11-98.
- НСАМ № 487-ХС. Определение натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, титана, марганца и железа в горных породах, объектах окружающей среды атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой, ФР.1.31.2012.12379.

- Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений содержания ртути в твердых объектах методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии, ПНД Ф 16.1: 2.3: 3.10-98

Расчет был выполнен с помощью разработанной НПП «ЛОГУС» программы «Определение класса опасности отходов. Справочник отходов», которая имеет сертификат соответствия № ЕСС.СС.06.ПП.012-08 от 09.10.2008 г. и сертификат соответствия № ЕСС.СС.06.ПП.06-08.

2.2. Физико-химические методы исследования катализаторов глубокого окисления

Для исследования катализаторов для кипящего слоя, в работе использовалось два промышленных катализатора глубокого окисления органических веществ, применяемые для каталитического сжигания топлив: ЩКЗ-1 (ТУ 2171-005-51444844-01) производства ООО «Щелковский катализаторный завод», г. Щелково и ИК-12-73 (ТУ 6-68-102-89) производства ОАО «Катализатор», г. Новосибирск. Для сравнения, были приготовлены два лабораторных образца оксидного алюмомедномагнийхромового $\text{CuO-MgO-Cr}_2\text{O}_3$ катализатора на различных носителях: (КГО-S20) - с использованием сферического носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фирмы Sasol Germany GmbH (Германия), и (КГО-O30) - с использованием сферического носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ производства Научно-технологического отдела прикладного катализа (НТО ПК) Института катализа СО РАН. Оба катализатора получены методом пропитки носителя по влагоемкости растворами, содержащими бихромат меди и бихромат магния, с последующими двухчасовыми сушкой при 110°C и прокалкой при 700°C . Состав и свойства катализаторов приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Характеристика катализаторов глубокого окисления

Катализатор	Размер частиц, мм	Состав, %
ЩКЗ-1	1,75	Cr_2O_3 -6.5, CuO -3.5
ИК-12-73	1,75	Cr_2O_3 -17, MgO -3.6, CuO -1.7
КГО-S20	1,8	Cr_2O_3 -15.2, MgO -3.3, CuO -1.5
КГО-O30	1,75	Cr_2O_3 -22.9, MgO -4.8, CuO -2.3

Образцы катализаторов, промышленные и лабораторные, исследовались комплексом физико-химических методов.

а) Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре Bruker D8 Advanсed 2011 (Германия) с применением линейного детектора Lynсхеуе, с использованием монохроматизированного излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$). Шаг по 2θ составлял $0,05^\circ$, время накопления - 1 с в каждой точке. Идентификация фазового состава проводилась с помощью базы данных Powder diffraction file.

б) Рентгенофотоэлектронная спектроскопия

Исследования образцов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводились на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS. Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PNOIBOS-150 и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным Al/Mg анодом. Для записи спектров использовалось немонхроматизированное излучение Al $\text{K}\alpha$ ($h^* = 1486.61$ эВ). Калибровка шкалы энергий связи (Есв) производилась методом внутреннего стандарта по линии Al $2p$ алюминия (Есв = 74.20 эВ), входящего в состав носителя. Относительные концентрации элементов в зоне анализа определялись на основании интегральных интенсивностей РФЭС линий с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов [97]. Для детального анализа использовалось разложение спектров на индивидуальные составляющие. Соответственно, после вычитания фона по методу Ширли [98], экспериментальная кривая раскладывалась на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов в различном химическом окружении. Обработка данных производилась с помощью пакета программ CasaXPS. Форма пиков аппроксимировалась симметричной функцией, полученной умножением функций Гаусса и Лоренца.

в) Электронная микроскопия высокого разрешения

Снимки поверхности катализаторов были получены с использованием микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением решетки 0,14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ.

г) Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Измерения содержания элементов на поверхности катализаторов проводились с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на спектрометре Phoenix, оснащенном Si (Li) детектором с разрешением 130 эВ.

д) Оптическая эмиссионная спектроскопия

Содержание элементов, входящих в состав активного компонента в катализаторах (Cu, Mg, Cr) определялось методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ОЭС-ИСП) на оптическом эмиссионном спектрометре «Optima 4300 DV», фирмы Perkin Elmer (США).

е) Изотерма БЭТ

Удельная поверхность, объем пор и средний радиус пор носителей и катализаторов определялись на основе данных изотерм низкотемпературной адсорбции азота, полученных на установке ASAP-2400 фирмы Micromeritics, США.

ж) Механическая прочность

Измерение прочности гранул катализаторов проводилось на приборе ПИГ-2А согласно «Методике определения механической прочности носителей и катализаторов в условиях истирания» и Инструкции по эксплуатации «ИК 82-31.00.00ИЭ». Метод определения скорости истирания катализатора заключается в следующем: пробу катализатора вращают в течение определенного периода времени в цилиндрическом барабане. Мелочь, образующуюся при истирании во время испытаний, отделяют путем просеивания через стандартное сито. Прочность образца характеризуется скоростью истирания гранул:

$$Y (\%) = 100(m_0 - m_\tau)/m_0,$$

где m_0 – исходная навеска катализатора; m_τ – вес катализатора в момент времени τ .

2.3. Тестирование катализаторов глубокого окисления в реакции окисления CO и CH₄

Катализаторы для процесса сжигания топлива тестировались в реакции окисления оксида углерода, как одного из основных компонентов, образующихся в процессе горения твердых топлив и органических отходов на стадии термического пиролиза и в процессе выгорания коксового остатка. В качестве дополнительной сравнительной характеристики,

измерялась каталитическая активность образцов в реакции окисления метана кислородом воздуха.

2.3.1. Тестирование катализаторов глубокого окисления в реакции окисления CO

Тестирование в реакции окисления окиси углерода (CO) проводилось по двум методикам:

1) в проточной установке с кварцевым реактором (с эффективным объемом 0,015 см³) и печью для его обогрева, позволяющей проводить испытания при температурах до 1150°C. Установка снабжена ИК-Фурье анализатором фирмы MIDAC corporation (Irvine, California, USA). Компьютерное управление установкой осуществлялось с помощью программно-аппаратного комплекса «Катана», версии 5.10.

Согласно данному методу, навеска катализатора в количестве 0,015 см³ фракции 0.5-0.25 мм помещалась в реактор, в который, затем, подавалась реакционная смесь с объемной скоростью 240 см³/мин состава: 5000 ppm CO, 3000 ppm O₂ (коэффициент избытка кислорода – 1,2 по сравнению со стехиометрией), 5 % об. паров H₂O и He. Тестирование образцов катализаторов проводилось в температурном диапазоне 500 – 750°C. Степень конверсии CO определялась по изменению концентрации монооксида углерода на выходе из реактора, по сравнению с исходным значением.

2) на приборе «Хемосорб» (Россия), состоящем из реактора, автоматического анализатора содержания газов-сорбатов в пробах, системы автоматического управления и обработки информации и персонального компьютера. Схема установки представлена на рисунке 2.1.

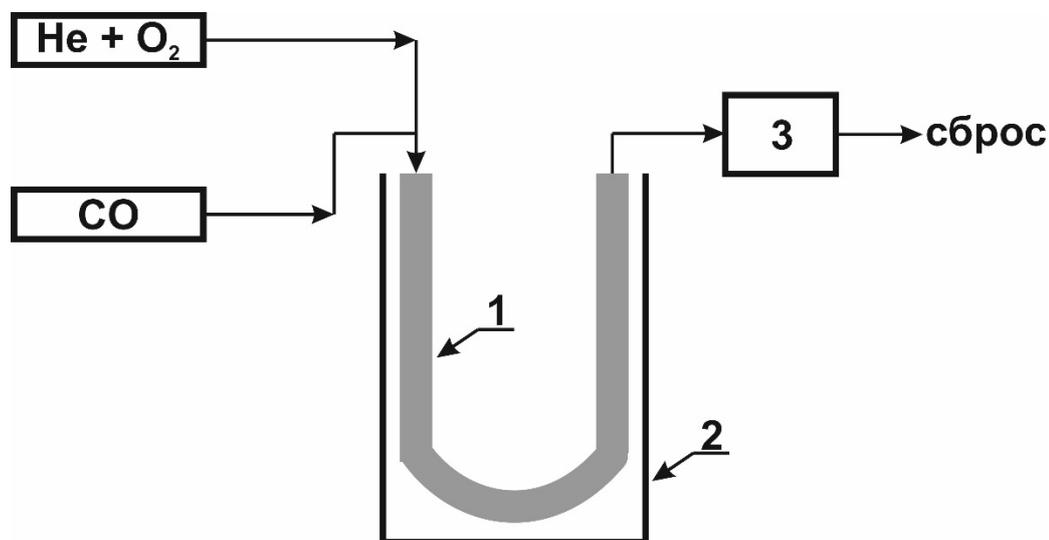


Рисунок 2.1. Схема установки «Хемосорб». 1 – U-образный реактор, 2 – печь, 3 – катарометр.

Согласно данному методу, 0.1 г катализатора помещается в U-образный кварцевый реактор объемом 13,6 см³, через который непрерывно проходит стационарный поток газа-окислителя — смесь гелия (80 об. %) и кислорода (20 об. %), со скоростью 30 мл/мин. На входе реактора размещается пробоотборник, на который подается монооксид углерода. Через каждые 60 сек импульсом пробоотборника подается СО в количестве 100 мкл в реактор, помещенный в печь, обеспечивающую проведение процесса при заданной температуре. Изменение концентрации СО на выходе из реактора фиксируется с помощью катарометра. При тестировании, температура в реакторе изменялась от 100 до 600°C со скоростью 5°C/мин.

2.3.2. Тестирование катализаторов глубокого окисления в реакции окисления CH₄

Тестирование катализаторов в реакции окисления метана проводилось на проточно-циркуляционной каталитической установке «ПЦКУ-1» (Россия), состоящей из системы формирования потоков газов, дозатора жидкости, реактора, холодильника-сепаратора, системы автоматического управления и обработки информации, основанной на использовании современных технических средств и персонального компьютера. Схематично установка представлена на рисунке 2.2.

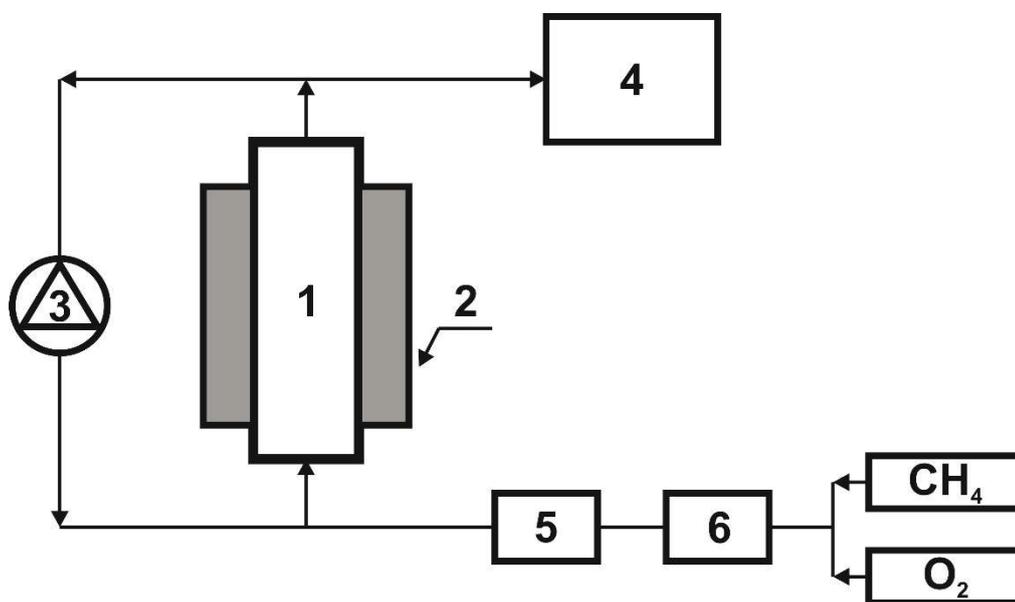


Рисунок 2.2. Схема установки «ПЦКУ-1». 1 – реактор, 2 – печь, 3 – циркуляционный насос, 4 – хроматограф, 5 – испаритель, 6 – термостат.

Согласно методике проведения экспериментов на «ПЦКУ-1», навеска исследуемого образца помещается в реактор объемом 20 см³, который соединен с циркуляционным насосом в проточно-циркуляционный контур. В контур подается поток исходной реакционной смеси – смесь метана и кислорода в необходимом соотношении.

Из контура выходит поток конечной реакционной смеси, концентрация метана в котором детектируется при помощи газового хроматографа. При проведении измерений, температура в реакторе составляла 500°C.

2.4. Исследование процесса горения углеводородного сырья в кипящем слое катализатора

В работе исследовалось сжигание различных видов топлива, как твердых, так и жидких в кипящем слое катализатора.

2.4.1. Сжигание твердого топлива в кипящем слое катализатора

Сжигание различных видов твердого топлива, таких, как уголь, нефтешламы, иловые остатки в кипящем слое катализатора проводилось на установке, схема которой представлена на рисунке 2.3. Установка состоит из емкости с топливом, из которой при помощи пневмотранспорта топливо, через боковое отверстие в нижней части, продуваемое воздухом, подается в реактор с кипящим слоем, диаметром 40 или 75 мм. Также, снизу в реактор подается нагретый с помощью воздухонагревателя воздух. Расход воздуха контролируется при помощи ротаметров. После реактора, зола отделяется от отходящих газов в циклоне и попадает в емкость для сбора золы. Отходящие газы после циклона направляются на анализ.

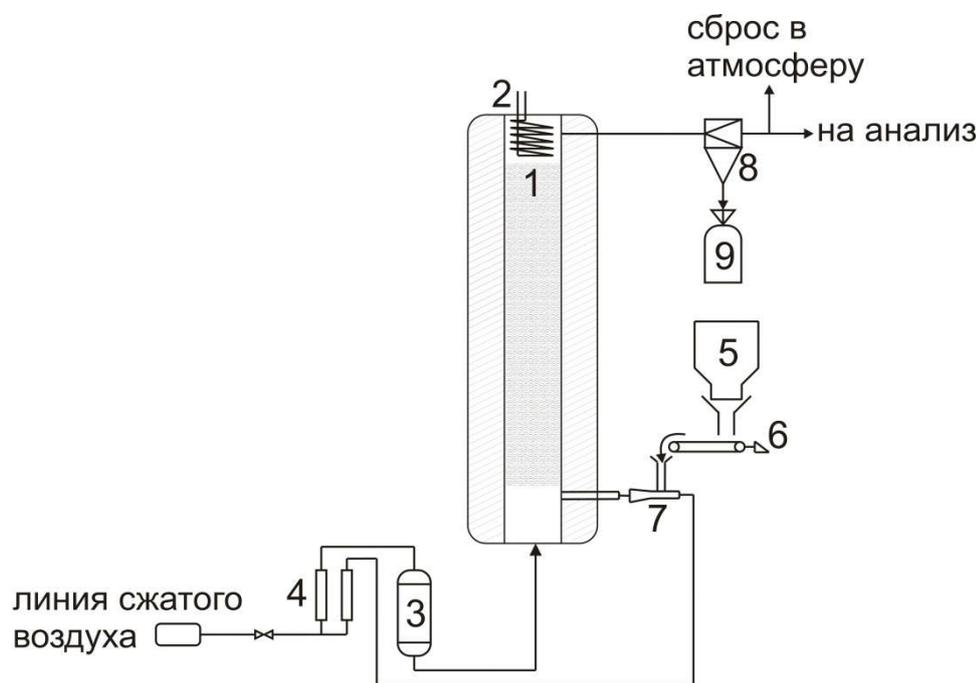


Рисунок 2.3. Установка для сжигания топлив в кипящем слое катализатора. 1-реактор, 2-теплообменник, 3-воздухонагреватель, 4-ротаметры, 5-емкость с топливом, 6-транспортер, 7-форсунка, 8-циклон, 9-емкость для сбора золы, 10-электрообогрев реактора.

2.4.2. Сжигание жидкого топлива в кипящем слое катализатора

Для сжигания в кипящем слое катализатора жидких топлив, таких как тяжелая высокосернистая нефть, установка из п. 2.4.1. была модернизирована и снабжена емкостью для жидкого топлива. Из этой емкости, при помощи насоса, топливо, через боковое отверстие в нижней части, продуваемое воздухом, подается в реактор с кипящим слоем, диаметром 40 мм. Кроме того, установка была оснащена узлом подачи твердого связующего соединений серы из бункера в реактор при помощи шнекового дозатора (рисунок 2.4.).

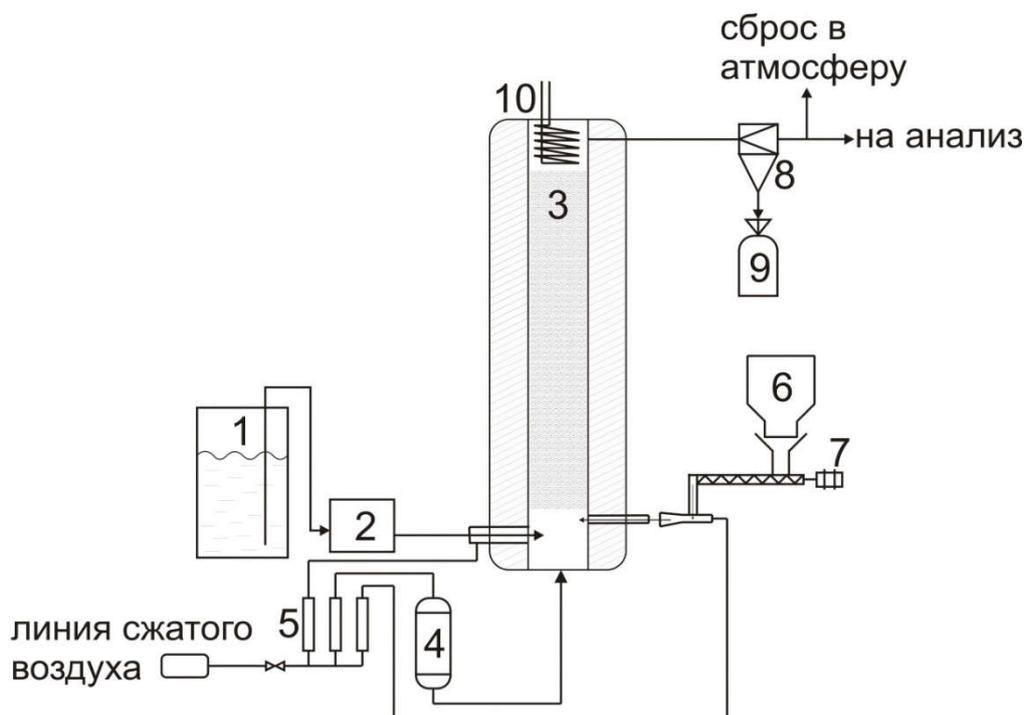


Рисунок 2.4. Модернизированная установка для сжигания жидких топлив в кипящем слое катализатора. 1-емкость с жидким топливом, 2-насос, 3-реактор, 4-воздухонагреватель, 5-ротаметры, 6-бункер с твердым связующим, 7-шнековый дозатор, 8-циклон, 9-емкость для сбора золы, 10-теплообменник, 11-электрообогрев реактора.

2.5. Исследование связывания SO_2 в реакторе стационарного слоя

2.5.1. Связывание SO_2 кальцитом

Для проведения экспериментов, в качестве твердого связующего соединений серы, использовали карбонат кальция конверсионный (агромел) ТУ 8294-003-55768952-05 производства ОАО «Кирово-Чепецкий химический комбинат им. Б.П. Константина» с размером частиц 0.2-0.5 мм. Содержание фракции 0.2-0.25 мм в кальците составляло 99 вес.%, 0.25-0.5 мм – 1 вес. %. Измеренные удельная поверхность и насыпная плотность кальцита составляли: $A_{уд.к} = 0.06 \text{ м}^2/\text{г}$ и $\rho_{нас.к} = 1.37 \text{ г}/\text{см}^3$, соответственно.

Исследование связывания SO_2 в стационарном слое кальцита проводилось в стальном реакторе диаметром 23 мм (рисунок 2.5.). В реактор загружался кальцит, объемом 0.8, 1.4 или 2.0 см³. Газ, содержащий SO_2 в смеси с воздухом, подавался сверху вниз в объеме 75 л/ч. Содержание SO_2 в подаваемом газе составляло – 520÷610 ppm, согласно показаниям газоанализатора «ПОЛАР». Процесс проводился при трех различных температурах – 600, 700 и 800°С.

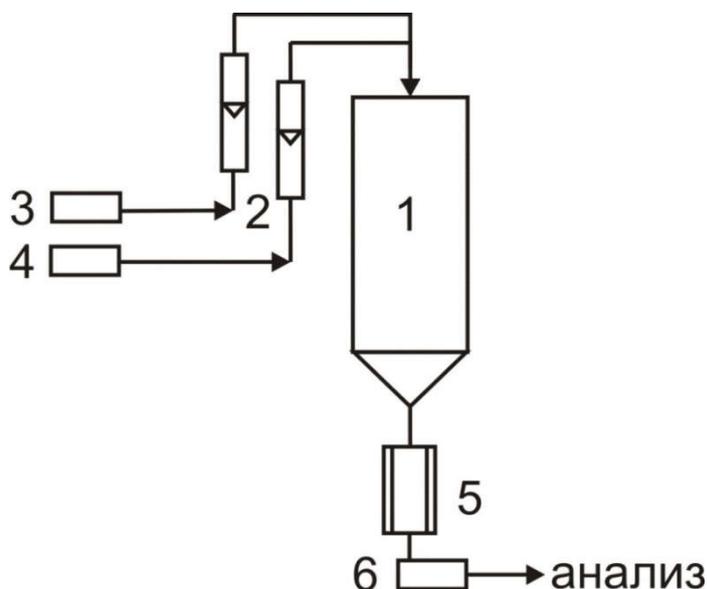


Рисунок 2.5. Установка для исследования связывания SO_2 в стационарном слое: 1-реактор, 2-ротаметры, 3-подача SO_2 , 4-подача сжатого воздуха, 5-холодильник, 6-конденсатор.

2.5.2. Связывание SO_2 катализатором

Для экспериментов по связыванию SO_2 в слое катализатора, был использован катализатор ЩКЗ-1, производства ООО «Щелковский катализаторный завод». Размер частиц катализатора составлял 1.4 – 2.0 мм. Измеренные удельная поверхность и насыпная плотность катализатора составляли: $A_{уд.} = 115 \text{ м}^2/\text{г}$ и $\rho_{нас.} = 1.0 \text{ г}/\text{см}^3$ соответственно.

Аналогично п. 2.5.1., исследование связывания SO_2 в стационарном слое катализатора проводилось в стальном реакторе диаметром 23 мм (рисунок 2.3.). В реактор загружался катализатор объемом 0.8 и 5.0 см³. Газ, содержащий SO_2 в смеси с воздухом, подавался сверху вниз в объеме 75 л/ч. Содержание SO_2 в подаваемом газе составляло – 600±25 ppm, согласно показаниям газоанализатора «ПОЛАР». Процесс проводился при температуре 700°С.

2.6. Исследование сжигания горючих сланцев и битуминозного песка в виброожиженном слое катализатора

Схема лабораторной установки по сжиганию сланцев в виброожиженном слое катализатора приведена на рисунке 2.6.

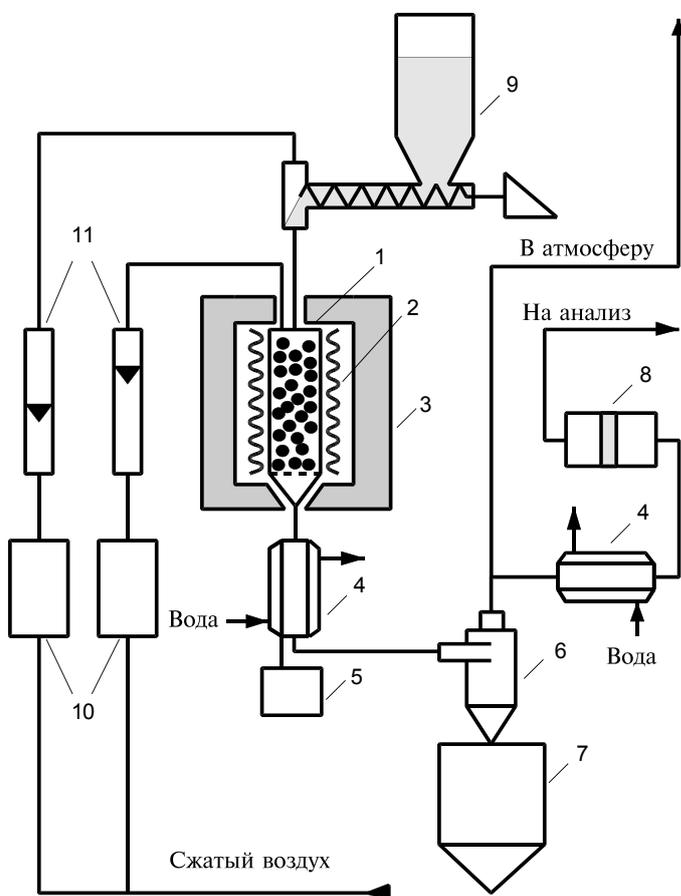


Рисунок 2.6. Схема лабораторной установки по сжиганию сланцев в виброожиженном слое катализатора. 1 – реактор с катализатором, 2 – электронагреватель, 3 – теплоизоляция, 4 – холодильник, 5 – вибратор, 6 – бункер, 7 – циклон, 8 – фильтр, 9 – дозатор шнековый с бункером, 10 – блок дозирования газа, 11 – ротаметры.

Реактор (1) представляет собой цилиндр из нержавеющей стали диаметром 23 мм, в нижней части которого находится сетка с размером ячеек 1 мм, изготовленная также из нержавеющей стали. В реактор загружали катализатор с размерами частиц 1,5-2,0 мм в количестве 16,6 мл. Затем включали электронагреватель (2) и вибратор (5). Частота колебаний реактора 50 Гц, амплитуда колебаний – 1 мм. При температуре 300-350°C включали подачу воздуха в реактор и на питатель (8) с общим расходом 60 л/ч. Контроль температуры в реакторе осуществляли с помощью хромель-алюмелевой термопары. После достижения в реакторе рабочей температуры включали подачу сланцев с размерами частиц менее 0,25 мм и объемным расходом 9,1 см³/ч. На выходе из реактора пылегазовую

смесь охлаждали в холодильнике (4). Далее твердые продукты отделяли в циклоне (6) и собирали в бункере (7).

Содержание CO , CO_2 , CH_4 , H_2 и O_2 в отходящих газах определяется хроматографическим методом на газовом хроматографе Хромос-1000, снабженном насадочной колонкой из нержавеющей стали с внутренним диаметром 2 мм и длиной 6 м, заполненной частицами (0.2-0.3 мм) активированного угля АГ-5. Содержание SO_2 и NO_x – с помощью газоанализатора «ПОЛАР».

Глава 3. Исследование алюмомеднохромовых катализаторов в реакциях окисления CO и CH₄ и бурого угля в кипящем слое катализатора

Сжигание топлив в кипящем слое катализатора является одним из наиболее перспективных способов получения энергии [8, 99, 100]. Данный метод обладает множеством, как технологических, так и экологических преимуществ перед используемыми в настоящее время технологиями сжигания.

Однако каталитический процесс, протекающий в кипящем слое, ставит перед разработчиками ряд острых проблем, в частности, истирание катализатора в ходе эксплуатации и дезактивации за счет фазовых превращений активного компонента, происходящих в результате термического воздействия. В связи с этим к катализатору для кипящего слоя предъявляют следующие требования:

- термическая стабильность до 800°С;
- устойчивость к истиранию, в том числе в присутствии гранул инертного материала;
- высокая каталитическая активность в окислительных процессах.

Стоимость катализатора в немалой степени определяется содержанием и стоимостью металлов в катализаторе. Поскольку в состав катализатора глубокого окисления входят переходные металлы (Cu, Mg, Cr), нанесенные на оксид алюминия, стоимость его ниже стоимости катализаторов, при получении которых используются благородные металлы.

В немалой степени, удовлетворение катализатора соответствующим требованиям определяется используемым носителем. Для катализаторов кипящего слоя в основном применяется сферический носитель на основе оксида алюминия. В настоящее время в России оксид алюминия производится только методами закатки и обкатки гранул. Применение данных методов не позволяет получать частицы носителя, подходящие для приготовления катализаторов для кипящего слоя, удовлетворяющих указанным выше требованиям. Последняя партия упрочненного носителя на основе оксида алюминия, полученная методом жидкостного формования, была приготовлена на Рязанском НПЗ в 1995 году в количестве 3 тонн и продана компании «Арсенал-2» для приготовления катализаторов для кипящего слоя (ИК-12-73).

К настоящему времени были проведены опытные испытания двух катализаторов, предназначенных для сжигания топлив в кипящем слое: ЩКЗ-1 CuO-Cr₂O₃/Al₂O₃ катализатор производства Щелковского катализаторного завода и ИК-12-73 CuO-MgO-Cr₂O₃/Al₂O₃ катализатор производства ОАО «Катализатор», Новосибирск. Катализатор ЩКЗ-1 обладает необходимой активностью для проведения процессов сжигания топлив в

кипящем слое, но уступает по прочностным характеристикам катализатору ИК-12-73, что обусловлено применением заведомо менее прочного носителя. Для увеличения срока службы катализатора требуется подбор более прочных и доступных носителей для катализаторов кипящего слоя и создание катализатора на их основе.

В данной работе представлено сравнительное исследование существующих опытных образцов катализаторов для процесса сжигания топлив в кипящем слое (ЩКЗ-1 и ИК-12-73) и созданных в Институте катализа СО РАН в рамках сформулированных выше требований аналогах КГО-S20 и КГО-О30. Данные катализаторы были приготовлены с использованием носителя фирмы Sasol Germany GmbH (Германия) и сферического носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ производства Научно-технологического отдела прикладного катализа (НТО ПК) Института катализа СО РАН. Исследования были проведены с привлечением комплекса физико-химических методов с целью выяснения взаимосвязи между активностью и стабильностью катализаторов кипящего слоя и их природой.

Исследованные в данной работе катализаторы глубокого окисления для кипящего слоя были приготовлены методом пропитки сферических гранул носителя на основе γ -оксида алюминия растворами, содержащими соединения-предшественники активного компонента. Для получения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в большинстве случаев используется псевдобемит. На сегодняшний день существует два основных способа получения псевдобемитного гидроксида алюминия – переосаждение гидроксида алюминия и термохимическая активация.

Метод переосаждения основан на растворении гиббсита в щелочи с получением алюмината натрия и осаждении из алюмината с помощью минеральных кислот (азотной или серной) гидроксида алюминия псевдобемитной структуры. Данный метод подразделяется на холодное и горячее переосаждение, отличающиеся температурой проведения процесса – 20 и 110 °С соответственно. Такой метод приготовления характеризуется большими расходами реагентов, наличием значительных объемов сточных вод и газовых выбросов.

Суть метода термохимической активации заключается в аморфизации гиббсита и последующей переработки аморфизованного продукта в псевдобемит. Причем существует достаточно большое количество способов аморфизации: импульсный нагрев в потоке дымовых газов, в потоке горячего воздуха, нагрев в аппаратах кипящего слоя, механическая и механохимическая активация. Последующая переработка таких аморфизованных продуктов приводит к получению псевдобемитного гидроксида. В

основном, процесс переработки заключается в выдерживании при температуре 110-130 °С в кислой среде (рН~3-4).

Помимо способа приготовления исходного псевдобемитного гидроксида алюминия, на свойства носителя для катализаторов влияет метод формования гранул. Наиболее широко применяемыми методами получения сферических гранул носителя являются: окатывание, распылительная сушка и жидкостное формование. Носители для катализаторов, рассмотренных в данной работе были сформованы при помощи методов окатывания и жидкостного формования.

Методу окатывания могут подвергаться порошки в присутствии воды или растворов связующего, либо влажные экструдаты, диаметр и высота которых примерно одинаковы. Данный метод не позволяет получать гранулы с узким распределением по размерам (как правило, диаметр гранул ≥ 2 мм). Кроме того, прочность гранул оксида алюминия, в данном случае, не высока.

Принцип жидкостного формования заключается в приготовлении алюмогидроксидного золя и последующем создании капель данного золя, которые затем попадают в несмешивающееся с водой вещество, где за счет сил поверхностного натяжения приобретают сферическую форму. Далее эти гранулы подвергаются отверждению. Полученные таким способом гранулы носителя имеют достаточно узкое распределение по размеру и более высокую прочность в сравнении с гранулами, полученными методом окатывания.

Носитель для всех катализаторов, рассмотренных в данной работе, был приготовлен методом термохимической активации. Сферические же гранулы носителя были получены методом окатывания для катализаторов ЩКЗ-1 и КГО-О30, и методом жидкостной формовки для катализаторов ИК-12-73 и КГО-S20.

3.1. Исследование алюмомеднохромовых катализаторов физико-химическими методами

Для наиболее детального исследования структуры, текстуры и других характеристик, рассматриваемые катализаторы были исследованы с применением комплекса различных физико-химических методов.

Так, методом БЭТ, были получены текстурные характеристики катализаторов, которые приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Характеристики поверхности и пористой структуры катализаторов

Образец	Средний размер частиц, мм	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
ЩКЗ-1	1.75	115	0.30	10.5
ИК-12-73	1.75	106	0.27	10.3
КГО-S20	1.8	185	0.42	9.1
КГО-O30	1.75	125	0.24	7.6

Из данных, приведенных в таблице, видно, что удельная поверхность и объем пор образца КГО-S20 выше, чем у остальных образцов.

Химический состав катализаторов был определен методом атомной эмиссионной спектроскопии и представлен в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Химический состав катализаторов

Катализатор	Химический состав, мас. %					
	CuCr ₂ O ₄	MgCr ₂ O ₄	CuO	Cr ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃
ЩКЗ-1	10,0	-	-	-	-	остальное
ИК-12-73	4,9	17,2	-	1,7	-	остальное
КГО-S20	4,4	15,3	-	-	0,1	остальное
КГО-O30	6,7	22,9	-	0,8	-	остальное

Из представленной таблицы видно, что содержание оксидов хрома и меди во всех образцах различно, содержание оксида магния различается не значительно. Различное содержание нанесенных оксидов определяется условиями нанесения компонентов и их соотношением.

При приготовлении катализаторов КГО-S20 и КГО-O30, соотношение оксидов хрома, меди и магния бралось такое же, как и в случае катализатора ИК-12-73 (10:1:2,1)

для наиболее корректного сравнения данных катализаторов. В случае катализатора КГО-О30, общее количество активного компонента было увеличено до 30% для изучения влияния количества активного компонента на величину удельной каталитической активности.

3.1.1. Рентгенофазовый анализ катализаторов

На рис 3.4. приведены рентгенограммы исследуемых катализаторов и для сравнения дана дифракционная картина $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Видно, что во всех катализаторах присутствуют размытые дифракционные отражения в области углов $45.8, 66.9^\circ$ по 2θ (рефлексы плоскости [400] и [440]), характерные для низкотемпературных модификаций Al_2O_3 .

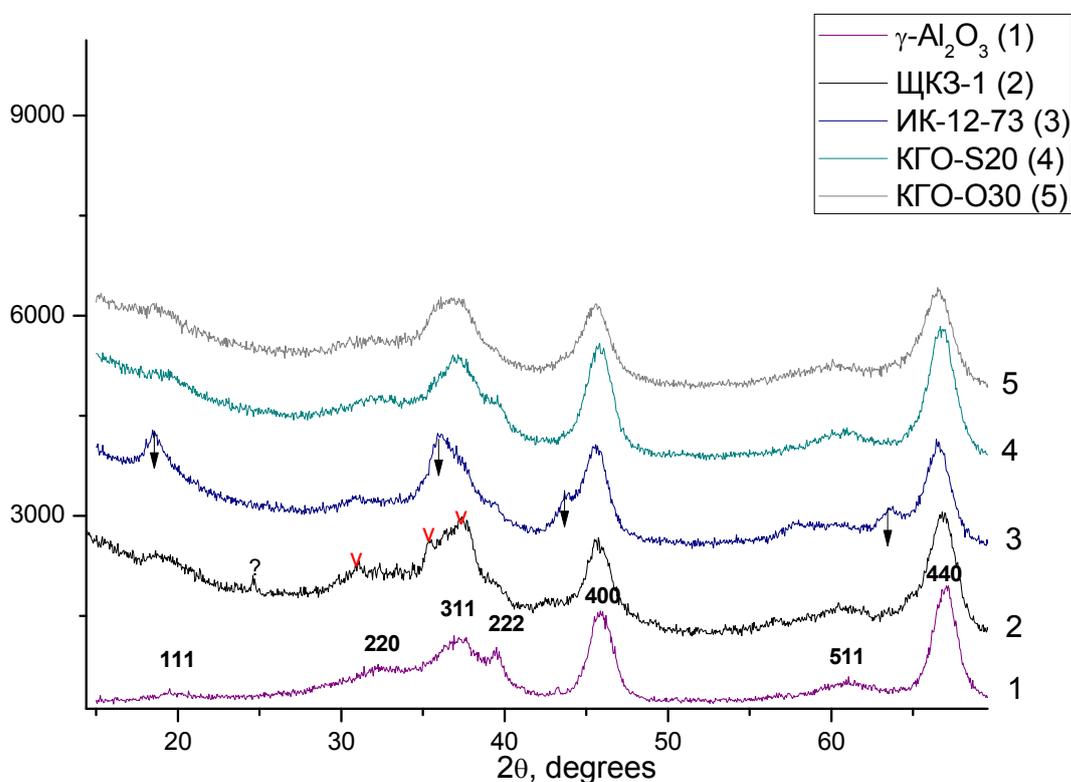


Рисунок 3.1. Рентгенограммы исследуемых катализаторов

На рентгенограмме катализатора ЩКЗ-1 помимо дифракционных отражений, характерных для носителя, наблюдаются слабо окристаллизованные отражения, соответствующие тетрагональной фазе CuCr_2O_4 [№ карточки 3404290]. На рентгенограмме образца ИК-12-73 наблюдаются дополнительные дифракционные линии, не принадлежащие $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: $18,6, 36,0, 43,8, 63,5^\circ$ по 2θ (на рисунке 3.1. отмечены стрелками). Эти линии не принадлежат и простым оксидам $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{MgO}, \text{CuO}$ (характерные рефлексы Cr_2O_3 : $24,5, 33,6, 36,2, 41,5, 50,2, 54,8, 65,1^\circ$ по 2θ , характерные

рефлексы MgO: 42,9, 62,3, 109,8 ° по 2 Θ , характерные рефлексы CuO: 35,4, 35,5, 38.7, 38.9 ° по 2 Θ). Возможно образование смешанных оксидов, таких как MgCr₂O₄ [№ 100351], CuCr₂O₄ [№ 340424] со структурой шпинели (характерные рефлексы MgCr₂O₄: 18,4, 35,7, 43,4, 63,1 ° по 2 Θ ; характерные рефлексы CuCr₂O₄: 29,3, 30,9, 35,1, 37,4, 42,7 ° по 2 Θ).

Рентгенограммы катализаторов КГО-S20, КГО-O30 (рисунок 3.1.) в целом соответствуют дифракционной картине γ -Al₂O₃. Следовательно, фазы, содержащие переходные металлы в данном случае рентгеноаморфны, то есть неокристаллизованы, либо мелкодисперсные.

Для прецизионного определения межплоскостного расстояния γ -Al₂O₃ плоскости [440] все образцы были сняты дополнительно в параллельной геометрии съемки. Полученные результаты по плоскости [440] приведены в таблице 3.3. Видно, что межплоскостные расстояния оксида алюминия для всех образцов отличаются от табличного значения (7,900Å). Это объясняется тем, что ионные радиусы элементов равны для Cr³⁺_(oct) - 0.62Å, Cu²⁺_(tetr)-0.57Å, Mg²⁺_(tetr) -0.57Å, т.е. больше, чем ионные радиусы Al³⁺ как в октаэдрическом, так и тетраэдрическом окружении (oct 0.54Å, tetr 0.39 Å). Следовательно, при образовании твердого раствора значение межплоскостного расстояния указанной плоскости должно увеличиваться, что и наблюдается экспериментально. Исходя из приведенных данных, можно предположить образование твердых растворов на основе структуры γ -Al₂O₃ во всех образцах катализаторов. Фазовый состав катализаторов приведен в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Фазовый состав катализаторов и межплоскостное расстояние γ -Al₂O₃

Образец	Фазовый состав	Межплоскостное расстояние для γ -Al ₂ O ₃ [440] *, Å
ЩКЗ-1	Шпинель CuCr ₂ O ₄ , γ -Al ₂ O ₃	7.933
ИК-12-73	Шпинель, (Mg _x Cu _y Cr _z O ₄ , γ -Al ₂ O ₃	7.959
КГО-S20	γ -Al ₂ O ₃	7.935
КГО-O30	γ -Al ₂ O ₃	7.963

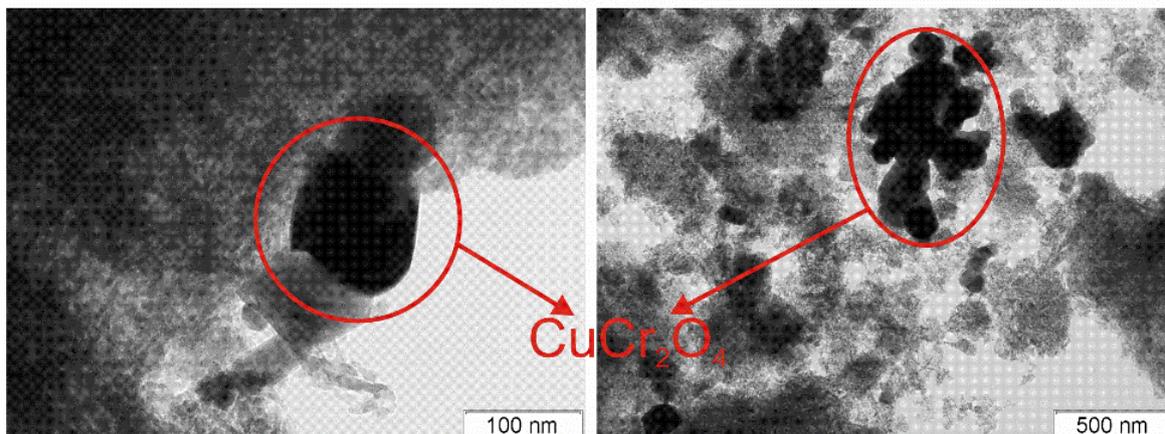
* табличное значение межплоскостного расстояния плоскости [440] γ -Al₂O₃ – 7,900Å [№ 100425]

3.1.2. ЭМБП и EDX анализ катализаторов

На следующем этапе, методом электронной микроскопии высокого разрешения в комплексе с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией была исследована поверхность образцов катализаторов. Близкие результаты получены на образцах ЩКЗ-1 и КГО-О30: на их поверхности наблюдается большое количество крупных (от 100 до 500 нм) Cu-Cr-содержащих частиц (рисунок 3.2.), межплоскостные расстояния соответствуют расстояниям для CuCr_2O_4 [№ 340424]. Образование таких частиц обусловлено методикой приготовления данных катализаторов, а именно пропиткой исходного носителя предшественниками активного компонента с последующей сушкой и прокалкой.

По данным EDX в спектрах всех катализаторов присутствуют линии, соответствующие Cu от 10 до 15 ат. % и Cr от 4 до 10 ат. % (таблица 3.4.), при этом на электронно-микроскопических снимках образцов отдельных частиц, отличных по структуре от Al_2O_3 , не обнаружено. При длительном воздействии электронным пучком на частицы Al_2O_3 происходит выделение металлических частиц на их поверхности. Из этого можно предположить, что Cu и Cr внедряются в структуру Al_2O_3 с образованием соединения $\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ [99]. Кроме того, в образце катализатора КГО-О30 присутствуют частицы с повышенным содержанием Cr, которые можно отнести к фазе Cr_2O_3 [№ 381479].

ЩКЗ-1



КГО-О30

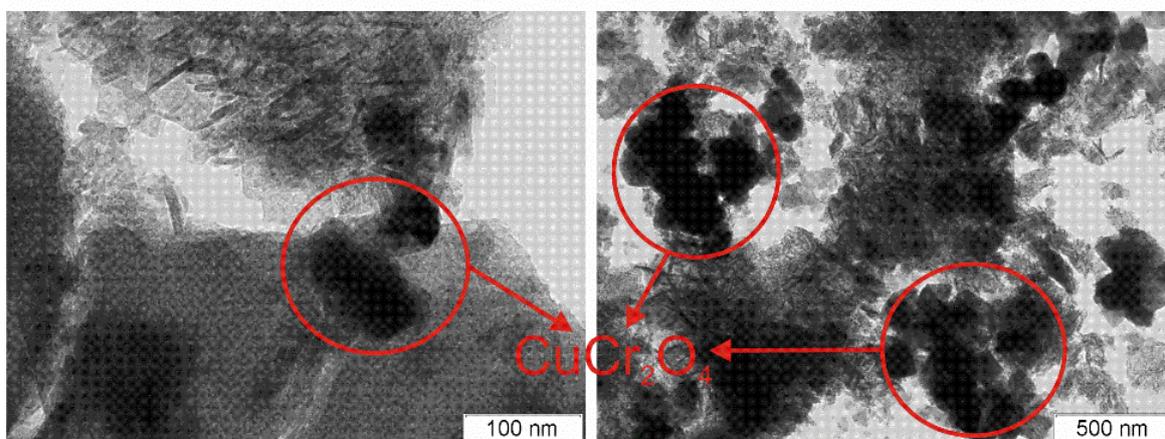
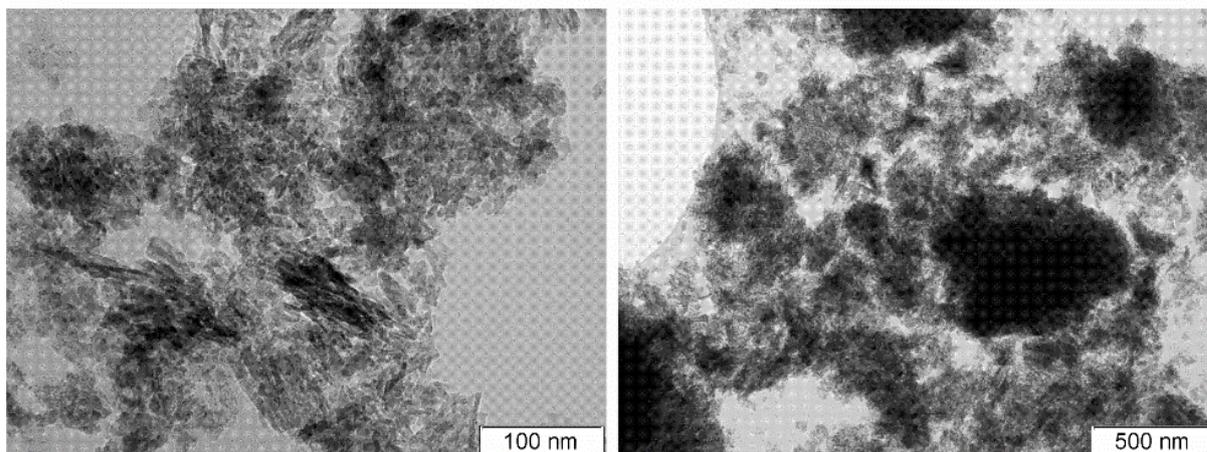


Рисунок 3.2. ЭМВР снимки образцов катализаторов ЩКЗ-1 (10% CuCr_2O_4) и КГО-О30 (6,7% CuCr_2O_4 , 22,9% MgCr_2O_4 , 0,8% Cr_2O_3)

В катализаторах ИК-12-73 и КГО-S20 крупные Cu-Cr-Mg-содержащие частицы не наблюдаются, не были обнаружены и отдельные частицы, соответствующие индивидуальным оксидам Cu, Mg и Cr (рисунок 3.3.). При длительном воздействии на образец КГО-S20 электронным пучком на поверхности носителя образуются металлические кластеры.

ИК-12-73



КГО-S20

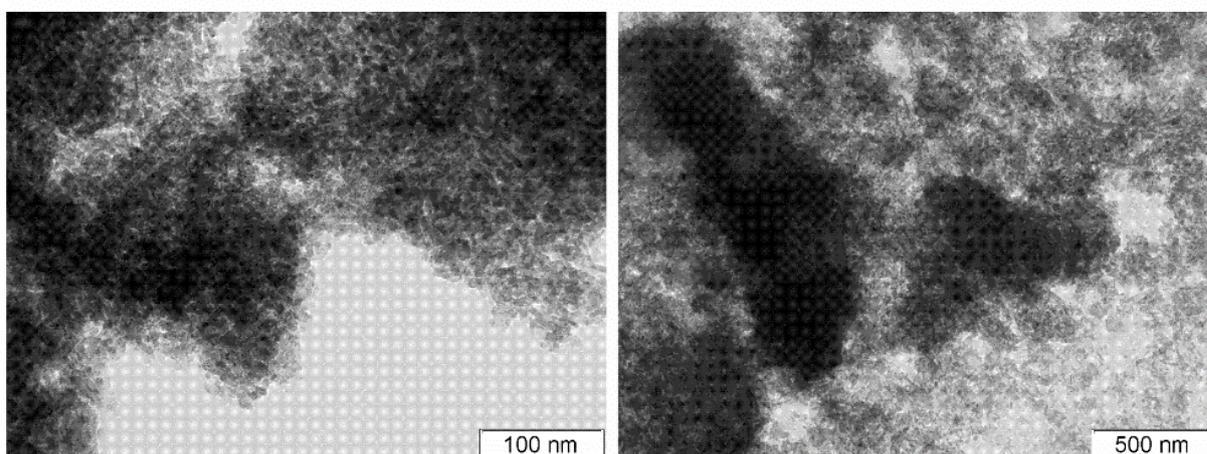


Рисунок 3.3. ЭМВР снимки образцов катализаторов ИК-12-73 (4,9% CuCr_2O_4 , 17,2% MgCr_2O_4 , 1,7% Cr_2O_3) и КГО-S20 (4,4% CuCr_2O_4 , 15,3% MgCr_2O_4 , 0,1% MgO)

Элементный состав поверхности исследованных образцов приведен в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Содержание элементов на поверхности катализаторов по данным EDX-спектроскопии

Катализатор	Cu, ат. %	Mg, ат. %	Cr, ат. %
ЩКЗ-1	10-15	-	4-10
ИК-12-73	16-20	3-9	12-36
КГО-S20	9-11	5-7	10-15
КГО-O30	15-17	3-6	12-20

3.1.3. Рентгенофотозлектронная спектроскопия катализаторов

Образцы катализаторов были исследованы методом РФЭС, позволяющим установить, атомы каких элементов располагаются на поверхности и в приповерхностном слое (1-10 нм), и в каком зарядовом состоянии они находятся. Катализаторы исследовались как в виде гранул, так и в виде порошков, полученных путем растирания гранул. Относительные атомные концентрации элементов в приповерхностном слое образцов – порошковых и в виде гранул – приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5. Относительные атомные концентрации (%) элементов в приповерхностном слое исследованных катализаторов (P-порошок, Gr-гранула)

Образец	$[Cr]_p/[Cr]_{Gr}$	$[Mg]_p/[Mg]_{Gr}$	$[Cu]_p/[Cu]_{Gr}$
ЩКЗ-1	0.66	–	0.64
ИК-12-73	0.85	1.22	0.75
КГО-S20	0.91	1.05	1.0
КГО-O30	0.42	1.18	0.22

Как видно из таблицы 3.5., в катализаторе ЩКЗ-1 соединения меди и хрома имеют в основном корочковое распределение, о чем свидетельствует соотношение металл (для измельченной гранулы)/металл (для целой гранулы) меньше 1. Для катализатора ИК-12-73 также характерно преобладание меди и хрома на поверхности гранулы, однако, в меньшей степени, чем для ЩКЗ-1. В то же время, магния на поверхности ИК-12-73 меньше, чем в объеме, что свидетельствует о более сильном взаимодействии оксида магния с носителем. В случае катализаторов КГО-S20 и КГО-O30 наблюдается как равномерное (КГО-S20), так и «корочковое» (КГО-O30) распределение активного компонента по грануле. Оксид магния в образце катализатора КГО-O30 преимущественно располагается в объеме гранулы. Преобладание корочкового распределения меди и хрома для катализаторов ЩКЗ-1, ИК-12-73 и КГО-O30 может быть связано с диффузионными затруднениями при пропитке, обусловленными текстурными характеристиками используемого носителя. Тенденция к распределению магния в объеме гранулы, по-видимому, связана с меньшим, по сравнению с медью и, особенно, хромом размером атома и склонностью магния к взаимодействию с носителем.

В спектрах $Al2p$ катализаторов наблюдается узкий симметричный пик 74.2 эВ, относящийся к Al^{3+} в составе носителя Al_2O_3 . В спектрах $O1s$ наблюдается широкий пик с максимумом 531.1 эВ, также соответствующий Al_2O_3 [97]. В спектрах поверхности гранул

катализаторов положение линии $\text{Cr}2p_{3/2}$ (577.1-577.2 эВ) соответствует хрому в состоянии Cr^{3+} . В спектрах растертых образцов положение линии $\text{Cr}2p_{3/2}$ варьируется в более широких пределах – от 576.8 до 577.3 эВ (таблица 3.6.), что также соответствует хрому в состоянии Cr^{3+} [101].

Таблица 3.6. Энергии связи элементов в составе катализаторов (P-порошок, Gr-гранула). Данные РФЭС.

Катализатор		$\text{Cu}2p$, эВ	$\text{Mg}1s$, эВ	$\text{Cr}2p$, эВ	$\text{Al}2p$, эВ
ЩКЗ-1	P	933.0-933.1	1304.0	576.8-577.3	74.2
	Gr				
ИК-12-73	P	933.0-933.1	1304.0	576.8-577.3	74.2
	Gr				
КГО-S20	P	933.0-933.1	1304.0	576.8-577.3	74.2
	Gr				
КГО-O30	P	932.4	1304.0	576.8-577.3	74.2
	Gr				

В спектрах $\text{Cu}2p$ образцов ЩКЗ-1, ИК-12-73 и КГО-S20, помимо интенсивной симметричной линии в области 933.0-933.1 эВ, присутствуют дополнительные линии с 942 эВ, соответствующие так называемым линиям “shake up” сателлитов, принадлежащим соединениям Cu^{2+} [102]. В спектрах меди в металлическом состоянии и в спектрах соединений Cu^{1+} линии «shake-up» сателлитов отсутствуют. Значения энергии связи $\text{Cu}2p_{3/2}$ для меди в металлическом состоянии и для Cu_2O лежат в диапазоне 932.4-932.9 эВ, в то время как для CuO энергии связи $\text{Cu}2p_{3/2}$ составляет 933.6-934.6 эВ [102]. Следовательно, в образцах ЩКЗ-1, ИК-12-73 и КГО-S20 медь находится преимущественно в состоянии Cu^{2+} .

Основная линия в спектре образца КГО-O30 имеет несимметричную форму и, кроме того, сдвинута в сторону меньших энергий связи (932.4 эВ). Однако наличие линий «shake-up» сателлитов указывает на то, что медь в данном катализаторе также находится преимущественно в состоянии Cu^{2+} .

Спектры $\text{Mg}1s$ представляют собой узкую симметричную линию с максимумом в районе 1304.0 эВ. Значение энергии связи соответствует магнию в состоянии Mg^{2+} . Для Mg^0 и MgO значения энергии связи $\text{Mg}1s$ лежат в диапазонах 1303-1303.5 и 1304-1304.5 эВ соответственно [103].

Таким образом, во всех катализаторах атомы металлов находятся в одинаковом зарядовом состоянии как на поверхности, так и в объеме гранулы. Медь в состоянии Cu^{2+} , хром – Cr^{3+} , магний – Mg^{2+} , алюминий – Al^{3+} .

3.1.4. Исследование механической прочности катализаторов

Как отмечалось выше, истирание катализатора является основным сдерживающим фактором широкого использования катализаторов глубокого окисления в кипящем слое. Поэтому было проведено сравнительное исследование механической прочности катализаторов на истирание. Измерение прочности гранул катализаторов проводилось на приборе ПИГ-2А. Метод определения скорости истирания катализатора заключается в следующем: проба катализатора вращается в течение определенного периода времени в цилиндрическом барабане. Мелочь, образующаяся при истирании во время испытаний, отделется путем просеивания через стандартное сито. Прочность образца характеризуется скоростью истирания гранул:

$$Y (\%) = 100(m_0 - m_\tau)/m_0,$$

где m_0 – исходная навеска катализатора; m_τ – вес катализатора в момент времени τ .

Изменение степени истирания катализаторов во времени представлено на рисунке 3.4. Наибольшую по величине степень истирания показывает катализатор ЩКЗ-1. Несмотря на преобладание в структуре катализатора прочных шпинельных соединений, прочность исходного носителя сравнительно невелика, что и обуславливает общую прочность катализатора. Кроме того, в катализаторе ЩКЗ-1 отсутствует магний, введение которого в структуру катализатора приводит к его упрочнению. Помимо всего прочего, носитель для данного катализатора готовился методом окатывания, однако форма гранул носителя и, соответственно, готового катализатора не является идеально-сферической. В совокупности, указанные факторы являются причинами значительной степени истирания данного катализатора.

Более высокая прочность на истирание катализаторов ИК-12-73 и КГО-О30 по сравнению с ЩКЗ-1, обусловлена наличием в структуре соединений магния, а также использованием изначально более прочного носителя. Отличия в степени истирания катализаторов ИК-12-73 и КГО-О30 проявляются через час после начала испытаний. Такое поведение обусловлено тем, что в катализаторе ИК-12-73 на стадии прокаливания происходит взаимодействие активных компонентов с носителем с образованием сложных шпинельных соединений, что способствует увеличению прочности.

Наименьшую степень истирания показал катализатор КГО-S20 с использованием импортного носителя Sasol (Germany GmbH), приготовленного жидкостным формованием. Форма гранул данного носителя наиболее близка к сферической. За счет

этого и вследствие высокой прочности исходного носителя, уже на начальном этапе степень истирания катализатора была значительно ниже, чем у остальных образцов.

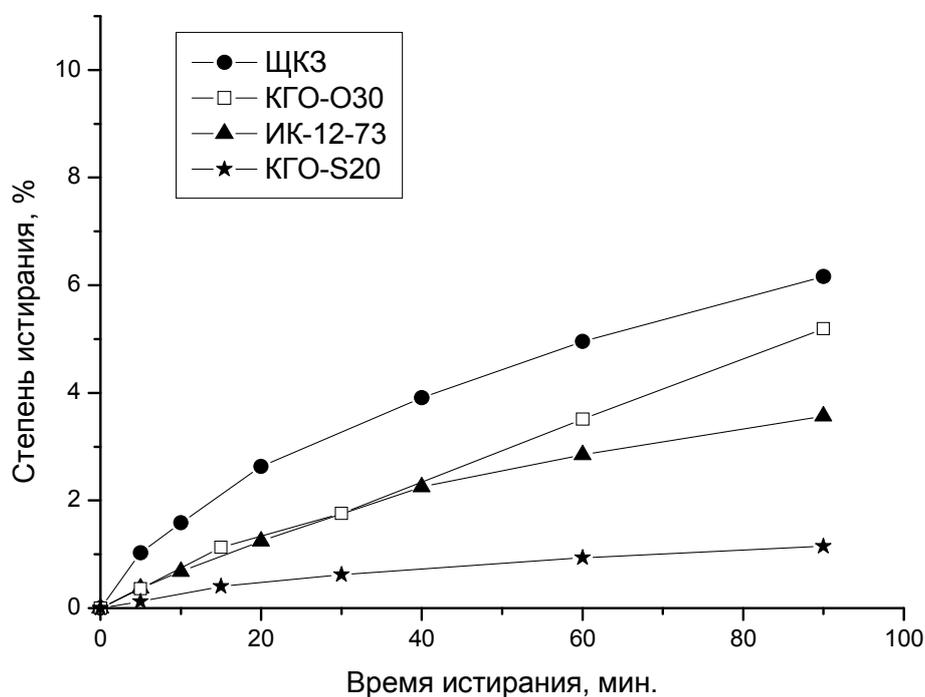


Рисунок 3.4. Прочность катализаторов на истирание (истирание при вращении в цилиндрическом барабане в течение 90 минут).

Таким образом, прочность катализатора в большей степени определяется прочностью исходного носителя, которая, в свою очередь, зависит от способа его приготовления. В меньшей степени на увеличение прочности катализатора влияет образование при прокаливании катализатора сложных шпинельных структур, а также присутствие в катализаторе соединений магния.

3.2. Исследование нанесенных алюмомеднохромовых катализаторов в реакциях окисления CO и CH₄ в стационарном слое

Для сравнительного исследования катализаторов глубокого окисления для кипящего слоя, были проведены испытания данных катализаторов в модельной реакции окисления CO, как основного токсичного и наиболее легкоокисляемого компонента, образующегося в результате газификации и горения топлив. Также было проведено испытание катализаторов в модельной реакции окисления метана, как наиболее трудноокисляемого компонента, образующегося при газификации топлив. Состав катализаторов приведен ранее в таблице 2.1.

3.2.1. Окисление СО в присутствии алюмомеднохромовых катализаторов

Исследование было проведено с помощью двух независимых методов. Первый метод предполагает определение эффективности катализатора в окислении СО по степени превращения монооксида углерода (степени конверсии) при пропускании его через слой навески катализатора в заданном диапазоне температур – от 500 до 750°C. В реактор подается реакционная смесь с объемной скоростью 240 см³/мин состава: 5000 ppm СО, 3000 ppm O₂ (коэффициент избытка кислорода – 1,2 по сравнению со стехиометрией), 5 % об. паров H₂O и He. Такие условия позволяют проводить сравнение эффективности катализаторов в условиях, сопоставимых с условиями сжигания топлив в кипящем слое. Однако, сравнение образцов по данному методу – достаточно длительная процедура. Кроме того, при температуре свыше 700°C, на величину конверсии СО может оказывать влияние процесс окисления СО парами воды в газовой фазе, с образованием СО₂ и водорода. Поэтому, был использован второй метод сравнения катализаторов, заключающийся в определении температуры достижения 50% конверсии СО при пропускании импульса монооксида углерода (100 мкл) в токе смеси гелия (80 об. %) и кислорода (20 об. %), со скоростью 30 мл/мин через реактор с навеской катализатора. Температурный диапазон проведения измерений составляет от 100 до 600°C. Данный метод является более простым в исполнении и требует меньше времени на проведение измерений.

Зависимость конверсии СО от температуры, измеренная согласно методу 1, приведена на рисунке 3.5. Как видно из рисунка, наибольшей эффективностью в окислении СО обладает промышленный катализатор ЦКЗ-1. Величина конверсии линейно увеличивается от 28 до 70% по мере повышения температуры с 500 до 700°C. Менее эффективны катализаторы КГО-S20 и КГО-O30, показывающие практически одинаковые значения конверсии СО во всем диапазоне температур, что свидетельствует о том, что увеличение содержания активных компонентов в катализаторе не приводит к существенному изменению его эффективности. На катализаторе ИК-12-73 конверсия СО в температурном диапазоне 500–700°C изменяется от 11 до 35%. Следует отметить, что при температурах выше 700°C происходит нелинейное возрастание конверсии СО. Это может объясняться тем, что при наличии паров воды возможно также некаталитическое окисление СО по радикальному механизму [5, 104, 105]. Поэтому сравнение катализаторов в этих условиях рекомендуется проводить при температурах не выше 700°C.

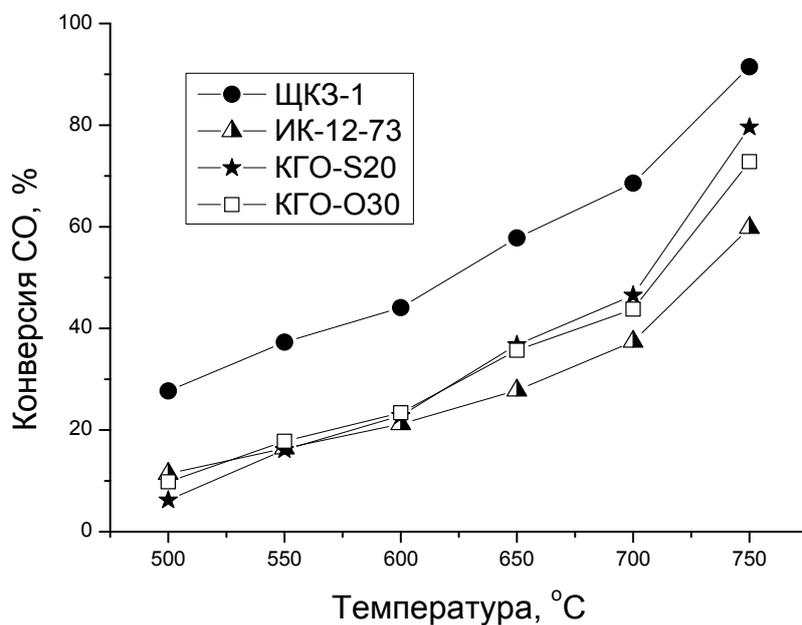


Рисунок 3.5. Эффективность катализаторов в окислении СО, измеренная по методу 1 (п. 2.3).
 Условия: проточный реактор, объемная скорость смеси - 240 см³/мин, состав: 5000 ppm СО, 3000 ppm О₂, объем катализатора – 0,015 см³

При тестировании катализаторов по методу 2 (рисунок 3.6.), наибольшую эффективность, как и по данным метода 1, показал катализатор ЩКЗ-1. Катализаторы КГО-S20 и КГО-O30 менее активны и по-прежнему показывают близкие между собой результаты во всем диапазоне температур. Основное отличие результатов импульсного метода от полученных по методу 1 заключается в том, что эффективность катализатора ИК-12-73 оказалась значительно ниже эффективности остальных образцов. Однако общая тенденция в изменении эффективности катализаторов сохранилась.

По эффективности в отношении окисления СО катализаторы можно расположить в ряд следующим образом:

$$\text{ЩКЗ-1} > \text{КГО-S20} \sim \text{КГО-O30} > \text{ИК-12-73}$$

Высокая эффективность катализатора ЩКЗ-1 (температура 50%-ной конверсии СО – 240°C) может быть обусловлена тем, что в нем активная фаза распределена преимущественно на поверхности гранул катализатора, что подтверждается методами РФЭС и электронной микроскопии, изложенными выше. При прокаливании катализатора образуется фаза шпинели CuCr₂O₄, активной в окислительных превращениях. Для близких между собой по степени окисления СО катализаторов КГО-S20 и КГО-O30 (температура

50% конверсии CO – 280°C), по данным РФА, характерно образование твердых растворов оксидов Cu, Cr и Mg в Al₂O₃.

Более низкая по сравнению с катализатором КГО-S20 эффективность образца ИК-12-73 может быть вызвана меньшей удельной поверхностью и более низким значением объема пор. Отличие от катализатора ЩКЗ-1 объясняется тем, что часть меди в ИК-12-73 заменена магнием, добавляемым для упрочнения катализатора. В случае же катализатора КГО-O30, величина удельной поверхности и объем пор которого близки к таковым для ИК-12-73, активность выше за счет большего количества активного компонента (меди и хрома).

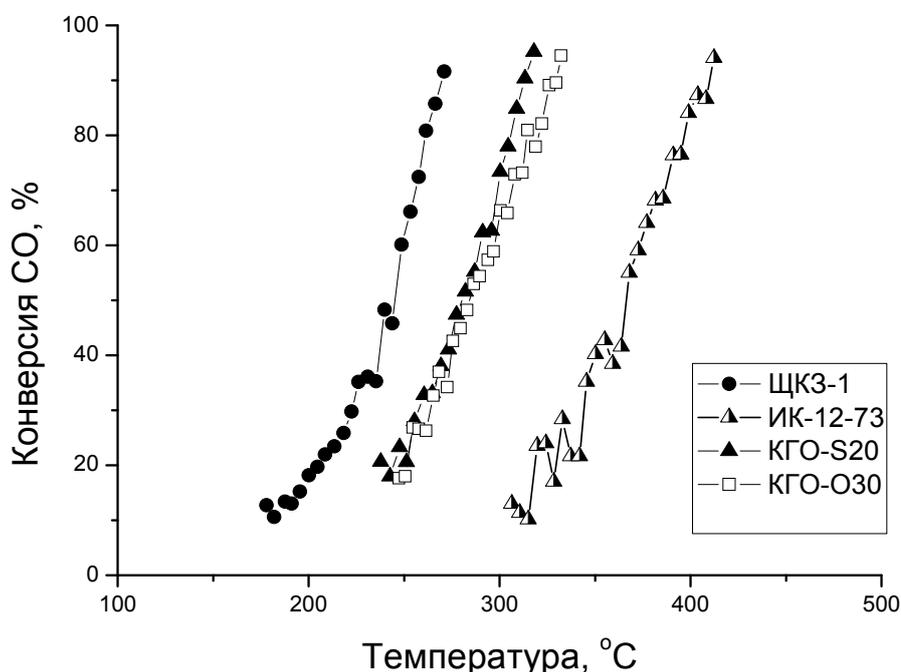


Рисунок 3.6. Активность катализаторов в окислении CO, измеренная по методу 2 (п. 2.3.)

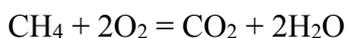
Условия: проточный реактор, объемная скорость смеси – 30 см³/мин, состав: 80 % He, 20 % O₂.

Импульс CO каждые 60 сек. Навеска катализатора – 0.1 г.

3.2.2. Окисление CH₄ в присутствии алюмомеднохромовых катализаторов

Исследование каталитической активности катализаторов в реакции окисления метана было проведено, поскольку метан является наиболее трудноокисляемым компонентом в отходящих газах [106]. Кроме того, молекула метана является более устойчивым соединением, чем CO и по-другому взаимодействует с поверхностью катализатора, вследствие чего, активность катализатора в отношении окисления метана

может отличаться от активности при окислении CO. Эксперименты проводились в проточно-циркуляционной установке, обеспечивающей осуществление процесса в кинетической области, что позволяет получать достоверные данные по каталитической активности образцов. Процесс окисления метана протекает по следующей брутто-реакции:



В качестве меры каталитической активности исследуемых образцов была взята величина скорости полупревращения (50% конверсии) метана в диоксид углерода при 500°C. Результаты экспериментов представлены на рисунке 3.7.

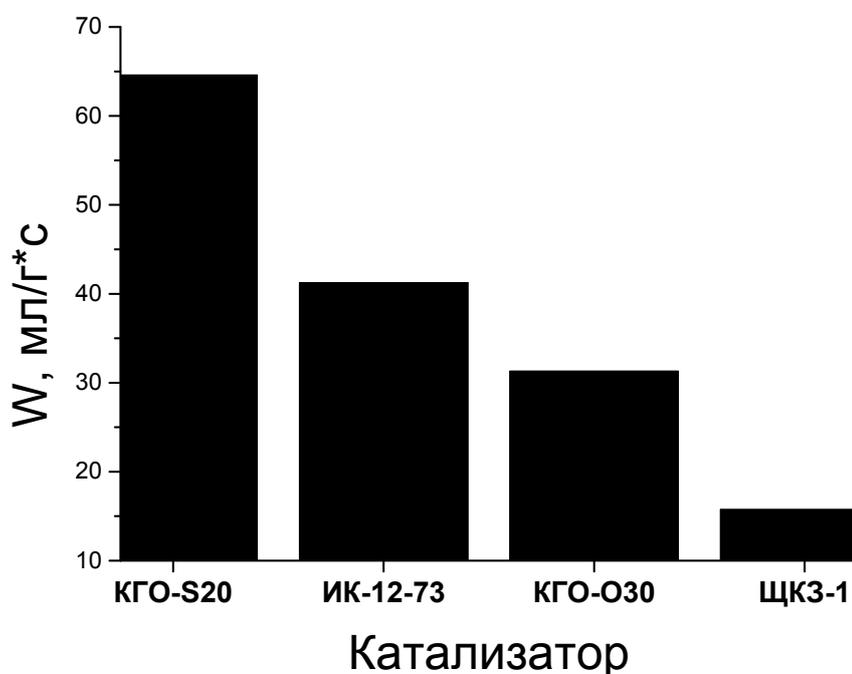


Рисунок 3.7. Скорость полупревращения ($W \cdot 10^3$) метана в CO_2 на разных катализаторах. Условия: проточно-циркуляционный режим (кратность циркуляции 6-60), скорость подачи исходной смеси 200-1000 $\text{cm}^3/\text{мин}$, температура - 500°C.

Как видно из рисунка, наибольшую величину скорости демонстрирует катализатор КГО-S20. Близкие значения наблюдаются для катализаторов ИК-12-73 и КГО-О30. Наименьшей активностью в окислении метана характеризуется катализатор ЩКЗ. Более низкая активность катализатора ЩКЗ-1 в окислении метана обуславливается тем, что в отличие от остальных образцов, в его структуре отсутствуют соединения магния. Согласно [106], оксид магния, а также шпинель MgCr_2O_4 обладают большей каталитической активностью в реакции окисления метана кислородом по сравнению с

оксидом меди и шпинелью CuCr_2O_4 . Отличие в активности объясняется в меньшей энергией связи кислорода на поверхности для соединений магния и, соответственно, большей реакционной способностью. Высокая активность катализатора КГО-S20, помимо присутствия в составе магния, обусловлена высокой удельной поверхностью катализатора и дисперсностью активного компонента. Различия в активности катализаторов ИК-12-73 и КГО-О30 обусловлены большей дисперсностью активного компонента для катализатора ИК-12-73, что подтверждается данными ПЭМ.

Полученные данные по активности образцов в окислении метана не соответствуют тенденции изменения активности в окислении СО. Такое поведение может объясняться различными механизмами окисления СО и метана. Таким образом, при сравнении катализаторов по величине каталитической активности, следует использовать данные методы в зависимости от целевого процесса. Так, например, основным продуктом газификации и горения твердых топлив (таких как уголь) основным токсичным компонентом газовых выбросов является СО. Следовательно, для определения наиболее активного катализатора при сжигания таких топлив, целесообразно применять метод определения активности в реакции окисления СО. В случае же, когда при горении топлив образуется большое количество недоокисленных углеводородов (например, сжигание нефтяных отходов, иловых остатков), следует применять метод определения активности в реакции окисления метана. Для более полного сравнительного исследования необходимо применять оба данных метода, как дополняющие друг друга.

3.3. Исследование $\text{CuO-MgO-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора в процессе сжигания бурого угля в кипящем слое

Исходя из проведенных исследований, для исследования в процессе сжигания угля в кипящем слое был выбран катализатор КГО-S20, поскольку этот катализатор показал наилучшее сочетание высокой каталитической активности в сочетании с наибольшей механической прочностью гранул на истирание.

Для исследований сжигания бурого угля в кипящем слое, была наработана партия катализатора КГО-S20, $\text{CuO-MgO-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ на основе оксида алюминия (Sasol Germany GmbH) в количестве 3 кг. На испытательном стенде было проведено тестирование наработанной партии на активность и стабильность при сжигании Канско-Ачинского бурого угля в условиях кипящего слоя при 700°C в течение 100 часов. Испытательный стенд состоит из емкости с топливом, из которой топливо, через боковое отверстие в нижней части, шнеком подается в реактор с кипящим слоем катализатора.

Также, снизу в реактор подается нагретый с помощью воздухонагревателя воздух. Расход воздуха контролируется при помощи ротаметров. После реактора, зола отделяется от отходящих газов в циклоне и попадает в емкость для сбора золы. Отходящие газы после циклона направляются на анализ.

После проведения испытаний были определены удельная поверхность катализатора и его активность в реакции окисления СО (температура 50% конверсии). Результаты показали, что поверхность катализатора составляет 106 м²/г, а температура 50% конверсии СО – 340°С. Таким образом, удельная поверхность уменьшилась на 80 м²/г (180 м²/г для свежего катализатора), а температура 50% конверсии повысилась на 60°С (280°С для свежего катализатора). Снижение значений активности катализатора и его удельной поверхности в данном случае обуславливается условиями проведения процесса. Как известно, катализаторы при эксплуатации в условиях кипящего слоя подвергаются химическому, термическому и механическому воздействиям [12]. В данном случае, химическим воздействием следует считать взаимодействие с реакционной смесью топлива и воздуха, соотношение которых близко к стехиометрическому. Такое воздействие может приводить к восстановлению и фазовым превращениям активного компонента, а также отложению продуктов уплотнения или кокса на поверхности катализатора вследствие минимального избытка кислорода. С другой стороны, к химическому воздействию на катализатор можно отнести отравляющее действие серы, азота, щелочных металлов и других элементов, присутствующих в составе различных топлив.

Термическое воздействие обусловлено в основном продолжительной эксплуатацией катализатора в температурном диапазоне 700-1000°С, а также возможными локальными перегревами гранул катализатора.

Механическое воздействие заключается в истирании и раскалывании гранул катализатора из-за соударений друг с другом и поверхностями внутри реактора.

Таблица 3.7. Результаты испытаний укрупненной партии катализатора КГО-S20 при окислении горючей массы бурого угля в реакторе кипящего слоя (d-75 мм, загрузка катализатора – 3000 см³)

Наименование показателя	Ед. изм	Требования к параметру	Измеренные значения
Температура	°С	700±5	700
Производительность катализатора по горючей массе	кг/ч м ³	375±25	357
Концентрация СО на выходе из реактора	ppm	0 – 500	160
Концентрация СН ₄ на выходе из реактора	ppm	0 – 500	0
Степень истирания катализатора	% в сутки	0.4 ±0.02	0.38

Указанные в таблице 3.7. требования были сформулированы в рамках Госконтракта Минобрнауки РФ № 16.526.12.6012.

Производительность катализатора по горючей массе (А) рассчитывалась по формуле:

$$A = g_{\Gamma}^* / V_{\kappa} = (g_{\Gamma} - g_{\text{C}} - g_{\text{CO}} - g_{\text{CH}_4}) / V_{\kappa},$$

где А – производительность катализатора, кг/ч м³; g_Г – расход поступившей в реактор горючей массы; g_с – масса образовавшегося углерода в полученном твердом остатке в единицу времени кг/ч;

g_{СО}- масса образовавшегося СО в единицу времени, кг/ч; g_{СН₄}- масса образовавшегося СН₄ в единицу времени, кг/ч ; v_к – объем загруженного катализатора, м³.

Требования к содержанию вредных веществ в отходящих газах определяются и регламентируются современными санитарными нормами. Требование к значению степени

истирания катализатора обусловлено необходимостью минимизировать потери катализатора в течение срока эксплуатации с сохранением его высокой каталитической активности.

Указанное значение активности катализатора рассчитывается с тем, чтобы степень выгорания твердого топлива была не ниже 90%, что обеспечивает высокий коэффициент полезного использования топлива.

Результаты испытаний катализатора в условиях реального кипящего слоя (таблица 3.7.) показали, что катализатор удовлетворяет требованиям, предъявляемым к катализаторам глубокого окисления органических веществ: устойчивость к истиранию (потеря – 0.38 % мас./сутки), высокая активность катализатора при окислении горючей массы твердого топлива (степень выгорания твердого топлива – 92.2%), содержание СО на выходе соответствует санитарным нормам (160 ppm).

3.4. Заключение к главе 3

Образцы промышленных (ЩКЗ-1, ИК-12-73) и лабораторных (КГО-S20, КГО-O30) $\text{CuO-MgO-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов глубокого окисления были исследованы комплексом физико-химических методов - адсорбции, РФА, РФЭС, ЭМВР, а также в реакциях окисления СО и CH_4 .

Было установлено, что в образцах КГО-S20 и КГО-O30 активный компонент представляет собой твердые растворы оксидов Cu , Cr и Mg в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В катализаторе ЩКЗ-1 присутствует шпинель CuCr_2O_4 , а в катализаторе ИК-12-73 – активные компоненты в основном находятся в виде замещенной магнием меднохромовой шпинели ($\text{Cu}_x\text{Mg}_y\text{Cr}_2\text{O}_4$).

Кроме того, отмечено, что в катализаторе КГО-S20, приготовленном на основе оксида алюминия фирмы Sasol Germany GmbH, наблюдается наиболее равномерное распределение активного компонента по грануле. Для остальных катализаторов характерно корочковое распределение меди и хрома по грануле (наиболее сильно для катализатора КГО-O30). Такой эффект может быть связан с диффузионными затруднениями на стадии пропитки, обусловленными текстурными характеристиками используемого носителя. Во всех катализаторах, содержащих магний, соединения данного металла имеют склонность к объемному распределению по грануле, что связано с повышенной склонностью магния к взаимодействию с носителем.

В свою очередь, исследование каталитической активности образцов катализаторов в реакции окисления СО в проточном и импульсном режимах, показало, что в обоих случаях активность катализаторов одинаково уменьшается в ряду: ЩКЗ-1 > КГО-S20~

КГО-О30 > ИК-12-73. В модельной реакции окисления метана, наибольшую активность, значительно превышающую соответствующий показатель для других образцов, проявил катализатор КГО-S20. Сочетание высоких показателей каталитической активности в реакциях окисления как метана, так и СО, делает данный катализатор универсальным и применимым для большинства процессов окисления топлив в кипящем слое. Наряду с достаточно высокой каталитической активностью, катализатор КГО-S20 обладает наименьшим значением степени истираемости, что связано с высокой прочностью исходного носителя и способом приготовления данного катализатора.

Таким образом, для дальнейших испытаний был выбран катализатор КГО-S20, сочетающий в себе высокую каталитическую активность и механическую прочность.

Испытания опытной партии $\text{CuO-MgO-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора КГО-S20 на основе оксида алюминия (Sasol Germany GmbH) в процессе сжигания твердого топлива в кипящем слое показали требуемые устойчивость к истиранию и активность катализатора в окислительных процессах сжигания топлив в кипящем слое.

Глава 4. Исследование особенностей сжигания высокосернистых нефтей в кипящем слое алюмомеднохромовых катализаторов

Одной из важнейших проблем, возникающей при сжигании серосодержащих топлив, таких как высокосернистая нефть, является образование SO_2 , являющегося токсичным загрязнителем атмосферы. Проблема образования SO_2 присутствует и при применении технологии сжигания высокосернистой нефти в кипящем слое катализатора. При этом, образующийся SO_2 не связывается в достаточной степени с зольным остатком или материалом слоя. Поэтому необходимо вводить в слой дополнительное вещество, способное связывать SO_2 и покидать реактор.

Задачей работы на данном этапе была оптимизация всего процесса, заключающаяся в выборе оптимальной температуры, скорости подачи твердого связующего и разработка кинетической модели для описания процесса связывания SO_2 в стационарном и кипящем слое.

Для исследования поглощения SO_2 твердым связующим, в работе был выбран карбонат кальция CaCO_3 . Среди различных существующих вариантов твердого связующего (карбонаты, оксиды, гидроксиды щелочноземельных и переходных металлов), используемых для очистки отходящих газов [107], карбонат кальция является легко доступным материалом, легко измельчается с целью получения фракции требуемого размера для подачи в кипящий слой. Кроме того, данный материал уже хорошо известен как поглотитель соединений серы и широко используется в схожих процессах и приложениях [108, 109, 110].

В пункте 4.3. также рассматривается применение в качестве твердого связующего соединений серы оксида кальция CaO , который, исходя из термодинамики химических реакций, является более реакционноспособным при взаимодействии с оксидами серы.

4.1. Исследование взаимодействия SO_2 с кальцитом и катализатором в стационарном слое

Для изучения процесса взаимодействия оксида серы с катализатором кипящего слоя ЩКЗ-1 и твердым связующим, в данной работе была проведена серия экспериментов в реакторе стационарного слоя. ЩКЗ-1 был выбран в качестве катализатора для сжигания высокосернистой нефти в кипящем слое как наиболее активный и производимый в промышленном масштабе. На основании полученных данных, были определены оптимальная температура процесса и сорбционная емкость твердого связующего. Полученные данные были в дальнейшем использованы при построении кинетической

модели связывания оксидов серы в кипящем слое катализатора при сжигании высокосернистой нефти.

4.1.1. Взаимодействие SO_2 с кальцитом

В первую очередь, были произведены эксперименты по взаимодействию SO_2 с кальцитом в стационарном слое при варьировании загрузки кальцита и температуры проведения процесса. Так как процессы сжигания топлив в кипящем слое катализатора проводятся в диапазоне температур от 600 до 800°C, то, при варьировании температуры в стационарном слое, были взяты три соответствующие диапазону температуры – 600, 700 и 800°C. Результаты проведенных экспериментов приведены на рисунках 4.1 и 4.2.

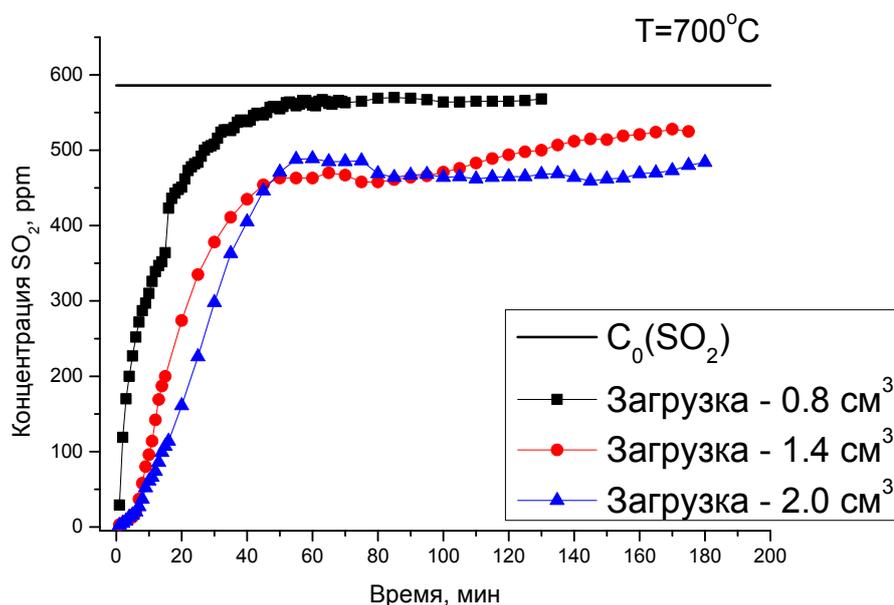


Рисунок 4.1. Зависимость концентрации SO_2 от времени при постоянной температуре (700°C) и разной загрузке кальцита в проточном реакторе диаметром 23 мм

Как видно из рисунка, для величины загрузки в 1,4 и 2,0 см³, в отличие от 0,8 см³, на рассмотренном промежутке времени не происходит выхода концентрации SO_2 на исходное значение. Это может быть связано с увеличением плотности слоя, вызванном увеличением объема слоя за счет образования более рыхлого по сравнению с кальцитом сульфита кальция из-за чего SO_2 задерживается в слое. При этом могут протекать процессы объемного взаимодействия кальцита с SO_2 , что и приводит к полученным зависимостям. Поэтому, для экспериментов с варьированием температуры, была использована загрузка кальцита в 0,8 см³.

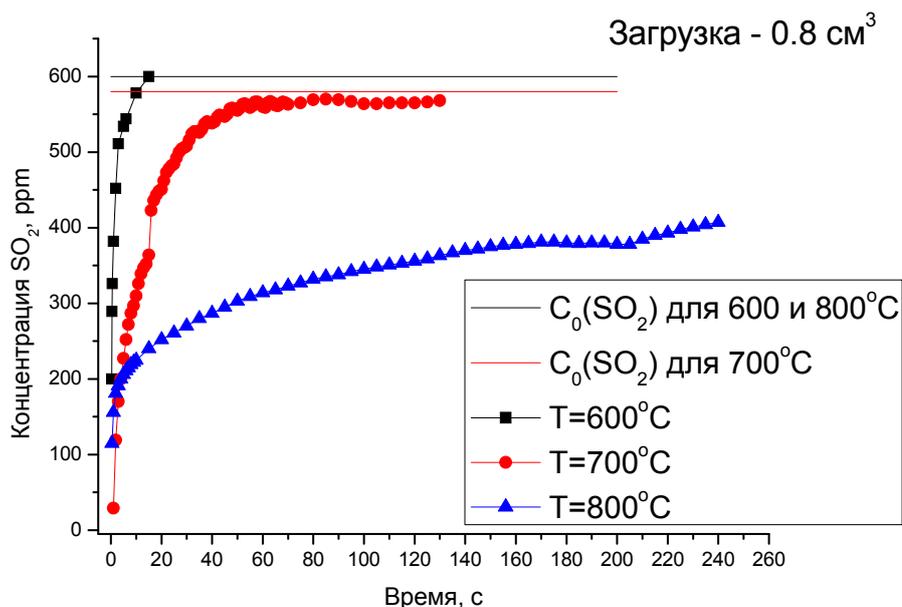


Рисунок 4.2. Зависимость концентрации SO₂ от времени при постоянной загрузке кальцита (0.8 см³) и разной температуре в проточном реакторе диаметром 23 мм

Как видно из рисунка, при температуре 600°C SO₂ слабо взаимодействует с кальцитом, в результате чего происходит быстрый выход концентрации SO₂ на исходное значение. Полученная при данной температуре кривая насыщения кальцита не может быть использована для разработки кинетической модели. В свою очередь, при температуре 800°C неизбежно протекают процессы объемного взаимодействия SO₂ с кальцитом, которые не характерны для процессов в кипящем слое. В результате чего, на всем рассматриваемом промежутке времени, не происходит выхода концентрации SO₂ на исходное значение. Только для температуры 700°C наблюдается характерная кривая поглощения, из которой можно получить необходимые для расчетов данные. Из полученной зависимости изменения концентрации SO₂ от времени следует, что концентрация SO₂ через 60 мин при загрузке кальцита 0.8 см³ (1.096 г) при 700°C выходит на значение исходной концентрации (580 ppm). Количество поглощенного SO₂ (α_τ) в зависимости от времени рассчитывали из полученной зависимости по формуле:

$$\alpha_\tau(SO_2) = \Sigma [(\tau_{j+1}-\tau_j)(C_0-(C_j+C_{j+1})/2)] V_2 10^{-6} M_{SO_2} / 22.4, \quad (4.1)$$

где C_0 – исходная концентрация SO₂ на входе в реактор (ppm); $(C_j+C_{j+1})/2$ – средняя концентрация SO₂ (ppm) на выходе из реактора в интервале времени $\tau_{j+1}-\tau_j$; V_2 – объем газов (л); M_{SO_2} – молекулярный вес SO₂ (г/моль).

Соответственно, в пересчете на количество серы $\alpha_\tau = 0.5 \alpha_\tau(SO_2)$

Для описания кинетики поглощения SO₂ была использована формула Глюкауфа [111]:

$$d\alpha/d\tau = \beta(\alpha^* - \alpha), \quad (4.2)$$

где α^* - максимальная величина поглощения при заданных условиях; α – текущая концентрация поглощенного вещества, β – кинетический коэффициент.

При замене $\beta=k$, $\alpha/\alpha^* = x$ уравнение принимает вид уравнения для прямой реакции первого порядка в реакторе идеального вытеснения [112]: $dx/d\tau = k(1-x)$.

$$\beta = (1/\tau) \ln(1/(1 - \alpha/\alpha^*)) \quad (4.3)$$

Из полученных экспериментальных результатов получено значение $\beta = 1.17 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

Значение α^* определяли из полученной зависимости поглощения SO₂ от времени до точки насыщения по формуле (4.1). Полученное значение $\alpha^* = 13.65 \cdot 10^{-3} \text{ г S} / (12.45 \cdot 10^{-3} \text{ г S} / \text{г кальцита})$.

На рисунке 4.3. показана рассчитанная зависимость поглощения SO₂ от времени в пересчете на серу по формуле: $\alpha = \alpha^*(1 - e^{-\beta\tau})$, линия – расчет, точки – эксперимент. Как видно из рисунка, ошибка между экспериментальными и расчетными значениями минимальна и не превышает 2,5%. Полученные значения α^* и β в дальнейшем могут быть использованы при составлении кинетической модели взаимодействия SO₂ с кальцитом в кипящем слое.

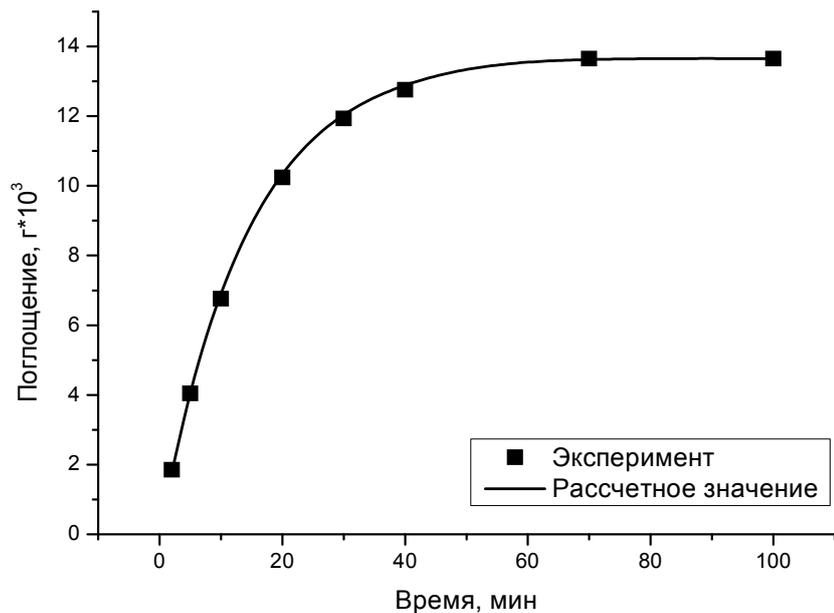


Рисунок 4.3. Поглощение серы кальцитом в зависимости от времени. $T = 700^{\circ}\text{C}$, загрузка кальцита – 0.8 см^3 (1,096 г).

4.1.2. Взаимодействие SO_2 с катализатором ЦКЗ-1

Следующими были проведены эксперименты по взаимодействию оксида серы с катализатором ЦКЗ-1 при разной загрузке катализатора. Результаты проведенных экспериментов приведены на рисунке 4.4.

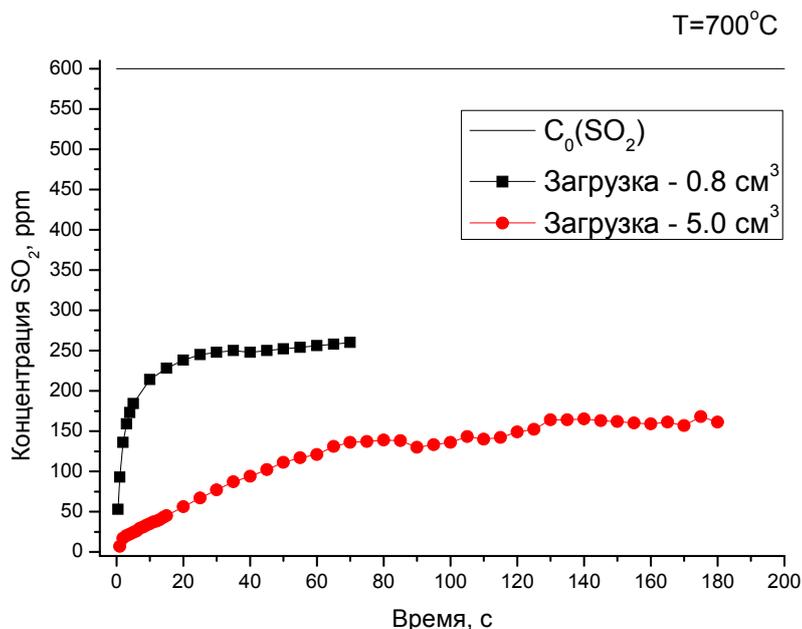
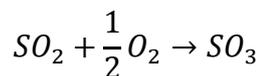


Рисунок 4.4. Зависимость концентрации SO₂ от времени при постоянной температуре, при разной загрузке катализатора ЦКЗ-1

Концентрация SO₂, после выхода на стационарное значение, не достигает исходной концентрации, подающейся на входе в реактор (600 ppm). Это свидетельствует о том, что в ходе процесса происходит превращение части SO₂ в SO₃ (который не определялся) на поверхности катализатора, согласно реакции:



Аналитически установленное содержание серы в катализаторе после выхода концентрации SO₂ на стационарное значение составляло 0.63 масс. %.

Баланс серы по аналитическим данным ее содержания в катализаторе и количеству SO₂ на выходе из реактора после выхода концентрации SO₂ на стационарное значение был следующим:

S(SO₃) - 54.4% (по остатку).

S(SO₂) – 38.8%.

S(катализатор) – 6.8%.

Таким образом, полученная экспериментальная зависимость представляет собой изменение степени конверсии SO_2 в SO_3 при изменении степени сульфатирования катализатора в зависимости от времени.

Можно выразить изменение степени конверсии SO_2 в SO_3 при изменении степени сульфатирования катализатора как:

$$X(\text{SO}_3) = K (\alpha^* - \alpha) + X(\text{SO}_3)_{cm} \quad (4.4)$$

где K – константа; α^* - предельное значение содержание S в катализаторе, г; α – содержание S в катализаторе в текущий момент времени, г. $X(\text{SO}_3)_{ct} = 0.58$ - степень конверсии SO_2 в SO_3 при выходе степени сульфатирования катализатора на стационарное значение.

Соответственно:

$$K = (X(\text{SO}_3) - X(\text{SO}_3)_{cm}) / (\alpha^* - \alpha) \quad (4.5)$$

$$K^* = K\alpha^* = (X(\text{SO}_3) - X(\text{SO}_3)_{cm}) / (1 - \alpha / \alpha^*) \quad (4.6)$$

При загрузке катализатора 0.8 г, $\alpha^* = 0.0051$ г. В начальный момент времени $\tau=0$, $X(\text{SO}_3)=1$, то есть, в начальный момент времени, весь SO_2 на катализаторе превращается в SO_3 . Тогда, $K=82.35$. Используя полученное значение, из экспериментальной зависимости была определена величина α в момент времени τ :

$$\alpha = (1 - X(\text{SO}_3)_\tau) / K = \alpha^*(1 - X(\text{SO}_3)_\tau) / K^*. \quad (4.7)$$

Из полученной таким образом зависимости $\alpha = f(\tau)$ определили выражение для β :

$$\beta = (1/\tau) \ln(1/(1 - \alpha/\alpha^*)). \quad (4.8)$$

На рисунке 4.5. показана зависимость $\alpha = f(\tau)$ в виде $\alpha = \alpha^*(1 - e^{-\beta\tau})$ при $\alpha^* = 0.0051$ г, $\beta = 5.5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (сплошная линия) и значения, полученные из экспериментальных данных (точки).

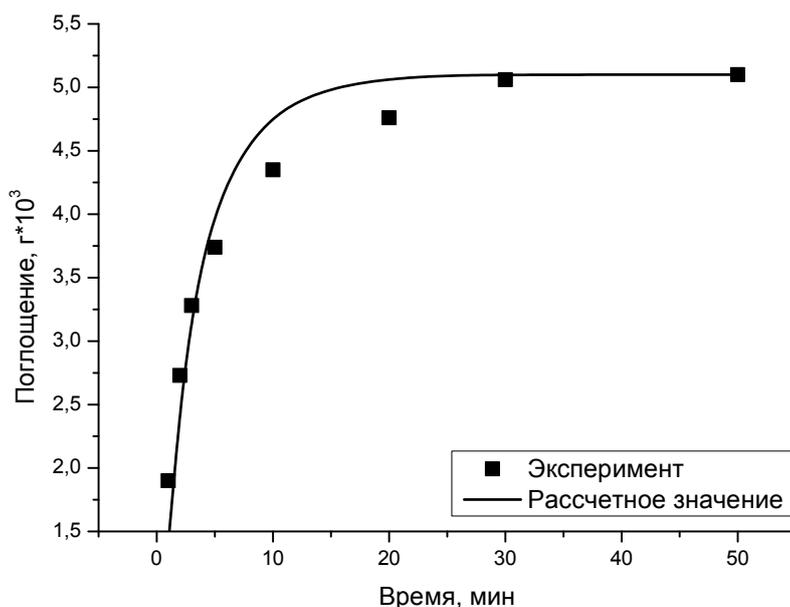


Рисунок 4.5. Поглощение серы катализатором ЦКЗ-1 в зависимости от времени. $T = 700^{\circ}\text{C}$, загрузка катализатора – 0.8 см^3

В пересчете на 1 г катализатора количество серы составит 0.63 % вес. Эксперименты по сжиганию сернистой нефти в кипящем слое катализатора при 700°C и различных коэффициентах избытка воздуха ($1.3 \div 3.0$) показали, что происходит поглощение оксидов серы на катализаторе. Анализ катализатора после проведения процесса рентгеноспектральным флуоресцентным методом показал, что содержание серы в катализаторе составляло 0.60% вес, что хорошо согласуется с полученным значением в экспериментах по изучению кинетики поглощения оксидов серы на катализаторе. По литературным данным [113] на алюмомеднохромовом катализаторе при сжигании органических веществ, содержащих серу, после длительной работы катализатора (700 ч) содержание сульфатов в различной форме достигает 2.7%. В пересчете на серу содержание составляет 0.43-0.65%.

Таким образом, из проведенных экспериментов в стационарном слое получены величины сорбционной емкости кальцита и катализатора, а также кинетические константы взаимодействия SO_2 с кальцитом и катализатором, которые могут быть использованы в дальнейших исследованиях сжигания в кипящем слое.

4.2. Сжигание высокосернистой нефти в изотермическом кипящем слое алюмомеднохромового катализатора

В процессе сжигания тяжелой высокосернистой нефти соединения серы окисляются до SO_2 . Далее происходит окисление SO_2 до SO_3 на катализаторе глубокого окисления и процесс сульфатирования катализатора с образованием сульфатов. Для подробного изучения этого процесса были проведены эксперименты по сжиганию тяжелой высокосернистой нефти в изотермическом кипящем слое катализатора ЩКЗ-1.

Для проведения экспериментов, была использована тяжелая высокосернистая нефть (ТН) с плотностью 872 кг/м^3 . Элементный состав ТН представлен в таблице 4.1.:

Таблица 4.1. Элементный состав тяжелой высокосернистой нефти

Элемент	C	H	N	S	O
Содержание, масс. %	84.72	12.53	0.29	2.30	0.16

Эксперименты по сжиганию нефти проводились в изотермическом режиме при 700°C в реакторе диаметром 40 мм, высота зоны сжигания составляла 1000 мм. Расход воздуха – $2.9 \text{ м}^3/\text{ч}$, расход нефти – $186 \text{ см}^3/\text{ч}$. В качестве связующего для оксидов серы использовался кальцит конверсионный (~95% CaCO_3). Для определения концентрации SO_2 в дымовых газах использовали анализатор «Полар». В таблице 4.2. приведены экспериментальные результаты по изменению соотношения концентрации SO_2 на выходе из реактора к содержанию серы в исходном сырье (X) при сжигании ТН в отсутствие связующего и с использованием кальцита.

$$X = [\text{S}] \text{ на выходе} / [\text{S}] \text{ на входе}$$

На рисунке 4.6. показано изменение X степени превращения топливной серы в SO_2 в зависимости от мольного соотношения Ca/S.

Таблица 4.2. Изменение концентрации SO_2 на выходе реактора и степень превращения топливной серы в SO_2 в зависимости от мольного соотношения Ca/S

Ca/S	Расход кальцита, г/ч	$[\text{SO}_2]_p$, ppm	X, %
0	0	469	52

0.7	11	423	47
1.7	28	390	43
5.2	83	314	35

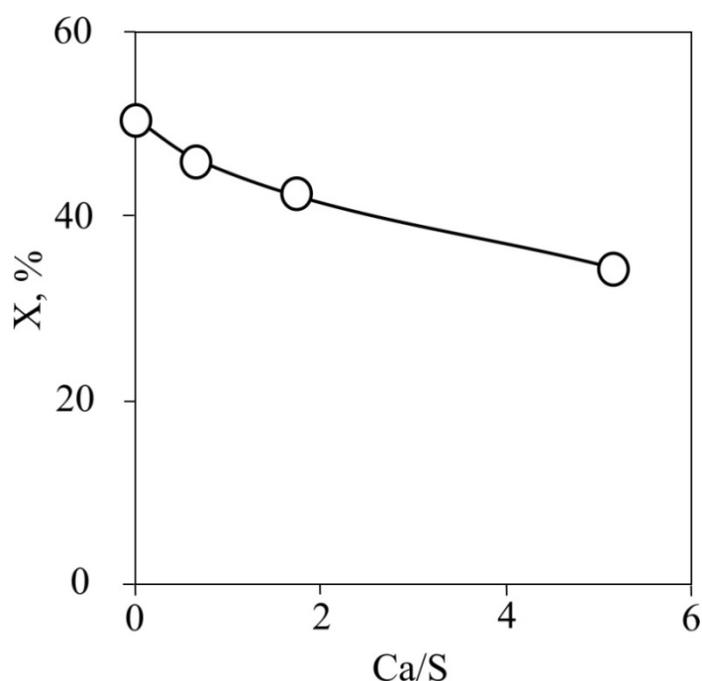


Рисунок 4.6. Изменение соотношения концентрации SO_2 на выходе из реактора к содержанию серы в нефти на входе (X) за единицу времени, в зависимости от мольного соотношения Ca/S , при температуре 700°C .

Из рисунка видно, что при использовании кальцита для связывания SO_2 , степень превращения топливной серы в SO_2 снижается незначительно, при этом концентрация SO_2 снижается от 469 ppm (сжигание ТН в отсутствие кальцита) до 314 ppm (соотношение $\text{Ca/S} = 5.2$).

Дополнительное снижение концентрации SO_2 возможно за счет снижения температуры в слое катализатора, при этом должно происходить смещение равновесия между SO_3 и SO_2 в сторону снижения концентрации SO_2 .

Таким образом, для оптимизации процесса сжигания ТН необходимо совместить условия для полного сгорания нефти, которое достигается при 700°C и снижения концентрации SO_2 , которое возможно при снижении температуры процесса.

Для создания переменного профиля температуры в верхней части реактора, для проведения дальнейших экспериментов, был размещен теплообменник. На рисунке 4.7.

показан полученный профиль температур в реакторе после размещения теплообменника в верхней части реактора.

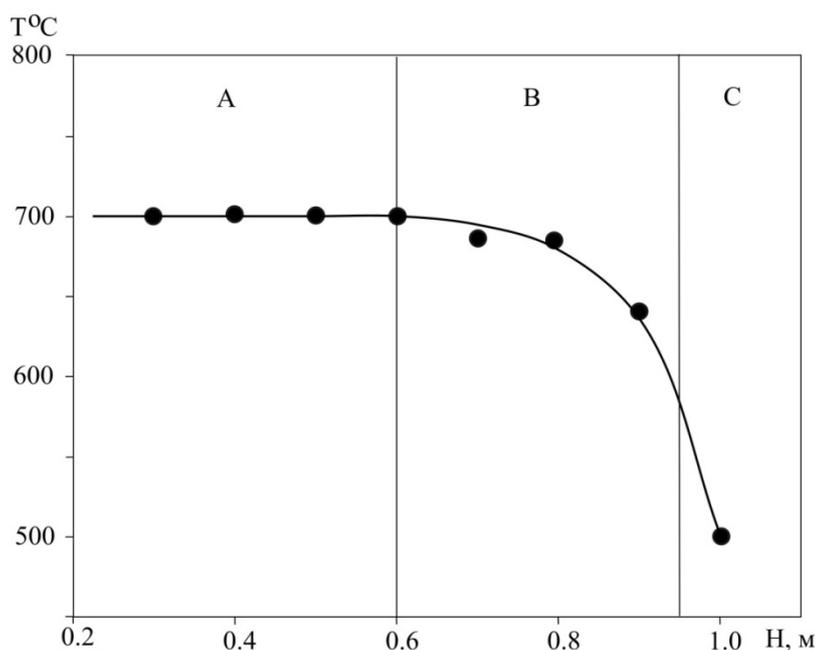


Рисунок 4.7. Профиль температур в реакторе после размещения теплообменника в верхней части реактора. А – зона сжигания нефти; В – переходная зона; С – зона теплоотвода теплообменником.

Для полученного профиля температур определена зависимость равновесной температуры от конверсии SO_2 (рисунок 4.8.). Для расчета кривой равновесной температуры при различной степени конверсии SO_2 , использовались формулы, 4.4-4.8.

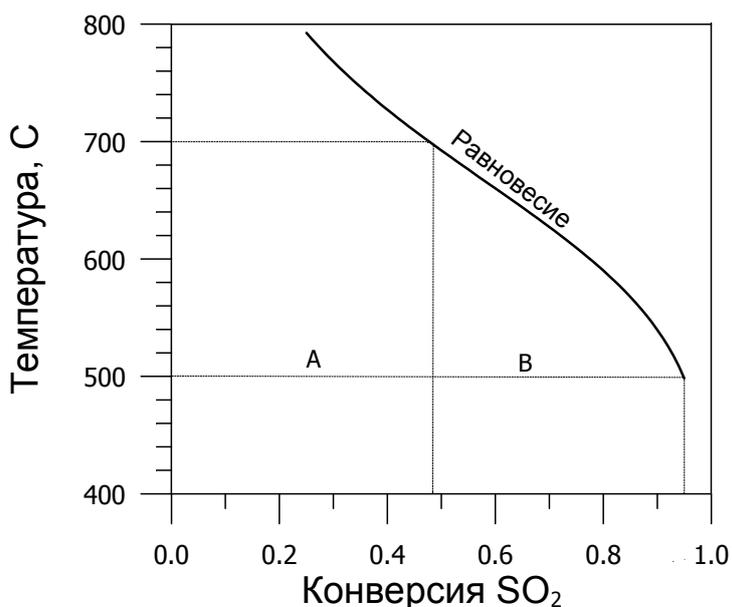


Рисунок 4.8. Зависимость равновесной температуры от конверсии SO_2 А – зона сжигания топлива; В – зона доокисления SO_2 .

В зоне *A* максимальная конверсия при 700°C составляет 40-45%, в более холодной верхней части реактора (зона *B*), происходит дальнейшее доокисление SO₂. Так, при 500°C, достигается равновесная концентрация 95% SO₃, что при начальной концентрации на входе в реактор, например, 600-1450 ppm соответствует концентрации диоксида серы на выходе из реактора равной 30-70 ppm.

С учетом полученного результата, дальнейшие эксперименты по сжиганию ТН проводили в реакторе с переменным профилем температур. Результаты исследований приведены в п. 4.3.

Таким образом, была проведена оптимизация профиля температуры в реакторе с организованным кипящем слоем для условий сжигания тяжелой высокосернистой нефти. Профиль состоит из участка с постоянной температурой – от 0 до 0.6 м (700°C), на котором происходит полное окисление топлива и участка снижения температуры до ~ 500°C, где происходит доокисление SO₂ – от 0.6 до 1 м. Проведение процессов в таких условиях позволит значительно повысить степень улавливания оксидов серы при сжигании серосодержащих нефтепродуктов с сохранением высокой эффективности горения.

4.3. Сжигание высокосернистой нефти в кипящем слое катализатора в неизотермических условиях

На рисунке 4.9 показано изменение концентрации SO₂ по высоте слоя катализатора ЩКЗ-1 в процессе насыщения катализатора серой. Видно, что в начальное время на выходе из реактора концентрация SO₂ равна 0. При этом, в основном происходит поглощение оксидов серы слоем катализатора. По мере насыщения катализатора серой происходит постепенное возрастание концентрации SO₂ на выходе из реактора, а также на разной высоте слоя катализатора. Со временем (через 4 часа), профиль концентраций стабилизируется и концентрация SO₂ на выходе из реактора практически уже не меняется (рисунок 4.10.). То есть процесс насыщения катализатора серой завершается. Вероятнее всего, насыщение катализатора заключается в химическом взаимодействии SO₂ с оксидами металлов, находящимися в составе катализатора. В результате чего, происходит образование сульфатов, блокировка активного компонента и, как следствие, дезактивация катализатора. Тем не менее, полной дезактивации катализатора не происходит, поскольку исходная концентрация SO₂, поступающая в реактор, составляет порядка 900 ppm. В процессе насыщения катализатора серой контролировались концентрации CO, NO_x. Из рисунка 4.11. видно, что со временем концентрация CO на выходе из реактора постепенно возрастает от 108 ppm до 650 ppm, что указывает на то, что при постепенной

сульфатизации катализатора его активность снижается в отношении окисления СО. Следует отметить, что при сжигании нефти в кипящем слое инертного материала, содержание СО на выходе из реактора превышало допустимые значения для данного параметра (>8000 ppm). Существенных изменений концентрации NO_x по высоте слоя не наблюдается, поскольку связывание оксидов азота с кальцитом, при данных условиях не может конкурировать со связыванием диоксида серы (рисунок 4.12.).

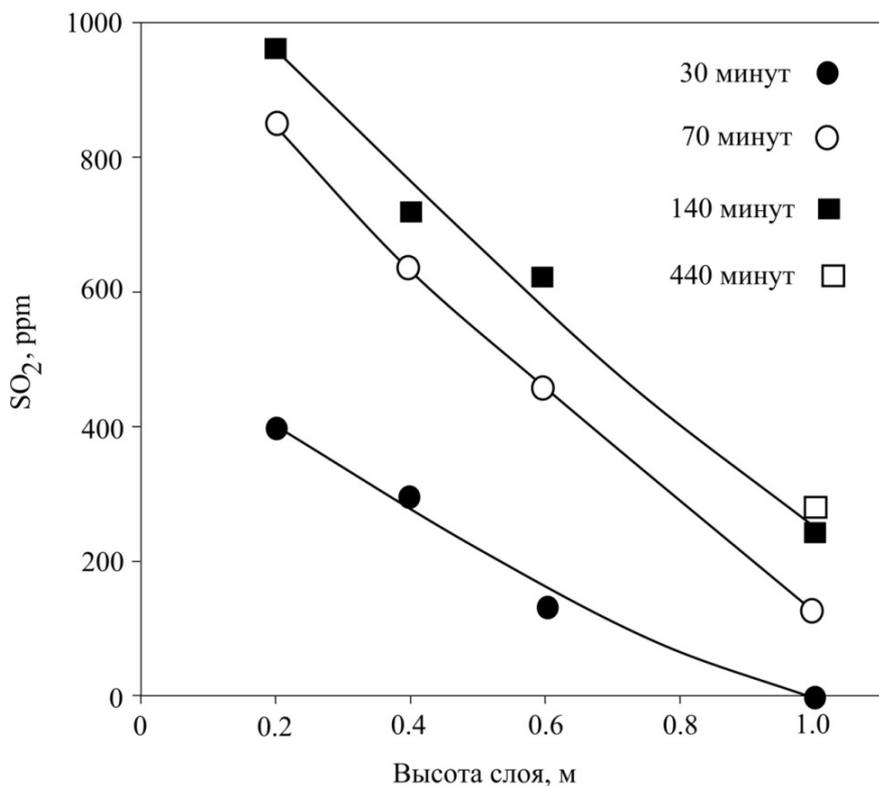


Рисунок 4.9. Изменение концентрации SO_2 по высоте слоя при $\alpha = 1.9$ по мере сульфатирования катализатора ЩКЗ-1 (1.4 – 2.0 мм, загрузка 700 см^3) при сжигании тяжелой высокосернистой нефти в неизотермических условиях.

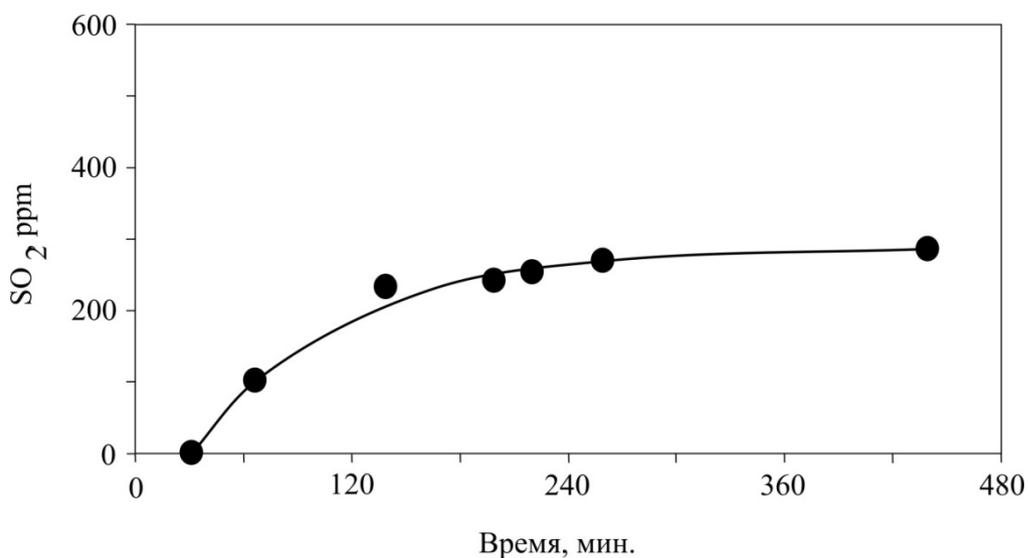


Рисунок 4.10. Изменение концентрации SO₂ на выходе из реактора при $\alpha = 1.9$ по мере сульфатирования катализатора ЦКЗ-1 (1.4 – 2.0 мм, загрузка 700 см³) при сжигании тяжелой высокосернистой нефти в неизотермических условиях.

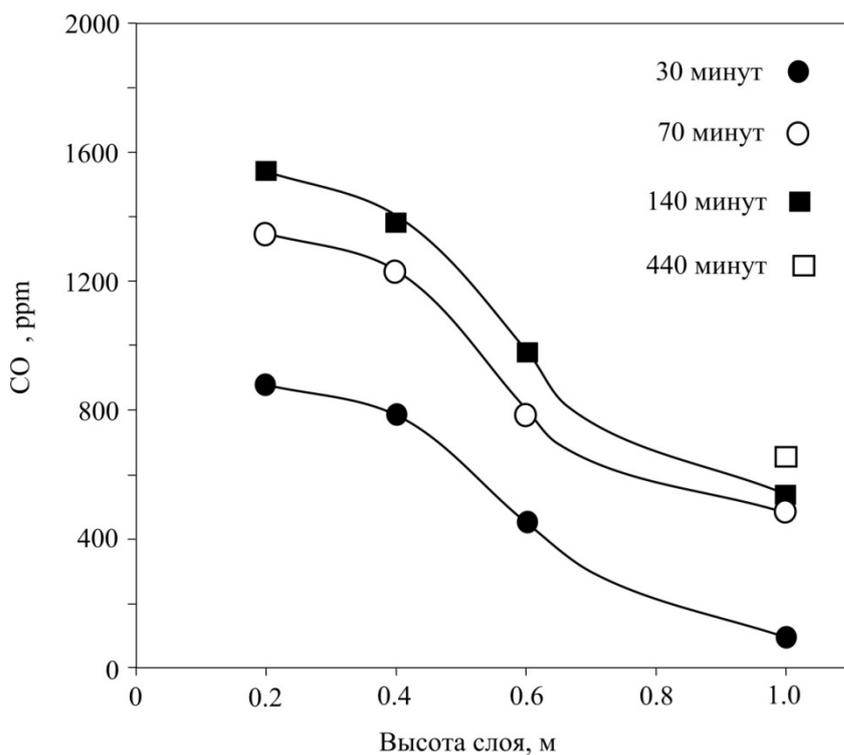


Рисунок 4.11. Изменение концентрации CO по высоте слоя при $\alpha = 1.9$ по мере сульфатирования катализатора ЦКЗ-1 (1.4 – 2.0 мм, загрузка 700 см³) при сжигании тяжелой высокосернистой нефти в неизотермических условиях.

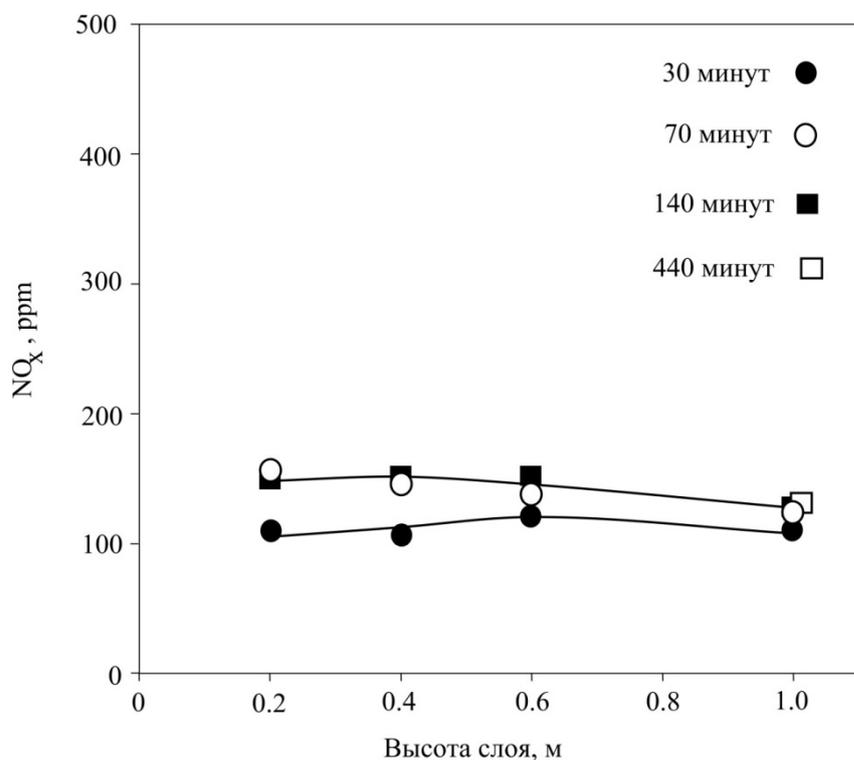


Рисунок 4.12. Изменение концентрации NO_x по высоте слоя при $\alpha = 1.9$ по мере сульфатирования катализатора ЩКЗ-1 (1.4 – 2.0 мм, загрузка 700 см³) при сжигании тяжелой высокосернистой нефти в неизотермических условиях.

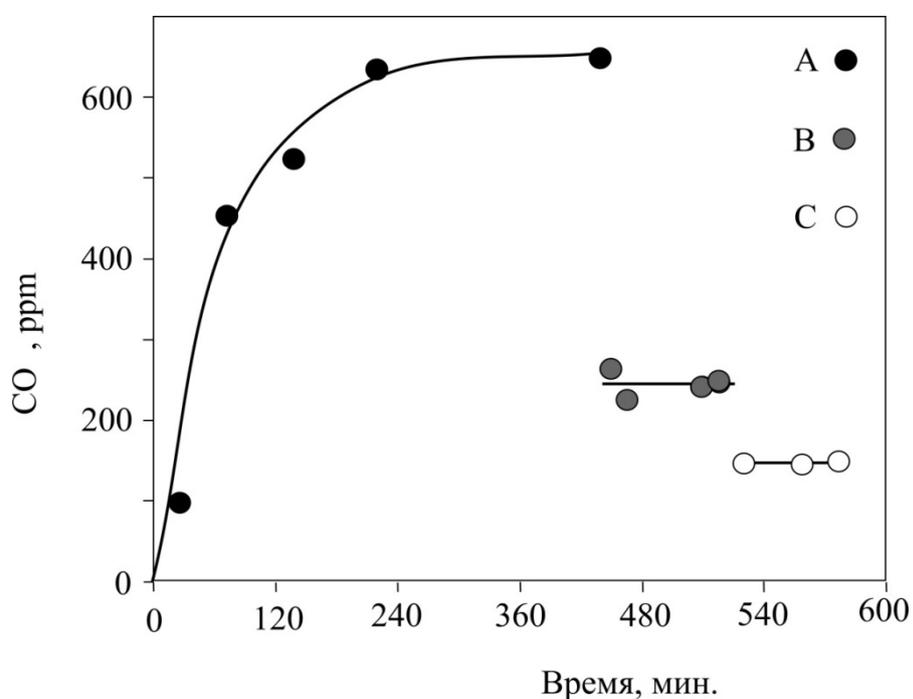


Рисунок 4.13. Изменение концентрации CO на выходе из реактора (500°C) при $\alpha = 1.9$ по мере сульфатирования катализатора ЩКЗ-1 (1.4 – 2.0 мм, загрузка 700 см³) при сжигании тяжелой

высокосернистой нефти в неизотермических условиях: А – без подачи кальцита; В – расход кальцита 11.06 г/ч; С - расход кальцита 83 г/ч.

После выхода катализатора на насыщенное состояние по сере, степень превращения топливной серы в SO₂ составляла 19.5 %, концентрация СО на выходе из реактора составляла 650 ppm (рисунок 4.13.). При подаче в реактор кальцита в количестве 11.06 г/ч произошло снижение концентрации СО на выходе из реактора до уровня 250 ppm, при дальнейшем увеличении расхода кальцита до 82.95 г/ч произошло дальнейшее снижение концентрации СО до 150 ppm. По-видимому, в случае отсутствия кальцита, образующийся SO₃ частично дезактивирует активный компонент катализатора. При добавлении кальцита происходит преимущественное связывание SO₃ с самим кальцитом с образованием CaSO₄, в результате чего образуется дополнительная свободная поверхность катализатора, и активность катализатора в отношении окисления СО восстанавливается. Концентрация NO_x на выходе из реактора практически не изменилась и составляла 120-140 ppm.

На рисунке 4.14. показано изменение степени связывания топливной серы (X), выраженной в разнице концентрации поступающей в реактор серы в пересчете на диоксид ([SO₂]₀) и концентрации SO₂ на выходе из реактора, отнесенной к концентрации поступающей в реактор серы в пересчете на диоксид, в зависимости от соотношения Ca/S при добавлении в реактор кальцита.

$$X = \frac{[SO_2]_0 - [SO_2]_{\text{вых}}}{[SO_2]_0}$$

Видно, что при соотношении Ca/S>2 степень превращения топливной серы в SO₂ составляет 10%, что соответствует степени связывания 90%. Полученный результат хорошо согласуется с данными, приведенными в [1, 114] при исследовании сжигания угля в присутствии кальцита, где показано, что повышение соотношения Ca/S до 2 и выше позволяет достигать 90% степени связывания серы.

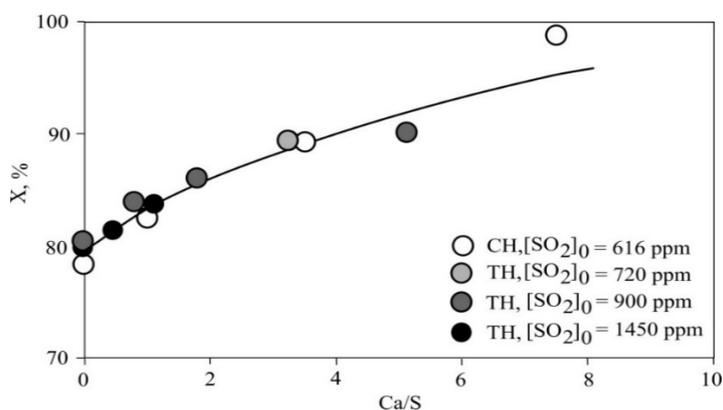


Рисунок 4.14. Изменение степени связывания топливной серы (X) в присутствии кальцита при 700°C при сжигании нефти в кипящем слое катализатора. Обозначения: СН – сернистая нефть, ТН – тяжелая высокосернистая нефть.

Как видно из рисунка, при отсутствии в системе кальцита, в начальный момент времени происходит существенное связывание топливной серы – порядка 80% – в виде сульфатов и свободного SO₃, который реагирует с катализатором. Однако, как уже было сказано, это приводит к определенной дезактивации катализатора в отношении окисления СО, а также присутствию токсичного SO₃ в отходящих газах, что и обуславливает необходимость применения дополнительного твердого связующего. Присутствие SO₃ в отходящих газах было качественно определено в растворе, полученном при пропускании отходящих газов через дистиллированную воду.

В процессе термического воздействия в реакторе происходит частичное разложение кальцита до оксида кальция. Учитывая, что при 750°C степень разложения кальцита выше, чем при 700°C [115], можно было ожидать увеличения реакционной способности кальцита при 750°C за счет термодинамически более выгодного связывания с СаО. Однако при сжигании тяжелой нефти при 750°C в присутствии кальцита уменьшения концентрации SO₂ не наблюдалось.

Для сравнения, в работе проводилось исследование поглощения SO₂ с использованием СаО. Оксид кальция был получен путем прокаливанию исходного кальцита при 1000°C в течение 3 часов. Насыпная плотность оксида кальция составляла 0.70 г/см³. Для работы использовалась фракция 0.07-0.5 мм. Температура прокаливания была выбрана на основании данных работы [115]. Интервал температур, при котором происходит максимальное газовыделение при разложении кальцита, составляет 895-996°C.

На рисунке 4.15. показано изменение степени превращения топливной серы в SO_2 (X) в зависимости от соотношения Ca/S при добавлении в реактор CaO. Видно, что характер изменения степени превращения топливной серы (X) в SO_2 в присутствии CaO аналогичен случаю использования не прокаленного кальцита. При этом полученные значения X находятся на том же уровне. При замене кальцита на оксид кальция, полученный прокалкой исходного кальцита при 1000°C , в отходящих газах концентрации NO , NO_2 , CO остаются на том же уровне. Это может объясняться тем, что при пропуске кальцита через реактор кипящего слоя, более высокая реакционная способность по отношению к оксидам серы нивелируется малым временем пребывания связующего в реакторе, а также возможным участием CaO в реакции с CO_2 с образованием исходного CaCO_3 . Следовательно, использование прокаленного кальцита в виде CaO в данном случае нецелесообразно вследствие увеличения энергетических затрат на прокалку кальцита.

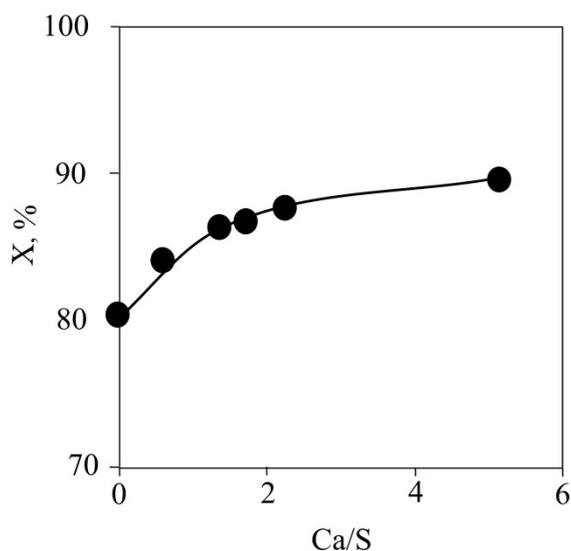


Рисунок 4.15. Изменение степени связывания топливной серы (X) в присутствии прокаленного кальцита при 1000°C (CaO) в процессе сжигания нефти в кипящем слое катализатора при 700°C в зависимости от соотношения Ca/S.

Таблица 4.3. Изменение степени превращения топливной серы в SO_2 (X) на выходе из реактора в присутствии прокаленного кальцита при 1000°C (CaO) в процессе сжигания тяжелой нефти (2.3 % S) в кипящем слое катализатора при 700°C в зависимости от соотношения Ca/S.

Ca/S	$[\text{SO}_2]_0$, ppm	$[\text{SO}_2]_p$, ppm	X, %
0	966	176	81,8

0.58	966	146	84,9
1.44	966	130	86,5
1.73	805	108	86,6
5.22	805	95	88,2
2.17	644	80	87,6

Согласно нормативам удельных выбросов в атмосферу оксидов серы для котельных установок Российской Федерации [116], работающих как на твердом, так и на жидком топливе при мощности 300 МВт и более, допустимая концентрация оксидов серы в дымовых газах не должна превышать 700 мг/м³ (245 ppm), для котельных мощностью менее 200 МВт, концентрация оксидов серы в дымовых газах не должна превышать 1200 мг/м³ (420 ppm). В соответствии с Европейскими стандартами [117] для котельных на жидком топливе мощностью более 50 МВт, концентрация SO₂ в дымовых газах не должна превышать 400 мг/м³ (140 ppm), для установок мощностью менее 30 МВт концентрация SO₂ в дымовых газах не должна превышать 1700 мг/м³ (595 ppm). Таким образом, в процессе сжигания сернистой нефти и тяжелой высокосернистой нефти при Ca/S > 2, при использовании в качестве поглощающего агента кальцита, содержание SO₂ соответствует как Российским, так и Европейским стандартам.

Таким образом, реализация неизотермического профиля (700°C в зоне окисления топлива и 500 °C в зоне доокисления SO₂) на установке посредством размещения дополнительной теплообменной аппаратуры, позволила увеличить степень очистки от диоксида серы с 40-45% до 90-95% в присутствии кальцита.

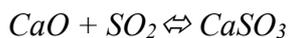
4.4. Кинетические закономерности связывания SO₂ в кипящем слое катализатора и кальцита

При сжигании топлив соединения серы окисляются до SO₂ [1]. В присутствии кальцита происходит связывание оксидов серы. При попадании кальцита в зону сжигания происходит разложение кальцита [1, 118]:

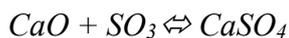
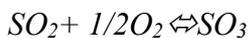


Оксид кальция при взаимодействии с SO₂ в реакторе кипящего слоя образует сульфат по двум маршрутам:

1 маршрут:



2 маршрут:



Второй маршрут возможен только в том случае, если SO_3 образуется в присутствии катализаторов глубокого окисления [1].

Кроме этого может протекать взаимодействие неразложившегося кальцита с SO_2 и кислородом по реакции [119]:

3 маршрут



Проблема использования известняка для проведения обессеривания газов осложняется тем, что при сульфатировании известняка может происходить блокировка доступного пространства, так как молярный объем сульфата больше молярного объема кальцита. Кроме того при образовании сульфита также может снизиться доступность кальцита за счет плавления сульфита (температура плавления $600^\circ C$). Таким образом, для эффективного обессеривания газов необходимо использовать соотношение $Ca/S > 1$. Например, в работе [1] при сжигании тяжелых нефтяных фракций в кипящем слое инертного материала при $800^\circ C$ степень улавливания при $Ca/S = 2$ достигает 85%, а при $Ca/S = 0.5$ степень улавливания составляет 42%.

Принимая во внимание сложность протекающих процессов при взаимодействии оксидов серы с кальцитом, для получения зависимости степени улавливания оксидов серы используют либо эмпирические соотношения, либо упрощенные модели, в которых поглощение оксидов серы рассматривают как реакцию первого порядка по SO_2 и нулевого порядка по кислороду [1].

Например, в работе [1] для определения степени улавливания SO_2 при сжигании угля в присутствии кальцита приведено эмпирическое соотношение, по которому может быть сделана оценка степени улавливания:

$$R = 100[1 - \exp(-M\beta)] \quad (4.9)$$

Где R – степень улавливания SO_2 , %; M – константа, зависящая от типа угля, примесей и условий работы установки; $\beta = f(Ca/S)$.

В работе [1] проведен анализ различных моделей для описания улавливания оксидов серы кальцитом в условиях кипящего слоя. Отмечено, что хорошие результаты дает модель [120], основанная на аналогии процесса сульфатирования процессу дезактивации катализатора при образовании кокса в порах катализатора.

На основе этой модели с применением двухфазной модели кипящего слоя получено выражение для определения степени улавливания SO_2 :

$$\eta = 1 - (1/(1+K\beta)) \quad (4.10)$$

где η – степень улавливания (конверсии) SO_2 ; K – характеристика типа известняка и рабочих условий; $\beta = Ca/S$. Полученная зависимость хорошо согласуется с экспериментальными результатами, полученными на при сжигании угля в кипящем слое в присутствии кальцита [120].

Приведенная выше формула (4.10) применима для оценки максимальной степени улавливания SO_2 в случае, когда кальцит используется в качестве ожижаемого вещества, на который подается поток газа, содержащий соединения серы или диоксид серы.

В рассматриваемом в данной работе случае физическая картина процесса принципиально иная – в реакторе «кипит» катализатор, на котором протекает процесс каталитического сжигания нефти и происходит окисление диоксида серы согласно реакции:



Однако, данная реакция обратима и степень превращения диоксида серы в условиях реакции ($700^\circ C$, $C_{SO_2} = 600 \div 1450$ ppm) составляет менее 50%. Одним из вариантов интенсификации процесса улавливания серы является дозировка в слой с кипящим катализатором твёрдого связующего (кальцита). Благодаря более мелкой фракции кальцит вместе с потоком газа «проскакивает» через слой катализатора. Степень извлечения оксида серы кальцитом зависит от скорости его подачи. Для расчета и оптимизации слоя «катализатор + кальцит», наряду с адсорбционными и каталитическими свойствами катализатора необходима разработка математической модели реактора.

Целью данного этапа работы являлось исследование адсорбционных и каталитических характеристик катализатора, а также выбор математической и кинетической модели, позволяющей описать закономерности совместного протекания процессов в реакторе с кипящим слоем.

4.4.1. Математическая модель реактора кипящего слоя для процесса сжигания серосодержащего углеводородного сырья

Известно, что кипящий (псевдооживленный) слой представляет собой двухфазную систему, состоящую из твердых частиц и газа, который подается снизу (рисунок 4.16.).

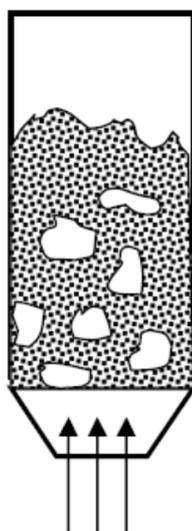


Рисунок 4.16. Схематическое изображение реактора с кипящим слоем.

Согласно данной схеме, газ является оживляющим агентом, который приводит частицы во взвешенное состояние. Часть газа проходит слой в виде пузырей. Для математического описания каталитических процессов в реакторе кипящего слоя (КС) существует достаточно много моделей [1]. Одной из наиболее распространенных математических моделей, отражающей основные черты кипящего слоя: наличие двух фаз - плотной и фазы пузырей и массообмен между ними, является модель, предложенная Меем (May W.G.) [121]. В общем виде ее можно записать следующим образом:

$$\frac{1-q}{fL} \frac{d(C_i^b U)}{d\xi} = -\beta(C_i^b - C_i^d), \quad (4.11)$$

$$\frac{q}{fL} \frac{d(C_i^d U)}{d\xi} = \beta(C_i^b - C_i^d) + R_i \quad (4.12)$$

$$R_i = \sum_{j=1}^m \alpha_{ji} r_j(C, \theta, T)$$

с граничными условиями:

$$\xi = 0: C_i^b = C_i^d = 0, U = U^0, \quad i=1, \dots, n. \quad (4.13)$$

где β - коэффициент межфазного обмена, отнесенный к единице объема плотной фазы, $1/c$; q - доля газа, проходящая через плотную фазу; f - отношение высоты насыпного слоя к высоте расширенного; L, L_{mf} - высота расширенного и насыпного слоя соответственно, м; α_{ij} - стехиометрический коэффициент i -го вещества в j -й реакции; r_j - скорость j -й стадии, c^{-1} ; ξ - безразмерная высота слоя; U - скорость газового потока.

4.4.2. Определение величины ёмкости кальцита

Под ёмкостью твёрдого связующего (кальцита) понимается предельное значение вещества, в данном случае SO_2 , которое может поглотиться (прореагировать) при определенной температуре.

Для определения емкости кальцита из полученной зависимости изменения концентрации SO_2 от времени удобнее использовать уравнение, описывающее изменение непосредственно концентрации SO_2 на выходе из слоя катализатора в следующем виде:

$$dC/dt = k(C^0 - C),$$

где C^0, C - мольная доля SO_2 на входе в слой и ее текущее значение; t - время; k - константа скорости поглощения, c^{-1} .

В основу расчета были положены экспериментальные данные, представленные ранее на рисунках 4.1. и 4.2. Эксперименты были проведены при различных значениях температуры и объема кальцита. Концентрация кислорода в потоке составляла 13.5 об. %, содержание SO_2 варьировалось в диапазоне 520-610 ppm, для того, чтобы разделить релаксационные кривые выхода диоксида серы. Сравнение расчетных и экспериментальных данных, приведено на рисунках 4.17. и 4.18.

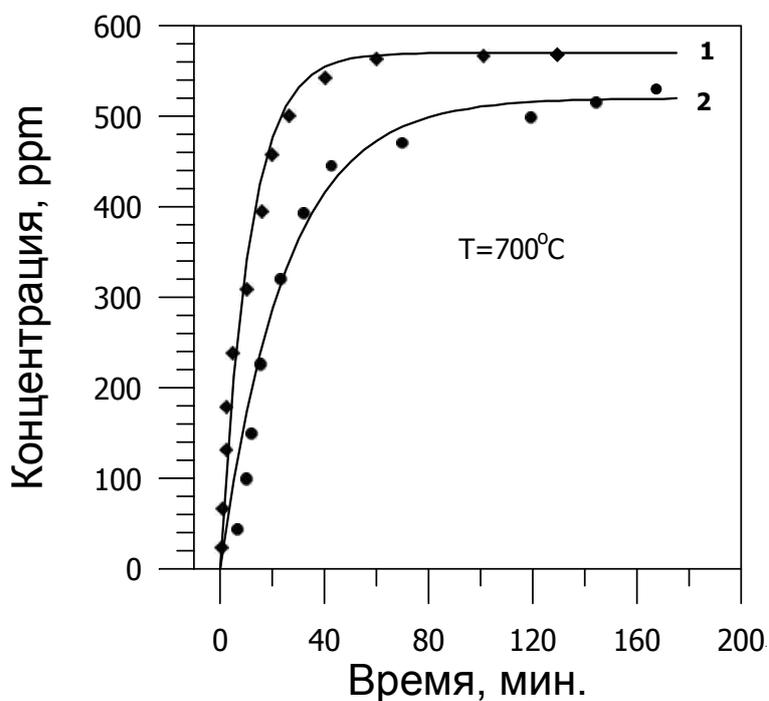


Рисунок 4.17. Изменение концентрации SO_2 от времени на выходе из реактора при разной загрузке кальцита (V_k). $T=700^\circ\text{C}$. 1 – $V_k = 0.8 \text{ см}^3$, $C_{\text{SO}_2}^0 = 570 \text{ ppm}$; 2 – $V_k = 1.4 \text{ см}^3$, $C_{\text{SO}_2}^0 = 520 \text{ ppm}$.

Точки – эксперимент, линии – расчет.

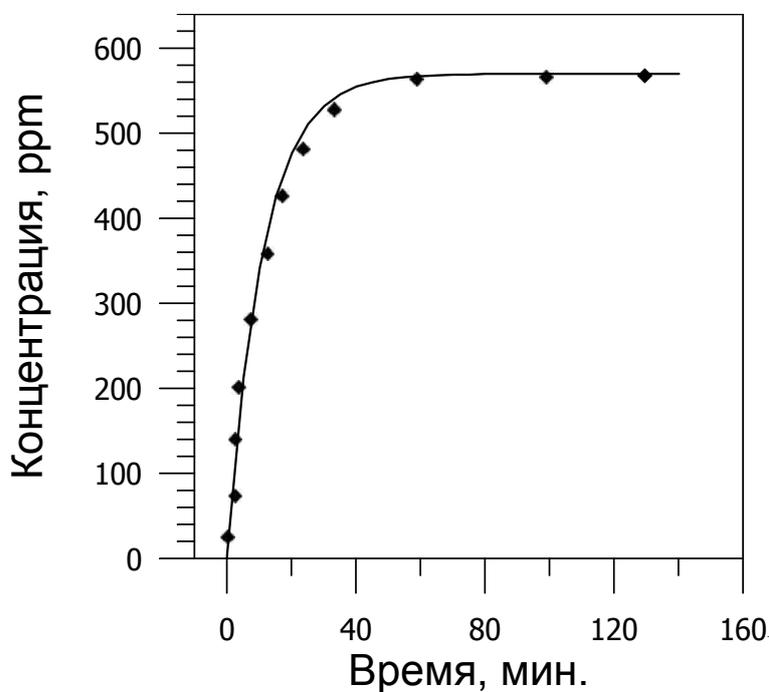


Рисунок 4.18. Изменение концентрации SO_2 от времени на выходе из реактора. $V_k=0.8 \text{ см}^3$.

$T=700^\circ\text{C}$, $C_{\text{SO}_2} = 570 \text{ ppm}$. Точки – эксперимент, линии – расчет.

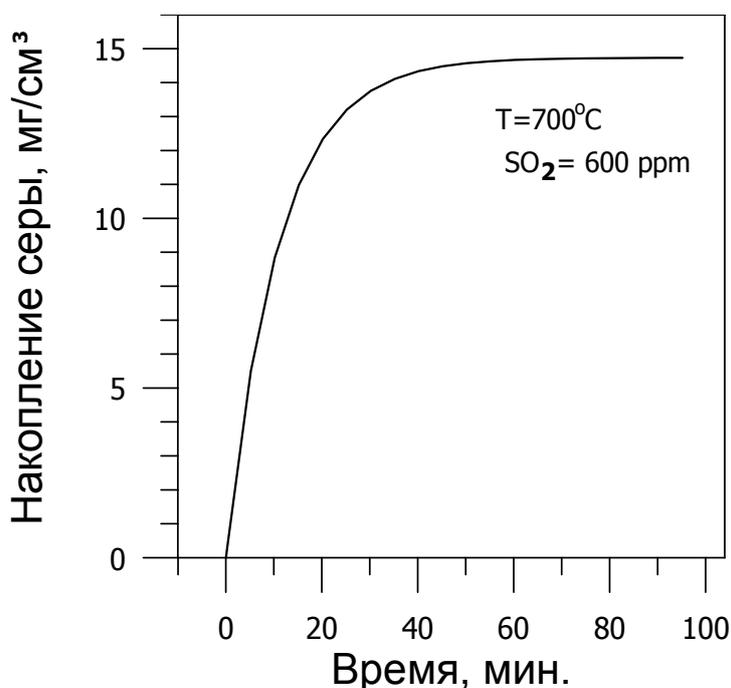


Рисунок 4.19. Динамика накопления серы на 1 см³ кальцита. Расчетные данные.

Из данных рисунка 4.17. следует, что при увеличении объема загрузки кальцита при практически равной концентрации поглощаемого вещества, время «насыщения» кальцита и количество поглощенного вещества увеличивается. Так, при объеме загрузки кальцита 0.8 см³, за время около 40 минут было поглощено $11.2 \cdot 10^{-3}$ г. вещества, при этом, емкость сорбента достаточно хорошо совпадает и составляет, $a^* = (14.2 \div 15.9) \cdot 10^{-3}$ г/см³. Расчетное значение динамики накопления диоксида серы кальцитом приведено на рисунке 4.19. Анализ кальцита рентгеноспектральным флуоресцентным методом показал, что содержание серы в кальците составляло $14.9 \cdot 10^{-3}$ г/см³, что хорошо согласуется с расчетным значением.

4.4.3. Моделирование процессов очистки от SO₂ в реакторе КС

Промышленный процесс окисления диоксида серы в триоксид на ванадиевых катализаторах является крупнотоннажным. Для моделирования и оптимизации протекания реакции в литературе было предложено несколько десятков кинетических уравнений. В своем большинстве они носят эмпирический характер. Для оценки зависимости конверсии диоксида серы от времени контакта на катализаторе ЩКЗ-1, была принята формальная кинетическая модель первого порядка по диоксиду серы. В этом случае выражение для скорости реакции, входящее в уравнение 4.12, можно записать в следующем виде:

$$R_i = v_i k \omega(C, T) \varphi$$

Где $\varphi = 1 - \frac{1}{K_p} \frac{C_{SO_3}}{C_{O_2}^{0.5} C_{SO_2}}$ – множитель обратимости реакции окисления диоксида серы в триоксид, $\omega(C, T) = C_{SO_2} C_{O_2}^{0.5}$ – кинетическая функция; ν_i – стехиометрический коэффициент i -го вещества; k – константа скорости реакции.

Зависимость константы равновесия реакции K_p от температуры была взята из работы [122].

Данное кинетическое уравнение отражает основные особенности протекания реакции – ее обратимость и бимолекулярность по отношению к реагентам. Именно это уравнение использовалось в дальнейшем для обработки данных по окислению диоксида серы на катализаторе ЩКЗ-1.

Для определения константы скорости реакции использовались данные, полученные в реакторе с неподвижным слоем с загрузкой катализатора 0.8 см^3 . Концентрация SO_2 составляла 600 ppm, концентрация кислорода – 13.5%. Температура проведения процесса – 700°C .

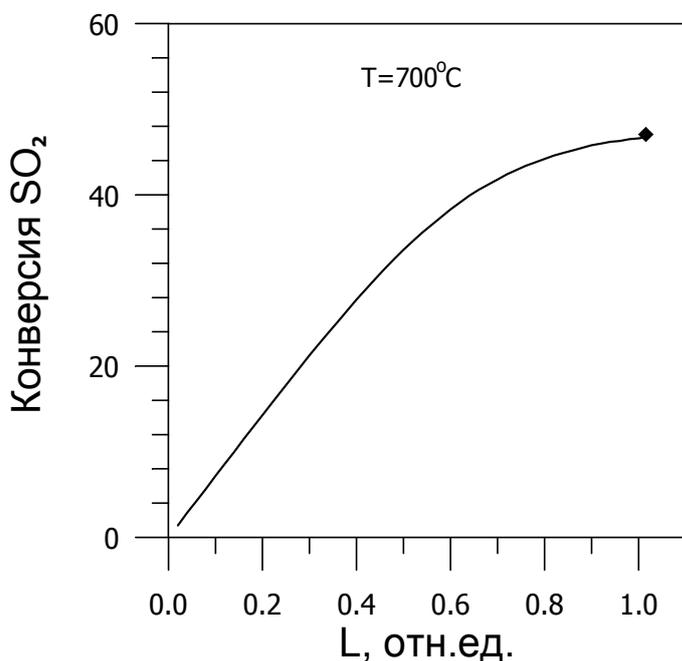


Рисунок 4.20. Профиль конверсии SO_2 по длине реактора с неподвижным слоем катализатора. Линия – расчет, точка – эксперимент. $T = 700^\circ\text{C}$. $SO_2 = 600 \text{ ppm}$.

При подаче реакционной смеси на катализатор, в начальный период времени он работает в нестационарном режиме, т.е. содержание диоксида серы на выходе из реактора меняется и через некоторое время достигает своего стационарного значения (рисунок

4.4.). Именно эта величина была принята для оценки константы скорости реакции (рисунок 4.20.). Константа скорости реакции подбиралась из условий наилучшего совпадения с концентрацией (конверсией) SO_2 на выходе из реактора. Для данных условий получено значение константы скорости реакции $k = 84 \text{ с}^{-1}$.

Если рассматривать процесс в рамках модели первого порядка по SO_2 и нулевого по кислороду, то кинетическая функция будет иметь вид $\omega(C,T) = C_{\text{SO}_2}$. В данном случае, значение константы скорости будет равняться $k = 30,9 \text{ с}^{-1}$

В основу расчетов были положены экспериментальные данные, полученные на лабораторной установке по сжиганию тяжелой высокосернистой нефти (п. 4.3., 4.4.). Эксперименты проводили в реакторе диаметром 40 мм, высота зоны сжигания составляла 1000 мм.

В процессе сжигания нефти, содержащаяся в ней сера окисляется до SO_2 и далее, на катализаторе, происходит окисление SO_2 до SO_3 . В начальный период времени диоксид серы поглощается слоем катализатора. По мере насыщения катализатора серой концентрация SO_2 в слое катализатора и на выходе из реактора стабилизируется (рисунок 4.10.). Именно стационарные значения концентрации SO_2 были использованы при дальнейшем моделировании.

Для описания процесса окисления диоксида серы в триоксид в кипящем слое катализатора использовалась двухфазная модель реактора (4.11)-(4.13). Численные значения параметров модели брались следующие:

- доля газа, проходящая через плотную фазу $q = 0.1$,
- отношение высоты насыпного слоя к высоте расширенного $f = 1.7$.

Такие значения параметров соответствуют проводившимся экспериментам по сжиганию нефти в кипящем слое.

Основной особенностью кипящего слоя является наличие двух фаз – плотной (дисперсной), состоящей из псевдооживленных частиц катализатора и фазы пузырей. Большая часть газа проходит слой в виде пузырей. Газ из пузырей в плотную фазу попадает посредством массообмена, интенсивность которого характеризуется коэффициентом β . В результате описания экспериментальных данных был определен параметр модели (4.11 - 4.13) – коэффициент межфазного обмена между фазой пузырей и плотной фазой (β).

Сравнение экспериментальных и расчетных данных приведено на рисунке 4.21. Эксперименты были проведены при изотермическом профиле температуры ($T=700^{\circ}\text{C}$), концентрация SO_2 на входе в реактор составляла 1450 ppm. Конверсия диоксида серы в слое (X_K) рассчитывалась с учетом степени превращения SO_2 в дисперсной фазе (X^d) и фазе пузырей (X^b) по формуле: $X_K = X^d + (1 - q) \cdot X^b$.

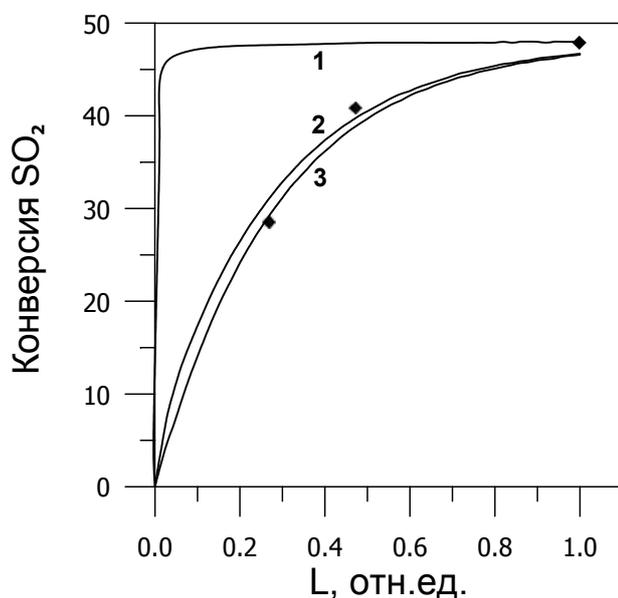


Рисунок 4.21. Конверсия SO_2 в плотной фазе (1), фазе пузырей (3) и суммарная (2) по высоте кипящего слоя катализатора ЦКЗ-1. $C_{\text{SO}_2}^0 = 1450$ ppm. Температура слоя $T=700^{\circ}\text{C}$. Линия – расчет, точки – эксперимент.

Из данных, представленных на рисунке 4.21, был определен коэффициент массообмена между плотной фазой и фазой пузырей $\beta=1.8 \text{ c}^{-1}$. Из данных рисунка видно, что на начальном участке слоя конверсия резко возрастает, что происходит за счет окисления диоксида серы, находящейся в плотной фазе. Затем скорость реакции замедляется, что связано с влиянием массообмена.

Таким образом, показано, что процесс взаимодействия диоксида серы с катализатором в реакторе с кипящим слоем достаточно хорошо описывается двухфазной математической моделью КС, отражающей основные черты кипящего слоя: наличие двух фаз - плотной и фазы пузырей и массообмен между ними. Обработка экспериментальных данных была проведена по кинетической модели первого порядка по SO_2 , отражающей основные особенности протекания реакции – ее обратимость и бимолекулярность по отношению к реагентам. Определены численные значения параметров модели (константа скорости взаимодействия SO_2 с катализатором и коэффициент массообмена). Модель

может быть использована для оценки параметров процесса очистки от SO₂ на катализаторе ЩКЗ-1 в реакторе КС.

Для увеличения конверсии диоксида серы в более реакционный триоксид серы необходимо смещение равновесия за счет снижения температуры на выходе из кипящего слоя. Неизотермический профиль в реакторе был реализован размещением теплообменника в верхней части реактора, при этом температура газов на выходе из реактора составила 585°C. Рассчитанная кривая зависимости равновесной конверсии от температуры приведена на 4.8.

При дозировке кальцита в слой катализатора происходит увеличение конверсии диоксида серы (рисунок 4.14.), причем ее величина зависит от соотношения Ca/S. Для описания процесса превращения диоксида серы на кальците, математическая модель (4.3)-(4.5) была дополнена следующим уравнением с граничными условиями (4.6):

$$\frac{dC_{SO_2}}{d\tau} = -k_{сум} C_{SO_2} \quad (4.6)$$

$$\tau = 0: C_{SO_2} = C^0, \quad (4.7)$$

$$\text{где } k_{сум} = (k_{кат} + k_{Ca})$$

Как было отмечено выше, эксперименты по сжиганию СН и ТН проводили в реакторе диаметром 40 мм, высота зоны сжигания составляла 1000 мм с организованным кипящим слоем. Неизотермический «падающий» профиль температуры (рис. 4.7) в реакторе был реализован посредством размещения теплообменника в верхней части реактора, при этом температура газов в реакторе составляла 700°C, на выходе из реактора - 585°C. В случае загрузки только катализатора конверсия диоксида серы была достаточно близка к равновесной и составляла порядка 78%. При дозировке кальцита в слой катализатора происходило увеличение конверсии диоксида серы (рисунок 4.14.), причем ее величина зависит от соотношения Ca/S. Так, при соотношении Ca/S = 7.6 конверсия достигала величины 99.2%.

Формальные константы скорости реакции ($K_{сум}$) для различного соотношения Ca/S были определены из описания экспериментальных данных (рис. 4.22) в реакторе с кипящим слоем для случая загрузки только катализатора ($K_{кат}$) и случая дозировки кальцита (K_{Ca}) по формуле:

$$K_{сум} = -Ln(1 - X). \quad (4.8)$$

Здесь

$$K_{\text{сум}} = k_{\text{сум}} \tau, K_{\text{кат}} = k_{\text{кат}} \tau, K_{\text{Ca}} = k_{\text{Ca}} \tau.$$

Тогда $K_{\text{Ca}} = K_{\text{сум}} - K_{\text{кат}}$. Значение формализованных констант скорости реакции превращения диоксида серы на кальците приведены на рис. 4.23.

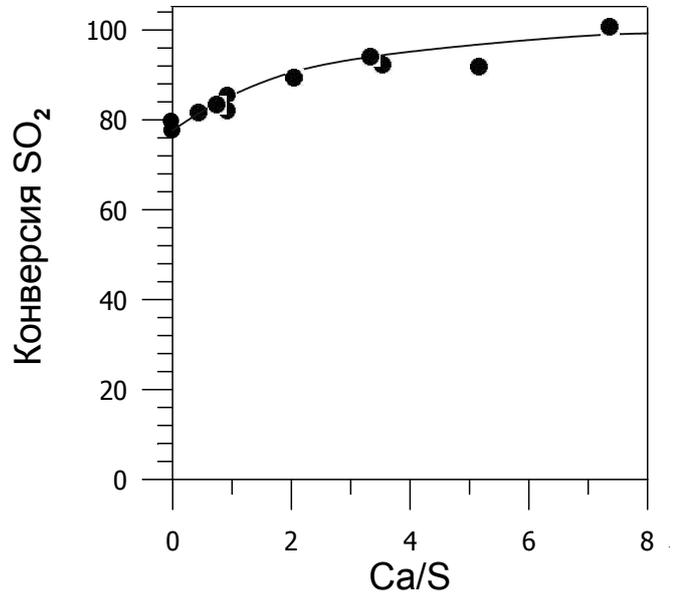


Рисунок 4.22. Конверсия SO₂ на выходе из неизотермического кипящего слоя «катализатор + кальцит». T_{вых} = 585°C. C_{SO2}⁰ = 616 ÷ 1450 ppm. Линия – расчет, точки – эксперимент.

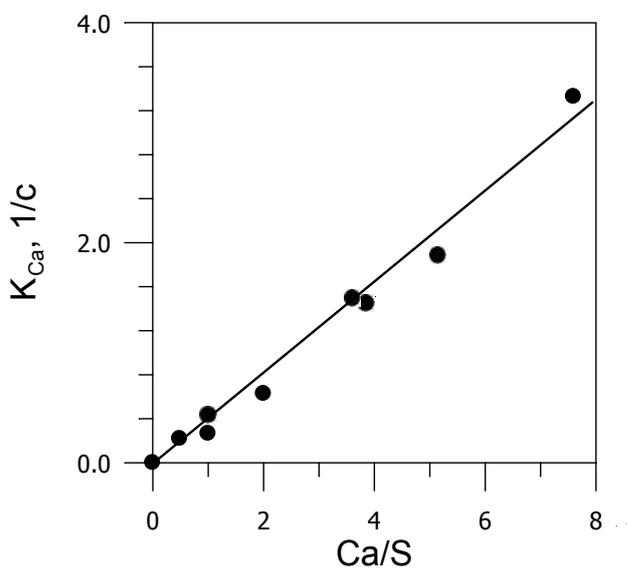


Рисунок 4.23. Константа скорости превращения SO₂ на кальците в реакторе с кипящим слоем. Точки – расчет.

Влияние соотношения Ca/S на константу скорости взаимодействия диоксида серы и кальцита приведено на рисунке 4.23. Из этих данных получено следующее выражение для зависимости константы скорости от соотношения кальцит/сера:

$$K_{Ca} = \alpha \cdot (Ca/S), \alpha = 0.4.$$

Суммарную конверсию диоксида серы можно рассчитать из следующего соотношения:

$$X = 1 - e^{-(K_{кат} + K_{Ca})}.$$

Таким образом, при дозировке кальцита в реактор с кипящим слоем катализатора происходит дополнительное увеличение конверсии диоксида серы, величина которой зависит от соотношения Ca/S. Так, при соотношении Ca/S = 7.6 конверсия SO₂ с 78% увеличивается до 99.2%. Получено соотношение, которое позволяет сделать оценку допревращения диоксида сера на кальците в зависимости от соотношения Ca/S.

4.5. Заключение к главе 4

В результате данной работы, было проведено экспериментальное исследование процесса взаимодействия диоксида серы с кальцитом и катализатором в неподвижном слое катализатора и по сжиганию тяжелой высокосернистой нефти в кипящем слое (КС) катализатора с добавлением твердого связующего диоксида серы. В качестве твердого связующего был выбран кальцит.

На основании полученных экспериментальных данных, была предложена математическая и кинетическая модели взаимодействия диоксида серы с катализатором и кальцитом в реакторе КС. Определены численные значения параметров модели. Разработанная модель достаточно хорошо описывает эксперименты в реакторе КС и может использоваться для оптимизации процесса поглощения оксидов серы кальцитом при каталитическом сжигании серосодержащих углеводородов в кипящем слое.

Для сжигания тяжелой высокосернистой нефти было предложено провести оптимизацию профиля температуры в реакторе с организованным кипящим слоем. Таким образом, был получен температурный профиль, состоящий из участка с постоянной температурой (700°C), на котором происходит сжигание топлива и участка снижения температуры до величины порядка 500°C, где происходит доокисление SO₂.

В результате проведенной оптимизации температурного профиля на установке, посредством размещения дополнительной теплообменной аппаратуры, удалось увеличить степень очистки отходящих газов от диоксида серы с 40-45% до 90-95% по сравнению с изотермическими условиями.

Глава 5. Сжигание технологических отходов и некондиционных твердых топлив в кипящем слое алюмомеднохромового катализатора

Ранее, в Институте катализа СО РАН была разработана технология сжигания топлив в кипящем слое катализатора глубокого окисления органических веществ (КГО) [11, 12]. В данной главе проведено исследование по применимости разработанной технологии к сжиганию в кипящем слое катализатора таких топлив, как горючие сланцы и битуминозные пески, а также технологических отходов, таких как нефтешламы и иловые остатки, с целью получения тепла и дальнейшего создания котельных.

5.1. Исследование процесса сжигания нефтешламов в кипящем слое катализатора

В данной работе проводилось исследование сжигания модельного нефтешлама, а также промышленных нефтешламов, образующихся при переработке нефти на Рязанском нефтеперерабатывающем заводе (РНПЗ). Исследовались два типа шламов – шлам из шламонакопителя плавающий (ШНП) и шлам из нефтеловушки (ШНЛ).

Смесь, моделирующая нефтяной шлам, была приготовлена путем смешивания тяжелой высокосернистой нефти, ранее описанной в главе 4, и воды в соотношении 1:1. При помощи диспергатора ULTRA TURRAX T25 BASIC (IKA-WERKE, Германия), смесь переводилась в устойчивую, однородную по объему эмульсию. В реактор эмульсия подавалась через форсунку, в которую параллельно дозировалась вода для варьирования ее содержания в конечной смеси на входе в реактор. Сжигание модельной смеси проводилось в автотермическом режиме при 700 °С. Такие условия позволяют определить возможность проведения автотермического сжигания такого вида сырья при различной исходной влажности.

Сжигание нефтяного сырья проводилось на установке, представленной на рисунке 2.3. (п. 2.4.1. экспериментальной части). В реактор, снабженный организующей насадкой, загружался катализатор глубокого окисления ЩКЗ-1 ($\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) с размером сферических частиц 1.2-1.4 мм в количестве 500 см³. В качестве катализатора глубокого окисления для процесса был выбран именно ЩКЗ-1, поскольку данный катализатор проявляет максимальное значение каталитической активности в отношении окисления СО, являющегося основным вредным выбросом, образующимся при горении нефтяного сырья.

Состав использовавшихся в работе нефтешламов и модельной смеси представлен в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Состав нефтяного сырья

Сырье	Влажность рабочей массы, W ^P , %	Зольность рабочей массы, A ^P , %	Нефтепродукты в рабочей массе, НПР, %
Модельная смесь	50.0-80.0	0	20.0-50.0
ШНП	80.5	0.6	18.9
ШНЛ	86.3	4.9	8.8

При сжигании модельной смеси и нефтешламов в кипящем слое катализатора ШКЗ-1 при 700°C, в отходящих газах продуктов недожога не наблюдалось. Кроме того, содержание токсичных веществ в отходящих газах, таких как NO, NO₂, SO₂, находилось на незначительном уровне (таблицы 5.2, 5.3.). При этом, степень выгорания нефтешламов при 700°C составила – 99.6% для ШНП, 99.4% для ШНЛ и 99.8% для модельной смеси нефть/вода.

Таблица 5.2. Результаты сжигания модельного нефтешлама при 700 °С в автотермическом режиме

Параметр	Содержание нефти в шламе, %				
	50.0	36.0	28.0	23.5	20.0
α*	2.00	2.20	2.41	2.60	2.85
O, % об.	13.6	12.9	12.3	11.4	10.5
NO, ppm	98	89	80	74	69
NO ₂ , ppm	0	0	0	0	0
CO, ppm	76	69	62	58	53
CO ₂ , % об.	7.9	7.1	6.5	6.0	5.5
CH ₄ , % об.	0	0	0	0	0
SO ₂ , ppm	0	0	0	0	0

*- коэффициент избытка воздуха

Таблица 5.3. Концентрация токсичных веществ и продуктов недожога в отходящих газах при сжигании нефтешламов в кипящем слое катализатора при 700 °С

Сырье	NO, ppm	NO ₂ , ppm	SO ₂ , ppm	CO, % об.	CH ₄ , % об.
ШНП	21	2	16	0	0
ШНЛ	12	1	7	0	0

Полученные в результате исследований данные были использованы для расчета условий сжигания нефтешламов в условиях кипящего слоя катализатора. Расчет теплового баланса показал, что при сжигании ШНП в системе будет происходить

выделение дополнительной теплоты в количестве 505 ккал на 1 кг сжигаемого продукта. Поэтому при сжигании ШНП необходимо обеспечить отвод избытка теплоты. В случае сжигания ШНЛ для обеспечения температурного режима 700°C необходимо добавочное топливо. При использовании, например, нефти с теплотворной способностью 9800 ккал/кг расход нефти составит 0.024 кг на 1 кг сжигаемого нефтешлама. При совместном сжигании шламов возможно создание автотермического режима без дополнительного топлива, при этом весовое соотношение ШНП/ШНЛ = 0.46. Данное соотношение соответствует средней влажности 80-85% и калорийности 900-1000 ккал/кг.

Таким образом, сжигание таких некондиционных видов топлива, как нефтяные шламы в кипящем слое катализатора, позволит не только решить проблему утилизации образующихся в огромном количестве нефтяных отходов, обеспечив при этом необходимую экологическую безопасность процесса, но и совместить процесс утилизации с получением рабочего тепла от сжигания.

5.2. Изучение сжигания битуминозного песка и горючих сланцев в кипящем слое катализатора

Следующим этапом данной работы было исследование каталитического сжигания таких низкокалорийных некондиционных топлив, как горючие сланцы и битуминозные пески. Исследование возможности эффективного сжигания таких видов топлива в псевдооживленном слое проводилось в реакторе виброоживленного слоя. Для работы были взяты сланцы с высоким содержанием серы и низким содержанием органической составляющей (сланцы Республики Беларусь, Туровское месторождение и сланцы Ленинградского месторождения) а также битуминозный песок из Якутии. Характеристики используемых в работе сланцев Республики Беларусь Туровского месторождения (С1 и С2), сланцев Ленинградского месторождения (С3) и битуминозного песка из Якутии (БП) приведены в таблице 5.4.

Целью исследования являлись: оценка эффективности их сжигания в присутствии катализатора полного окисления органических веществ, определение оптимальных температурных режимов каталитического сжигания и оценка возможности проведения процесса сжигания в кипящем слое катализатора без использования дополнительного топлива при реализации процесса в промышленных масштабах.

Для сжигания некондиционных топлив, в работе использовался алюмомедьмагнийхромовый катализатор – $\text{CuMgCr}_2\text{O}_4/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (ИК-12-73). Количество активного компонента в катализаторе составляет 23%.

Таблица 5.4. Характеристики исследуемых образцов топлив. С1 и С2 – сланцы Туровского месторождения (Республика Беларусь), С3 – сланцы Ленинградского месторождения, БП – битуминозный песок (Якутия)

Показатель	С1	С2	С3	БП
Влажность рабочей массы, $W^p, \%$	2.5	5.4	12.6	0.4
Зольность рабочей массы, $A^p, \%$	76.1	75.3	46.5	93.2
Содержание углерода в рабочей массе $C^p, \%$	10.7	9.6	30.3	4.8
Содержание водорода в рабочей массе $H^p, \%$	3.8	3.6	3.8	0.6
Содержание кислорода в рабочей массе $O^p, \%$	3.8	3.4	4.4	0.4
Содержание азота в рабочей массе $N^p, \%$	0.3	0.3	0.3	0.3
Содержание серы в рабочей массе $S^p, \%$	2.8	2.4	2.1	0.3
Летучие вещества в сухом образце, V^c	20.4	18.3	37.1	5.6
Теплотворная способность рабочей массы, ккал/кг	1760	1313	3050	508

На рисунке 5.1. показано изменение степени выгорания сланцев в зависимости от температуры в виброоживленном слое катализатора полного окисления органических веществ ИК-12-73. При температуре 700-750°C наибольшая степень выгорания достигается для сланцев Ленинградского месторождения. Повышение температуры до 800°C не приводит к существенному увеличению степени выгорания сланцев.

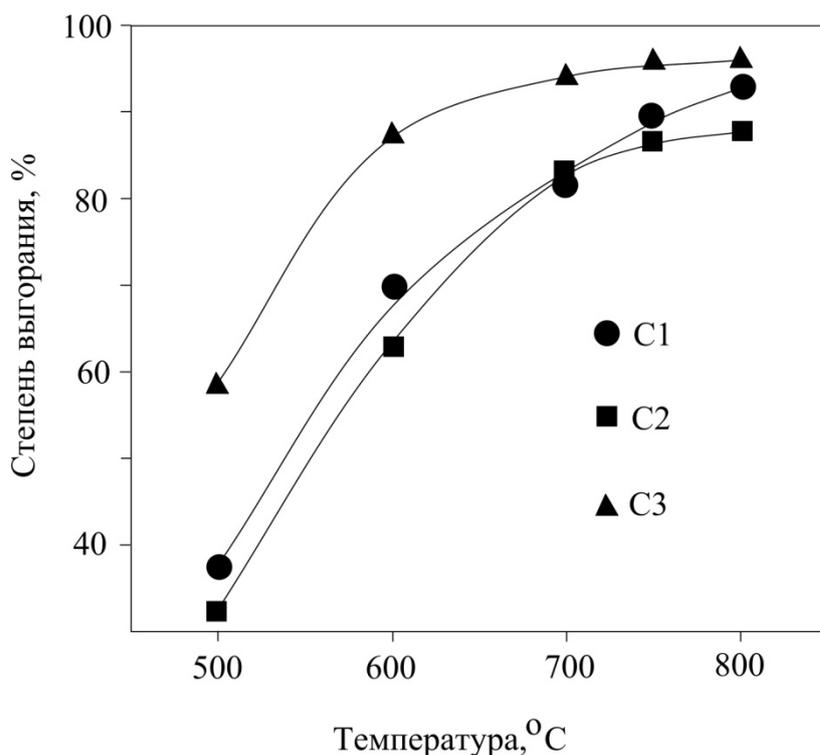


Рисунок 5.1. Изменение степени выгорания сланцев в зависимости от температуры в виброожиженном слое катализатора полного окисления органических веществ ИК-12-73.

В таблице 5.5. приведена степень выгорания органической составляющей сланцев и битуминозного песка при 700°C. Для сравнения дана также степень выгорания рисовой шелухи в виброожиженном слое катализатора [123] и твердых топлив с разной степенью метаморфизма в псевдоожиженном слое катализатора ИК-12-73 при 700°C и времени контакта топлива со слоем 1,2 сек. [22, 124]. Как видно из таблицы 5.5., по своей реакционной способности, Белорусские сланцы приближаются к хорошо сформированным каменным углям. Ленинградский сланец по степени выгорания соответствует бурым углям (таблица 5.4.). Степень выгорания органической составляющей битуминозного песка также близка к степени выгорания бурого угля. Из таблицы 5.5. так же видно, что степень выгорания низкокалорийных топлив, таких как бурый уголь, торф, древесные опилки, при 700°C в псевдоожиженном слое составляет 92.2-99.9%. В виброожиженном слое степень выгорания низкокалорийных топлив, таких как сланец, с зольностью 53.2%, битуминозный песок, рисовая шелуха составляет 95.6-97.3%. Полученные результаты по каталитическому сжиганию в виброожиженном слое хорошо согласуются с данными по каталитическому сжиганию в псевдоожиженном слое. Таким образом, полученные в работе результаты по сжиганию сланцев и битуминозного песка в виброожиженном слое катализатора могут быть использованы для прогнозирования эффективности их каталитического сжигания в псевдоожиженном слое.

Таблица 5.5. Степень выгорания различных углеродсодержащих материалов при сжигании в виброожиженном и псевдоожиженном слоях катализатора при 700°C

Топливо	Содержание летучих веществ, % вес*	Зольность сухого топлива, % вес.	Степень выгорания, % вес.
Сланец 1	92.9	78.1	82.1
Сланец 2	89.6	79.6	82.4
Сланец 3	79.3	53.2	95.6
Песок БП	87.5	93.6	96.2
Рисовая шелуха [123]	83.3	15.7	97.3
Антрацит** [22]	10.1	17.5	50.9
Уголь газовый** [22]	41.7	25.0	72.7
Уголь бурый** [22]	47.0	28.3	92.8
Торф** [22]	70.4	24.3	98.2
Древесина** [22]	85.2	0.95	99.9

* - содержание летучих веществ приведено для горючей массы твердых топлив

** - сжигание топлив в псевдоожиженном слое катализатора в реакторе диаметром 40 мм

Анализ дымовых газов после сжигания сланцев в виброожиженном слое катализатора показал, что для всех исследованных образцов сланцев в интервале температур 500-800°C содержание CO и CH₄ не превышало 0.01% объемных. Основными вредными веществами на выходе из реактора являются NO_x и SO₂, концентрация которых в отходящих газах увеличивается с ростом температуры каталитического сжигания (рисунок 5.2.). Наибольшее количество оксидов азота образуется при сжигании Ленинградских сланцев. В тоже время количество оксидов серы для этих сланцев существенно ниже, чем для Белорусских (рисунок 5.3.).

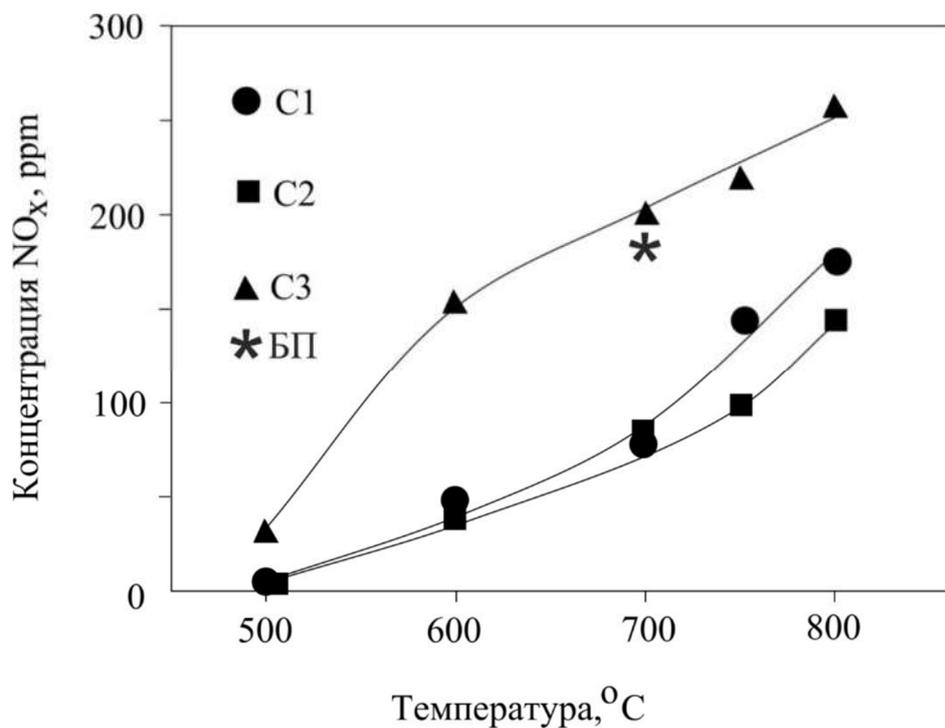


Рисунок 5.2. Зависимость концентрации оксидов азота на выходе из реактора от температуры каталитического сжигания сланцев и битуминозного песка.

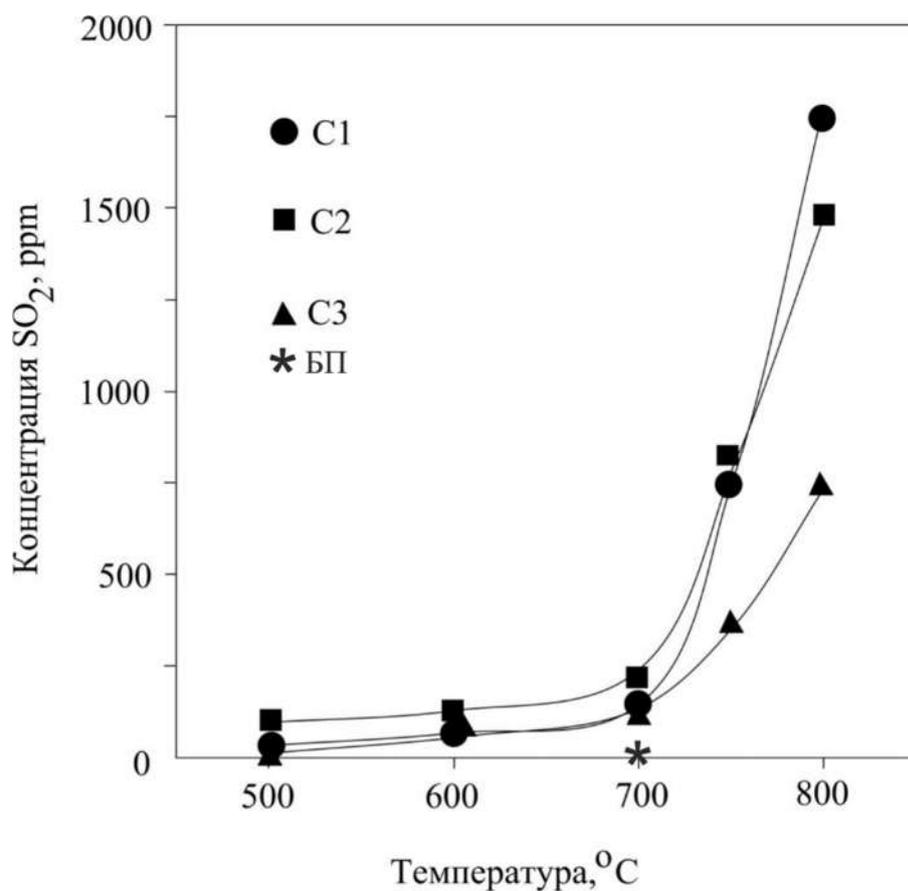


Рисунок 5.3. Зависимость концентрации диоксида серы на выходе из реактора от температуры каталитического сжигания сланцев и битуминозного песка.

Как было показано ранее в литературе, в процессе сжигания топлив оксиды азота образуются из азота, содержащегося в воздухе по радикально-цепному механизму (термические оксиды азота) и при окислении азота, связанного с органической составляющей топлива (топливные оксиды азота) [5, 23]. В работе [5] проведен расчет равновесных концентраций оксидов азота в зависимости от температуры. Показано, что при температурах ниже 750°C механизм окисления молекулярного азота не реализуется. При температуре 800°C концентрация термических оксидов азота составляет около 30 ppm. Таким образом, при каталитическом сжигании топлив при температурах ниже 800°C оксиды азота образуются в основном за счет окисления топливного азота. При этом, на алюмомеднохромовых оксидных катализаторах в оксиды азота превращается не более 30% азота в составе топлива [23]. На рисунке 5.4. приведены значения степени превращения топливного азота в оксиды азота ($\text{NO} + \text{NO}_2$) при различных температурах каталитического сжигания сланцев. Видно, что в случае каталитического сжигания сланцев с более высоким содержанием минеральной части при 800°C количество образующихся оксидов азота составляет 9-12% от теоретически возможного, при сжигании Ленинградских сланцев степень превращения топливного азота в оксиды азота существенно выше и достигает 33% при 800°C (рисунок 5.4.).

Различие в количестве образующихся оксидов азота при сжигании сланцев, по-видимому, связано с особенностью строения органической составляющей этих сланцев и формой связи азота с органической частью топлива. Известно [125, 126], что степень превращения связанного азота в оксиды азота убывает в ряду $\text{NO} > \text{NH} > \text{CN}$. По-видимому, в образце сланца С3 предпочтительно содержатся группы NO . В сланцах С1 и С2 больше групп NH и CN , что приводит к уменьшению концентрации оксидов азота при их каталитическом сжигании.

При сжигании битуминозного песка при температуре 700°C в дымовых газах содержание оксидов азота не превышает 200 ppm.

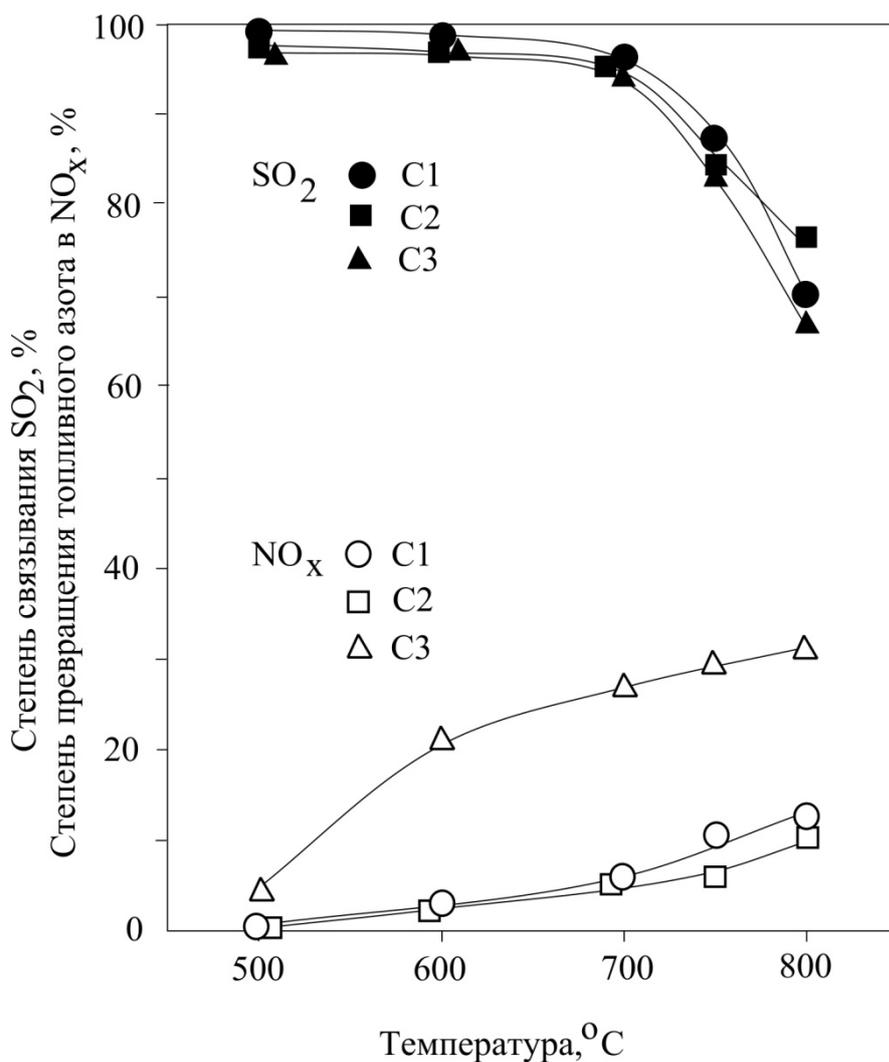


Рисунок 5.4. Степень связывания SO₂ с минеральной составляющей сланцев и степень превращения топливного азота в NO_x.

Минеральная часть горючих сланцев имеет преимущественно глинисто-мергелитовый состав. Глинистая составляющая представлена в основном гидрослюдой и монтмориллонитом, карбонатная – кальцитом и доломитом в различных соотношениях, но с более частым преобладанием кальцита [60]. В связи с этим, можно было ожидать, что степень связывания образующихся оксидов серы будет высокая. На рисунке 5.4. приведены результаты расчета степени связывания топливной серы с минеральной частью в зависимости от температуры. Из полученных данных следует, что увеличение температуры приводит к увеличению концентрации диоксида серы в отходящих газах (рисунок 5.3.), соответственно, степень связывания серы в сланцах падает и при 800°C достигает 67-74%. Достаточно высокая степень связывания топливной серы при сжигании сланцев достигается при 700-750°C и составляет 83-98%. Увеличение концентрации диоксида серы с ростом температуры может быть связано с тем, что в состав сланцев сера входит в виде сульфатной серы (~ 5%), колчеданной серы (~ 43%) и серы, связанной с

органической частью топлива (~ 52%) [127]. По данным, приведенным в [72, 73], содержание колчеданной серы может достигать 40-80% от общей серы. В состав минеральной части входят оксиды, способные связывать SO_3 : Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O [128]. При каталитическом сжигании сера, связанная с органической частью летучих веществ, окисляется до SO_3 с последующим связыванием с минеральной частью топлива. Колчеданная сера окисляется кислородом воздуха до SO_2 . Далее SO_2 окисляется на катализаторе до SO_3 с последующим связыванием с минеральной частью топлива. Кроме этого, в процессе окисления колчеданной серы может происходить образование оксида железа (II), который при взаимодействии с SO_3 образует сульфат, который, в свою очередь, начинает разлагаться при температуре выше 480°C с выделением SO_2 и образованием сульфата железа (III) и оксида железа (III). При повышении температуры выше 600°C происходит разложение сульфата железа (III) с выделением SO_3 . Далее SO_3 может связаться оксидом алюминия, или взаимодействовать с карбонатами магния или кальция с образованием соответствующих сульфатов. При температуре выше 770°C сульфат алюминия начинает разлагаться с выделением SO_2 и кислорода. Это может быть причиной увеличения концентрации SO_2 на выходе из реактора при увеличении температуры до 800°C .

Таким образом, причинами увеличения концентрации SO_2 на выходе из реактора при увеличении температуры может быть разложение образующихся на первоначальных стадиях сульфатов. Концентрацию SO_2 на выходе из реактора можно сократить путем проведения процесса сжигания в неизотермических условиях, как это было рассмотрено в главе 4. При уменьшении температуры в верхней части реактора до 500°C будет происходить процесс доокисления SO_2 в SO_3 и более полное связывание присутствующими в минеральной части сланцев оксидами.

Как отмечалось выше, при каталитическом сжигании битуминозного песка при 700°C в отходящих газах содержание оксидов азота находится на том же уровне, как и в случае сжигания сланцев, а оксидов серы не было обнаружено. Это указывает на то, что в процессе сжигания битуминозного песка происходит связывание оксидов серы с минеральной составляющей песка. По данным [129] в состав песков помимо кварца входят соединения, которые могут связывать оксиды серы при сжигании органической составляющей битуминозных песков. К таким соединениям относятся оксид железа (до 2%), слюда (до 2.9%, в составе присутствуют Al, Mg, Fe, Li), карбонаты (до 11%, содержат кальцит, доломит, магнезит). Кроме того, в песках присутствуют обломки пород (до 20%), в состав которых могут входить сланцы, известняк и доломит [129, 130].

Для расчета теплового баланса сжигания сланцев и битуминозного песка, была определена теплотворная способность исследуемых образцов. Определение теплотворной способности показало, что самой низкой теплотворной способностью обладает битуминозный песок. Величина теплотворной способности битуминозного песка составляет 508 ккал/кг (таблица 5.3.). Температура адиабатического разогрева при сжигании стехиометрической смеси такого топлива и воздуха не превышает 800°C. Поэтому сжигание битуминозного песка с помощью традиционных методов затруднено без добавления дополнительного топлива. Расчет теплового и материального баланса каталитического сжигания битуминозного песка в псевдооживленном слое для установки мощностью 1 Гкал/ч показал, что возможно проводить процесс без использования дополнительного топлива. Соответственно, исследованные в данной работе сланцы, обладающие более высокой теплотворной способностью, также могут быть использованы в качестве топлива с использованием технологии каталитического сжигания в псевдооживленном слое катализатора полного окисления органических веществ.

На основании результатов проведенного исследования была предложена принципиальная схема установки для каталитического сжигания низкокалорийных топлив. Схема приведена на рисунке 5.5.

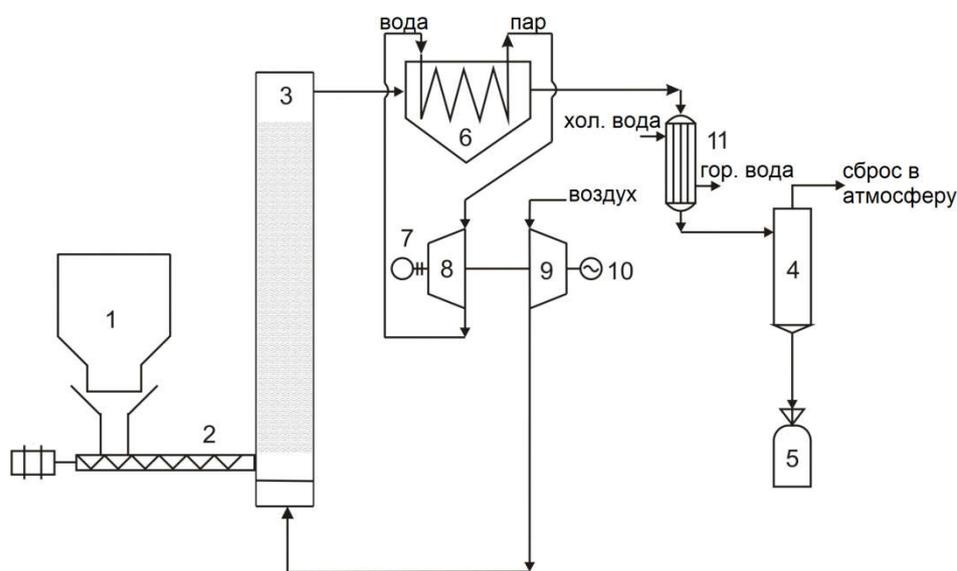


Рисунок 5.5. Схема установки по сжиганию низкокалорийных топлив в псевдооживленном слое катализатора. 1 – бункер для топлива; 2 – шнековый питатель; 3 – реактор кипящего слоя; 4 – циклон; 5 – емкость для сбора твердых продуктов сжигания; 6 – бойлер; 7 – пусковой двигатель; 8 – турбина; 9 – воздуходувка; 10 – электрогенератор; 11 – теплообменник.

При внедрении технологий сжигания топлив важным фактором является экологический аспект. В связи с этим проведена оценка выбросов вредных веществ при сжигании исследованных образцов сланцев и битуминозного песка в псевдоожиженном слое катализатора в установке тепловой мощностью 1 Гкал/ч при избытке воздуха $\alpha = 1.2$ (рисунок 5.5.). Предельно допустимый выброс (ПДВ) вредных веществ определялся в соответствии с нормативными документами [70, 131]. Расчет ПДВ проводился при высоте дымовой трубы 10 м, диаметре трубы 0.3 м, температуре дымовых газов 150°C, тепловой мощности 1 Гкал/ч. Результаты расчетов приведены в таблице 5.6. Для сравнения был проведен расчет выбросов вредных веществ при сжигании топлива (бурых углей) в слоевых котлах (СК) аналогичной мощности по данным работы [132].

Таблица 5.6. Выброс вредных веществ при сжигании топлив в слоевых котлах и в псевдоожиженном слое катализатора глубокого окисления органических веществ и предельно допустимый выброс (ПДВ)

Вредное вещество	ПДВ, г/с	СК, г/с	Каталитический способ сжигания, г/с				
			БУ*	С1	С2	С3	БП
СО	6.39	3.02	0.24	0.05	0.05	0.05	0.05
NO	0.51	5.34	0.03	0.04	0.04	0.04	0.09
NO ₂	0.11	0.27	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
SO ₂	0.63	0.30	0.02	0.16	0.25	0.15	0

*- бурый уголь

Использование каталитического сжигания низкокалорийных топлив обеспечивает достижение выбросов, удовлетворяющих необходимым санитарным требованиям. Кроме того, при использовании катализатора значительно снижается выброс SO₂, оксидов азота и СО по сравнению со слоевым сжиганием (таблица 5.6.).

5.3. Исследование сжигания в кипящем слое катализатора иловых осадков коммунальных очистных сооружений

На данном этапе работы было проведено исследование по каталитическому сжиганию осадков сточных вод. Для исследования были использованы образцы иловых осадков очистных сооружений г. Омска.

Перед проведением непосредственного сжигания, осадки сточных вод подвергались предварительной подготовке. На очистных сооружениях осадки обезвоживались до влажности 70-75% весовых центрифугированием в присутствии коагулянтов. Эксперименты по сжиганию иловых остатков сточных вод (ОСВ) проводились на двух установках экспериментального термokatалитического окисления (ЭТКО) с различной производительностью – 50 г/ч по илу (установка ЭТКО ОСВ 0,05) и 2 кг/ч по илу (ЭТКО ОСВ 2,0). Перед сжиганием на ЭТКО ОСВ 0,05 исходный осадок предварительно сушили в сушильном шкафу при 110°C в течении 4 часов. измельчали на дробилке ножевого типа. В работе использовали фракцию менее 1 мм. Для исследования процесса сжигания иловых осадков очистных сооружений г.Омска на ЭТКО ОСВ 2,0 исходный осадок предварительно сушили на воздухе в течении 24 часов до остаточной влажности 46.9 %, измельчали на дробилке ножевого типа для получения частиц <5 мм.

В главе 3 данной работы был выбран наиболее эффективный катализатор для сжигания топлив в кипящем слое, удовлетворяющий всем предъявляемым требованиям – КГО-S20. Сжигание иловых остатков сточных вод проводили в кипящем слое данного катализатора.

Результаты анализа сухого илового осадка очистных сооружений коммунального хозяйства г. Омска приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7. Состав сухого илового осадка (ИО) очистных сооружений коммунального хозяйства г. Омска

Образец	$C^d, \%$	$H^d, \%$	$O^d, \%*$	$N^d, \%$	$S^d, \%$	$A^d, \%$	$Q_{i,}^r, \text{кДж/кг}$ (расчет)	$Q_{i,}^r, \text{кДж/кг}$ (эксперимент)
ИО	34.0	5.3	15.7	2.9	1.2	40.9	15401	15300

*- содержание кислорода в органической части илового осадка определяли из баланса

Проведение исследований процесса горения высушенного осадка в кипящем слое катализатора по разработанной лабораторной методике анализа продуктов сгорания иловых осадков очистных сооружений с целью оптимизации основных параметров процесса (температура процесса, концентрация СО и концентрация с после реактора) и состава катализатора проводили на экспериментальной установке ЭТКО ОСВ 0,05 с использованием илового осадка с размером частиц <1 мм. В таблице 5.8. приведены результаты экспериментов при сжигании илового осадка в кипящем слое катализатора

КГО-S20 (Al-Mg-Cu-Cr-оксидный катализатор) со средним размером частиц 1.75 мм при различных температурах процесса. Загрузка катализатора в реактор составляла 500 см³. Расход воздуха – 2.5 м³/ч, расход илового осадка – 50 г/ч.

Таблица 5.8. Результаты экспериментов по сжиганию илового осадка в кипящем слое катализатора КГО-S20 на экспериментальной установке ЭТКО ОСВ 0,05

Температура, °С	Концентрация, ppm		Степень выгорания, %
	CO, ppm	SO ₂ , ppm	
650	386	0	97.6
700	208	0	98.4
750	106	0	99.1

Из таблицы 5.8. видно, что с повышением температуры сжигания илового осадка происходит уменьшение концентрации CO и увеличение степени выгорания органической части илового осадка, при этом образования SO₂ не наблюдали. При 750°С концентрация CO в отходящих газах на уровне 100 ppm. То есть в данных условиях катализатор КГО-S20 проявляет высокую активность в отношении окисления CO, образующегося в процессе догорания коксового остатка после выделения летучих веществ.

Таким образом, оптимальные условия проведения сжигания иловых остатков в кипящем слое катализатора – применение катализатора КГО-S20 в температурном диапазоне 700-750 °С. В данном случае обеспечивается высокая степень выгорания органической части (более 98%), а концентрация CO при этом не превышает 250 ppm.

Дальнейшие эксперименты по сжиганию иловых осадков очистных сооружений проводили при большей производительности по иловому осадку на экспериментальной установке ЭТКО ОСВ 2,0. Процесс сжигания проводили с использованием катализатора КГО-S20, загрузка катализатора составляла 2.5 л, расход воздуха - 11.0 м³/ч, расход илового осадка – 2 кг/ч. Состав рабочей массы илового осадка рассчитывали на основе данных состава сухого илового осадка по ГОСТ 27313-95 (Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива.). Состав рабочей массы илового осадка с размером частиц менее 5 мм (%): C^r -18.1; H^r – 2.8; O^r – 8.3; N^r – 1.5; S^r – 0.6 A^r - 21.8; W^r – 46.9. Сжигание илового осадка проводили в автотермическом режиме при 750°С. В процессе

экспериментов контролировали концентрации CO и SO₂ на выходе из реактора, степень выгорания органической части илового осадка, концентрацию золы в отходящих газах после слоя. Концентрацию золы в отходящих газах после слоя определяли по формуле:

$$C_p = G_u/V_{дгс} + C_{вц},$$

где G_u – вес золы улавливаемой золы в циклоне в единицу времени, г/ч; $V_{дгс}$ – объем дымовых газов, м³/ч; $C_{вц}$ – запыленность газа на выходе из циклона, г/м³. Запыленность газа на выходе из циклона определяли по ГОСТ Р 50820-95 (Оборудование газоочистное и пылеулавливающее. Методы определения запыленности газопылевых потоков.) методом внешней фильтрации.

Определение концентрации полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов, а также отбор золы для определения класса опасности для окружающей среды проводили в соответствии с лабораторной методикой анализа продуктов сгорания иловых осадков очистных сооружений.

В таблице 5.9. приведены результаты по сжиганию илового осадка очистных сооружений г. Омска с размером частиц <5 мм в кипящем слое катализатора КГО-S20 на экспериментальной установке ЭТКО ОСВ 2,0.

Таблица 5.9. Результаты по сжиганию илового осадка очистных сооружений г. Омска с размером частиц <5 мм в кипящем слое катализатора КГО-S20 на экспериментальной установке ЭТКО ОСВ 2,0

Т°С	Запыленность газа после циклона, г/м ³	Запыленность после слоя катализатора	CO, ppm	SO ₂ , ppm	Степень выгорания
750	7.9	39.6	296	0	99.6

Испытания на токсичность золы от каталитического сжигания илового осадка, проведенные в ФГУ «Центр лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу», с использованием методик по смертности и изменению плодовитости дафний (*Daphnia magna*, ФР.1.39.2007.03222) и по изменению оптической плотности культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer, ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 /16.1:2.3:3.7-04) в водных вытяжках из золы показали, что образующаяся зола от каталитического сжигания илового осадка по токсичности относится к IV классу опасности.

Расчет класса опасности для окружающей среды золы от каталитического сжигания илового осадка, проведенный в ФГУ «Центр лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу» в соответствии с «Критериями отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей среды», утвержденным приказом МПР России от 15.06.2001 г. № 511, на основе данных химического анализа золы методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98, ФР.1.31.2012.12379) и методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ПНД Ф 16.1:2.3:3.10-98) показал, что образующаяся зола от каталитического сжигания илового осадка по опасности для окружающей среды относится к IV классу опасности. Состав образующейся золы при каталитическом сжигании илового осадка очистных сооружений при 750°C приведен в таблице 5.10.

Таблица 5.10. Состав образующейся золы при каталитическом сжигании илового осадка очистных сооружений при 750°C

Компонент	Содержание, %	Методика выполнения измерений
Железа оксид Fe ₂ O ₃	4,39	ГОСТ 8269.1-97
Алюминия оксид Al ₂ O ₃	8,77	ГОСТ 8269.1-97
Натрия оксид Na ₂ O	1,43	ГОСТ 8269.1-97
Калия оксид K ₂ O	1,33	ГОСТ 8269.1-97
Кальция оксид CaO	6,80	ГОСТ 8269.1-97
Магния оксид MgO	1,64	ГОСТ 8269.1-97
Титана оксид TiO ₂	0,55	ГОСТ 8269.1-97
Кремния диоксид SiO ₂	71,12	ГОСТ 8269.1-97
Марганца оксид MnO	0,07	ГОСТ 8269.1-97
Дифосфор пентаоксид P ₂ O ₅	1,40	ГОСТ 8269.1-97
Серы триоксид SO ₃	0,80	ГОСТ 8269.1-97
Потери при прокаливании	1,70	ГОСТ 8269.1-97

при 1000 °С		
	Содержание, мг/Кг	
Ртуть Hg	<0,1	<u>ПНД Ф 16.1:2.3:3.10-98</u>

Содержание полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в отходящих газах при сжигании илового осадка, определенное по содержанию полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в силикагеле (после прокачки отходящих газов через силикагель в соответствии с методикой проведения анализа) в аккредитованном испытательном аналитическом центре Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН в лаборатории экологических исследований и хроматографического анализа методом хромато-масс-спектрометрии в соответствии с нормативным методикой ПНД Ф 13.3.10-97, приведено в таблице 5.11. Токсичность различных диоксинов и дибензофуранов соотносена с помощью диоксинового эквивалента – системе расчетов, позволяющая вычислить токсические характеристики любой реальной смеси диоксинов, если предварительно определено содержание в ней каждого действующего компонента. В качестве эталонного соединения используется наиболее токсичный диоксин - 2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксин (2,3,7,8-ТХДД), также известный как «диоксин I». Благодаря диоксиновому эквиваленту (ДЭ), токсичность любой смеси различных диоксинов может быть выражена через токсичность 2,3,7,8-ТХДД, взятого в эквивалентном по токсичности количестве (в весовых количествах).

Таблица 5.11. Содержание полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в отходящих газах при каталитическом сжигании илового осадка очистных сооружений при 750°С

Компонент	Диоксиновый эквивалент	Установленное содержание, мг/м ³		
		Проба №1	Проба №2	Проба №3
2,3,7,8-Тетрахлордибензодиоксин	1.0	н/по*	н/по	н/по
1,2,3,7,8-Пентахлордибензодиоксин	0.5	н/по	н/по	н/по
1,2,3,4,7,8-	0.1	32 10 ⁻⁹	24 10 ⁻⁹	н/по

Гексахлордibenзодииоксин				
1,2,3,6,7,8- Гексахлордibenзодииоксин	0.1	н/по	н/по	н/по
1,2,3,7,8,9- Гексахлордibenзодииоксин	0.1	52 10 ⁻⁹	26 10 ⁻⁹	н/по
1,2,3,4,6,7,8- Гептахлордibenзодииоксин	0.01	43 10 ⁻⁹	58 10 ⁻⁹	23 10 ⁻⁹
Октахлордibenзодииоксин	0.001	67 10 ⁻⁹	100 10 ⁻⁹	48 10 ⁻⁹
2,3,7,8-Тетрахлордibenзофуран	0.1	76 10 ⁻⁹	78 10 ⁻⁹	165 10 ⁻⁹
1,2,3,7,8-Пентахлордibenзофуран	0.01	34 10 ⁻⁹	42 10 ⁻⁹	83 10 ⁻⁹
1,2,3,6,7,8- Гексахлордibenзофуран	0.1	85 10 ⁻⁹	32 10 ⁻⁹	166 10 ⁻⁹
1,2,3,4,7,8- Гексахлордibenзофуран	0.1	25 10 ⁻⁹	53 10 ⁻⁹	80 10 ⁻⁹
1,2,3,4,6,7,8- Гептахлордibenзофуран	0.01	42 10 ⁻⁹	48 10 ⁻⁹	200 10 ⁻⁹
Октахлордibenзофуран	0.001	н/по	н/по	н/по
Среднее значение в диоксиновом эквиваленте		28.2 10 ⁻⁹	22.9 10 ⁻⁹	41.1 10 ⁻⁹
Среднее значение из 3-х проб в диоксиновом эквиваленте		30.7 10 ⁻⁹		

*н/по – ниже предела обнаружения 10·10⁻⁹ мг/м³.

Содержание в дымовых газах наиболее опасного 2,3,7,8 – тетрахлордibenзодииоксина находится ниже предела обнаружения 10·10⁻⁹ мг/м³. Согласно существующим нормативом по предельно допустимым выбросам в атмосферу, количество дibenзодииоксинов и дibenзофуранов в отходящих газах, в пересчете на ДЭ, не должно превышать 10⁻⁷ мг/м³. Максимальное значение количества токсичных веществ, полученное при проведении анализа, составило 41.1·10⁻⁹ мг/м³ в ДЭ. Данное значение почти в 2.5 раза ниже предельно допустимого, принятого в Евросоюзе, что показывает высокую экологическую чистоту процесса сжигания иловых остатков сточных вод в кипящем слое катализатора.

На основании данных, полученных в результате исследования, была предложена схема установки каталитического сжигания осадков коммунальных сточных вод. Схема

приведена на рисунке 5.6. Влажные отходы после механического обезвоживания до влажности 70-80%, подаются непосредственно в организованный псевдоожиженный слой катализатора, где при температуре 700-750⁰С происходит сушка и сжигание отходов. Зольные остатки выносятся из слоя в режиме пневмотранспорта и улавливаются по традиционной схеме (в циклонах и мокром скруббере), а затем вывозятся на складирование. Тепло дымовых газов после реактора используется для нагрева воздуха, подаваемого на псевдоожижение слоя катализатора, и для получения горячей воды или пара.

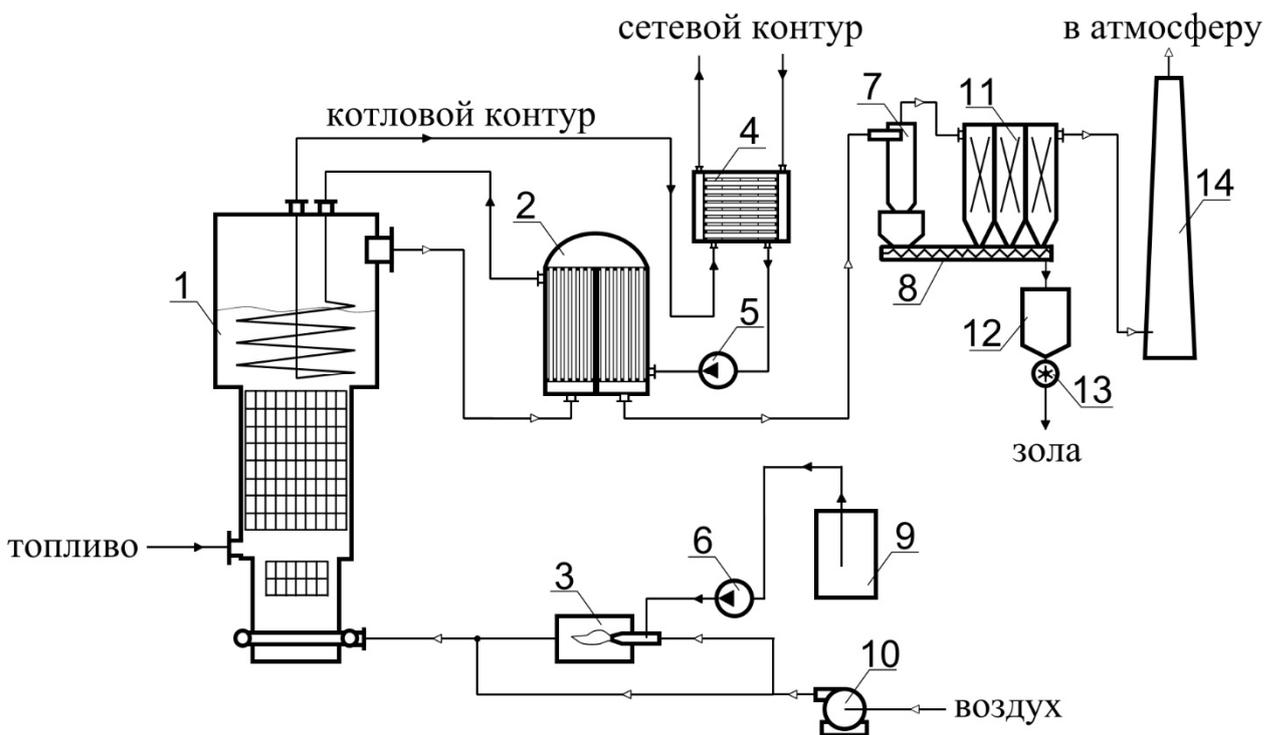


Рисунок 5.6. Схема установки для каталитического сжигания осадков сточных вод. 1 – реактор с кипящим слоем катализатора, 2 – экономайзер, 3 – теплогенератор жидкотопливный для предварительного нагрева слоя катализатора в период запуска, 4 – теплообменник, 5 – циркуляционный насос котлового контура, 6 – насос для подачи жидкого топлива, 7 – циклон, 8 – транспортер золы, 9 – бак для жидкого топлива, 10 – воздуходувка, 11 – фильтр рукавный, 12 – бункер для золы, 13 – питатель шлюзовой, 14 – дымовая труба.

Принципиальное отличие технологии сжигания влажных осадков, предлагаемой Институтом катализа СО РАН, заключается в том, что за счет присутствия катализатора процесс сжигания полностью локализуется в кипящем слое и не переходит в надслоевое пространство. Температура горящих частиц равна температуре слоя и не превышает 750⁰С [133]. Такое решение позволяет в несколько раз увеличить производительность печи и

существенно снизить образование при сгорании осадков токсичных соединений (оксидов азота и серы, бензпиренов, диоксинов) и тем самым снизить их содержание в дымовых газах до предельно допустимых санитарных норм. По сравнению, например, с печами с кипящим слоем инертного материала фирмы «Лурги» (Германия), реализованной в г. Дордрехт (Голландия), и с печью фирмы «Цукисима Кикай, Япония, эксплуатируемой на Усть-Илимском ЦБК, при каталитическом сжигании объем печи уменьшается более чем в 15 раз. При влажности осадка 75% исключается расход дополнительного топлива. Расход электроэнергии на дутьевое оборудование уменьшается на 30%.

5.4. Заключение к главе 5

Таким образом, разработанная в Институте катализа СО РАН технология сжигания твердых топлив и отходов в псевдоожиженном слое катализатора может быть эффективно применена для экологически безопасного сжигания различных некондиционных видов топлива, таких как горючие сланцы и битуминозные пески, а так же таких отходов, как осадки коммунальных сточных вод. Приведенные в работе результаты показывают, что наряду с высокой степенью выгорания некондиционных топлив и отходов, содержание в дымовых газах CO, NO_x, SO_x, не превышает санитарных норм. В случае сжигания осадков сточных вод, содержание в выбросах таких вредных веществ, как диоксины, также существенно ниже предельно допустимых значений.

На основании полученных данных были предложены схемы промышленных установок по сжиганию некондиционных видов топлив и отходов, способные обеспечивать высокую эффективность сжигания, при соблюдении всех необходимых экологических норм.

Выводы

1. Исследование промышленных и лабораторных алюмомеднохромовых катализаторов комплексом методов РФА, ЭМВР, РФЭС, а также в модельных реакциях окисления СО, СН₄ показало, что активность катализаторов в реакциях окисления растет с увеличением удельной поверхности, дисперсности АК и его содержания. Выбранный перспективный катализатор КГО-S20 (Cr₂O₃-17%, MgO-3.6%, CuO-1.7%) при сжигании Канско-Ачинского бурого угля в кипящем слое (700 °С, 100 часов), показал устойчивость к истиранию на уровне потери ~ 0,38% мас./сутки и высокую степень выгорания твердого топлива – 92.2% с содержанием СО на выходе 160 ppm.
2. Изучение каталитического сжигания сернистых нефтей в кипящем слое с добавлением кальцита показало, что при температурах выше 700 °С в избытке воздуха достигается степень выгорания 99,5-99,8%. Показано, что подача кальцита в соотношении не менее Ca/S = 2 и использование неизотермического кипящего слоя катализатора глубокого окисления приводит к достижению степени связывания серы 90-95%.
3. Предложена математическая и кинетическая модель окисления SO₂ и его взаимодействия с кальцитом в кипящем слое, учитывающая двухфазность системы, обратимость и бимолекулярность протекающих реакций. Данная модель может использоваться при проектировании промышленных установок по экологически безопасному сжиганию серосодержащих топлив, включая отходы нефтедобычи и нефтепереработки.
4. Сжигание модельного обводненного нефтешлама в кипящем слое катализатора возможно в автотермическом режиме горения при содержании воды до 80% с достижением степени выгорания 99,8%. При сжигании промышленных нефтешламов при 700 °С показана возможность реализации автотермического режима при влажности 80-85% и калорийности 900-1000 ккал/кг. При этом обеспечивается 99,5% степень выгорания, а содержание оксидов азота и SO₂ в отходящих газах не превышает 100 ppm, содержание СО не превышает 0.01 об. %, что ниже ПДВ.
5. Сжигание горючих сланцев с различным содержанием летучих компонентов (20-30%) и углерода в рабочей массе (10-30%) при 700 °С, показало тенденцию достижения более высоких степеней выгорания органической компоненты (до 95%) при повышении содержания летучих компонентов. При этом, содержание токсичных выбросов не превышает по СО – 100 ppm, NO_x – 200 ppm, SO₂ – 215 ppm, СН₄ – 100 ppm.

6. При горении иловых осадков сточных вод коммунального хозяйства в кипящем слое катализатора при 700-750 °С, степень выгорания органической компоненты превышает 99%, содержание CO, NO_x, SO₂, ртути и диоксинов не превышает предельно допустимых значений, образующаяся в результате зола относится к IV классу опасности. Показана возможность реализации автотермического режима сжигания осадков в кипящем слое при 700-750 °С при влажности осадка до 75% и калорийности 3420-4100 ккал/кг (в пересчете на сухое вещество).

Список использованной литературы:

1. Дж. Ейтс. Основы механики псевдооживления с приложениями. М.: Мир. 1986. – 288 с.
2. Смидович Е. В. Технология переработки нефти и газа. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов (ч. 2). М., Химия, 1980. – 326 с.
3. Гельперин Н.И., Айнштейн В.Г., Кваша В.Б. Основы техники псевдооживления. – М.: Химия, 1967. – 664 с.
4. Баскаков, А. П., Лукачевский Б. П., Мухленов И. П. и др. Расчеты аппаратов кипящего слоя: Справочник. Л.: Химия, 1986. – 352 с.
5. Померанцев В.В., Арефьев К. М., Ахмедов Д.Б., Коновач М.Н., Корчунов Ю.Н., Рундыгин Ю.А., Шагалов С.Л., Шестаков С.М. Основы практической теории горения. Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312 с.
6. Симонов А.Д., Федоров И.А., Дубинин Ю.В., Языков Н.А., Яковлев В.А., Пармон В.Н. Каталитические тепловые установки для промышленного теплоснабжения // Катализ в промышленности. – 2012. – № 3. – С. 50-57.
7. А.Д.Симонов, Н.А.Языков. Каталитические процессы переработки и обезвреживания твердых органических отходов и биомассы // Химическая промышленность. – 1996. – № 3. – с. 47.
8. Simonov, A.D., Yazykov, N.A., Vedyakin, P.I., Lavrov, G.A., Parmon, V.N. Industrial experience of heat supply by catalytic installations // Catalysis Today. – 2000. – V. 60. – № 1–2. – P. 139-145.
9. Соколов, Б.А. Котельные установки и их эксплуатация: учебник для нач. проф. образования/ Под ред. Левченкова – М.: Академия, 2007. – 423 с.
10. Г.К. Боресков, М.Г. Слинко. Применение способа псевдооживленного слоя к гетерогенным каталитическим процессам // Химическая промышленность. – 1957. – №6. – с. 321.
11. Пат. 826798 СССР, МПК6 F23 C10/00. Способ сжигания топлива / Боресков, Г.К., Левицкий, Э.А.; заявитель и патентообладатель Ин-т катализа им. Г. К. Борескова СО РАН – опубл. 30.05.83, – 3 с.
12. Боресков, Г.К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1986. – 304 с.
13. Коротких, В.Н., Симонов, А.Д. Разработка и перспективы использования нового способа сушки мелкодисперсных материалов в каталитических генераторах тепла // Технологические процессы на основе каталитических генераторах тепла. – Новосибирск.: Ин-т катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 1985. – С. 6-23.

14. Терехов, В.А., Золотарская, Е.И. Применение КГТ для термообработки фосфогипса. // Технологические процессы на основе каталитических генераторах тепла. – Новосибирск.: Ин-т катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 1985. – С. 51-60.
15. Ismagilov, Z.R., Kerzhentsev, M.A. Fluidized bed catalytic combustion // Catalysis Today. – 1999. – V. 47. – N 1-4. – P. 339-346.
16. Прокофьев, А.К. Определение полихлорированных дибензо-п-диоксинов, дибензофуранов, бифенилов и хлорсодержащих пестицидов в объектах окружающей среды// Успехи химии. – 1990. – Т. 59. – № 11. – С. 1798-1817.
17. Симонов, А.Д., Языков, Н.А., Трачук, А.Т., Яковлев, В.А. Сжигание осадков сточных вод коммунального хозяйства в псевдоожиженном слое катализатора // Альтернативная энергетика и экология. – 2010. – № 6 – С. 61-66.
18. Ажищев, Н.А., Щипко, М.Л. Математическая модель разложения угольной частицы под воздействием теплового удара // Вопросы сжигания топлив в каталитических генераторах тепла. – Новосибирск.: Ин-т катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 1985. – С. 92-99.
19. Кузнецов, Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. – Новосибирск: Наука, 1990. – 302 с.
20. Щипко, М.Л., Ажищев, Н.А., Грицко, С.Л., Кузнецов, Б.Н. Экспериментальное изучение процесса переработки канско-ачинских углей в аппарате с псевдоожиженным слоем катализатора // Сб. науч. тр. Института / Новосибирск.: Ин-т катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 1985.
21. Волкова, Г.Г. Особенности сжигания твердого топлива в каталитических генераторах тепла // Вопросы сжигания топлив в каталитических генераторах тепла. – Новосибирск.: Ин-т катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 1985 – С. 81-91.
22. Симонов, А.Д., Языков, Н.А., Ведякин, П.И., Лавров, Г.А., Пармон, В.Н. Сжигание топлив в псевдоожиженном слое катализатора для решения проблем локального теплоснабжения // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – Т. 9. – № 1. – С. 97-104.
23. Исмагилов, З.Р. Закономерности глубокого каталитического окисления некоторых классов органических соединений и развитие научных основ каталитического сжигания топлива в каталитических генераторах тепла: Дис. ... докт. хим. наук: 02.00.15 / Исмагилов, З.Р. Ин-т катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. – Новосибирск, 1988. – 502 с.
24. Исмагилов, З.Р., Шкрабина, Р.А., Корябкина, Н.А. Аллюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты

- окружающей среды: Аналит. обзор. / СО РАН. ГПНТБ; Ин-т катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. – Новосибирск, 1998, – 82 с.
25. Куклина, В.Н., Плясова, Л.М., Кефели, Л.М., Левицкий, Э.А. Фазовый состав и дисперсность окиси алюминия // Кинетика и катализ. – 1971. – Т. 12. – С. 1078- 079.
 26. Исмагилов, З.Р., Шепелева, М.Н., Шкрабина, Р.А. и др. Особенности образования механически прочных сферических гранул Al_2O_3 при жидкостном формовании // Проблемы прочности гранулированных носителей и катализаторов: Материалы Всесоюз. совещ., Новосибирск, – 1989. – С. 40-49.
 27. Moroz, E.M., Kirichenko, O.A., Ushakov, A.V., Levitskii, E.A. Phase composition of aluminium oxides promoted by Cr, Cu and Ni additives // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1985. – V. 28. – N 1. – P. 9-15.
 28. Цырюльников, П.Г., Сальников, В.С., Дроздов, В.А. Исследование термоактивации алюмомарганцевых катализаторов полного окисления // Кинетика и катализ. – 1991. – Т. 32. – № 2. – С. 439-446.
 29. Parekh, B.S., Weller, S.W. Sintering studies on a cobalt molybdate-alumina catalyst // Journal of Catalysis. – 1978. – V. 55. – N 1. – P. 58-62.
 30. Корябкина, Н.А. Научные основы приготовления и разработка способа получения высокопрочных магнийсодержащих алюмооксидных носителей: Автореф. Дис... канд. хим. наук: 02.00.15 / Корябкина, Н.А. Ин-т катализа им. Г. К. Борескова СО РАН – Новосибирск. 1992. – 19 с.
 31. Шкрабина, Р.А. Закономерности формирования и регулирования физико-химических и структурно-механических свойств сферических алюмооксидных носителей: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15 / Шкрабина, Р.А. Ин-т катализа им. Г. К. Борескова СО РАН – Новосибирск. 1997. – 37 с.
 32. Классен, П.В., Гришаев, И.Г. Основы техники гранулирования. – М.: Химия, 1982. – 272 с.
 33. Исмагилов, З.Р., Елисеева, Л.Ф., Шкрабина, Р.А., Шепелева, М.Н., Кириченко, О.А., Ушаков, В.А., Петров, А.С. Выбор методики определения механической прочности носителей и катализаторов для каталитических генераторов тепла. // Научные основы приготовления катализаторов: Тез. докл. всесоюзного совещания, Новосибирск, – 1983. – С. 262.
 34. Ismagilov, Z.R., Shkrabina, R.A., Koryabkina, N.A. New technology for production of spherical alumina supports for fluidized bed combustion // Catalysis Today. – 1999. – V. 47. – N 1-4. – P. 51-71.

35. Pat. 4013587 USA. Process for the manufacture of spherical alumina / Fisher, H., Schindlren, H., Kuhrt, W.; Kali-Chemie Aktiengesellschaft – 22.03.77, 8 p.
36. Perego, C., Villa, P. Catalyst preparation methods // *Catalysis Today*. – 1997. – V. 34. – N 3–4. – P. 281-305.
37. Кириченко, О.А., Царева, Е.А., Баранник, Г.Б. Влияние условий пропитки на свойства алюможелезных катализаторов. // *Научные основы приготовления катализаторов: Тез. докл. II всесоюзного совещания, Минск, 1989.* – 107-108 p.
38. Пат. 1505575 СССР, МПК6 В01 J23/745, В01 J21/04, В01 J37/00. Способ получения алюможелезооксидного катализатора / Царева, Е.А., Баранник, Г.Б., Кириченко, О.А., Исмагилов, З.Р.; заявитель и патентообладатель Ин-т катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. – опубл. 07.09.89, – 2 с.
39. Пат. 1660278 СССР, МПК6 В01J23/745, В01J37/02. Способ приготовления катализатора для сжигания топлива / Петрищенко, Т.С., Кириченко, О.А., Исмагилов, З.Р., Мулина, Т.В., Чистяченко, Т.В.; заявитель и патентообладатель Ин-т катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. – опубл. 30.12.93, – 3 с.
40. Ismagilov, Z.R., Podyacheva, O.Y., Tzykoza, L.T., Sakashita, M., Shikina, N.V., Ushakov, V.A., Kuznetsov, V.V., Tamura, S., Fujimoto, K. Development of Fe-based Catalysts for Purification of Coke Oven Gases // *Eurasian ChemTech Journal*. – 2004. – V. 6. – P. 213-219.
41. Пат. РФ № 2064831. Способ осуществления экзотермических реакций. Языков Н. А., Симонов А. Д., Пармон В. Н. заявитель и патентообладатель Ин-т катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. – 1997.
42. N.A.Yazykov, A.D.Simonov, T.I. Mishenko, A.S. Aflyatunov, S.V. Smolin, V.N.Parmon. Fuel combustion in the fluidized bed of an inert material with an unmovable catalytic small-volume package // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2003. – V. 11. – p. 1-6.
43. J.W.Geus, J.C. van Giezen. Monoliths in catalytic oxidation // *Catalysis Today*. – 1999. – V. 47. – P. 169-180.
44. Tikhov S.F., Simonov A.D., Yazykov N.A., Dubinin Y.V., Usoltsev V.V., Yakovlev V.A., Sadykov V.A., Salanov A.N., Suprun E.A., Parmon V.N., Catalytic combustion of brown coal particulates over ceramometal honeycomb catalyst // *Catalysis for Sustainable Energy*. – 2013. – V.1. – P.82-89.
45. S.Tikhov, V. Usoltsev, A. Salanov, S. Tsybulya, Yu. Chesalov, G. Kustova, V. Sadykov, G. Golubkova¹, O. Lomovskii Design of composite porous cermets synthesized by

- hydrothermal treatment of CrAl powder followed by calcination// J. Mater. Sci., 2010, v.45, p.3160-3168.
46. Пат. RU 2275961, В01J 37/02. Способ получения катализатора для сжигания топлива (варианты) / Бевз А.П., Цой А.Д., Минскер Ф.Е., Молчанов А.В., Цой Г.А., Поливода А.И., Молчанов К.В., Поливода Ф.А., Поливода В.А.; Заявитель и патентообладатель ЗАО «ГИДРОМАШСЕРВИС». – опубл. 10.05.2006.
47. Пат. RU 2323047, В01J 37/02. Каталитические микроканальные пластины и способ их приготовления / Макаршин Л.Л., Грибовский А.Г., Пармон В.Н., Андреев Д.В. Заявитель и патентообладатель Ин-т катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. – опубл. 27.04.2008.
48. Пат. RU 2383389, В01J 37/02. Элемент каталитической насадки, способ его приготовления (варианты) и способ осуществления каталитических экзотермических реакций / Пармон В.Н., Симонов А.Д., Яковлев В.А., Языков Н.А.; Заявитель и патентообладатель Ин-т катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. – опубл. 10.03.2010.
49. А.П. Хаустов, М.М. Редина. Экологические проблемы оценки образования нефтешламов при авариях // Экологический вестник России. - 2011. - № 8. - С. 34-37.
50. А. В. Шлапаков. Утилизация нефтешлама в Венесуэле // Экология производства. – 2012. – N 7. – С. 81-85.
51. Воробьев Ю.Л., Акимов В.А., Соколов, Ю.И. Предупреждение и ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. – М.: Ин-октаво, 2005. – 368 с.
52. Красногорская Н.Н., Магид А.Б., Трифонова Н.А. Утилизация нефтяных шламов. Экология и промбезопасность. – 2004. – Т. 2. – С. 217-222.
53. Мазлова Е.А., Мещеряков С.В. Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки. – М.: Ноосфера, 2001. – 56 с.
54. Лагутенко М.А. Направления совершенствования технологии термического обезвреживания нефтесодержащих отходов // Научный журнал КубГАУ, 2013. №93. с. 1-14.
55. Фрязинов В.В., Брондз Б.И., Расветалов В.А. и др. Сжигание нефтешламов и активных илов на НПЗ: Тем. обз. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. - 64 с.
56. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т. 3. — Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003. - 1024 с.
57. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. М.: Стройиздат, 1990. - 352 с.

58. Пономарев В. Г., Иоакимис Э. Г., Монгайт И. Л. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. М.: Химия, 1985. – 256 с.
59. Баскаков А.П., Мацнев В.В., Распопов И.В. Котлы и топки с кипящим слоем. М.: ЭАИ, 1995. – 350 с.
60. Лиштван И. И., Фалюшин П. Л., Дударчик В. М., Крайко В. М. Качественные показатели горючих сланцев и бурых углей Беларуси и направления их использования // Природопользование. – 2012. – № 22. – С. 219-228.
61. Y. Strizhakova, T. Usova. Current trends in the pyrolysis of oil shale: a review // Solid Fuel Chem. – 2008. – V. 42 (4). – pp. 197–201
62. Химическая технология твердых горючих ископаемых. Под ред. Макарова Г. Н. и Харламповича Г. Д. М.: Химия, 1986
63. Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е., Геология и геохимия нефти и газа: Учебник - МГУ, «Академкнига», 2004 г. – 416 с.
64. J. Trinnaman, A. Clarke. Survey of energy resources. 20th edition. Elsevier. – 2004. – 446 p.
65. Гольдберг И. С. Природные битумы СССР (закономерности формирования и размещения). Л.: Недра, 1981. – 195 с.
66. Мингареев Р. Ш., Тучков И. И. Эксплуатация месторождений битумов и горючих сланцев. М.: Недра, 1980. – 572 с.
67. Кривонос О. И., Галдина В. Д., Колмагоров С. Н., Плаксин Г.В. Физико-химические свойства и состав органической составляющей битуминозного песка Баян-Эрхэтинского месторождения Монголии // Вестник ТГАСУ. – 2010. – №2. – С. 133-141.
68. Руководство по использованию данных о битумсодержащих породах месторождений РСФСР при проектировании автомобильных дорог. М.: Гипродорнии, 1978. – 42 с.
69. Кузнецов Д. Т. Энергохимическое использование горючих сланцев. М., Энергия. 1978. – 216 с.
70. Методические рекомендации по применению классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Угли и горючие сланцы. Москва, 2007, Утверждены распоряжением МПР России от 05.06.2007 г., № 37-р.
71. Пещенко А. Д., Мычко Д. И. Горючие сланцы Беларуси: ресурсы и перспективы использования // Хімія: праблемы выкладання. 2011. – № 8. – С. 3-13.

72. Роддатис К. Ф., Полтарецкий А. Н. Справочник по котельным установкам малой производительности. М.: Энергоиздат, 1989. – 488 с.
73. Равич М. Б. Эффективность использования топлива. М.: Наука, 1977. – 344 с.
74. Прелатов В.Г. Термические процессы переработки горючих сланцев для получения энергоносителей и ценных сероорганических соединений. – Дис. Канд. Техн. Наук. –С., 2002. – 189 с.
75. Конович М.Н. Освоение, исследование и совершенствование метода низкотемпературного вихревого сжигания сланца. - Дис. канд. техн. наук. -Л., 1975. - 185 с.
76. Результаты опытного сжигания сланцев Поволжья в аэрофонтанном предтопке котлоагрегатов: Отчет НИР (промежуточ.) / ЭНИН; Руководитель К.А. Йорудас. - № ГР 01870026417. - Саратов-Москва, 1986. - 29 с.
77. Мартине А.А., Песур А.А. Перспективы двухступенчатого сжигания сланцев с газификацией их в кипящем слое // Горение органического топлива: Матер. 5 Всесоюз. конф. (Новосибирск, сент. 1984 г.). Ч. 2. - Новосибирск, 1985. -С. 117-121.
78. Баранов А.Н., Барштейн И.К. Опыт сжигания кашпирского сланца в шахтномельничной топке // За экономию топлива. - 1951. - № 6. - С. 6-9.
79. Белосельский Б.С, Соляков В.К. Энергетическое топливо. - М.: Энергия. - 1980. - 168 с.
80. Исследование кипящего слоя топки энергетического сланцевого котла / Ф.М. Яхилевич, А.М. Семенов, В.П. Глебов В.П. и др. // Теплоэнергетика. - 1966.-№ 5. - С. 27-30.
81. Отс А.А. Процессы в парогенераторах при сжигании сланцев и канско-ачинских углей. - М.: Энергия, 1977. - 312 с.
82. Ууэссо Р.Н., Мартине А.А. Применение кипящего слоя при сжигании горючих сланцев // Горение твердого топлива. - Новосибирск: Наука, 1969. - С . 204-207.
83. Каширский В.Г., Каштанов В.В., Шупарский А.И. Принципиальные основы создания экологически чистой ТЭС на высокосернистых сланцах Поволжья // Комплексное использование тепла и топлива в промышленности: Межвуз. науч. сб. / СГТУ. - Саратов, 1995. - С. 8-12.
84. Кербляне Х.А., Кеввай Л.Г. О возможности использования в качестве мелиоранта золы с установок с твердым теплоносителем // Химия в сельском хозяйстве. - 1980. - № 10. - С. 34-37.
85. Волков И.П. Возможности и эффективность использования аэрофонтанного способа сжигания низкосортных топлив // Экологически приемлемое

- использование низкосортных топлив / Тр. Междунар. Семинара ЮНЕП (Москва-Таллин-Тампере). - М., 1990. - Ч. 2. - С. 139-155.
86. Иорудас К.А., Скрипаль Т.М., Сидорович Я.И. К вопросу переработки менилитовых сланцев Карпат на установках с твердым теплоносителем // Энерготехнологическое использование топлив / ЭНИН им. Г.М. Кржижановского. - М., 1984. - С. 116-123.
87. Chemical Engineering. - 1986. - Vol. 93, № 10. - P. 19.
88. Coal and Synfuels Technology. - 1987. - Vol. 8, № 1. - P. 1-8.
89. Ленхарт А.Ф. Выход сланцевой смолы в процессе "Тоско" // Разработка и использование запасов горючих сланцев. - Таллин: Валгус, 1970. - С. 431-440.
90. Файнберг В.С. Проблемы и перспективы сланцевой технологии за рубежом. - М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1981. - 53 с.
91. Coal and Synfuels Technology. - 1987. - Vol. 8, № 26. - P. 4.
92. Hydrocarbon Processing. - 1986. - Vol. 65, № 5. - P. 26.
93. Oil and Gas J. - 1986. - Vol. 84, № 13. - P. 52.
94. Поконова Ю.В., Файнберг В.С. Сланцевая химия: Итоги науки и техники. Сер. Технология органических веществ. - М.: ВИНТИ, 1985. - Т. 10. - 319с.
95. К.М. Соо. Состояние и тенденции развития сланцеперерабатывающей промышленности за рубежом/ К.М. Соо, Г.А. Чехонина, Е.В. Антипова, Т.И. Персон. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. – 64 с.
96. Обзор исследовательских и опытных работ в области использования горючих сланцев за рубежом / Ин-т сланцев. - Кохтла-Ярве, 1992. - 35 с.
97. Brand J., Snijders P.C., Sloof W.G., Terryn H., Wit J.H.W.D. // J. Phys. Chem. B. 2004. – Vol. – 108. – P. 6017-6024.
98. Shirley D.A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. P. 4709-4714.
99. Боресков Г.К. Каталитические реакторы для промышленных химических процессов и сжигания топлива // Вестник АН СССР. 1980. №12. С.46-54.
100. Пармон В.Н., Исмагилов З.Р., Кириллов В.А., Симонов А.Д. Каталитические теплофикационные устройства для решения экологических и энергетических проблем // Катализ в промышленности. 2002. – № 3. – С. 20-29.
101. Rahman A., Mohamed M.H., Ahmed M., Aitani A.M. Characterization of chromia/alumina catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy, proton induced X-ray

- emission and thermogravimetric analysis // *Appl. Catal. A*. 1995. – Vol. 121. – P. 203-216.
102. McIntyre N.S., Cook M.G. X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper // *Anal. Chem.* 1975. – Vol. 47. – P. 2208-2213.
103. Song Y., Shan D., Chen R., Han E.-H. Investigation of surface oxide film on magnesium lithium alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. – Vol. 484. – P. 585-590.
104. Власенко, В. М. Экологический катализ / В. М. Власенко. - Киев : Наукова думка, 2010. - 237 с.
105. Лавров Н.В. Физико-химические основы процесса горения топлива. М.: Наука, 1971. – 275 с.
106. Поповский В.В. Закономерности глубокого окисления веществ на твердых окисных катализаторах : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 / Институт катализа СО АН СССР. - Новосибирск, 1973. - 324 с.
107. R. del Valle-Zermeño, J. Formosa, J.M. Chimenos. Wet flue gas desulfurization using alkaline agents // *Rev Chem Eng*. 2015. – Vol. 31 (4). – P. 303-327.
108. X.Ma, T. Kaneko, T. Tashimo, T. Yoshida, K. Kato. Use of limestone for SO₂ removal from flue gas in the semidry FGD process with a powder-particle spouted bed // *Chemical Engineering Science*. 2000. V. 55. – № 20. – P. 4643-4652.
109. L.A.C. Tarelho, M.A.A. Matos, F.J.M.A. Pereira, The influence of operational parameters on SO₂ removal by limestone during fluidised bed coal combustion *Fuel Processing Technology*. 2005. V. 86. – P. 1385-1401.
110. Z. Ouyang, J. Zhu, Q. Lu, Y. Yao, J. Liu. The effect of limestone on SO₂ and NO_x emissions of pulverized coal combustion preheated by circulating fluidized bed // *Fuel*. 2014. – V. 120. – P. 116-121.
111. Н.В. Кельцев. Основы адсорбционной техники. М., Химия, 1978. – 280 с.
112. Мухленов И.П., Померанцев В.М. Катализ в кипящем слое. Л.: Химия, 1978. – 232 с.
113. Симонов А.Д. Каталитическое обезвреживание газовых выбросов, сточных вод и твердых отходов производства целлюлозы сульфатным способом // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1998. – № 6. – С. 277-292.
114. Асланян Г.С. Экологически чистые угольные технологии. Аналитический обзор. Центр энергетической политики. М., 2004. – 66 с.

115. Капаев Г. И. Физико-химические основы процесса термического разложения солей угольной кислоты. Автореферат дисс. канд. хим. наук. РХТУ им. Д.И. Менделеева. Москва, 2009. – 141 с.
116. ГОСТ Р 50831-95. Установки котельные. Теплотехническое оборудование.
117. Директива Европейского парламента и Совета 2001/80/ЕС от 23.10.2001.
118. F. Scala, R. Chirone, P. Meloni, G. Carcangiu, M. Manca, G. Mulas, A. Mulas Enhanced Fluidized Bed Desulfurization by Pre-Treated Limestone Particles. MCS 7. Chia Laguna, Cagliari, Sardinia, Italy, September 11-15, 2011.
119. T. Shimizu, M. Peglow, K. Yamagiwa, M. Tanaka, Sh. Sakuno, N. Misawa, N. Suzuki, H. Ueda, H. Sasatsu, H. Gotou. Capture of SO₂ by Limestone in a 71 MWe Pressurized Fluidized Bed Boiler // Thermal Science. 2003. – Vol. 7. – № 1. pp. 17-31.
120. Zheng J., Yates J.G., Rowe P.N. A model for desulfurization with limestone in a fluidized coal combustor // Chem. Eng. Sci. 1982. – V. 37. – P. 167.
121. May W.G. Fluidized bed reactor studies // Chem Enп. Progr. 1959. – V. 55. – P.49.
122. Г.К. Боресков. Катализ в производстве серной кислоты. Л: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. 1954. – 348 с.
123. Simonov A. D., Mishenko T. I., Yazykov N. A., Parmon V. N. Combustion and processing of rice husk in the vibrofluidized bed of catalyst or inert material // Chemistry for Sustainable Development. 2003. - № 1. – P. 277-284.
124. Simonov A. D., Yazykov N. A., Vedyakin P. I., Lavrov G. A., Parmon V. N. Industrial experience of heat supply by catalytic installations. Book of Abstracts 4th European Congress on Catalysis, 1999, Rimini, Italy, p. 197.
125. Исмагилов З. Р., Симонов А. Д., Керженцев М. А., Сушарина Т. Л., Ушаков В. А. Решение экологических проблем энергетики при сжигании топлив в каталитических генераторах тепла. Сб. Проблемы тепломассообмена в современной технологии сжигания и газификации твердого топлива, Минск, ИТМО им. Лыкова АН БССР. – 1984. – с.131-142.
126. Бернадинер М. Н., Шурыгин А. П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. М.: Химия, 1990. – 230 с.
127. Ходаков Ю. С. Оксиды азота и теплоэнергетика. Проблемы и решения. М.: ООО «ЭСТ-М», 2001. – 432 с.
128. Справочник химика. Т.VI. Сырье и продукты промышленности органических веществ. Л.:Химия, 1967, С. 64-65.

129. Лapidус А. Л., Стрижакова Ю. А. Горючие сланцы – альтернативное сырье для химии // Вестник РАН. 2004. - Т. 74. - №9. – С.823-829.
130. Иванов В. Н. Петрография песчаных пород (компонентный состав, систематика и описание минеральных видов). Л.: Недра, 1987. – 269 с.
131. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий. ОНД-86, Госкомгидромет, Л.: Гидрометеиздат, 1987. – 68 с.
132. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.1338-03. 2003.
133. Simonov A.D., Yazykov N.A., Parmon V.N. Catalytic combustion of sewage sludge, including waste of municipal services // Russian-Indian Symposium «Catalysis and environmental engineering». September 13-14. 2009. Novosibirsk.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Испытания на токсичность золы от каталитического сжигания илового осадка

Федеральное бюджетное учреждение
«Центр лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу»
ФБУ «ЦЛАТИ по СФО»
630088, г.Новосибирск, ул.Сибиряков-Гвардейцев, 51/1, тел.215-06-41
Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510472

УТВЕРЖДАЮ
Начальник Аналитической службы
Л.В. Гаврилова



**ПРОТОКОЛ
результатов биотестирования отходов**

№	416/биот	12	мая	2015 г
Заказчик:	ИК СО РАН			
Место отбора пробы:	Циклон			
Вид отхода:	Золошлаки от термической обработки отходов сточных вод			
Вид отобранных проб:	Объединенная			
Пробу отобрал:	Представитель заказчика			

№ тары	Д а т а			
	отбора пробы	доставки пробы	начала испытаний	окончания испытаний
1	06.05.2015	06.05.2015	07.05.2015	12.05.2015

ИСПЫТАНИЯ НА ТОКСИЧНОСТЬ

Метод испытаний (используемый тест-объект)	Объем водной вытяжки	Продолжительность испытаний	Кратность разведения, раз	Отклонение численности тест-объектов, в % к контролю	Результаты испытаний
ФР.1.39.2007.03222 (<i>Daphnia magna</i> Straus)	1 литр	96 часов (08.05. по 12.05.2015)	1	46,7	БКР ₁₀₋₉₆ <100
			100	0,0	
			1000	0,0	
			10000	0,0	
ФР.1.39.2007.03223 (<i>Scenedesmus quadricauda</i> (Turp.) Breb.)	1 литр	72 часа (08.05. по 11.05.2015)	1	39,1	БКР ₂₀₋₇₂ <100
			100	6,3	
			1000	3,1	
			10000	1,6	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов биотестирования установлено, что кратность разведения водной вытяжки из отхода, при которой вредное воздействие на гидробионты отсутствует (БКР) <100, поэтому, в соответствии с пунктом 20 «Критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды», утвержденных приказом МПР России от 15.06.2001г. № 511, исследованные отходы относятся к 4 (четвертому) классу опасности отходов.

Начальник отдела гидробиологии и биотестирования _____ Теряева Н.П.

Исправления без согласия ФБУ «ЦЛАТИ по СФО» не допускаются

Федеральное бюджетное учреждение
 «Центр лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу»
 ФБУ «ЦЛАТИ по СФО»
 630088, г. Новосибирск, ул. Сибиряков-Гвардейцев, 51/1, тел.(383) 215-06-41

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ ОТХОДА

№ 416	07.05.2015 г.
Заказчик	ИК СО РАН
Вид отхода	Золошлаки от термической обработки отходов сточных вод
Агрегатное состояние, физическая форма	Твердый, порошок

№ п/п	Наименование компонента	Содержание, %	Обозначение методики выполнения измерений
1	Железа оксид Fe ₂ O ₃	4,39	ГОСТ 8269.1-97
2	Алюминия оксид Al ₂ O ₃	8,77	ГОСТ 8269.1-97
3	Натрия оксид Na ₂ O	1,43	ГОСТ 8269.1-97
4	Калия оксид K ₂ O	1,33	ГОСТ 8269.1-97
5	Кальция оксид CaO	6,80	ГОСТ 8269.1-97
6	Магния оксид MgO	1,64	ГОСТ 8269.1-97
7	Кремния диоксид SiO ₂	71,12	ГОСТ 8269.1-97
8	Дифосфор пентаоксид P ₂ O ₅	1,40	ГОСТ 8269.1-97
9	Серы триоксид SO ₃	0,80	ГОСТ 8269.1-97
10	Титана диоксид TiO ₂	0,55	ГОСТ 8269.1-97
11	Марганца оксид MnO	0,07	ГОСТ 8269.1-97
10	П.п.п. при 1000°С	1,70	ГОСТ 8269.1-97
		Содержание, мг/Кг	
11	Ртуть	<0,1	ПНД Ф 16.1:2.3:3.10-98

Начальник
аналитической службы

Начальник отдела



Гаврилова Л.В.

Бакулов А.Д.

Анализы выполнены в аккредитованной Аналитической службе
 ФБУ «ЦЛАТИ по СФО»
 Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510472 срок действия до 27.01.2016 г.

Протокол расчета класса опасности отхода

(в соответствии с «Критериями отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды», утвержденными приказом МПР России от 15.06.2001 г. № 511.)

Заказчик: ИК СО РАН

Наименование отхода: Золошлаки от термической обработки отходов сточных вод

Расчет выполнен с помощью разработанной НПП «ЛОГУС» программы «Определение класса опасности отходов. Справочник отходов», которая имеет сертификат соответствия № ЕСС.СС.06.ПП.034 – 11 от 10.10.2011 г.

Перечень веществ, составляющих отход (далее — компонентов отхода) и их количественное содержание установлены по результатам количественного химического анализа (Протокол анализа отхода № 416 от 07.05.2015), прилагаемых к настоящему протоколу.

Результаты расчета по компонентам отхода (n— количество установленных первичных показателей опасности компонента отхода):

Компонент	Содержание, %	C _i (мг/кг)	Фон в почве, %	n	X _i	Z _i	lgW _i	Коэффициент степени опасности W _i (мг/кг)	Показатель степени опасности K _i
Железа оксид (триоксид)	4.3900000	43900.000	10.86(0.55-14.13)	-	4.000000	5.000000	6.000000	1000000.000	0.0439
Алюминия оксид	8.7700000	87700.000	26.94(7.78-31.27)	-	4.000000	5.000000	6.000000	1000000.000	0.0877
Натрия оксид	1.4300000	14300.000	1.70(0.81-3.84)	-	4.000000	5.000000	6.000000	1000000.000	0.0143
Калия оксид	1.3300000	13300.000	3.28(2.09-3.50)	-	4.000000	5.000000	6.000000	1000000.000	0.0133
Кальция оксид	6.8000000	68000.000		5	2.833333	3.444444	3.444444	2782.559	24.4379
Магния оксид	1.6400000	16400.000	1.05(0.05-2.34)	-	4.000000	5.000000	6.000000	1000000.000	0.0164
Титана оксид	0.5500000	5500.000	1.001	-	4.000000	5.000000	6.000000	1000000.000	0.0055
Кремния диоксид кристаллический	71.1200000	711200.000	70.71(59.14-87.27)	-	4.000000	5.000000	6.000000	1000000.000	0.7112
Марганца окись (двуокись)	0.0700000	700.000	0.1345	-	4.000000	5.000000	6.000000	1000000.000	0.0007
Серы триоксид, серный ангидрид, серы окись	0.8000000	8000.000		9	3.000000	3.666667	3.666667	4641.589	1.7235
диФосфор пентаоксид	1.4000000	14000.000	0.37(0.01-1.47)	-	4.000000	5.000000	6.000000	1000000.000	0.0140
Углерод	1.7000000	17000.000		9	3.300000	4.066667	4.068966	11721.023	1.4504
Суммарный %:		100.0000000	Показатель K степени опасности отхода:						28.5189

Класс опасности отхода: **"IV"**

Отнесение отходов к классу опасности расчетным методом по показателю K степени опасности отхода для окружающей природной среды (далее — ОПС) осуществляется в соответствии с таблицей:

Класс опасности отхода	Степень опасности отхода для ОПС (K)
------------------------	--------------------------------------

I	$10^6 \geq K > 10^4$
II	$10^4 \geq K > 10^3$
III	$10^3 \geq K > 10^2$
IV	$10^2 \geq K > 10$
V	$K \leq 10$

В соответствии с «Критериями отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды» показатель **K** степени опасности отхода для ОПС рассчитан по следующей формуле:

$$K = K_1 + K_2 + \dots + K_m,$$

где **K** — показатель степени опасности отхода для ОПС;
K₁, K₂, ..., K_m — показатели степени опасности отдельных компонентов отхода для ОПС.

Показатель **K_i** степени опасности компонента отхода для ОПС рассчитывается по формуле:

$$K_i = C_i / W_i,$$

где **C_i** — концентрация *i*-того компонента в опасном отходе (мг/кг отхода);
W_i — коэффициент степени опасности *i*-того компонента опасного отхода — условный показатель, численно равный количеству компонента отхода, ниже значения которого он не оказывает негативных воздействий на ОПС. Размерность коэффициента степени опасности для ОПС условно принимается как мг/кг.

В соответствии с "Критериями...", пункт 13, компонент: **диФосфор пентаоксид** практически не опасен, принимаем относительный параметр опасности компонента **X=4**, коэффициент степени опасности **W=1000000**, получим:

$$K_i = C_i/W_i = 14000.000/1000000 = 0.014$$

В соответствии с "Критериями...", пункт 13, компонент: **Марганца окись (двуокись)** практически не опасен, принимаем относительный параметр опасности компонента **X=4**, коэффициент степени опасности **W=1000000**, получим:

$$K_i = C_i/W_i = 700.000/1000000 = 0.001$$

В соответствии с "Критериями...", пункт 13, компонент: **Кремния диоксид кристаллический** практически не опасен, принимаем относительный параметр опасности компонента **X=4**, коэффициент степени опасности **W=1000000**, получим:

$$K_i = C_i/W_i = 711200.000/1000000 = 0.711$$

В соответствии с "Критериями...", пункт 13, компонент: **Титана оксид** практически не опасен, принимаем относительный параметр опасности компонента **X=4**, коэффициент степени опасности **W=1000000**, получим:

$$K_i = C_i/W_i = 5500.000/1000000 = 0.006$$

В соответствии с "Критериями...", пункт 13, компонент: **Магния оксид** практически не опасен, принимаем относительный параметр опасности компонента **X=4**, коэффициент степени опасности **W=1000000**, получим:

$$K_i = C_i/W_i = 16400.000/1000000 = 0.016$$

В соответствии с "Критериями...", пункт 13, компонент: **Калия оксид** практически не опасен, принимаем относительный параметр опасности компонента **X=4**, коэффициент степени опасности **W=1000000**, получим:

$$K_i = C_i/W_i = 13300.000/1000000 = 0.013$$

В соответствии с "Критериями...", пункт 13, компонент: **Натрия оксид** практически не опасен, принимаем относительный параметр опасности компонента X=4, коэффициент степени опасности W=1000000, получим:

$$K_i = C_i/W_i = 14300.000/1000000 = 0.014$$

В соответствии с "Критериями...", пункт 13, компонент: **Алюминия оксид** практически не опасен, принимаем относительный параметр опасности компонента X=4, коэффициент степени опасности W=1000000, получим:

$$K_i = C_i/W_i = 87700.000/1000000 = 0.088$$

В соответствии с "Критериями...", пункт 13, компонент: **Железа оксид (триоксид)** практически не опасен, принимаем относительный параметр опасности компонента X=4, коэффициент степени опасности W=1000000, получим:

$$K_i = C_i/W_i = 43900.000/1000000 = 0.044$$

Для определения W_i - коэффициента степени опасности компонента отхода для ОПС по каждому компоненту отхода устанавливаются степени их опасности для ОПС для различных природных сред.

Первичные показатели опасности компонента: **Кальция оксид**

№ п/п	Наименование первичного показателя опасности компонента отхода	Значение первичного показателя опасности по данному компоненту отхода	Балл	Использованная литература, № по перечню
1.	ПДКп (ОДК*), мг/кг		-	-
2.	Класс опасности в почве		-	-
3.	ПДКв (ОДУ, ОБУВ), мг/л		-	-
4.	Класс опасности в воде хозяйственно-питьевого использования		-	-
5.	ПДКр.х. (ОБУВ), мг/л		-	-
6.	Класс опасности в воде рыбохозяйственного использования		-	-
7.	ПДКс.с. (ПДКм.р., ОБУВ), мг/м ³	0.3000000	3	[128]
8.	Класс опасности в атмосферном воздухе		-	-
9.	ПДКпп (МДУ, МДС), мг/кг		-	-
10.	Lg(S, мг/л / ПДКв, мг/л)**		-	-
11.	Lg(C _{нас} , мг/м ³ / ПДКр.з)		-	-
12.	Lg(C _{нас} , мг/м ³ / ПДКс.с. или ПДКм.р.)		-	-
13.	lg K _{ow} (октанол/вода)		-	-
14.	LD ₅₀ , мг/кг	500.00000	3	[92]
15.	LC ₅₀ , мг/м ³		-	-
16.	LC ₅₀ ^{водн} , мг/л/96ч	1070.0	4	[92]
17.	БД=БПК ₅ /ХПК 100%		-	-
18.	Персистентность (трансформация в окружающей природной среде)	с токс.близкой к токс.исходн.вещества	3	[92]
19.	Биоаккумуляция (поведение в пищевой цепочке)	накопление в одном звене	3	[92]
20.	Информационное обеспечение = n/12		0.4	1

Относительный параметр опасности X_i 2.833

В соответствии с «Критериями...» получим:

$$K_i = C_i/W_i = 68000.000 / 2782.559 = 24.438$$

Первичные показатели опасности компонента: **Серы триоксид, серный ангидрид, серы окись**

№ п/п	Наименование первичного показателя опасности компонента отхода	Значение первичного показателя опасности по данному компоненту отхода	Балл	Использованная литература, № по перечню
1.	ПДКп (ОДК*), мг/кг	160.000000	4	[122]
2.	Класс опасности в почве	-	-	-
3.	ПДКв (ОДУ, ОБУВ), мг/л	500.000000	4	[58]
4.	Класс опасности в воде хозяйственно-питьевого использования	2	2	[58]
5.	ПДКр.х. (ОБУВ), мг/л	100.00000000	4	[144]
6.	Класс опасности в воде рыбохозяйственного использования	-	-	-
7.	ПДКс.с. (ПДКм.р., ОБУВ), мг/м ³	0.1000000	2	[148]
8.	Класс опасности в атмосферном воздухе	2	2	[148]
9.	ПДКпп (МДУ, МДС), мг/кг	-	-	-
10.	Lg(S, мг/л / ПДКв, мг/л)**	-	-	-
11.	Lg(C _{наст} , мг/м ³ / ПДКр.з)	-	-	-
12.	Lg(C _{наст} , мг/м ³ / ПДКс.с. или ПДКм.р.)	-	-	-
13.	lg K _{ow} (октанол/вода)	-	-	-
14.	LD ₅₀ , мг/кг	2140.00000	3	[92]
15.	LC ₅₀ , мг/м ³	-	-	-
16.	LC ₅₀ ^{водн} , мг/л/96ч	-	-	-
17.	БД=БПК ₅ /ХПК 100%	-	-	-
18.	Персистентность (трансформация в окружающей природной среде)	с токс.близкой к токс.исходн.вещества	3	[92]
19.	Биоаккумуляция (поведение в пищевой цепочке)	накопление в одном звене	3	[92]
20.	Информационное обеспечение = п/12	0.8	3	-

Относительный параметр опасности Xi 3.000

В соответствии с «Критериями...» получим:

$$K_i = C_i/W_i = 8000.000/ 4641.589= 1.724$$

Первичные показатели опасности компонента: **Углерод**

№ п/п	Наименование первичного показателя опасности компонента отхода	Значение первичного показателя опасности по данному компоненту отхода	Балл	Использованная литература, № по перечню
1.	ПДКп (ОДК*), мг/кг	-	-	-
2.	Класс опасности в почве	-	-	-
3.	ПДКв (ОДУ, ОБУВ), мг/л	0.250000	3	[133]
4.	Класс опасности в воде хозяйственно-питьевого использования	-	-	-
5.	ПДКр.х. (ОБУВ), мг/л	0.25000000	4	[12]
6.	Класс опасности в воде рыбохозяйственного использования	-	-	-
7.	ПДКс.с. (ПДКм.р., ОБУВ), мг/м ³	0.0500000	2	[60]
8.	Класс опасности в атмосферном воздухе	3	3	[60]
9.	ПДКпп (МДУ, МДС), мг/кг	-	-	-
10.	Lg(S, мг/л / ПДКв, мг/л)**	0.00	4	нерастворим
11.	Lg(C _{наст} , мг/м ³ / ПДКр.з)	<< 1	4	нелетуч
12.	Lg(C _{наст} , мг/м ³ / ПДКс.с. или ПДКм.р.)	<< 1.6	4	нелетуч
13.	lg K _{ow} (октанол/вода)	-	-	-
14.	LD ₅₀ , мг/кг	5000.00000	3	[92]
15.	LC ₅₀ , мг/м ³	-	-	-
16.	LC ₅₀ ^{водн} , мг/л/96ч	-	-	-
17.	БД=БПК ₅ /ХПК 100%	-	-	-

18.	Персистентность (трансформация в окружающей природной среде)	-	-	-
19.	Биоаккумуляция (поведение в пищевой цепочке)	накопление в одном звене	3	[92]
20.	Информационное обеспечение = n/12		0.8	3

Относительный параметр опасности X_i 3.300

В соответствии с «Критериями...» получим:

$$K_i = C_i/W_i = 17000.000/ 11721.023= 1.450$$

* В случаях отсутствия ПДК токсичного компонента отхода допустимо использование другой нормативной величины, указанной в скобках.

** Если $S =$ бесконечно, то $\lg(S/\text{ПДК}) = 1$, если $S = 0$, то $\lg(S/\text{ПДК}) = 0$.

Перечень литературы, использованной для определения значений первичных показателей опасности компонентов отхода приведен в **Приложении А**.
Используемые сокращения приведены в **Приложении Б**.

По установленным степеням опасности компонентов отхода для ОПС в различных природных средах рассчитывается относительный параметр опасности компонента отхода для ОПС (X_i) делением суммы баллов по всем параметрам на число этих параметров.

Коэффициент W_i рассчитывается по одной из следующих формул:

$$\text{Lg}W_i = 4 - 4 / Z_i; \quad \text{Для } 1 < Z_i < 2$$

$$\text{Lg}W_i = Z_i; \quad \text{Для } 2 < Z_i < 4$$

$$\text{Lg}W_i = 2 + 4 / (6 - Z_i), \quad \text{Для } 4 < Z_i < 5$$

$$\text{где } Z_i = 4X_i / 3 - 1 / 3.$$

В перечень показателей, используемых для расчета W_i , включается показатель информационного обеспечения для учета недостатка информации по первичным показателям степени опасности компонентов отхода для ОПС.

Показатель информационного обеспечения рассчитывается путем деления числа установленных показателей (n) на 12 ($N=12$ — количество наиболее значимых первичных показателей опасности компонентов отхода для ОПС).

Баллы присваиваются следующим диапазонам изменения показателя информационного обеспечения:

Диапазоны изменения показателя информационного обеспечения (n/N)	БАЛЛ
<0,5(n<6)	1
0,5-0,7(n=6-8)	2
0,71-0,9(n=9-10)	3
>0,9(n>=11)	4

Приложение А

ПЕРЕЧЕНЬ ЛИТЕРАТУРЫ, ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗНАЧЕНИЙ ПЕРВИЧНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ОПАСНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ОТХОДА.

- 12.Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимые концентрации(ПДК) и ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение, утв.приказ Госкомрыболовства N96,1999
- 58.ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, Минздрав России, утв. 30.04.2003 г. N 78.

- 60.ГН 2.1.6.1338-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест, Минздрав России, утв. 21.05.2003 г. N 114.
- 92.ФГУЗ "Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ (РРПОХБВ)" Роспотребнадзора России, Токсикологический вестник, М., 1994-2005.
- 122.ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве
- 128.ГН 2.1.6.2309-07. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест
- 133.СанПиН 2.1.5.980-00. Гигиенические требования к охране поверхностных вод, Минздрав России, 2000
- 144.Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения, утв.приказом Росрыболовства от 18.01.2010 N20
- 148.Перечень и коды веществ, загрязняющих атмосферный воздух, изд.9, СПб.,2012

Приложение Б

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ В РАСЧЕТЕ КЛАССА ОПАСНОСТИ ОТХОДА

ПДКп (мг/кг)	предельно-допустимая концентрация вещества в почве.
ОДК	ориентировочно-допустимая концентрация.
ПДКв (мг/л)	предельно-допустимая концентрация вещества в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
ОДУ	ориентировочно-допустимый уровень.
ОБУВ	ориентировочный безопасный уровень воздействия.
ПДКр.х.(мг/л)	предельно-допустимая концентрация вещества в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения.
ПДКс.с.(мг/м ³)	предельно-допустимая концентрация вещества среднесуточная в атмосферном воздухе населенных мест.
ПДКм.р.(мг/м ³)	предельно-допустимая концентрация вещества максимально разовая в воздухе населенных мест.
ПДКр.з. (мг/м ³)	предельно-допустимая концентрация вещества в воздухе рабочей зоны.
ПДКпп (мг/кг)	предельно допустимая концентрация вещества в продуктах питания.
МДС	максимально допустимое содержание.
МДУ	максимально допустимый уровень
S (мг/л)	растворимость компонента отхода (вещества) в воде при 20°C
C _{нас} (мг/м ³)	насыщающая концентрация вещества в воздухе при 20°C и нормальном давлении.
K _{ов}	коэффициент распределения в системе октанол/вода при 20°C.
LD ₅₀ (мг/кг)	средняя смертельная доза компонента в миллиграммах действующего вещества на 1 кг живого веса, вызывающая гибель 50% подопытных животных при однократном пероральном введении в унифицированных условиях.
LC ₅₀ (мг/м ³)	средняя смертельная концентрация вещества, вызывающая гибель 50% подопытных животных при ингаляционном поступлении в унифицированных условиях.
LC ₅₀ ^{водн} (мг/л/96ч)	средняя смертельная концентрация вещества в воде, вызывающая гибель 50% всех взятых в опыт гидробионтов (например, рыб) через 96 часов.
БД	биологическая диссимилиация
БПК ₅	биологический показатель кислорода, выраженный в мл O ₂ /л через 5 суток
ХПК	химический показатель кислорода, выраженный в мл O ₂ /100л
N	количество первичных показателей опасности
Kinf	коэффициент информационного обеспечения

Начальник отдела



Теряева Н.П.

Исследование содержания диоксинов в отходящих газах

АККРЕДИТОВАННЫЙ ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР
 НОВОСИБИРСКОГО ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им Н.Н.Ворожцова
 СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

630090, г.Новосибирск, пр.Акад.Лаврентьева, 9, тел: 330-88-50, 330-66-62, факс: 330-97-52

Исправления не допускаются

РОСС RU.0001.510483
 до 3.12.2018



ПРОТОКОЛ КХА

№ 4061-Д

29 мая 2015 г.

Заказчик: ИК СО РАН (письмо от 25.03.2015, договор № 95-15 от 20.04.15).

Характеристика пробы: Образцы проб силикагеля после прокачки дымовых газов каталитического сжигания шлов коммунального хозяйства: №1, №2, №3.

Дата анализа: 15-29.05.2015

Метод анализа: хромато-масс-спектрометрический

Используемые МВИ: Методика измерений массовой концентрации полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов в промышленных выбросах в атмосферу методом хромато-масс-спектрометрии ПНД Ф 13.1.65-08 (издание 2014 г.)

Результаты анализа:^{*)}

Определяемый компонент	Диоксиновый эквивалент	Установленное содержание, мг/м ³			Погрешность определения, %	Примечание
		№1 (проба 8481)	№2 (проба 8482)	№3 (проба 8483)		
2,3,7,8-Тетрахлордибензодиоксин	1.0	н/по	н/по	н/по	-	Н/по – ниже предела обнаружения, предел обнаружения 10·10 ⁻⁹ мг/м ³ . Концентрации ПХДД/ПХДФ в диоксиновом эквиваленте 28.2·10 ⁻⁹ , 22.9·10 ⁻⁹ , 41.1·10 ⁻⁹ мг/м ³ для образцов №1, №2, №3 соответственно.
1,2,3,7,8-Пентахлордибензодиоксин	0.5	н/по	н/по	н/по	-	
1,2,3,4,7,8-Гексахлордибензодиоксин	0.1	32·10 ⁻⁹	24·10 ⁻⁹	н/по	50	
1,2,3,6,7,8-Гексахлордибензодиоксин	0.1	н/по	н/по	н/по	-	
1,2,3,7,8,9-Гексахлордибензодиоксин	0.1	52·10 ⁻⁹	26·10 ⁻⁹	н/по	50	
1,2,3,4,6,7,8-Гептахлордибензодиоксин	0.01	43·10 ⁻⁹	58·10 ⁻⁹	23·10 ⁻⁹	50	
Октахлордибензодиоксин	0.001	67·10 ⁻⁹	100·10 ⁻⁹	48·10 ⁻⁹	50	
2,3,7,8-Тетрахлордибензофуран	0.1	76·10 ⁻⁹	78·10 ⁻⁹	165·10 ⁻⁹	50	
1,2,3,7,8-Пентахлордибензофуран	0.01	34·10 ⁻⁹	42·10 ⁻⁹	83·10 ⁻⁹	50	
1,2,3,6,7,8-Гексахлордибензофуран	0.1	85·10 ⁻⁹	32·10 ⁻⁹	166·10 ⁻⁹	50	
1,2,3,4,7,8-Гексахлордибензофуран	0.1	25·10 ⁻⁹	53·10 ⁻⁹	80·10 ⁻⁹	50	
1,2,3,4,6,7,8-Гептахлордибензофуран	0.01	42·10 ⁻⁹	48·10 ⁻⁹	200·10 ⁻⁹	50	
Октахлордибензофуран	0.001	н/по	н/по	н/по	50	

Ответственный исполнитель КХА Рабина О.А.
 (ФИО)


 (подпись)

^{*)} частичная перепечатка или копирование протокола КХА запрещается без разрешения Центра