

На правах рукописи



Дубинин Юрий Владимирович

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

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: д.х.н. Яковлев Вадим Анатольевич

Официальные оппоненты: Шубин Юрий Викторович,
Доктор химических наук, Институт
Неорганической химии СО РАН, г.
Новосибирск, главный научный сотрудник

Шмаков Андрей Геннадьевич,
кандидат химических наук, Институт
химической кинетики и горения СО РАН, г.
Новосибирск, Зам. директора по научной работе

Ведущая организация: Институт химии и химической технологии СО
РАН, г. Красноярск

Защита состоится "9" ноября 2016 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета Д
003.012.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г.
Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа СО РАН и на сайте
<http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан " _ " _____ 201_ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н.



О.Н. Мартьянов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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 малоэффективными, 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 данной работе, сжигание в кипящем слое катализатора, рассматривается как перспективный метод, способный решить обозначенные выше проблемы.

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 моделей процесса и определение их 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:

1. 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 $\text{Ca/S} \geq 2$.

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.

3. Была выбрана математическая и кинетическая модель превращения SO₂ 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 SO₂ 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.

4. 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 SO₂ 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.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в постановке и выполнении задач, решаемых в рамках диссертационной работы, формулировке основных гипотез исследования, проведении основных экспериментов и обработке экспериментальных данных. Автор участвовал в интерпретации полученных результатов и написании научных статей.

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).

Публикации. По материалам работы опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах, 4 тезисов докладов на конференциях, оформлено 3 патента.

Объём и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и списка литературы, включающего 133 библиографические ссылки. Общий объём диссертации составляет 154 страницы и содержит 47 рисунков и 24 таблицы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, определены цель и задачи исследования.

Первая глава посвящена анализу литературных данных и содержит четыре раздела и заключение. В *первом разделе* представлен обзор по аспектам горения топлив в кипящем слое, подразделяющегося на горение в кипящем слое инертного материала и кипящем слое катализатора. Во *втором разделе* обсуждаются различные виды каталитических систем, использующихся для процессов в кипящем слое. К таким системам относятся хромсодержащие и железосодержащие катализаторы глубокого окисления, а также каталитические насадки для реактора кипящего слоя. *Третий раздел* посвящен обзору термических подходов переработки нетрадиционного сырья, в том числе отходов нефтепереработки. В *четвертом разделе* освещаются подходы по термической переработке некондиционных видов топлив, включая битуминозные пески и горючие сланцы.

Анализ литературных данных показал, что особенности горения в кипящем слое инертного материала позволяют, в частности, эффективно использовать технологию псевдоожижения для сжигания твердого топлива. Однако, сжигание топлив в кипящем слое инертного материала имеет ряд недостатков, основными из которых являются высокая температура (800—1000°C), значительные габариты и достаточно высокий уровень загрязнения атмосферы. Решением обозначенных проблем является использование в реакторе кипящего слоя различных каталитических систем – либо дисперсного катализатора, либо каталитически активных организуемых насадок. Присутствие катализатора в реакционной системе позволяет снизить температуру горения органического топлива до 500-700°C, при этом сохраняется высокая скорость горения и обеспечение полного сгорания топлива даже без избытка воздуха.

Изучение материалов, посвященных различным видам каталитических систем, используемых для процессов в кипящем слое, показало, что основными требованиями, предъявляемыми к таким системам, являются: сферическая форма и узкое распределение гранул по размерам (в случае дисперсного катализатора), высокая механическая прочность, термическая стабильность вплоть до 800-1000°C, стабильность каталитических и механических свойств в течение длительного времени в условиях с низким содержанием кислорода, а также устойчивость к каталитическим ядам. В качестве носителя для дисперсных катализаторов глубокого окисления чаще всего применяются сферические гранулы гамма-формы оксида алюминия (γ - Al_2O_3), приготовленные методом жидкостного формования с введением различных добавок. В качестве активного компонента катализаторов глубокого окисления для кипящего слоя наиболее распространены хромиты меди и магния. Таким образом, для создания новых, либо усовершенствования старых катализаторов глубокого окисления для кипящего слоя, актуальным

является исследование закономерностей влияния состава и характеристик катализаторов на их каталитические свойства.

Обзор литературных источников в области переработки нетрадиционного углеводородного сырья и некондиционных видов топлив показал, что существует множество подходов по переработке таких материалов. Наиболее простыми и эффективными из них являются методы, основанные на термическом воздействии. Тем не менее, большая часть из существующих методов имеет существенные ограничения по типу и свойствам сжигаемых отходов и 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. Следовательно, актуальной задачей является создание эффективного и экологически безопасного способа переработки таких видов сырья.

Вторая глава содержит описание экспериментальных методик и материалов, использованных в работе. Описываются методики исследования состава и свойств углеводородного сырья и продуктов его окисления. Рассматриваются методики исследования катализаторов различными физико-химическими методами, тестирования в реакциях окисления CO и CH₄. Отдельные параграфы посвящены исследованию горения углеводородного сырья в кипящем слое катализатора, особенностям исследования сжигания горючих сланцев и битуминозного песка в виброожиженном слое катализатора и исследованию связывания SO₂ в стационарном слое.

Третья глава посвящена исследованию алюмомеднохромовых катализаторов глубокого окисления для кипящего слоя. Как уже отмечалось, к катализаторам для кипящего слоя предъявляются такие требования, как: термическая стабильность, устойчивость к истиранию и высокая

каталитическая активность. В данной работе исследовались два образца промышленных катализаторов глубокого окисления для кипящего слоя – ЩКЗ-1 (3,5% CuO, 6,5% Cr₂O₃ на Al₂O₃, Щелковский катализаторный завод) и ИК-12-73 (1,7% CuO, 3,6% MgO, 17% Cr₂O₃ на Al₂O₃, ОАО «Катализатор»). Данные катализаторы были выбраны как наиболее широко используемые для процессов окисления в кипящем слое. Также исследовались два аналога ИК-12-73 – синтезированные в Институте катализа образцы катализаторов КГО-S20 (1,5% CuO, 3,3% MgO, 15,2% Cr₂O₃ на Al₂O₃) и КГО-O30 (2,3% CuO, 4,8% MgO, 22,9% Cr₂O₃ на Al₂O₃). Все рассмотренные катализаторы представляют собой сферические частицы, приготовленные на основе гамма оксида алюминия различного происхождения. Носителем для катализатора КГО-S20 послужил оксид алюминия фирмы Sasol Germany GmbH (Германия), а для катализатора КГО-O30 – носитель 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.

На рисунке 1 показано изменение степени истирания катализаторов во времени.

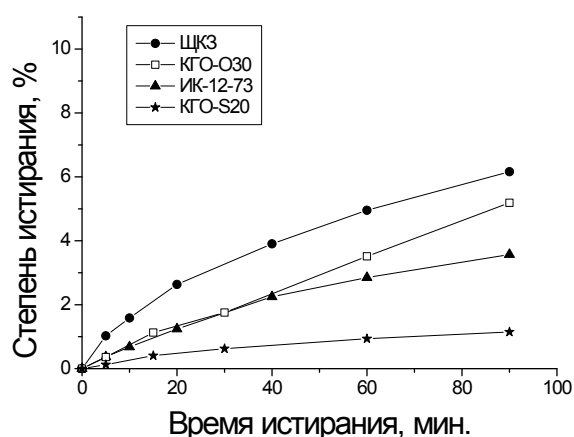


Рисунок 1. Изменение степени истирания в зависимости от времени

Более высокая прочность на истирание катализаторов ИК-12-73 и КГО-O30 по сравнению с ЩКЗ-1 обусловлена наличием в структуре соединений

магния, приводящих к упрочнению. Катализатор ИК-12-73 обладает большей прочностью на истирание вследствие образования шпинельных структур, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Наибольшая прочность на истирание катализатора КГО-S20 обуславливается использованием заведомо прочного исходного носителя.

Тестирование катализаторов в модельных реакциях окисления СО и метана показали различные тенденции в изменении активности, что обусловлено различными механизмами реакций гетерогенного окисления данных веществ. Изменение активности образцов в окислении СО представлены на рисунке 1.

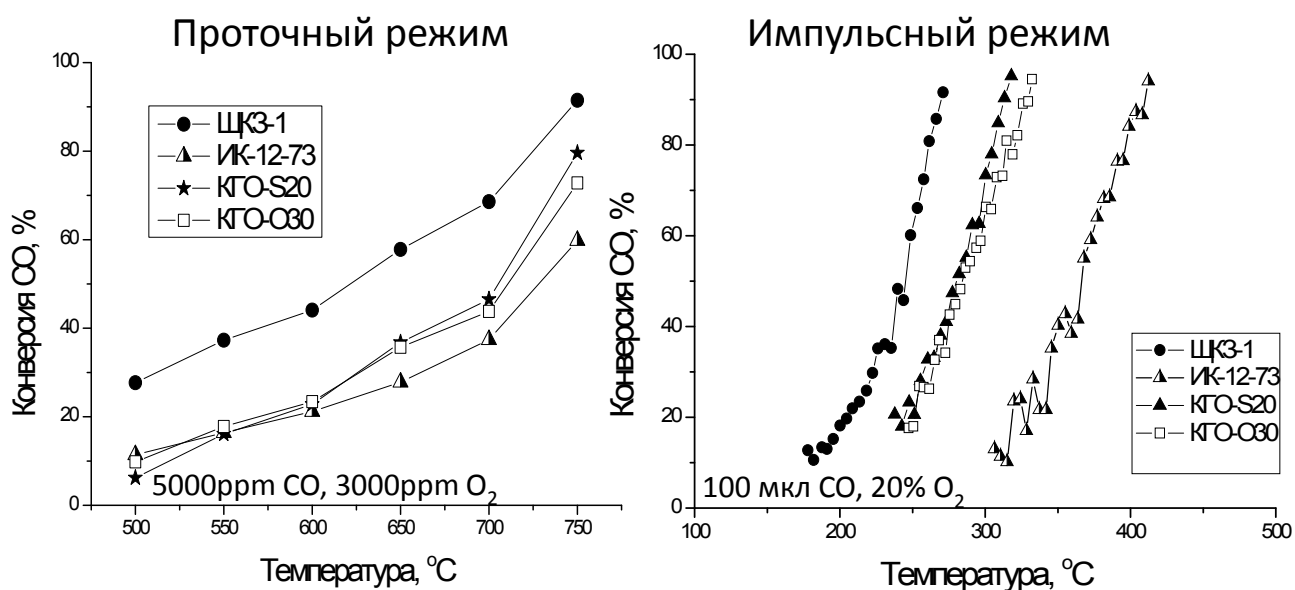


Рисунок 1. Активность катализаторов в реакции окисления СО в проточном и импульсном режимах.

Высокая окислительная способность катализатора ШКЗ-1 обусловлена образованием шпинели CuCr_2O_4 , активной в окислительных процессах и распределением АК преимущественно на поверхности гранул катализатора, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и РФЭС. Относительно высокая окислительная способность катализатора КГО-S20 объясняется высокой удельной поверхностью, а КГО-O30 – более высоким

содержанием АК. Наименьшая окислительная способность катализатора ИК-12-73 обусловлена низким значением удельной поверхности.

В свою очередь, в реакции окисления метана наибольшую активность продемонстрировал катализатор КГО-S20 (рисунок 2), за счет высокой удельной поверхности катализатора и дисперсности активного компонента.

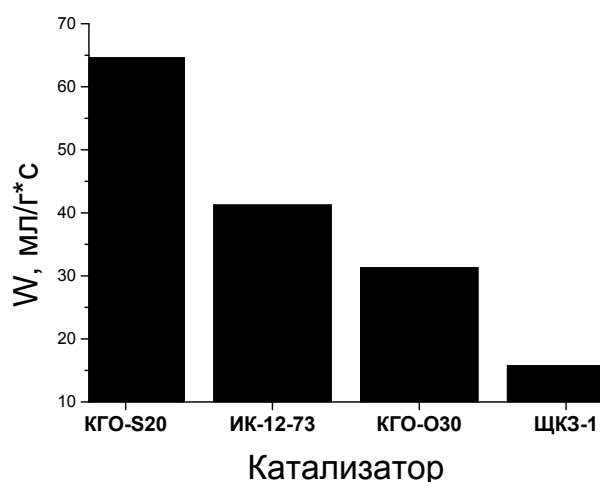


Рисунок 2. Скорость полупревращения ($W \cdot 10^3$) метана в CO_2 на разных катализаторах.

Различия в активности катализаторов ИК-12-73 и КГО-О30 обусловлены большей дисперсностью активного компонента для катализатора ИК-12-73, что подтверждается данными ПЭМ. Наименьшая активность катализатора ЩКЗ-1 обусловлена отсутствием в составе соединений магния, поскольку оксид магния, а также шпинель $MgCr_2O_4$ обладают большей каталитической активностью в реакции окисления метана кислородом по сравнению с оксидом меди и шпинелью $CuCr_2O_4$ [1].

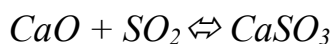
Исходя из результатов проведенных исследований, был выбран наиболее активный и прочный катализатор КГО-S20 и испытан в процессе сжигания бурого угля в кипящем слое в течение 100 часов при температуре 700 °С. Результаты испытаний показали, что катализатор удовлетворяет требованиям, предъявляемым к катализаторам глубокого окисления органических веществ для кипящего слоя: устойчивость к истиранию (потеря – 0.38 % мас./сутки), высокая активность катализатора при окислении горючей массы твердого

топлива (степень выгорания твердого топлива – 92.2%), содержание CO на выходе соответствует санитарным нормам (160 ppm).

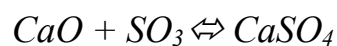
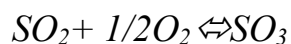
Четвертая глава посвящена исследованию особенностей сжигания высокосернистых нефтей в кипящем слое катализатора глубокого окисления. Поскольку для данного исследования состав катализатора не играет решающей роли, был использован широко применяемый промышленный катализатор ЩКЗ-1. Для эффективного связывания оксидов серы, образующихся при горении нефтей, была реализована подача в реактор твердого связующего соединений серы – кальцита.

При сжигании топлив соединения серы окисляются до SO₂. В присутствии кальцита происходит связывание оксидов серы. При попадании кальцита в зону сжигания происходит разложение кальцита [2]. Оксид кальция при взаимодействии с SO₂ в реакторе кипящего слоя образует сульфат по двум маршрутам:

1 маршрут:



2 маршрут:



Второй маршрут возможен только в присутствии катализаторов глубокого окисления [2].

При проведении экспериментов по сжиганию нефти в изотермическом кипящем слое с добавлением кальцита было показано, что степень связывания соединений серы не достигает достаточно высоких значений (рисунок 3). Основной причиной этого является низкое значение времени контакта оксидов серы с частицами кальцита, пролетающими через реактор.

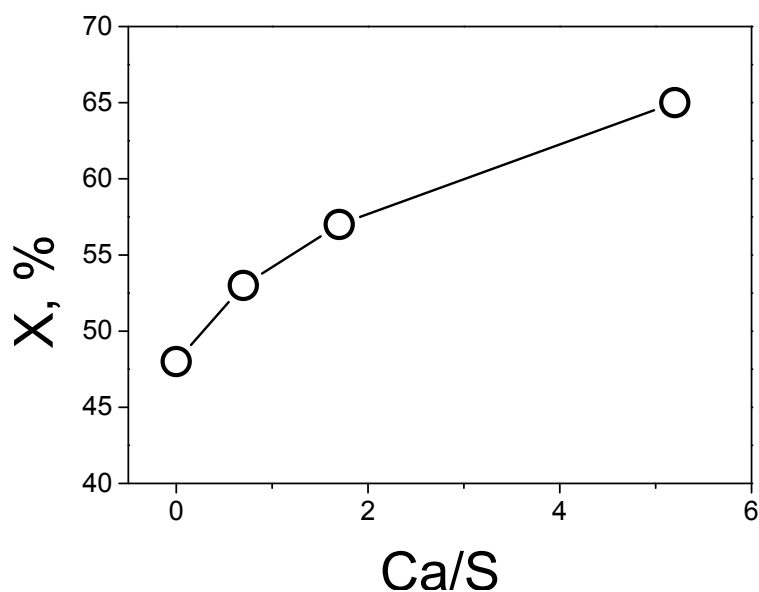


Рисунок 3. Изменение степени связывания соединений серы в зависимости от мольного соотношения Ca/S при сжигании в изотермическом кипящем слое катализатора.

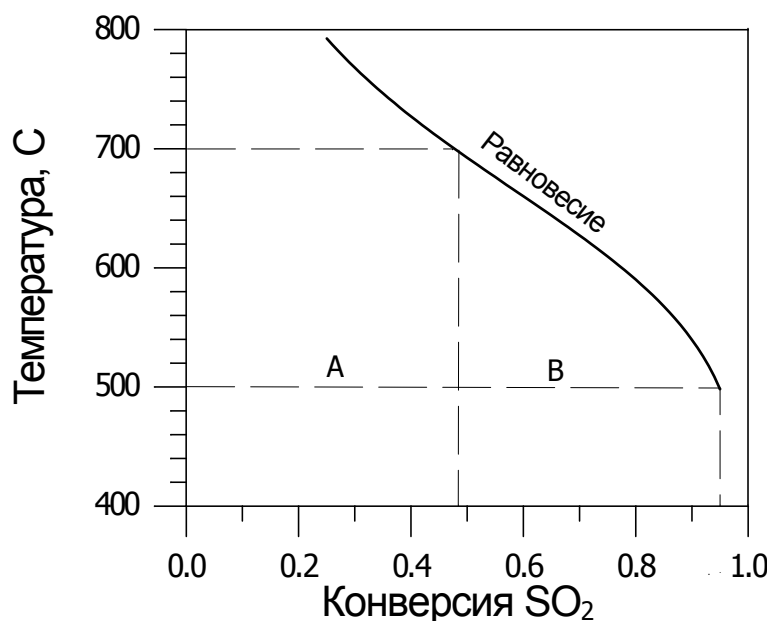


Рисунок 4. Зависимость равновесной температуры от конверсии SO₂ в SO₃. А – зона сжигания топлива; Б – зона доокисления SO₂.

Для решения данной проблемы была рассчитана температурная кривая равновесия окисления SO₂ в SO₃ (рисунок 4) и предложена реализация процесса сжигания нефти в неизотермических условиях посредством размещения теплообменника в верхней части реактора.

Так, в нижней части реактора, при 700 °С, происходит полное окисление топлива, в то время, как в верхней части, при 500 °С, происходит эффективное превращение SO₂ в более реакционноспособный SO₃ с последующим превращением в сульфат кальция. Сжигание высокосернистой нефти в неизотермическом кипящем слое катализатора с добавлением кальцита

позволило увеличить степень связывания соединений серы до 90-95% при соотношении $Ca/S \geq 2$. Содержание CO и NO_x , при этом, не превышает 200 ppm.

Для описания процесса сжигания серосодержащего углеводородного сырья в кипящем слое катализатора была предложена математическая двухфазная модель, учитывающая наличие двух фаз - плотной и фазы пузырей и массообмен между ними [3]. Для оценки зависимости конверсии диоксида серы от времени контакта на катализаторе ЩКЗ-1, была принята формальная кинетическая модель первого порядка по диоксиду серы. Исходя из выбранной модели и экспериментальных данных, была рассчитана константа скорости реакции окисления SO_2 в SO_3 , которая составила $k = 84 \text{ с}^{-1}$. При рассмотрении процесса в рамках модели первого порядка по SO_2 и нулевого по кислороду, константа скорости будет равняться $k = 30,9 \text{ с}^{-1}$. Также был рассчитан коэффициент межфазного обмена между фазой пузырей и плотной фазой, который составил $\beta = 1,8 \text{ с}^{-1}$.

Для учета превращения SO_2 на кальците, в математическую модель было добавлено соответствующее слагаемое и определены формальные константы скорости реакции ($K_{сум}$) для различного соотношения Ca/S из описания экспериментальных данных в реакторе с кипящим слоем для случая загрузки только катализатора ($K_{кат}$) и случая дозировки кальцита (K_{Ca}). Влияние соотношения Ca/S на константу скорости взаимодействия диоксида серы и кальцита приведено на рисунке 5.

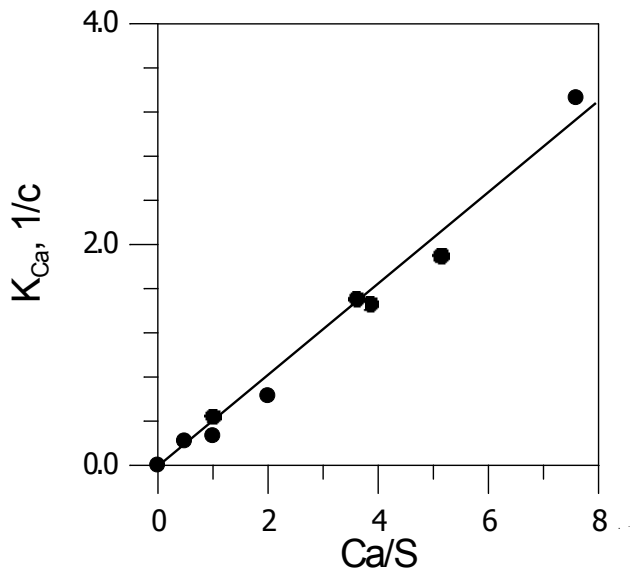


Рисунок 5. Константа скорости превращения SO_2 на кальците в реакторе с кипящим слоем. Точки – расчет.

Из этих данных получено следующее выражение для зависимости константы скорости от соотношения кальцит/сера: $K_{Ca} = \alpha \cdot (Ca), S \neq 4$.

Суммарную конверсию диоксида серы можно рассчитать из следующего соотношения: $X = 1 - e^{-(K_{sum} + K_{Ca})}$. Полученные параметры могут быть использованы при проектировании промышленных установок по экологически безопасному сжиганию серосодержащих топлив.

В пятой главе рассматривается сжигание различных технологических отходов и некондиционных твердых топлив в кипящем слое алюмомеднохромового катализатора.

В первую очередь, в работе рассматривается процесс сжигания как модельных, так и промышленных нефтешламов в кипящем слое катализатора ЩКЗ-1.

Сжигание модельной смеси нефть/вода с содержанием нефти от 20 до 50% при 700°C показало высокую (99,8%) степень выгорания шлама в сочетании с возможностью реализации автотермического режима горения при содержании воды до 80%. При сжигании промышленных нефтешламов при 700°C 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 SO_2 в отходящих

газах не превышает 100 ppm, содержание CO не превышает 0.01 об. %, что ниже предельно допустимых значений.

В следующей части главы рассматривалось сжигание горючих сланцев и битуминозных песков в кипящем слое катализатора ИК-12-73.

В результате экспериментов, было показано, что оптимальной для данного процесса является температура 700 °С, при которой сочетается высокая эффективность горения (степень выгорания более 80%) с низким содержанием вредных веществ в отходящих газах. Также наблюдается тенденция достижения более высоких степеней выгорания органической компоненты (до 95%) при повышении содержания летучих компонентов. При этом содержание токсичных выбросов не превышает по CO – 100 ppm, NOx – 200 ppm, SO₂ – 215 ppm, CH₄ – 100 ppm.

В третьей части главы исследуется процесс горения в кипящем слое катализатора КГО-S20 иловых осадков сточных вод коммунального хозяйства.

Эксперименты по сжиганию проводились на двух установках разной производительности. На малоразмерной установке с производительностью 50 г/ч был определен оптимальный температурный диапазон процесса – 700-750 °С, обеспечивающий высокую степень выгорания (98-99%) и содержание в отходящих газах CO на уровне 100-200 ppm. Основным критерием эффективности сжигания на укрупненной установке производительностью 2 кг/ч являлась токсичность отходящих газов и золы. В результате экспериментов было показано, что образующаяся в результате горения зола относится к IV классу опасности, содержание CO, SO₂ и ртути в отходящих газах ниже ПДВ, а их токсичность в диоксиновом эквиваленте почти в 2,5 раза ниже предельно допустимого значения, установленного нормативами Евросоюза по выбросам.

ВЫВОДЫ

1. Исследование промышленных и лабораторных алюмомеднохромовых катализаторов комплексом методов РФА, ЭМВР, РФЭС, а также в модельных реакциях окисления CO , CH_4 показало, что активность катализаторов в реакциях окисления растет с увеличением удельной поверхности, дисперсности АК и его содержания. Выбранный перспективный катализатор КГО-S20 (Cr_2O_3 -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 CO 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 $\text{Ca/S} = 2$ и использование неизотермического кипящего слоя катализатора глубокого окисления приводит к достижению степени связывания серы 90-95%.
3. Предложена математическая и кинетическая модель окисления SO_2 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 SO_2 в отходящих газах не превышает 100 ppm, содержание CO 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 CO – 100 ppm, NO_x – 200 ppm, SO_2 – 215 ppm, CH_4 – 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 , SO_2 , 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 цитируемой литературы:

1. 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.
2. Дж. Ейтс Основы механики псевдооживления с приложениями. М.:Мир. 1986.
3. May W.G. Fluidized bed reactor studies / Chem End. Progr. 1959. v. 55. p.49.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Дубинин Ю.В., Языков Н.А., Симонов А.Д., Яковлев В.А., Сараев А.А., Каичев В.В., Булавченко О.А., Ищенко А.В., Мокринский В.В., Ермаков Д.Ю. Исследование катализаторов глубокого окисления СО и органических веществ для кипящего слоя. Катализ в промышленности. – 2013. – №4. – С.41-55.
2. Чуб О.В., Мокринский В.В., Решетников С.И., Языков Н.А., Дубинин Ю.В., Симонов А.Д., Яковлев В.А. Кинетика окисления монооксида углерода на промышленном медьсодержащем катализаторе для кипящего слоя Катализ в промышленности. – 2013. – №5. – С.54-58.
3. Симонов А.Д., Языков Н.А., Дубинин Ю.В., Афлятунов А.С., Яковлев В.А., Пармон В.Н. Каталитическое сжигание битуминозного песка и сланцев с различным содержанием керогена. Альтернативная энергетика и экология. – 2013. – №4-2 (124). – С.52-60.
4. Дубинин Ю.В., Заварухин С.Г., Симонов А.Д., Языков Н.А., Яковлев В.А. Поглощение SO₂ стационарным слоем кальцита. Катализ в промышленности. – 2015. – №5. – С.6-10.
5. Дубинин Ю.В., Симонов А.Д., Языков Н.А., Яковлев В.А. Сжигание сернистой нефти в псевдооживленном слое катализатора. Катализ в промышленности. – 2015. – №3. – С.43-48.
6. Yazykov N.A., Dubinin Y.V., Simonov A.D., Reshetnikov S.I., Yakovlev V.A. Features of Sulfur Oils Catalytic Combustion in Fluidized Bed. Chemical Engineering Journal. – 2016. – V.283. – P.649-655.
7. Каталитический реактор для переработки осадков сточных вод и способов их переработки (варианты). Языков Н.А., Симонов А.Д., Пармон В.Н., Дубинин Ю.В., Яковлев В.А., Федоров И.А. Патентообладатель: Институт катализа СО РАН.
8. Method for the detoxification of organic wastes and oil. Simonov A.D., Yazykov N.A., Dubinin Y.V., Yakovlev V.A., Parmon V.N. Патентообладатель: ООО "Уникат".

9. Device for neutralizing organic waste and sour crude oil. Simonov A.D., Yazykov N.A., Dubinin Y.V., Yakovlev V.A., Parmon V.N. Патентообладатель: Obschestvo S Ogranichennoi Otvetstvennostyu "Unicat".

10. Chub O.V., Yazykov N.A., Dubinin Y.V., Simonov A.D., Yakovlev V.A., Noskov A.S. Catalytic combustion of municipal sewage sludge in catalytic fluidized bed reactor. XX International Conference on Chemical Reactors "CHEMREACTOR-20" (CR-20) – Luxemburg, 03 - 07 Dec 2012.

11. Федоров А.В., Дубинин Ю.В. Сжигание сернистой нефти в кипящем слое катализатора. III Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «Материалы и технологии XXI века» – Бийск, 18 - 20 Sep 2012.

12. Dubinin Y.V., Simonov A.D., Yazykov N.A., Yakovlev V.A., Parmon V.N. Combustion of Sewage Sludge Including Municipal Waste in Fluidized Bed of Catalyst. Second International Conference Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals (CRS-2) – Lund, 22 - 28 Jul 2013.

13. Yakovlev V.A., Dubinin Y.V. Bio waste catalytic combustion in small power engineering. 2nd Workshop on the Russia-ASEAN Energy Dialogue – Moscow, Russia, 19-21 April 2016.

ДУБИНИН Юрий Владимирович

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

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 22.08.2016. Заказ №42. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5