

УДК 665.632

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА КОБАЛЬТА

К.В. Чалов¹, Ю.В. Луговой², Э.М. Сульман², Ю.Ю. Косивцов³

Тверской государственной технический университет

¹Кафедра технологии пластических масс

²Кафедра биотехнологии и химии

³Кафедра стандартизации сертификации и управления качеством

Проведено кинетическое исследование процесса пиролиза нефтесодержащих отходов в присутствии хлорида кобальта. Рассчитаны кинетические параметры Аррениуса каталитического и некаталитического процесса и составлены модели процессов.

Ключевые слова: *термокаталитическая деструкция, нефтесодержащие отходы, пиролиз, хлорид кобальта.*

Нефтесодержащие отходы могут образовываться на всех стадиях добычи, транспортировки и переработки нефти и занимают огромные площади под амбары и шламонакопители. Мировой объем добычи нефти увеличивается с каждым годом и к настоящему времени составляет около 49 миллиардов тонн в год. Доля РФ в общемировом объеме нефтедобычи составляет более 500 млн. тонн в год, причем количество образованных нефтесодержащих отходов может достигать 10% от общего объема добытой нефти. Существенные загрязнения окружающей среды происходят в результате разливов нефти, сброса сточных вод, сжигания или захоронения нефтяных отходов, что приводит к значительному ухудшению условий жизни [1; 2].

Методы переработки нефтесодержащих отходов, применяемые в промышленных масштабах, являются достаточно дорогостоящими и трудоемкими. Выбор метода переработки и обезвреживания нефтяных отходов в основном зависит от количества и природы содержащихся в них нефтепродуктов [3–6].

Методы переработки с получением газообразных и жидких топлив посредством термической переработки являются более выгодным с экономической точки зрения [3–5]. Кроме того, рациональное использование нефтяных отходов могло бы стать существенным шагом в создании ресурсосберегающей технологии на базе комплексного использования нефтяного сырья.

Каталитический пиролиз нефтешламов позволяет получать углеводороды, которые возможно использовать как топливо или как

сырье для химической промышленности [4–6]. По сравнению с другими методами термической переработки нефтешламов каталитический пиролиз имеет ряд преимуществ: относительно невысокие температуры проведения процесса (400 - 650 °С), низкую чувствительность к составу сырья и замкнутый цикл процесса переработки, что отвечает всем современным требованиям химического производства.

В предыдущей работе [7] было проведено исследование процесса пиролиза нефтесодержащих отходов в присутствии различных хлоридов металлов. На основании этого исследования были определены оптимальный катализатор CoCl_2 и его содержание, а также состав нефтяного отхода

Хлорид кобальта был взят в виде кристаллогидрата $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В качестве образца нефтесодержащих отходов использовался модельный нефтешлам, представляющий смесь кварцевого песка (фракция 0,1-0,4мм) и нефти Каспийского месторождения.

Исследование кинетики процесса пиролиза нефтешлама было проведено на термовесах TG 209 F1 (NETZSCH) с различной скоростью нагрева (1, 5, 10, 15 и 20°С). Для анализа были использованы образцы нефтесодержащих отходов с массовым содержанием нефтяной фракции 20% без катализатора и с добавлением CoCl_2 5% (масс.).

Условия анализа: нагрев образца от 30 до 600 °С со скоростью 1, 5, 10, 15 или 20 К/мин с последующей выдержкой 0.5 часа при температуре 600 °С. Анализы проводились в атмосфере аргона со скоростью газа 20 мл/мин.

Математическая обработка экспериментальных данных ТГА процесса пиролиза нефтешлама проводилась с использованием программного обеспечения «NETZSCH Thermokinetics 3.1» по модель-независимым методам Фридмана (дифференциальный метод) и Озавы-Флинна-Уолла (интегральный метод) [8], основанным на изоконверсионном принципе, когда скорость реакции $d\alpha/dt$ при определенной степени превращения α является функцией только температуры:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha), \quad (1)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации, R – газовая постоянная, T – температура.

Для определения кинетической модели процесса деструкции был использован метод нелинейной регрессии [9; 10]. Нелинейная регрессия позволяет выполнить прямое приближение к экспериментальным данным без преобразований, меняющих структуру ошибок.

Значение регрессии вычисляется методом Рунге-Кутты 5-ой степени с использованием встроенной формулы Принса-Дорманда (Prince-Dormand) для автоматической оптимизации количества

значащих цифр. Чтобы минимизировать отклонение и сумму их квадратов, использована улучшенная версия гибридной процедуры [11].

Статистическое сравнение различных моделей проводилось с использованием критерия Фишера, согласно которому должно выполняться условие $F_{\text{exp}} < F_{\text{crit}}$, где F_{exp} – критерий Фишера, F_{crit} – статистический квантиль.

Результаты и обсуждение

Процесс пиролиза нефтешлама представляет собой сложный процесс, который состоит из множества химических реакций, и изучение химизма единичных стадий является трудной задачей. В зависимости от химического состава нефтешлама, среды, наличия катализатора и температуры процесса будут протекать различные химические реакции разложения. Вследствие этого порядок реакции и кинетические параметры уравнения Аррениуса в данном случае являются условными характеристиками, отражающими сумму различных химических процессов и носят название кажущихся параметров.

По данным потери массы образцами нефтесодержащих отходов при разных скоростях нагрева построены графики функции $\frac{\log d\alpha}{dt} = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Согласно представленным графикам (рис. 1, а и 1, б), с увеличением степени превращения изменяется наклон линий, прямопропорциональных энергии активации, что может свидетельствовать о протекании многостадийного процесса пиролиза как некаталитического, так и в присутствии хлорида кобальта.

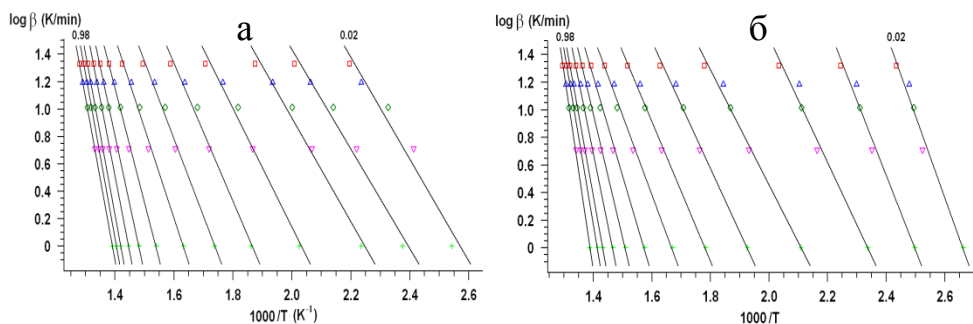


Рис. 1. Кривые скорости потери массы образцов в координатах $\log d\alpha/dt - 1000/T$, полученные с использованием метода Озавы-Флинна-Уолла: а – нефтешлам без катализатора; б – нефтешлам + CoCl_2 5%

В случае многостадийного процесса при помощи метода Фридмана может быть получена информация только для области начала процесса. На рис. 2, а и 2, б представлены графики зависимости логарифма скорости деструкции образцов от обратной температуры.

Линии, соединяющие экспериментальные точки, в области $0.02 \leq \alpha \leq 0.1$ имеют меньший угол наклона к оси абсцисс, чем линии изоконверсии, следовательно, начало деструкции может описываться диффузионно-контролируемой реакцией как в случае некаталитического, так и каталитического процесса.

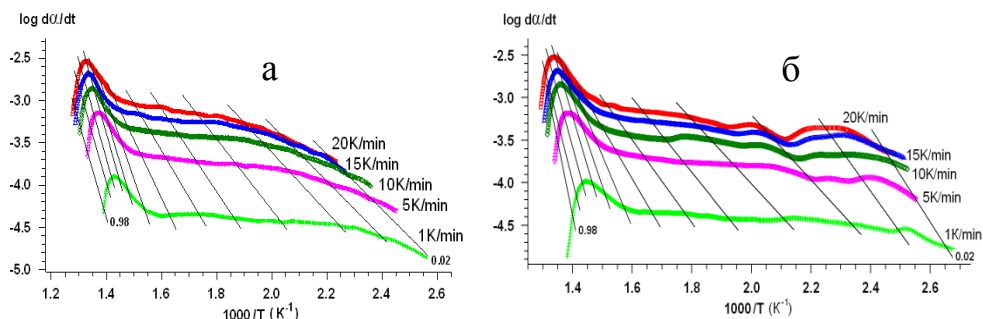


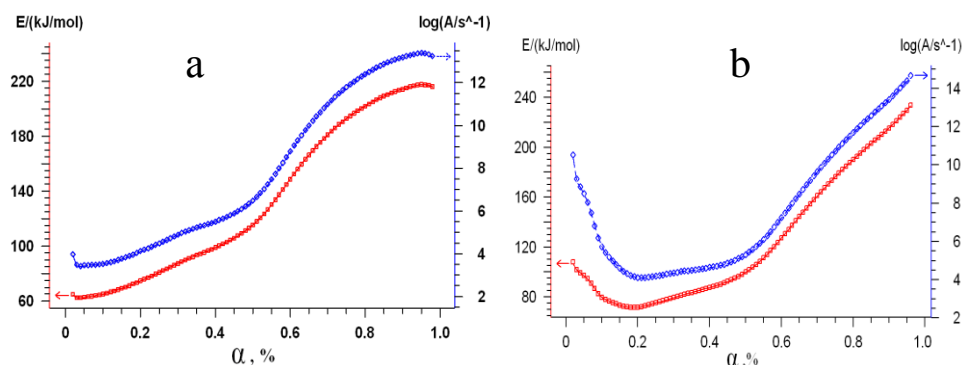
Рис. 2. Кривые скорости потери массы образцов в координатах $\log d\alpha/dt-1000/T$, полученные с использованием метода Фридмана: а – нефтешлам без катализатора; б – нефтешлам + CoCl_2 5%

На основе кривых изоконверсии (рис. 1 и 2) рассчитаны значения энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя по методу Фридмана и методу Озавы-Флинна-Уолла. Полученные значения кинетических параметров уравнения Аррениуса по двум методам имеют достаточно высокую сходимость. На рис. 3,а и 3,б представлены кинетические параметры некаталитического и каталитического пиролиза нефтесодержащих отходов. Согласно графикам, энергия активации процесса зависит от степени превращения α , что подтверждает предположение о многостадийном процессе.

Анализируя данные (рис. 3,а и 3,б), можно предположить, что процесс некаталитического пиролиза нефтесодержащих отходов протекает в две стадии, так как можно выделить минимум и максимум энергий активации при степенях конверсии 0.5 и 0.9 соответственно. В случае каталитического процесса пиролиз может протекать в три стадии. Это объясняется тем, что наблюдаются два минимума энергий активации при степенях конверсии 0.2 и 0.5 соответственно, а при степени превращения, близкой к 1.0, значение энергии активации существенно возрастает и принимает значение более 235 кДж/моль.

Для определения кинетических параметров каждой стадии по отдельности и модели процесса пиролиза нефтесодержащих отходов был использован метод нелинейной регрессии. С учетом данных изоконверсионных методов анализа был протестирован ряд кинетических моделей. Их статистическая обработка на основании критерия Фишера показала, что существует лишь одна кинетическая модель для описания процесса некаталитического и каталитического

пиролиза нефтешлама, удовлетворяющая условию $F_{\text{exp}} \leq F_{\text{crit}}$ с уровнем значимости 95%.



Р и с. 3. Зависимость энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя от частичной потери массы образца, полученная с использованием метода Озавы-Флинна-Уолла: а – нефтешлам без катализатора; б – нефтешлам + CoCl_2 5%

Согласно полученным моделям, процесс некаталитического пиролиза состоит из трех стадий, а процесс каталитического пиролиза из четырех стадий. Рассчитанные кинетические параметры процесса представлены в табл. 1.

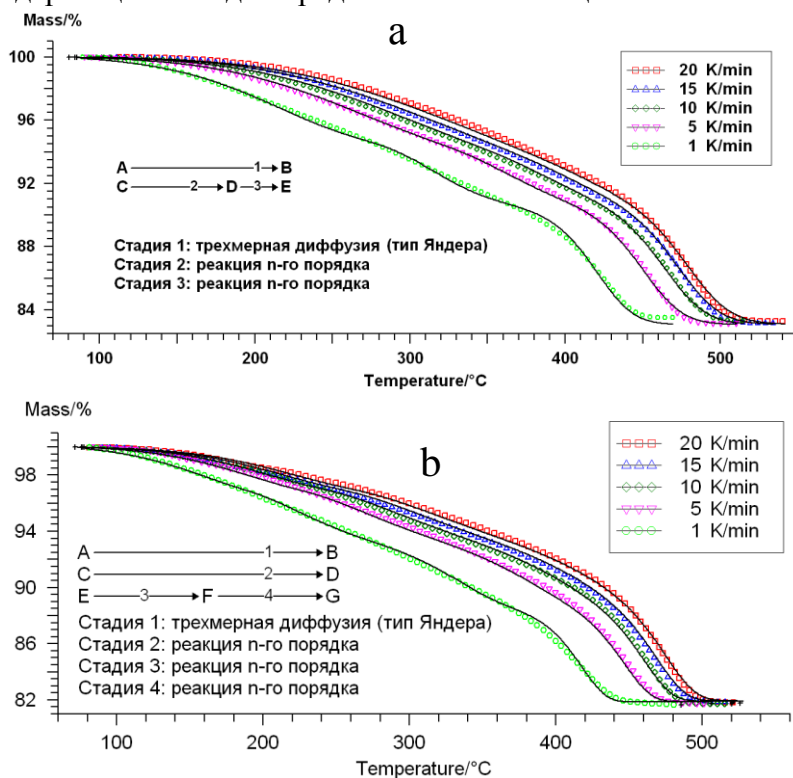
Таблица 1

Кинетические параметры каталитического и некаталитического процесса пиролиза нефтешлама (энергия активации (E), логарифм предэкспоненциального множителя ($\lg A$), порядок реакции (n) и вклад в общую потерю массы (F))

Параметр		Стадия 1	Стадия 2	Стадия 3	Стадия 4
E_a , кДж/мол	некатал.	-	72	105	219
	CoCl_2 5%	154	71	96	197
$\lg A$, c^{-1}	некатал.	-	3.46	5.89	13.46
	CoCl_2 5%	16.58	4.66	5.23	11.97
n	некатал.	-	-	1.4	1.36
	CoCl_2 5%	-	2.5	1.1	0.9
F , %	некатал.	-	0.28	0.39	0.33
	CoCl_2 5%	0.07	0.28	0.37	0.28

Необходимо отметить, что полученные кинетические модели носят формальный характер и на основании только анализа ТГ невозможно описать химизм процесса пиролиза нефтешлама.

Статистическая оценка полученных кинетических параметров процесса каталитического и некаталитического пиролиза нефтесодержащих отходов представлена в таблице 2.



Р и с . 4 – Кривые потери массы образцов нефтесодержащих отходов при разной скорости нагрева K/min: 1,5,10,15,20; а – нефтешлам без катализатора; б – нефтешлам + CoCl₂ 5%. Line: computed; symbol: experimental

Согласно полученным данным (табл. 1), применение хлорида кобальта в процессе пиролиза нефтесодержащих отходов приводит к снижению кажущейся энергии активации процесса термодеструкции на двух последних стадиях примерно на 10 и 20 кДж/моль соответственно, а также к изменению порядка реакции, что может быть связано с катализом хлоридом кобальта процесса деструкции.

Таблица 2

Статистическая оценка кинетических параметров

Параметр	Значение	
	некатал.	CoCl ₂ 5%
Сумма наименьших квадратов (с учетом математического веса)	$2.71 \cdot 10^{-2}$	$3.95 \cdot 10^{-2}$
Коэффициент корреляции	0.999625	0.999561
Среднеквадратичное отклонение	$2.96 \cdot 10^{-3}$	$3.59 \cdot 10^{-3}$

Выводы

Использование катализатора CoCl₂ в процессе пиролиза нефтесодержащих отходов приводит к изменению механизма деструкции и снижению энергии активации процесса на 20–30 кДж/моль.

Список литературы

1. Курочкин А.К., Тамм Т. // Сфера нефтегаз. 2010. № 4. С. 72–81.
2. Булатов В.И. // Нефть и экология: научные приоритеты в изучении нефтегазового комплекса. Новосибирск: ГНТБ СО РАН, 2004. 155 с.
3. Мазлова Е.А., Мещеряков С.В. // Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки. М.: Издательский дом «Ноосфера». 2001. 495 с.
4. Красногорская Н.Н., Магид А.Б., Трифонова Н. А. // Нефтегазовое дело. 2004. Т.2, № 1. С. 217–222.
5. Биккулов А.З., Нигматуллин Р.Г., Камалов А.К., Шолом В.Ю. Органические нефтяные отложения и их утилизация. Уфимск. гос. авиац. ун-т: Уфа. 1997. 180 с.
6. Жаров О.А., Кривошеин А. К., Смирнов С.В. // Современные Российские технологии. Эколайн: Ярославль, 2003. Т.2. 189 с.
7. Chalov K.V., Lugovoy Yu.V., Doluda V.Yu. et al // Chemical Engineering Journal. 2014. V. 238. P. 219–226
8. Budrugaс P. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2002. V. 68, № 1. P. 131–139.
9. Kaisersberger E., Opfermann J. // Thermochemica Acta. 1991. V. 187. P. 151–158.
10. Brown M. E., Maciejewski M., Vyazovkin S. et al. // Thermochemica Acta 2000. V. 355. № 1–2. P. 125–143.
11. Marquardt D. // Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics. 1963. V. 11. № 2. P. 431–441.

KINETIC INVESTIGATION OIL CONTAINING WASTE PYROLYSIS PROCESS IN PRESENCE OF COBALT CHLORIDE

K.V. Chalov, Yu.V. Lugovoy, E.M. Sulman, Yu.Yu. Kosivtsov

Tver State Technical University
Department of Biotechnology and Chemistry

Kinetic investigation oil-sludge pyrolysis process in presence of cobalt chloride was investigated in this work. Kinetic parameters of Arrhenius and also mathematical models for catalytic and non-catalytic process were obtained.

Keywords: *catalytic thermal degradation, oil containing waste, pyrolysis, cobalt chloride.*

Об авторах:

ЧАЛОВ Кирилл Вячеславович – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии полимерных материалов Тверского государственного технического университета, *e-mail:* tschalov_k@mail.ru

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, *e-mail:* pn-just@yandex.ru

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, *e-mail:* sulman@online.tver.ru

КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич – доктор химических наук, профессор кафедры стандартизации сертификации и управления качеством Тверского государственного технического университета, *e-mail:* kosivtsov@science.tver.ru