

СОВМЕСТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЯНОГО МАЗУТА И БУРОГО УГЛЯ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дмитрий Витальевич Аврамов¹, канд. техн. наук (dvavramov@gmail.com)

Михаил Михайлович Родионов¹ (dvavramov@gmail.com)

Валентин Всеволодович Васильев^{2,3}, докт. техн. наук, проф. (vasvalvs@mail.ru)

Елена Валентиновна Саламатова², канд. техн. наук (salelena@rambler.ru)

¹ ООО НПФ «ЭлектроГидроДинамика», Санкт-Петербург, 197136. Россия

² Санкт-Петербургский государственный горный университет, Санкт-Петербург, 199106. Россия

³ Санкт-Петербургский государственный экономический университет, Санкт-Петербург, 191023. Россия

Аннотация. Предложено использовать плазмохимический метод для совместной переработки мазута и бурого угля на установке производительностью 1000 кг/ч. Показано, что при неглубокой плазмохимической обработке смеси происходит значительный крекинг органической части. Выход жидких углеводородов составляет ~77 % от теоретического. Методом хромато-масс-спектрометрии установлен групповой состав полученного жидкого продукта, выкипающего до 400 °С, который содержит, %: 54 – линейных парафинов (в том числе 37 твердых); 15 – изопарафинов; 4 – циклопарафинов; 4 – олефинов и 23 – ароматических соединений. Суммарный расход электроэнергии на плазмохимическую переработку 1 т сырья составляет ~31 кВт (в том числе на работу плазмохимического реактора 6 кВт), не считая затраты на выделение жидких фракций углеводородов и полукочка из переработанного продукта.

Ключевые слова: мазут, бурый уголь, плазмохимия, хромато-масс-спектрометрия

JOINT PROCESSING OF PETROLEUM OIL AND LOW COAL BY PLASMOCHEMICAL METHOD

Dmitriy V. Avramov¹, **Mikhail M. Rodionov**¹, **Valentin V. Vasilyev**^{2,3}, **Elena V. Salamatova**²

¹ Limited Liability Company Scientific and Production Company «ElectroHydroDynamics», Saint Petersburg, Russia

² Saint Petersburg State Mining University, Saint Petersburg, Russia

³ Saint Petersburg State University of Economics (UNECON), Saint Petersburg, Russia

Abstract. It is proposed to use the plasma-chemical method for the joint processing of fuel oil and brown coal in a plant with a capacity of 1000 kg/h. It has been shown that with shallow plasma-chemical treatment of the mixture, significant cracking of the organic part occurs. The yield of liquid hydrocarbons is about 77 % of the theoretical one. Using chromatography-mass spectrometry, the group composition of the resulting liquid product, boiling up to 400 °C, was established, which contains, %: 54 – linear paraffins (including 37 solid); 15 – isoparaffins; 4 – cycloparaffins; 4 – olefins and 23 – aromatic connections. The total energy consumption for plasma-chemical processing is about 31 kW per ton of raw material, not counting the cost of separating liquid products and semi-coke.

Keywords: fuel oil, brown coal, plasma chemistry, gas chromatography-mass spectrometry

Плазмохимические процессы в последнее время получили достаточно широкое распространение в различных отраслях промышленности [1–6]. Эти процессы характеризуются высокой производительностью, возможностью осуществления синтеза новых материалов с заданными свойствами. Плазмохимические процессы применяются

в различных малотоннажных и крупнотоннажных производствах.

Различают изотермическую и неизотермическую плазму. Изотермическая плазма имеет средние температуры всех компонентов плазмы – ионов, электронов, нейтральных частиц. Неизотермическая плазма имеет различные средние темпе-

Таблица 1. Физико-химические характеристики мазута М-100

Показатели	Метод испытания	Норма по ГОСТ 10585-2013 (Изм. 1-2)	Фактическое значение
Вязкость условная при 100 °С, градусы ВУ	ГОСТ 6258–85	Не более 6,8	6,6
Зольность, % (масс.)	ГОСТ 1461–75	Не более 0,05	0,04
Массовая доля механических примесей, %	ГОСТ 6370–83	Не более 1,0	0,03
Массовая доля воды, %	ГОСТ 2477–2014	Не более 1,0	0,2
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	ГОСТ 6307–75	Отсутствие	Отс.
Массовая доля серы, %	ГОСТ 32139–2019	Не более 3	2,5
Содержание сероводорода, ppm	ГОСТ 32505–2013	Не более 10	8,1
Температура вспышки в открытом тигле, °С	ГОСТ 4333–2014	Не ниже 110	112
Температура застывания, °С	ГОСТ 20286–91	Не выше 25	17
Плотность при 15 °С, кг/м ³	ISO 12185–1996	Не нормируется	979,5
Теплота сгорания (низшая) в пересчете на сухое топливо (небраковочная), кДж/кг	ГОСТ 21261–91	Не менее 39900	42380
Выход фракции, выкипающей до 350 °С, % об.	ГОСТ 93333–2015	Не более 17	15,4

ратуры компонентов. Температура, при которой достигается значительная концентрация заряженных частиц, составляет 6000–8000 К. Изотермическую плазму применяют для пиролиза и конверсии углеводородов и угля для получения монооксида азота и др. Неизотермическую плазму используют для получения различных пленок, модификации поверхности материалов и др. [6].

Важно отметить, что для глубокого крекинга углеводородов (нефтяных остатков, бурых углей, твердых отходов и др.) требуется значительное количество электроэнергии, что в настоящее время экономически нецелесообразно. Однако неглубокий крекинг нефтяных остатков (по аналогии с висбрекингом) заслуживает внимания, так как затраты электроэнергии в несколько раз ниже.

Поэтому цель настоящей работы заключается в изучении возможностей использования неизотермической низкотемпературной плазмы для совместной переработки прямогонного нефтяного мазута и бурого угля.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья для плазмохимической обработки использовали нефтяной мазут и бурый уголь, физико-химические характеристики которых приведены в табл. 1, 2.

Принципиальная схема плазмохимического реактора приведена на рис. 1.

Плазменный реактор представляет собой ячейку с двумя электродами. Electroды помещены в герметичную емкость из диэлектрика. На электроды подается высокое переменное напряжение 60–65 кВ. Между электродами проскакивают многочисленные точечные разряды, которые вызывают локальный высокотемпературный нагрев продуктов, проходящих через зазор. Разряды вызывают локальное образование свободных радикалов и ионов, которые приводят к крекингу продуктов.

Предварительно бурый уголь измельчали в дезинтеграторе до размера частиц 5–100 мк. Компонирование мазута и угольной пыли проводили в смесителе с рамной мешалкой. В предварительно

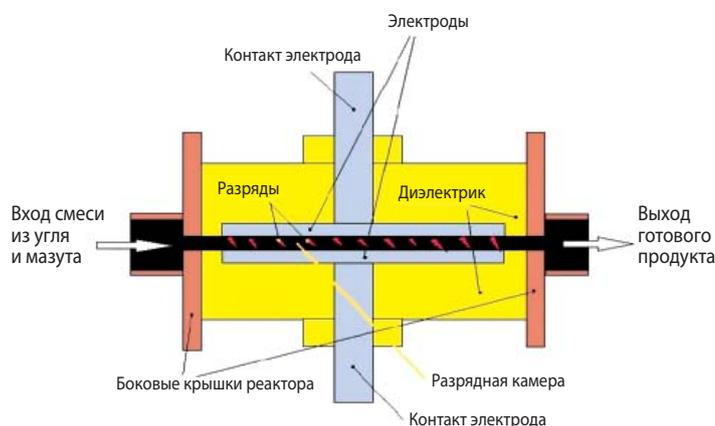


Рис. 1. Принципиальная схема плазмохимического реактора

Таблица 2. Физико-химические характеристики бурого угля марки Б Тюльганского месторождения

Показатели	Результат	Метод испытания
Влага аналитическая, %	10	ГОСТ 11014–2001
Зольность, %	28	ГОСТ ISO 1171
Выход летучих веществ, %	63,6	ГОСТ ISO 562
Характер нелетучих веществ	Брикет	
Выход продуктов полукоксования, %:		
полукокс	61,2	
смола	11,16	
пирогенетическая вода	9,8	
газ	17,6	
Высшая теплота сгорания, МДж/кг (ккал/кг)	28,04 (6698)	ГОСТ 147–2013
Высшая теплота сгорания влажного беззольного топлива, МДж/кг (ккал/кг)	11,16 (2666)	
Низшая теплота сгорания, МДж/кг (ккал/кг)	8,14 (1945)	ГОСТ 147–2013
Общая сера, %	1,2	ГОСТ 8606–2015
Хлор, %	0,034	ГОСТ 9326–2002
Углерод, %	67,2	ГОСТ 32979–2014
Водород, %	6,47	
Азот, %	0,52	
Мышьяк, %	<0,0005	ГОСТ Р 54242– 2010

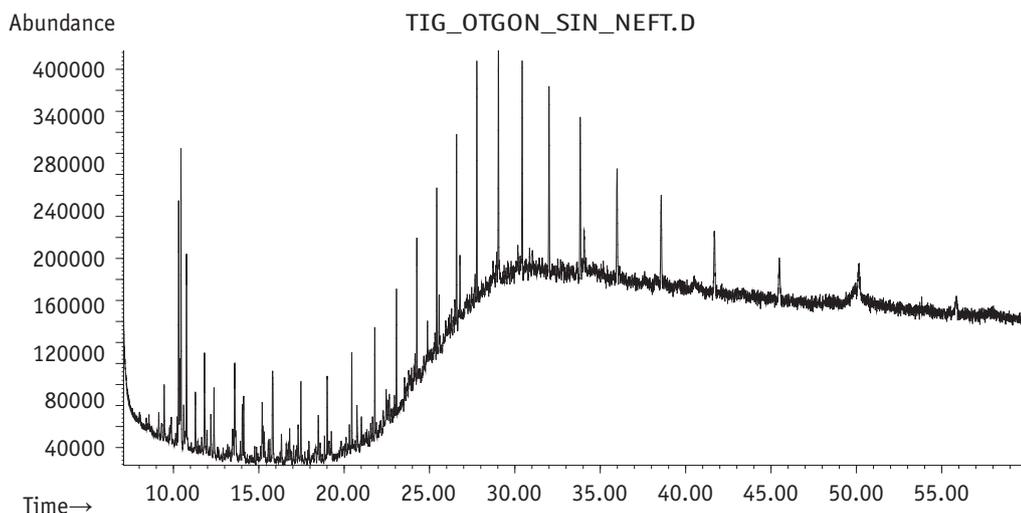
Таблица 3. Материальный баланс плазмохимической переработки смеси бурого угля нефтяного мазута, в пересчете на 1000 кг

Приход, кг	Расход, кг		Суммарный расход	
	1	2 (после разгонки)	кг	%
Бурый уголь 550	Газ 50	Газ 20	70	7,0
Мазут 450	Полупродукт 950	Вода 55	99	9,9
		Вода пирогенетическая 44		
		Печное топливо 611	611	61,1
		Остаток 220	220	22,0
Всего 1000	Всего		1000	100

нагретый до 50 °С мазут добавляли угольную пыль при постоянном перемешивании в соотношении мазут/уголь 45/55. Приготовленную смесь при помощи насоса пропускали через плазменный реактор со скоростью 400 л/ч. В результате плазмохимической обработки получены продукт и газ. Материальный баланс приведен в табл. 3 (расход 1). Затем от полученного продукта отгоняли

Таблица 4. Физико-химические характеристики дистиллята (печного топлива)

Показатели	Метод испытания	Результат
Температура вспышки в открытом тигле, °С	ГОСТ 6356	<40
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с (сСт)	ASTM D 7042	5,150
Зольность, %	ГОСТ 28583	<0,001
Коксуемость, % (масс.)	ISO 10370	<0,10

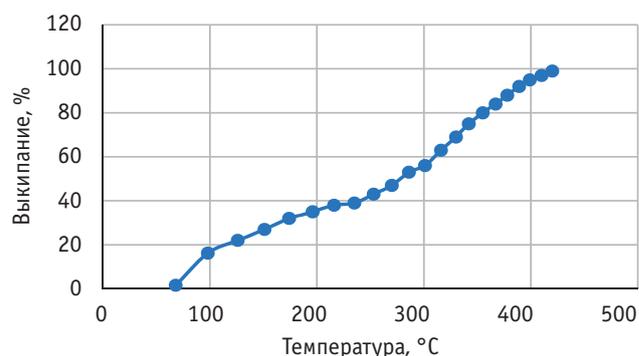


Р и с. 2. Хроматограмма дистиллята по полному ионному току
(колонка неполярная DB-Petro 100 м × 0,25 мм × 0,5 мкм; газ-носитель – гелий; нагрев 50–290 °С со скоростью 10 °С/мин., затем изотерма при 290 °С)

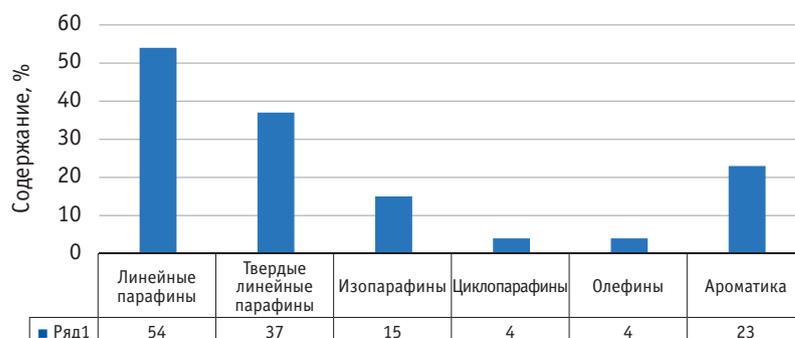
жидкую фазу до 360 °С (расход 2). Характеристика дистиллята (печного топлива) приведена в табл. 4.

Для определения химического состава дистиллята использовали хромато-масс-спектрометрию. Пробу дистиллята анализировали на приборе Agilent 6850/5973. Обработку хроматограмм проводили при помощи программ ChemStation и AMDIS. При записи хроматограммы по полному ионному току площадь под пиком коррелирует с концентрацией компонента. Для соединений одной природы, по данным практики исследований, площадь пика примерно соответствует концентрации компонентов с относительной погрешностью ~20 %. Для однозначного подтверждения присутствия каждого компонента помимо масс-спектра использовали литературные данные индекса удерживания. Уровень обработки хроматограммы до 0,01 %. Качественный анализ фракций проводили по методу, описанному ранее [7]. Индексы удерживания использовали из базы данных [8]. На рис. 2 представлена хроматограмма дистиллята по полному ионному току.

На рис. 3 приведена зависимость выкипания дистиллята от температуры, рассчитанная по хроматограмме. На рис. 4 представлен групповой состав дистиллята, определенный по масс-спектрам и индексам удерживания.



Р и с. 3. Зависимость выкипания дистиллята от температуры



Р и с. 4. Групповой состав дистиллята

Обсуждение результатов

В нефтепереработке широко используют процессы каталитического крекинга, гидрокрекинга, коксования и висбрекинга, а также полукоксования сланцев и др. [9–15]. Выбор сырья для проведения плазмохимической переработки обусловлен необходимостью иметь более полную информацию о качестве продуктов. Поэтому для переработки были взяты товарный бурый уголь и товарный мазут М-100 (см. табл. 1, 2).

Температура смеси, входящей в реактор, составляла 80–100 °С, при выходе – до 110–125 °С. Этот факт свидетельствует, что точечные разряды между электродами вызывают образование такого количества реакционно-способных частиц (электронов, ионов, радикалов), которое обеспечивает неглубокий крекинг органической части смеси. Поэтому, вероятнее всего, совместная переработка угля и мазута происходит под действием низкотемпературной, неизотермической плазмы, которая образуется в реакторе [6].

Как следует из материального баланса (см. табл. 3), количество неорганических соединений (золы) в пересчете на смесь составляет 15 %, при этом выход остатка дистилляции ~22 %. Иными словами, ~7 % углерода содержится в остатке. Можно ожидать что средняя теплота сгорания остатка будет ~2500 ккал/кг. Этот остаток представляет собой твердый сыпучий полукокс.

Из 1000 кг смеси угля вместе с мазутом, содержащей ~793 кг органических соединений, при плазмохимической обработке выделяется, кг: ~611 органических жидких продуктов; до 99 воды; до 70 газообразных соединений (СО, СО₂, Н₂С, углеводороды С₁–С₄ и др.), т. е. выход жидких органических продуктов составляет ~77 % от теоретического. Суммарный расход электроэнергии на плазмохимическую переработку составляет ~31 кВт/т сырья (в том числе расход на работу плазмохимического реактора 6 кВт). В расчет не входят затраты на выделение жидких фракций и полукокса из полученного продукта.

Как следует из рис. 3, до 200 °С выкипает ~35 % дистиллята – бензиновая фракция, с 200 до 360 °С – дизельная фракция, примерно 45 %, и до 420 °С – остальное, масляная фракция 20 %.

По данным хромато-масс-спектрометрии, отогнанный дистиллят содержит в основном парафиновые, олефиновые и ароматические соединения (см. рис. 4). Важно отметить высокое содержание в дистилляте линейных твердых пара-

финов – 37 %, которые отрицательно влияют на температуру застывания.

Минеральную часть угля (полукокс) можно выделять из продукта плазмохимической переработки смеси угля и мазута по известной технологии получения методом экстракции буроугольных восков [16].

Заключение

На основе проведенных экспериментов показано, что плазмохимический метод пригоден для совместной переработки мазута и бурого угля в условиях неглубокого крекинга. Суммарный расход электроэнергии на плазмохимическую переработку составляет ~31 кВт/т сырья, в том числе на работу плазмохимического реактора 6 кВт, не считая затраты на выделение жидких фракций углеводородов и полукокса из переработанного продукта. Можно ожидать, что полный цикл выделение целевых продуктов будет экономически выгоден.

Список источников

1. Мессерле В. Е., Устименко А. Б. Плазменная переработка газообразных и твердых топлив // Современная наука исследования, идеи, результаты, технологии. 2015. № 1 (16). С. 200–206.
2. Словецкий Д. И. Плазмохимическая переработка углеводородов: современное состояние и перспективы / Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН. main.isuct.ru.
3. Петров И. Я., Ушаков К. Ю., Богомолов А. Р., Трясунов Б. Г. Каталитическое ожижение углей – перспективный способ производства моторных топлив и ценных химических соединений // Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та. 2020. № 5. С. 33–46.
4. «Специалисты Урала и Кузбасса создали мини-заводы, производящие дешевую синтетическую нефть из углей» в блоге «Энергетика и ТЭК» – Сделано у нас (sdelanounas.ru)
5. Шарина И. А., Перепечко Л. Н., Аньшаков А. С. Перспективы использования плазменной технологии для переработки/утилизации техногенных отходов // ЭКО. 2016. № 12. С. 28–35.
6. Разина Г. Н. Переработка углеродсодержащих веществ в низкотемпературной плазме: учеб. пособие. М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2004. 26 с.
7. Васильев В. В. Антикоррозионные и гидроизоляционные материалы на основе нетрадиционного сырья – сланцевых смол и окисленных нефтяных битумов. СПб. : СПбГИЭУ, 2007. 235 с.
8. ChemSpider-Search and share chemistry / <http://www.chemspider.com>
9. Ахметов С. А. Лекции по технологии глубокой переработки нефти в моторные топлива: учеб. пособие. СПб. : Недра, 2007. 312 с.

10. Баннов П. Г. Процессы переработки нефти. Т. II. М. : ЦНИИТЭнефтехим, 2001. 415 с.
11. Nazarenko M. Y., Saltykova S. N., Rudko V. A., Pihl O. Production of Isotropic Coke from Shale Tar at Various Parameters of the Delayed Coking Process // ACS Omega. 2021. Vol. 6 (34). P. 22173–22179. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02842>
12. Gabdulkhakov R. R., Rudko V. A., Efimov I. I., Spektoruk A. A. Quality assessment of needle coke used in the production of graphite electrodes for metallurgical furnaces // Tsvetnye Metally. 2022. Vol. 7. P. 46–56. DOI: 10.17580/tsm.2022.07.05
13. Nazarenko M. Y., Saltykova S. N. Obtaining semi-coke from oil shale of the Leningrad deposit // Chernye Metally. 2022. Vol. 2022, Is. 10. P. 4–8. <https://doi.org/10.17580/chm.2022.10.01>
14. Gabdulkhakov R. R., Rudko V. A., Pyagay I. N. Methods for modifying needle coke raw materials by introducing additives of various origin // Fuel. 2022. Vol. 310. Art. 122265. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122265
15. Rudko V. A., Gabdulkhakov R. R., Pyagay I. N. Scientific and technical substantiation of the possibility for the organization of needle coke production in Russia // J. of Mining Institute. 2023. Vol. 283. P. 795–809. <https://pmi.spmi.ru/pmi/article/view/16246>
16. Малолетнев А. С. Получение горного воска из битуминозных бурых углей // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2018. № 10. С. 58–66.

*Статья поступила в редакцию 31.10.2023;
одобрена после рецензирования 26.10.2023;
принята к публикации 17.11.2023*