

## **Исследование СВЧ и кавитационного воздействия на концентрацию сероорганических соединений в котельных топливах применяемых в АПК.**

Аладинская О.Е., Д.С. Стребков, академик РАСХН, Ю.А., Егоров Ю.А.,  
Кожевников Ю.А., Сербин В.В., Чирков С.В.

Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт электрификации сельского хозяйства (ГНУ ВИАЭСХ РАСХН)  
109456, Москва, 1-й Вешняковский проезд, 2, тел. 8 (495) 171-19-20, e-mail: [viesh@dol.ru](mailto:viesh@dol.ru).

Ключевые слова: сероорганические соединения, концентрация, кавитационное воздействие, СВЧ - воздействие.

Ужесточение требований к содержанию серы во всех видах топлива стимулирует поиск новых путей очистки углеводородного сырья от сернистых соединений и совершенствование существующих технологий процессов обессеривания. Технология извлечения серосодержащих углеводородов из светлых моторных топлив в практике нефтепереработки хорошо известна и освоена практически на всех НПЗ. Основные серосодержащие соединения, которые необходимо удалять из дизельной (ДФ) и бензиновой фракции (БФ), чтобы снизить содержание с 300-500 ppm до требуемого уровня в 10 ppm, представлены в основном тиолами, бензтиофеном, дибензтиофеном и их алкильными производными. На крупных НПЗ используется технология гидрообессеривания при давлении водорода 3МПа в присутствии катализаторов, которая позволяет получать дизельные и бензиновые топлива, удовлетворяющие современным требованиям. Котельные топлива представляют собой жидкие смеси тяжелых продуктов переработки нефтяных фракций различных видов: нефтяные мазуты, сланцевые и угольные мазуты, топочные мазуты, используемые в стационарных установках. Химический состав серосодержащих углеводородов котельных топлив отличается от состава серосодержащих у.в. светлых моторных топлив ароматичностью органической матрицы. Органическая матрица состоит не из одного

ароматического кольца , а из нескольких ароматических колец соединенных алкильным мостиком, что значительно затрудняет процесс обессеривания . Наблюдается выход большого количества газообразной фазы  $C_xH_y$  проводились на газоанализаторе «Testo-350-S/-XL Flue Gas Analyser», разложение парафинов и только потом разрушение ароматического кольца с выделением сероводорода. Соответственно для глубокой очистки котельных топлив необходимо применять другие, уже безводородные технологии . В настоящее время известны следующие технологии: окислительные системы для превращения сернистых соединений, окислительное обессеривание на гетерогенных катализаторах, адсорбционные методы окислительного обессеривания, окислительное обессеривание в жидкой фазе, алкилирование, электрохимическое обессеривание , плазменное , озонирование, обессеривание в сверхкритической воде и ультразвуковая обработка.

Учитывая специализацию и опыт работы нашей научной группы мы использовали метод СВЧ-кавитационного воздействия на образец ( мазут-М100) в присутствии водного раствора пероксида водорода без межфазного катализатора. Обработка образцов проводилась на УЗДН –1,5 в интервале частот от 15 до 60 кГц (фото 1) и двухмагнетронном СВЧ генераторе на частоте 2450 кГц (фото 2) при одновременном воздействии на образцы. Измерение исходного и конечного показателя серы

производили



фото 1. Лабораторный  
ультразвуковой диспергатор  
ЛУЗД-1,5/1П

рентгенофлуоресцентным методом на аппарате «Спектрон». При ультразвуковой обработке образца мазута в присутствии водного раствора пероксида водорода образуются три слоя: окисленный мазут (верхний слой), остаток (нижний слой) и водный слой (средний). Время экспозиции составляло 1, 1,5, 2, 3 и 10 минут. Заметный результат наблюдался на 2 минутах экспозиции, снижение количества серы происходило на 45%. 10 минут экспозиции в закрытой системе приводит к обратной реакции. (фото 2)



Фото 2. Генератор СВЧ на 2-х магнетронах

Восстановление количества серы в исходном образце через 10 минут ультразвуковой обработки приводит к выводу о необходимости введения в рабочую зону катализатора, способного привести систему к необратимой реакции, т.е. необходимо вводить в систему металлы переходной валентности ( молибден, ванадий, вольфрам ). (рис1)

В ходе эксперимента было установлено, что обессеривание тяжелого котельного топлива на примере Ярославского НОС, Каспийского НПЗ, Уфимского НОС мазутов зависит от химического состава серосодержащих углеводородов, содержащихся в них. (рис. 2,3,4) паспорт М-100 .

Концентрация S, %

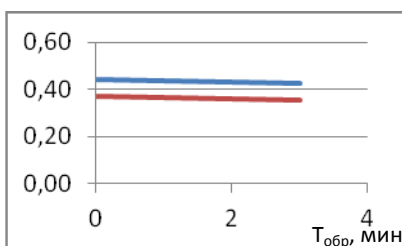


Рис. 2 изменение концентрации содержания S<sub>общ</sub> после СВЧ+УЗ воздействия. Мазут М-100 (Каспийский НПЗ), график 1 СВЧ+Уз без H<sub>2</sub>O, исходное по S<sub>общ</sub> - 0,441; график 2- график 2 – СВЧ+Уз без H<sub>2</sub>O, исходное по S<sub>общ</sub>- 0,370;

Концентрация S, %

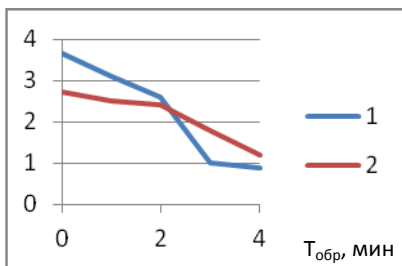


Рис. 3 ЯНОС: мазут М100 - обработка УЗ+H<sub>2</sub>O 20% с S<sub>общ</sub>= 3,684; УНОС: мазут М100 - обработка УЗ+H<sub>2</sub>O 20% с S<sub>общ</sub>= 2,713

Концентрация CO<sub>2</sub>, ppm

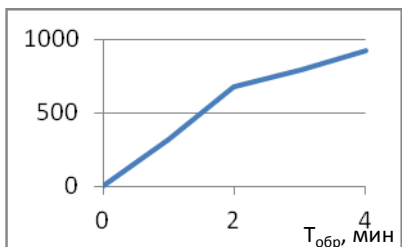


Рис. 4 Выход CO<sub>2</sub>, ppm

Окислительная активность сернистых соединений уменьшалась в следующей последовательности алкилароматическиетиофены, затем метилтиофены и диметилтиофены, и диметилдибензтиофены. Данное предположение сделано по известному химическому составу серосодержащих углеводородов в данных мазутах и количеству выхода легких углеводородов C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> во время экспозиции. (рис. 5)

Концентрация CxHy, ppm

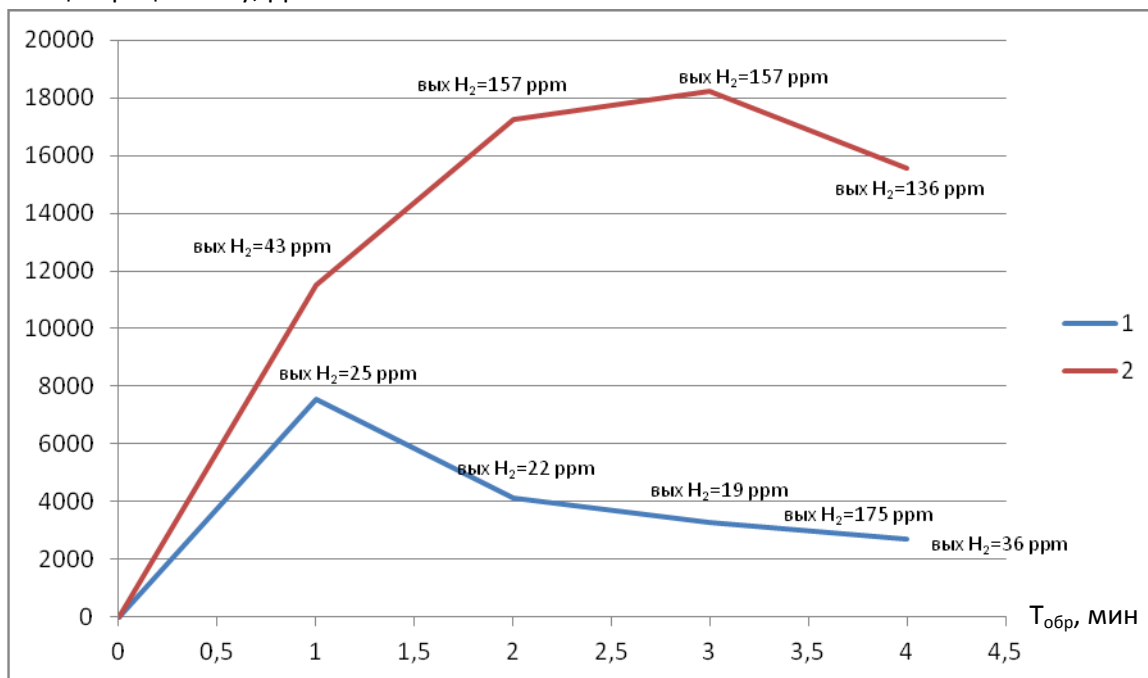


Рис.5 Графики выхода газовой фазы: график 1 - перекись водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, температура газовой фазы 82-85 С; график 2 - перекись водорода + H<sub>2</sub>O, температура газовой фазы 75-81 С.

Соответственно по полученным предварительным данным можно сделать следующие выводы:

- 1) Котельные топлива полученные из тяжелых высокосернистых нефтей, содержащие значительное количество алкилзамещенных диароматических серосодержащих углеводородов необходимо ...
- 2) окисление в присутствии окислителя с твердым межфазным катализатором.
- 3) Котельные топлива полученные из легких нефтей с преобладающим содержанием в своем составе тиолов с высокомолекулярным алкилом и дисульфиды необходимо окисление в присутствии окислителя с жидким межфазным катализатором под давлением не более 5 атм для уменьшения выхода газовой фазы и сокращения потерь.
- 4) Наиболее рациональное время экспозиции для от 2 до 4 минут.

Опубликовано: «Труды 8-ой Международной научно-технической конференции ГНУ ВИЭСХ РАСХН, 16 – 17 мая 2012 г., часть 4  
“Возобновляемые источники энергии. Энергоресурсы. Экология” с. 217 – 225,

М., "Издательство Агрорус".