

<https://doi.org/10.3176/oil.2002.3.03>

PROSPECTIVE WAY FOR ENLARGING THE MARKET OF SHALE OIL AND IMPROVING THE QUALITY OF PETROLEUM MAZOUTS

ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ УВЕЛИЧЕНИЯ РЫНКА СБЫТА СЛАНЦЕВЫХ МАСЕЛ И УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА НЕФТЯНЫХ МАЗУТОВ

J. KANN, A. ELENURM,
I. ROHTLA

Institute of Chemistry
at Tallinn Technical University
15 Akadeemia Rd.,
Tallinn 12618, Estonia

Ю. КАНН, А. ЭЛЕНУРМ,
И. РОХТЛА

Институт химии Таллинского
технического университета
Ул. Академия 15,
Таллинн 12618, Эстония

A. PAULS, N. GOLUBEV,
A. KAIDALOV,
B. KINDORKIN

Narva Power Plants Inc.
4 Sepsa St., Narva 20306, Estonia

А. ПАУЛС, Н. ГОЛУБЕВ,
А. КАЙДАЛОВ,
Б. КИНДОРКИН

АО Нарвские Электростанции
ул. Сепя 4, Нарва 20306, Эстония

The essential operation qualities of heavy petroleum mazout, the viscosity, flash point and pour point can be regulated by adding shale oil in certain ratios to the mazout. The maximum quantity of shale oil is limited by the flash point of the blend, the minimum quantity – by the pour point. The results of standard test method proved normal compatibility of the shale oil and petroleum mazout blends.

Нефтяной мазут (остатки прямой перегонки нефти, крекинг-остатки, побочные продукты производства масел) и продукты термической переработки твердых топлив, в том числе и горючих сланцев, – самый распространенный вид жидкого топлива для стационарных и судовых котельных установок, а также для технических целей.

Сланцевое масло пригодно для использования в качестве заменителя мазутов нефтяного происхождения, а также добавки к нефтяным мазутам для улучшения их эксплуатационных свойств.

В соответствии со стандартом ГОСТ 10585-99, выпускается четыре марки котельных топлив: топочные мазуты марок 40 и 100 и флотские

мазуты марок ф5 и ф12. Цифры 40 и 100 ориентировочно обозначают вязкость соответствующих марок мазутов при 50 °С.

Чтобы снизить температуру застывания мазута марки 40 до 10 °С, в него добавляют среднестиллятные фракции. В мазут марки 100 дизельные фракции не добавляют, поэтому его температура застывания нормируется показателем «не выше 25 °С».

В соответствии со стандартом, наиболее существенными характеристиками эксплуатационных свойств котельных топлив являются вязкость, температура вспышки и температура застывания.

Вязкость мазутов определяет возможность и условия их использования, слива из цистерн, транспортировки по трубопроводам, распыления форсунками и полноты сгорания. Данные о вязкости – основа для выбора соответствующих мер, обеспечивающих слив топлива и его подачу к месту сжигания.

Вязкость мазута (которая тем выше, чем больше он содержит смолы и тяжелых фракций углеводородов) зависит от температуры: при высоких её значениях (70–100 °С) зависимость вязкости от температурных изменений меньше, чем при значениях менее 50 °С, когда даже небольшое колебание температуры может резко изменить вязкость.

При низких температурах вязкость мазутов достигает значительных величин, так что для слива мазута из цистерны и перекачки его по трубопроводу требуется подогрев. При перекачивании и сжигании вязкость необходимо поддерживать на уровне 1,5–3 °ВУ в зависимости от типа используемых форсунок, а также других условий [1].

Трудности, связанные с необходимостью поддерживать определённую температуру вязкого мазута, осложняют его применение в небольших установках и требуют точного поддержания оптимальной вязкости, особенно при сжигании с малым избытком воздуха. Так при сжигании топочного мазута марки 100 в котлах при α порядка 1,02–1,04 мазут подогревают приблизительно до 130 °С, чтобы его вязкость соответствовала 2,5 °ВУ.

Теплоёмкость, существенный фактор при определении поверхности нагрева змеевиков и расхода тепла на разогрев, у мазута возрастает с уменьшением плотности и повышением температуры. Теплоёмкость мазута в температурном интервале от 50 до 100 °С равна приблизительно 0,5 ккал/кг °С.

Теплота нагрева мазута определяется следующим образом:

$$q' = c \cdot t_{\text{маз}} \cdot 100/Q^p (\%),$$

где c – средняя теплоёмкость мазута в интервале температур от 0 до t градусов Цельсия, ккал/кг °С;

$t_{\text{маз}}$ – температура нагрева мазута, °С;

Q^p – низшая теплота сгорания мазута, ккал/кг ($\approx 10\,000$ ккал/кг).

Чтобы нагреть мазут марки 100 до вязкости 2,5 °ВУ, необходимо потратить около $70 \cdot 10^3$ ккал тепловой энергии на тонну мазута.

Температура застывания котельных топлив определяется химической природой сырья, степенью отбора из него легких фракций и способом получения мазута из нефтяного сырья (прямая перегонка или крекинг). У нефтяных остатков, получаемых в процессе перегонки высокопарафиновой нефти, температура застывания выше, чем у остатков, получаемых при перегонке нефти с высоким содержанием нафтеновых и ароматических углеводородов при той же степени отгонки дистиллятов.

При температуре застывания жидкое топливо теряет подвижность, что затрудняет его разгрузку в зимних условиях, ухудшает прокачиваемость по трубопроводам и вызывает дополнительные энергетические расходы на подогрев, хранение и транспортировку.

Температура вспышки и воспламенения. При использовании мазута, застывающего при высокой температуре и обладающего высокой вязкостью, его приходится разогревать. При этом, во избежание возникновения пожара, необходимо контролировать температуру вспышки и воспламенения. Температура вспышки резко снижается в случае попадания в нефтепродукт даже малого количества легких углеводородов с низкой температурой вспышки.

В соответствии со стандартом ГОСТ 10585-99, температура вспышки в открытом тигле не может быть ниже 90 °С для мазута марки 40 и 110 °С для мазута марки 100.

Химический состав топлив тоже влияет на их вязкостно-температурные свойства. У углеводородов с одинаковой молекулярной массой при одной и той же температуре вязкость повышается в следующем порядке: нормальные алканы → изоалканы → цикланы → ароматические углеводороды. Химический состав топлива влияет на вязкость тем больше, чем тяжелее его фракционный состав. Химическим составом определяется и характер вязкостно-температурной кривой. Самая пологая кривая вязкости у парафиновых углеводородов, самая крутая – у ароматических, особенно бициклических [2].

В Институте химии Таллиннского технического университета были исследованы кинематическая вязкость смесей разных фракций сланцевых масел и бинарных смесей сланцевого масла и нефтяных дистиллятов, а также совместимость этих смесей [3, 4].

Одним из способов снизить вязкость и температуру застывания тяжелых мазутов является смешивание их с совместимыми маловязкими низкозастывающими масляными добавками.

В качестве объекта исследования был взят нефтяной мазут марки 100. Для разбавления использовалось сланцевое масло из установки с твердым теплоносителем УТТ-3000 (AS Narva Elektriijaamad Õlitehas).

Его показатели:

Плотность ρ_4^{20}	0,9950 г/см ³
Вязкость при 80 °С	1,80 °ВУ (9,4 сСт)
Содержание серы	0,75 %
Температура вспышки в открытом тигле	75 °С (ГОСТ 4333-87)*
Температура воспламенения	84 °С
Температура застывания	-20 °С (ГОСТ 20287-91)
Фракционный состав:	
Начало кипения	130 °С
Выкипает:	
10 об.% при температуре	202 °С
20 об.% при температуре	242 °С
30 об.% при температуре	276 °С
40 об.% при температуре	303 °С
50 об.% при температуре	328 °С
60 об.% при температуре	350 °С
70 об.% при температуре	356 °С
77 об.% при температуре	360 °С

Содержание тяжелых металлов в масле, %: Fe 0,001; Pb < 0,0001; Ni 0,00003; Cd < 0,0001; Cr 0,0002; As 0,00001; Zn < 0,0001; V 0,00001; Cu < 0,0001%

Относительно низкая температура застывания сланцевого масла обусловлена преимущественно его химическим групповым составом.

В таблице 1 в общем виде охарактеризован состав смолы, полученной при термической переработке сланца в установке с твердым теплоносителем.

Таблица 1. Групповой химический состав фракций сланцевого масла
Table 1. Chemical Group Composition of Shale Oil Fractions

Группа соединений	Содержание, мас.%, во фракциях с пределами кипения			Всего продукта до 350 °С
	до 200 °С	200–300 °С	300–350 °С	
Парафины и нафтены	17,0	7,0	3,0	10,0
Непредельные углеводороды	54,5	22,5	4,0	31,5
Ароматические углеводороды	18,5	36,0	31,5	27,5
Нейтральные кислородные соединения	9,5	21,0	32,0	12,0
Фенолы	0,5	13,5	29,5	12,0

* Сущность метода заключается в том, что проба с установленной скоростью нагревается в открытом тигле до тех пор, пока (а) пары масла над его поверхностью не вспыхнут от зажигательного устройства (до температуры вспышки) и (б) пока при дальнейшем нагревании не произойдет возгорания продукта с продолжительностью горения не менее 5 с (до температуры воспламенения).



Рис. 1. Вязкость смесей мазута марки 100 и сланцевого масла

Fig. 1. Viscosity of mazout mark 100 and shale oil blends

Рис. 2. Температуры вспышки (◆) и воспламенения (■) смеси мазута марки 100 и сланцевого масла
Fig. 2. Flash point (◆) and ignition temperature (■) of mazout mark 100 and shale oil blends

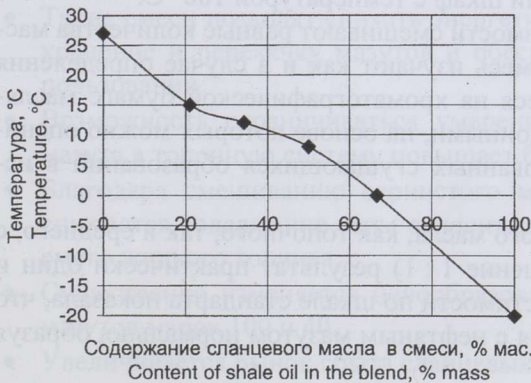
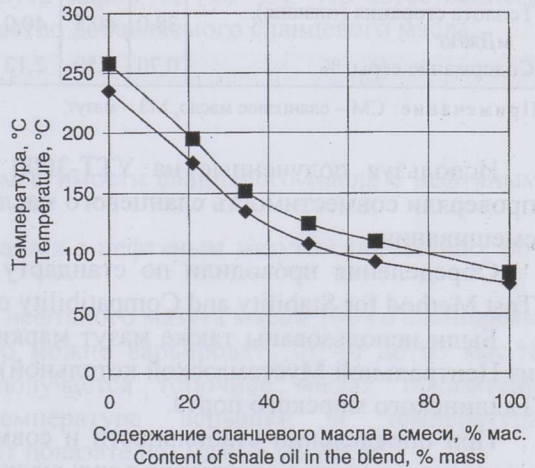


Рис. 3. Температура застывания смеси мазута марки 100 и сланцевого масла

Fig. 3. Pour point of mazout mark 100 and shale oil blends

Таблица 2. Характеристика смесей мазута 100 и сланцевого масла СЕС-А
 Table 2. Characteristics of the Blends of Mazout 100 and Shale Oil SES-A

Показатель	СМ	МЗ марки 100	Смесь I: СМ 21,0 %, МЗ-100 79,0 %	Смесь II: СМ 34,2 %, МЗ-100 65,8 %	Смесь III: СМ 50,0 %, МЗ-100 50,0 %	Смесь IV: СМ 66,7 %, МЗ-100 33,3 %	МЗ марки 40 (ГОСТ 10585-99)
Вязкость при 80 °С:							
ВУ	1,80	13,75	6,01	4,15	3,02	2,36	не более 8,0
сСт	9,4	102	43,9	29,6	20,6	14,9	59,0
Температура вспышки в открытом тигле, °С	75	235	175	135	108	93	не ниже 90
Температура воспламенения, °С	84	258	195	152	125	110	не норм.
Температура застывания, °С	-20	+27	+15	+12	+8	0	не выше 10
Теплота сгорания (низшая), мДж/кг	38,0	40,5	40,0	39,6	39,3	38,7	40,70
Содержание серы, %	0,70	2,50	2,12	1,88	1,60	1,30	2,0

Примечание: СМ – сланцевое масло, МЗ – мазут.

Используя полученные на УТТ-3000 топочное и среднее масла, проверяли совместимость сланцевого масла и нефтяных мазутов при их смешивании.

Определения проводили по стандарту США D 4740–93 «Standard Test Method for Stability and Compatibility of Residual Fuel by Spot Test».

Были использованы также мазут марки 100 (пробы с ТЭЦ «Иру» и из Центральной Мустамяэской котельной) и нефтемасляные остатки из Таллинского морского порта.

При определении стабильности и совместимости изучаемых масел критерием является отсутствие в них сгущающихся составляющих.

Для определения стабильности на хроматографическую бумагу наносили каплю гомогенизированной пробы. Бумагу вместе с пятном пробы помещали в сушильный шкаф с температурой 100 °С.

Для определения совместимости смешивают равные количества масляных проб и полученную смесь изучают как и в случае определения стабильности. Образовавшиеся на хроматографической бумаге масляные пятна сравнивают с эталонными, на основе которых можно оценивать содержание суспендированных сгущающихся образований в исследуемом топливе.

При смешивании сланцевого масла, как топочного, так и среднего, с нефтяным мазутом (соотношение 1 : 1) результат практически один и тот же, то есть оценка совместимости по шкале стандарта показала, что сланцевое масло смешивается с нефтяным мазутом нормально, образуя гомогенную смесь.

Влияние добавки сланцевого масла на вязкость, температуру вспышки и температуру застывания мазута марки 100 исследовали смешивая мазут со сланцевым маслом, составляющим от 21,0 до 66,7% от общей массы смесей. Характеристика полученных смесей приведена в табл. 2 и на рисунках 1–3.

Добавление в мазут марки 100 сланцевого масла в массовой доле 21,0 % (относительно смеси) резко снижает вязкость этой смеси – до предела, свойственного мазуту марки 40, однако температура застывания смеси остается несколько повышенной (+15 °С), в то время как по стандарту ГОСТ 10585-99 для мазута марки 40 из высокопарафинистых нефтей показатель застывания не может превышать 25 °С. При увеличении доли сланцевого масла в смеси до 50 % получают мазут, у которого показатели вязкости, температуры вспышки и застывания отвечают требованиям стандарта для мазута марки 40.

Если долю масла в смеси сланцевое масло – мазут увеличивать и дальше, значение температуры вспышки в конце концов выйдет за предел, допустимый для мазута марки 40 (90 °С), что естественным образом ограничивает количество добавляемого сланцевого масла.

Выводы

Результаты определения совместимости сланцевого масла с нефтяным мазутом показали:

- Сланцевое масло смешивается с нефтяным мазутом нормально, образуя гомогенную смесь.
- В результате смешивания нефтяного мазута марки 100 со сланцевым маслом, добавку которого можно варьировать от 40 до 65 мас.% (относительно смеси), получается топочное масло, показатели которого (вязкость, температура вспышки и температура застывания) соответствуют показателям мазута марки 40.
- Превышение 65-процентного содержания сланцевого масла в смеси лимитируется температурой вспышки, а менее чем 40-процентное – температурой застывания.
- Такие смеси позволят снизить энергетические затраты на разгрузку, хранение и перекачку мазутов и обеспечить экономию при их использовании.
- Возможность ограничиваться умеренным подогревом при подаче мазута в топочную систему повышает безопасность сжигания.
- Благодаря смешиванию сернистого мазута со сланцевым маслом снижается содержание серы относительно теплоты сгорания сжигаемого жидкого топлива.
- Существенно изменяется ценообразование исходя из различия цен мазутов марок 100 и 40.
- Увеличивается рынок сбыта сланцевых масел.

PROSPECTIVE WAY FOR ENLARGING THE MARKET OF SHALE OIL AND IMPROVING THE QUALITY OF PETROLEUM MAZOUTS

J. KANN, A. PAULS, A. ELENURM, N. GOLUBEV,
I. ROHTLA, A. KIDALOV, B. KINDORKIN

Summary

Thermal processing products of solid fuels, among these of oil shales, are the most spread liquid fuels for stationary and marine boiler installations and also for other technical purposes.

Shale oil can be considered a substitute of petrochemical mazouts. It can be used as an addition to petroleum mazouts for improving their exploitation qualities, viscosity, flash point and pour point being the most important ones.

As the object of investigations the mazout mark 100 was selected.

The compatibility of shale oil with mazout was controlled by the standard Test Method ASTM D 4740-93 for Stability and Compatibility of Residual Fuels by Spot Test.

The results obtained proved a normal compatibility of shale oil with petroleum mazout becoming evident in forming a homogenous product.

The effect of shale oil addition at improving the qualities of mazout and shale oil blends was investigated varying oil shale content from 21.0 % to 66.7 % of the blend mass.

Shale oil addition to the mazout mark 100 in the quantity 40–65 % of the total blend mass enables to get a liquid fuel whose viscosity, flash point and pour point correspond to the mazout mark 40.

The maximum quantity of shale oil in the blend is limited by the flash point, the required minimum quantity – by the pour point.

The compositions of mazout and shale oil enable to reduce the thermal costs for loading, displacement and exploiting processes.

The moderate need for preheating in the case of using such blends in fuel-burning equipment favours to increase the safety of the devices.

As a result of mixing shale oil with sulfurous mazout sulfur content of the produced combustible liquid fuel is reduced.

The price formation of liquid fuel proceeds from the different prices of mazouts mark 100 and mark 40.

The market of shale oils will enlarge.

ЛИТЕРАТУРА

1. Равич М. Б. Эффективность использования топлива. – Москва, 1977.
2. Лоскинов Б. В., Фатьянов А. Д., Микулин Ю. В., Александрова Л. А. Топлива для стационарных и судовых газовых турбин. – Москва, 1970.

3. Mölder, L., Tamvelius, H., Tiikma, L., Tshuryumova, T. Viscosity, stability and compatibility of shale oil distillates // Oil Shale. 1998. Vol. 15, No. 4. P. 391–397.
4. Mölder, L., Tamvelius, H., Tiikma, L. Viscosity and stability of distillate petroleum oil – residual petroleum oil and distillate petroleum oil – shale oil binary blends // Oil Shale. 1999. Vol. 16, No. 3. P. 239–248.

Received May 24, 2002

R. KUUSIK, H. VESKIMÄE, M. UIBU

Department of Basic and Applied Chemistry,
Tallinn Technical University
5 Elbasajõe Rd., 19086 Tallinn, Estonia

Power production based on oil shale combustion is accompanied by high carbon dioxide emissions and by the formation of alkaline waste ash. A set of laboratory experiments was carried out in order to investigate the interactions in the heterogeneous system: water suspension of ash – flue gases. Suspensions of ash were treated with model gases imitating the content of CO₂ and SO₂ in flue gases and air. Comparative experiments were carried out using the model system: suspension of pure CaO – flue gases. The aim of the experiments was to achieve the complete carbonation of oil shale ash by CO₂ from flue gases.

Experiments indicated that ash can be completely carbonated if the pH value of suspensions decreases to 9–7. The total amount of bound CO₂ reached up to 10.8 kg per ton of oil shale ash or 70.8 kg per ton of oil shale burnt for electricity production. The part of bound CO₂ formed 30.5 and 1.3 % from the carbonates and total emission of CO₂, respectively. Due to carbon dioxide binding, alkaline ash will be chemically stabilized and its negative environmental effect decreased.

Introduction

The main part of total CO₂ emitted in Estonia results from power industry based on combustion of oil shale [1]. As oil shale contains more mineral CO₂ than the other fuels, its carbon emission factor is higher, too. The solid combustion product is ash, 42–48 % of the oil shale mass burned. Decomposition products of carbonates include free Ca and Mg oxides, whose content in the ashes reaches up to 30 %. Ca and Mg oxides can be the binders of acidic gases (CO₂ and SO₂). Usability of the ashes as dry sorbents for binding SO₂ has been discussed in the articles [2–4].