

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования



**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

Ахметшин Марк Рустамович

**Снижение концентраций оксидов серы и азота при горении отходов
нефтедобычи и нефтепереработки в составе композиционных жидких топлив**

**1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук, профессор
Стрижак Павел Александрович

Томск – 2023 г.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОТХОДОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ	11
1.1. Виды и объемы отходов	11
1.2. Основные причины, источники и условия образования нефтешламов..	14
1.3. Состав, свойства и к классификации нефтешламов	16
1.4. Основные методы переработки, утилизации нефтешламов и	18
использования	18
1.4.1. Основные способы переработки нефтешламовых отходов.....	22
1.4.1.1 Физические методы переработки нефтешламов	22
1.4.1.2. Физико–химические методы переработки нефтешламовых отходов	24
1.4.1.3 Химические методы переработки нефтешламовых отходов	31
1.4.2. Методы утилизации нефтешламовых отходов	34
1.4.2.1. Захоронение нефтешламовых отходов	34
1.4.2.2. Биохимические методы утилизации нефтешламовых отходов.	36
1.4.2.3. Термохимические методы утилизации нефтяных шламов	38
Выводы по первой главе	40
2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДОЛОГИЯ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА.....	42
2.1. Экспериментальный стенд	46
2.2. Методика регистрации антропогенных выбросов при горении композиционного жидкого топлива	49
2.3. Методика приготовления композиционных жидких топлив	51
2.4. Оценка стабильности композиционных жидких топлив.....	53
Выводы по второй главе	54
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЯ	56
3.1. Сравнительный анализ факторов, влияющих на отличия концентраций газовых антропогенных выбросов при горении угольных и	

КОМПОЗИЦИОННЫХ ЖИДКИХ ТОПЛИВ	56
3.1.1. Механизмы образования оксидов серы и азота	57
3.1.2. Содержание азота и серы в исходных компонентах топливной смеси	62
3.1.3. Содержание летучих веществ	64
3.1.4. Влияние процесса испарения	68
3.1.5. Влияние температуры в камере сгорания	70
3.1.6. Влияние добавок	75
3.1.7. Пористая структура частиц и топлив	80
3.2. Анализ состава золы при горении композиционных жидких топлив ...	83
3.2.1. Технический и элементный анализ	83
3.2.2. Химический анализ	91
3.2.3. Экспресс-анализ	96
3.2.4. Сравнительный анализ	99
3.3. Антропогенные газовые выбросы при горении нефтесодержащих промышленных отходов	101
3.4. Антропогенные газовые выбросы при горении жидких топлив	109
3.5. Антропогенные газовые выбросы при горении композиционных жидких топлив и отходов нефтепереработки	112
3.6. Относительные показатели эффективности топлив	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	126

ВВЕДЕНИЕ

Достаточно большие объемы промышленных отходов формируются в процессе добычи, переработки и транспортировки нефти. Одной из причин масштабного загрязнения окружающей среды в России является сдержанное развитие технологий обращения с нефтяными отходами [1]. Из общего объема отходов нефтедобычи и нефтепереработки около 6 % вовлекаются в повторное использование и подвергаются переработке. Оставшаяся часть размещается на шламовых полигонах [2], количество которых ограничено. Специализированных площадок под локализацию отходов нефтедобычи и нефтепереработки меньше, чем установленные ежегодные нормы накопления отходов. Поэтому одним из основных вопросов при использовании нефтешламов является их утилизация [3,4]. Одним из распространенных способов утилизации отходов нефтедобычи и нефтепереработки является термическая утилизация в составе композиционных жидких топлив. В результате образуются большие объемы антропогенных газообразных веществ, оказывающих отрицательное воздействие на атмосферу. [5]. Актуальной является задача по созданию способов утилизации отходов нефтедобычи и нефтепереработки путем горения в составе композиционных жидких топлив, что способствует сокращению негативного воздействия на окружающую среду и одновременно решению задачи утилизации отходов.

Вопросы утилизации и повторного вовлечения нефтешламов и приготовленных на их основе композиционных жидких топлив изучали: Мещеряков С.В., Фетисов Д.Д., Сухонослова А.Н., Мазлова Е.А., Ручкина О.И., Свергузова С.В., Минигазимов Н.С., Ибатулин Р.Р., Ягафарова Г.Г., Сахабутдинов К.Г., Хесина А.Я., Шпербер Д.Р., Мурзакова А.Р., Сутурина Е.О., Солодкова А.Б., Яманина Н.С., Сыроварова А.М., Литвинова Т.А., Филина Н.А., Боковикова Т.Н., Кононенко Е.А. Задача использования отходов нефтедобычи и нефтепереработки в составе композиционных жидких топлив пока не решена в полной мере. Важное значение имеют диапазоны снижения антропогенных выбросов при утилизации отходов в составе композиционных жидких топлив.

Целью диссертационной работы является определение условий и характеристик снижения концентраций оксидов серы и азота при горении отходов нефтедобычи и нефтепереработки в составе композиционных жидких топлив.

Для достижения поставленной цели решались задачи:

1. Разработка методики проведения экспериментальных исследований, определения условий и установления характеристик снижения концентраций оксидов серы и азота при горении отходов нефтедобычи и нефтепереработки в составе композиционных жидких топлив.

2. Проведение экспериментальных исследований процессов образования газовых выбросов, возникающих при горении композиционных жидких топлив на основе отходов нефтедобычи и нефтепереработки.

3. Установление зависимости концентраций оксидов серы и азота от температуры в камере сгорания, доли и свойств компонентов, а также типа и объема специализированных добавок.

4. Определение эффективных условий для снижения оксидов серы и азота при горении отходов нефтедобычи и нефтепереработки в составе композиционных жидких топлив.

5. Определение оптимальных концентраций и типа компонентов, обеспечивающих существенное снижение оксидов серы и азота при горении композиционных жидких топлив.

6. Формирование обобщающих критериальных выражений, учитывающих экологические, энергетические и технико-экономические характеристики сжигания композиционных жидких топлив.

7. Проведение сравнительного анализа относительных показателей эффективности использования перспективных композиционных жидких топлив в энергетических установках.

Объектом исследования являлись нефтешламы с месторождений Восточной Сибири и полуострова Ямал, а также композиционные жидкие топлива на их основе.

Предметом исследований являлись условия и характеристики снижения концентраций оксидов серы и азота при горении отходов нефтедобычи и нефтепереработки.

Научная новизна работы заключалась в установлении основных механизмов, эффективных условий и предельных характеристик снижения концентраций оксидов серы и азота при горении отходов нефтедобычи и нефтепереработки в составе композиционных жидких топлив. Разработаны схемы снижения антропогенных выбросов при разном компонентном составе топливных смесей и тепловых режимах работы установок. Определены диапазоны температуры в камерах сгорания, обеспечивающие получение максимальной экологической эффективности применения композиционных жидких топлив по сравнению с традиционными. Вычислены значения относительного показателя эффективности композиционных жидких топлив, учитывающего экологические, энергетические, технико-экономические и социальные индикаторы. Математическая обработка экспериментальных данных позволила получить выражения для прогнозирования значений удельных характеристик термической утилизации отходов нефтедобычи и нефтепереработки.

Практическая значимость работы. Для широкой группы составов композиционных жидких топлив на основе отходов нефтедобычи и нефтепереработки, углеобогащения, деревопереработки, сельского хозяйства, отработанных технических масел определены диапазоны изменения концентраций оксидов серы и азота при сжигании топлив. Обоснованы экологические, экономические, энергетические и социальные эффекты от использования композиционных жидких топлив, приготовленных на основе отходов нефтедобычи и нефтепереработки, с органическими добавками. Экологический эффект определяется снижением объемов антропогенных газовых выбросов и возможностью повторного использования после рекультивации территорий, ранее занятыми нефтешламовыми амбарами, за счет задействования извлеченных нефтешламов в составе топлив. Экономический эффект состоит в применении отходов нефтедобычи и нефтепереработки в составе композиционных жидких топлив вместо основных видов топлив (в частности,

мазута и дизельного топлива). Энергетический эффект термической утилизации отходов в составе композиционных жидких топлив достигается за счет максимального увеличения теплотворной способности топлив и рационального смешения твердых и жидких горючих компонентов из отходов. Социальный эффект заключается в способности снизить влияние антропогенных газовых выбросов на здоровье населения и показатели смертности. Эффективная утилизация отходов с помощью термических процессов и преобразование их в композитное жидкое топливо позволяет значительно сократить выбросы вредных газов. Это сокращение способствует улучшению качества воздуха.

Результаты диссертационных исследований в этой области ценны для информирования и направления инвестиционных проектов, ориентированных на разработку и внедрение технологий утилизации промышленных отходов. Такие проекты направлены на совершенствование и оптимизацию процессов термической утилизации отходов, а также обеспечение производства высококачественных композиционных жидких топлив. С применением полученных результатов инвестиционные проекты могут быть реализованы для достижения максимальной эффективности, устойчивости и экологических преимуществ при утилизации отходов и производстве жидких топлив.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением современных программно-аппаратных комплексов, методов теоретических и экспериментальных исследований, соответствующих предмету, цели и задачам работы, математической обработки результатов эксперимента, достаточным объемом экспериментальных данных и апробацией результатов работы на всероссийских и международных конференциях.

Связь работы с научными программами и грантами. Диссертационные исследования по снижению оксидов серы и азота при горении отходов нефтедобычи и нефтепереработки выполнены при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (15–38–20006, 18–43–700001) и проекта Приоритет-2030-НИП/ЭБ-038-1308-2022 «Мультитопливные технологии замкнутого цикла для энергоустановок и двигателей» (2022–2023 гг.). Диссертация соответствует Стратегии научно-технологического развития

Российской Федерации (утверждена Указом Президента Российской Федерации от 1 декабря 2016 г. № 642, в редакции от 15.03.2021 №143). Использование композиционных жидких топлив способствует эффективной утилизации образованных отходов нефтедобычи и нефтепереработки, снижению антропогенной нагрузки на окружающую среду, а также снижению затрат на приобретение сырья, его переработку и др. Методики регистрации антропогенных выбросов, вычисления удельных показателей, определения относительных коэффициентов эффективности топливных смесей, схемы физико-химических превращений при горении отходов нефтепереработки и нефтедобычи применяются при обучении магистрантов НИ ТПУ по профилю «Автоматизация теплоэнергетических процессов» направления «Теплоэнергетика и теплотехника».

Научные положения, результаты и выводы, выносимые на защиту:

- Сжигание композиционных жидких топлив, приготовленных на основе отходов нефтедобычи и нефтепереработки, позволяет обеспечить снижение концентраций оксидов серы и азота на 20–80 % и 15–50 %, соответственно, по сравнению с прямой термической утилизацией идентичных отходов.
- Сжигание композиционных жидких топлив, приготовленных на основе отходов нефтедобычи и нефтепереработки с добавлением отходов углеобогащения и лесопиления, позволяет обеспечить снижение концентраций оксидов серы и азота на 25–65 % и 15–45 % по сравнению с прямой термической утилизацией идентичных отходов. Установлены синергетические эффекты уменьшения концентраций оксидов серы и азота в связи с совместным влиянием совокупности компонентов топлива.
- При прямой термической утилизации нефтешламов достигаются высокие значения антропогенных выбросов, нормированных относительно массы сжигаемого топлива. Удельные выбросы по сравнению с суспензиями, приготовленными на основе нефтешламов с добавками угольного шлама, воды и биомассы по CO_2 выше на 9–71 %, NO_x – 10–72 %, SO_x – 20–75 %. Обосновано существенное влияние воды и биомассы в составе суспензий на газовые антропогенные выбросы.

- Определены эффективные условия для снижения концентраций оксидов серы и азота при горении отходов нефтедобычи и нефтепереработки в составе композиционных жидких топлив. На основе полученных экспериментальных данных разработаны и апробированы схемы для описания ключевых этапов физико-химических превращений.
- Относительные комплексные (с учетом экономических, экологических, энергетических индикаторов) показатели эффективности композиционных жидких топлив с нефтешламами выше аналогичных параметров для нефти, нефтешламов, мазута и углей более чем в два раза.

Личный вклад автора в диссертационное исследование значителен и охватывает различные ключевые аспекты исследования. В частности, автор провел тщательный анализ известных решений по проблематике, разработал методики и спланировал эксперименты для достижения целей исследования, выполнил опыты с контролем ключевых погрешностей в проведенных измерениях, обработал результаты и их проанализировал, выявив закономерности, тенденции и корреляции, рассчитал и сравнил показатели относительной эффективности смесового жидкого топлива с традиционными. На основе выводов автором сформулированы практические рекомендации по применению и использованию результатов исследования.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационных исследований докладывались и обсуждались на XXIV Международном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр (Томск, 2020), XXIII Школе–семинаре молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и теплообмена в энергетических установках» (Екатеринбург, 2021), XXV Международном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр (Томск, 2021), XVI Всероссийская (VIII Международной) научно–технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЭНЕРГИЯ – 2021» (Иваново, 2021), III Международной научной конференции «Энерго–ресурсоэффективность в интересах устойчивого развития» (Санкт–Петербург, 2021), XXXVII Всероссийской конференции с

элементами научной школы для молодых ученых «Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск, 2021), Школе-конференция «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» (Шерегеш, 2023), Всероссийской конференции «Енисейская теплофизика» (Красноярск, 2023), Международном научном симпозиуме имени академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2023), Школе-семинаре молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева (Казань, 2023).

Публикации. Результаты диссертационных исследований опубликованы в 6 печатных работах, в том числе 4 статьи в журналах: «Химия твердого топлива», «Кокс и химия», «Химическое и нефтегазовое машиностроение», «Fuel».

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 142 страницах, содержит 15 таблиц, 30 рисунков, библиографический список из 172 литературных источников.

1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОТХОДОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

1.1. Виды и объемы отходов

Проблема утилизации отходов нефтеперерабатывающей отрасли имеет важное значение [1]. За весь период существования нефтяной промышленности, как части мировой экономики, переработано более 2 трлн. баррелей нефти [5]. Кратный рост потребления и переработки нефти вызван индустриальной революцией конца XIX века и событиями первой половины XX века [6]. В 70–х годах XX века в связи с развитием направлений, ориентированных на повышение эффективности предприятий, и, как следствие, повышение экологической составляющей производства, мировое научное сообщество начало проводить активные исследования, направленные на вовлечение в производство промышленных отходов [7].

Одним из лидеров по объему формируемых отходов является нефтегазовая промышленность. В последние десятилетия регистрируются перманентно растущие объемы потребления и переработки нефти [21]. Международное рейтинговое агентство опубликовало отчет [8], в котором рост потребления нефтепродуктов продолжится минимум до 2050 года. Объем образующихся отходов нефтяной промышленности продолжает увеличиваться, несмотря на то, что в последнее время большое количество предприятий поэтапно модернизируют технологические процессы, стараясь повысить качество переработки нефтехимического сырья, и, как следствие, снизить объемы образования отходов нефтедобычи и нефтепереработки.

Из исследования [9] следует, что более 80 % отходов, связанных с нефтедобычей и нефтепереработкой, образуется на нефтехимических и нефтеперерабатывающих заводах. Кроме того, при хранении, транспортировке и переработке нефтяного сырья, предприятия нефтегазовой отрасли выбрасывают значительное количество вредных веществ в окружающую среду, что наносит

ущерб экологии и экономике [10]. Многие НПЗ уже принимают меры по сокращению загрязнений, что приводит к уменьшению выбросов вредных веществ [11]. Состав сырых нефтей изменяется незначительно на макроуровне, а НПЗ ограничены в количестве перерабатываемых нефтей. Во время стационарных режимом работы заводов, количество и тип антропогенных газовых выбросов в окружающую среду можно определить экспериментальным или расчетным путем. Однако переход завода на сырье, отличающееся по физико-химическим показателям, приведет к непредсказуемым последствиям для процессов переработки, что в первую очередь скажется на количестве и качестве образования отходов [12].

Отходы, образующиеся в процессе переработки нефтепродуктов на НПЗ, разделяются на три основные категории [13,27]:

1. Шлам – отход нефтедобычи, нефтепереработки или транспортировки.
2. Остаточные отходы нефтепереработки и нефтедобычи, находящиеся в различных агрегатных состояниях (жидком, твердом, газообразном, мультифазном).
3. Коммунальные отходы и отходы строительства.

Отходы нефтедобычи и нефтепереработки, накапливаемые на НПЗ, характеризуются составом, состоящим из сложных полидисперсных систем, включающих нефть, воду и минеральные компоненты. Определенный состав и соотношение этих компонентов могут варьироваться в зависимости от типа и количества отходов, образующихся в процессе работы нефтеперерабатывающего завода.

Нефтяная составляющая шламовых отходов состоит из различных углеводородов, включающих как легкие, так и тяжелые фракции. Это может включать остаточную сырую нефть, тяжелые нефтяные остатки, а также побочные продукты процессов очистки, такие как асфальт, смола и другие тяжелые углеводороды. Широко используется вода из различных источников, включая технологическую, дождевую и воду, используемую для очистки и технического обслуживания на нефтеперерабатывающем заводе.

Минеральные компоненты шламовых отходов состоят из неорганических материалов, таких как песок, глина, ил, ржавчина и другие загрязнители, которые могут присутствовать в технологических потоках нефтеперерабатывающего завода. Также состав шламовых отходов может варьироваться в зависимости от используемых процессов переработки, типа перерабатываемой сырой нефти, эффективности систем очистки сточных вод НПЗ и других факторов. Утилизация шламовых отходов необходима для предотвращения загрязнений окружающей среды и обеспечения соблюдения правил, регулирующих утилизацию отходов в нефтеперерабатывающей промышленности. Источники образования, способы нейтрализации нефтеотходов НПЗ представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Источники поступления и способы переработки промышленных отходов нефтеперерабатывающих заводов [16]

Вид отходов	Причины образований	Способы удаления
Биологический ил	Установки биологической очистки	Термический
Осадки	Очистка дна амбаров	Складирование
Биоциды	Шлам из охлаждающих установок	Отсутствует единый метод
Этил–свинец	Шламхранилища топлива	Физико–химический
Феноляты	Переработка топлива	Отсутствует единый метод
Фенолы	Перегонка топлива	Отсутствует единый метод
Щелочь	Топливная колонна для алкирования	Химический
Сероводород	Установки обессеривания	Термический
Плавиновая кислота	Колонна алкирования	Химический

Согласно исследованиям, проведенным группой Всемирного энергетического агентства, при производстве нефти перерабатывающими заводами образуются твердые отходы и шламы, составляющие примерно от 2 до 2,5 килограмма на каждые 100 кг необработанной нефти. Около 80 % этих

отходов классифицируются как опасные в связи с наличием токсичных органических веществ и тяжелых металлов [14,15].

Существует несколько разновидностей нефтяных шламов, которые являются распространенными видами отходов, возникающих в нефтеперерабатывающей промышленности. Обосновано [17,41], что большинство компонентов шламов обладают уровнем токсичности. Воздействие отходов нефтедобычи и нефтепереработки на окружающую среду проявляется в физических и химических изменениях естественной среды обитания. Кроме того, он представляет значительный риск токсического воздействия, которое может быть вредным и потенциально опасным как для водных, так и для наземных экосистем, приводя к серьезным экологическим последствиям.

Учитывая сложность состава нефтяных шламов, введены соответствующие нормативные акты, регулирующие вопросы управления, переработки и утилизации опасных отходов.

Основное негативное воздействие на окружающую среду оказывают [5,18]: испарение углеводородов с поверхности шламовых амбаров; просачивание нефтепродуктов и солей и унос в подземные водоносные горизонты; переливы и аварийные разливы с загрязнением почвенно–растительного покрова и наземных водных источников.

1.2. Основные причины, источники и условия образования нефтешламов

Образование нефтяного шлама является распространенной проблемой на различных этапах обращения с нефтью: разведка, бурение скважин, транспортировка продукта и процессы переработки [156]. Образование нефтешлама в основном связано с тремя важными процессами [160]: добычей, транспортировкой, хранением сырой нефти, а также переработкой.

Нефтешламы, образующиеся при добыче, транспортировке и хранении нефти, состоят из остатков, образованных в стволах скважин, отложений, скопившихся на дне резервуаров для хранения, и остатков бурового раствора.

Однако наиболее существенное влияние на образование шлама оказывает процесс рафинирования, поскольку на каждом этапе процесса рафинирования образуются различные типы остатков [162], в том числе сложные трехфазные смеси.

Нефтешламы разделяются на несколько групп [19]: грунтовые, донные и пластовые. Грунтовые шламы могут возникать в результате разливов нефти на землю при авариях или эксплуатационной деятельности. На образование резервуарного шлама в резервуарах для хранения нефти влияет взаимодействие различных факторов, в том числе нефтяных углеводородов, резервуарных металлов, воды, кислорода и механических примесей [20].

Флотаторы и нефтеловушки [157] являются основными источниками образования нефтешлама. Некоторые заводы периодически удаляют образовавшийся шлам в шламонакопители, но другие оборудованы скребковыми механизмами для его удаления [157]. В эксплуатируемых системах шламоудаления недостатком является то, что объем транспортной воды при транспортировке флотационной пены превышает объем образующегося шлама в 6–8 раз [21]. В результате использования транспортной воды в очистных сооружениях, влажность нефтешлама повышается до уровня 80—90 %. Состав шлама, который поступает в шламонакопители, может варьироваться в зависимости от источника его образования [159].

Хранение нефтешламов происходит в шламонакопителях, которые представляют земляные сооружения глубиной от 2 м до 4 м. Для уменьшения фильтрации накопительные отвалы оборудуются защитными мерами, такими как щебеночные или бетонные экраны и глиняные барьеры. Однако накопление шлама в этих резервуарах происходит без должной сортировки и учета, что приводит к старению эмульсий, осаждению тяжелых примесей и испарению легких углеводородов. Шламохранилища занимают значительные площади пригодных для использования земель и служат одним из основных источников загрязнения атмосферы на действующих заводах.

Состав шлама имеет заметные вариации усредненных значений [23] и состоит из воды, нефтепродуктов и механических примесей. Концентрация

механических примесей оценивается исходя из среднегодового загрязнения сточных вод (около 250 мг/л) [22]. Принято считать, что на каждые 1000 м³ общезаводских сточных вод образуется 3,0–3,5 м³ нефтешламов.

1.3. Состав, свойства и классификация нефтешламов

На текущий момент имеется несколько классификаций нефтесодержащих отходов, основанных на различных критериях [25,26]. Целью создания такой классификации является систематизация отходов на основе их состава и свойств. В таблице 1.2 представлены различные классы нефтяных отходов.

Таблица 1.2 – Виды классификации нефтесодержащих отходов [27]

Классификация нефтесодержащих отходов	
Группа 1	1. Сбросы при зачистке нефтяных резервуаров. 2. Аварийные разлив и амбарные шламы.
Группа 2	3. Грунтовые нефтяные шламы. 4. Природные нефтяные шламы. 5. Резервуарные нефтяные шламы.
Группа 3	6. Жидкие нефтеотходы. 7. Отходы ремонта. 8. Смолисто–парафиновые отложения.
Группа 4	9. Безреагентные шламы. 10. Реагентные шламы. 11. Отработанные масла.
Группа 5	12. Тяжелые маслянистые шламы. 13. Немаслянистые шламы.

Для составления точного паспорта отходов и определения подходящих способов утилизации нефтешламов необходим комплексный анализ с определением компонентного и группового состава нефтепродуктов, уровня минерализации, содержания тяжелых металлов и прочих примесей. Состав нефтешлама полидисперсен и зависит от определенных технологических

процессов. В шламах содержатся нефтепродукты, механические примеси и воды. Типовой состав нефтяного шлама представлен в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Типовой состав нефтяного шлама [28]

Место образования нефтяного шлама	Фазовый состав, % масс		
	нефтяная фаза	водная фаза	механические примеси
Донный нефтяной шлам	35–75	20–60	до 5
Нефтяной шлам в установках	10– 40	20–80	10–40
Нефтяной шлам в сепараторах	15–45	25–80	5–30

В процессе складирования и длительного хранения нефтяного шлама в нем происходят химические и физические изменения. При длительном хранении нефтяного шлама в структуре формируется ряд слоев:

1. Верхний – состоит из коллоидной смеси углеводородов с примесями воды и механических частиц.
2. Средний – представляет эмульсию с содержанием воды 70–80 % и механических примесей 1,5–15 %.
3. Нижний – практически полностью состоит из отстоявшейся минерализованной воды.
4. Придонный – представляет осадок ила на дне.

Известно [29], что соотношение между объемом переработанной нефти и образовавшимся нефтяным шламом составляет 1 тонну отходов на 480 тонн переработанной сырой нефти. Следовательно, чем выше производительность, тем больше нефтяного шлама образуется. Рисунок 1.1 показывает объемы нефтепереработки за период с 1980 по 2019 годы. Ежегодно образуется свыше 60 миллионов тонн нефтяного шлама, что составляет 1 миллиард тонн нефтяного шлама по всему миру. Общий объем производства нефтяного шлама продолжает расти в связи с увеличением мирового спроса на нефтепродукты [30,37].

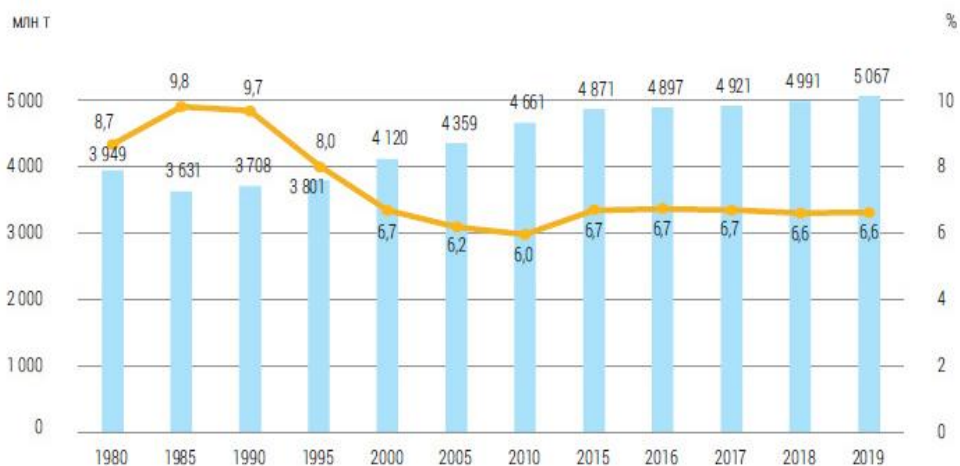


Рисунок 1.1 – Объемы нефтепереработки за период с 1980 по 2019 годы

В процессе технологической переработки нефтяных шламов применяются различные технологические приемы, выбор которых зависит от физико-химических свойств самих шламов. Однако стоит отметить, что формирование подхода к утилизации или повторному использованию нефтяного шлама является сложным процессом, и в настоящее время нет четко определенного комплексного подхода на основе существующих технологий [33].

Углубленное исследование химического состава, структуры и свойств компонентов углеводородной части нефтешлама, а также изучение перспективных способов использования нефтяных шламов позволяют детализировать все этапы переработки и извлечения отдельных фракций для утилизации [34].

1.4. Основные методы переработки, утилизации нефтешламов и использования

Общепринятый подход к процессу переработки и утилизации нефтеотходов представляет схему, в которой последовательно указаны основные этапы [35]:

1. Сбор отходов нефтедобычи и нефтепереработки из шламовых амбаров.
2. Предварительная обработка и подготовка для возможности транспортировки и последующей утилизации или повторного вовлечения.

3. Транспортировка к установкам для переработки и утилизации.
4. Определение физико–химических параметров нефтешлама.
5. Определение технологического приема для переработки и утилизации.
6. Переработка и утилизация.

На первом этапе происходит изъятие нефтяного шлама. В случае забора нефтяного шлама из открытого резервуара–амбара используется механизированная погрузочная техника. Если изъятие проводится из закрытого резервуара, то забор осуществляется при использовании специальных автоматизированных шиберов [36].

Выбор технологического приема для утилизации или переработки нефтяного шлама основан на определении физико–химических свойств шлама. Основным показателем служит процентное содержание углеводородов (так же определяется фаза: жидкая, гелеобразная, твердая) и воды. Используются показатели доступности различных методов и иные факторы технического, логистического, экономического характера [37].

Обычно на втором этапе процесса происходит обезвоживание или обезмасливание нефтешлама для окончательного удаления жидкой фазы [81]. Это может быть достигнуто, например, с помощью центрифугирования, где шлам подвергается вращательному движению, позволяющему разделить жидкую фазу от взвешенных частиц [81].

Переработка нефтяного шлама включает извлечение нефти или углеводородов для различных целей. Извлечение нефти является наиболее предпочтительным вариантом при наличии значительного количества углеводородов в шламе. Реализация этого подхода дает множество преимуществ, включая извлечение ценной нефти, уменьшение накопления опасных отходов за пределами специально отведенных промышленных зон, предотвращение повышенного уровня загрязнения и сокращение потребления не возобновляемых источников энергии. Шлам с содержанием масла менее 40 % можно отнести к категории шлама с низким содержанием масла. Однако с экономической точки зрения целесообразно оценивать целесообразность извлечения нефтешламов,

содержащих более 10 % нефти. Разработаны многочисленные методы извлечения нефти из шлама, включая экстракцию растворителем, центрифугирование, процессы с поверхностно-активными веществами, дистилляцию/пиролиз, микроволновую обработку, замораживание/оттаивание, электрокинетические методы, ультразвуковую обработку, пенную флотацию, адсорбцию и фильтрацию. Важно отметить, что в то время как некоторые методы подверглись обширным исследованиям и реализованы в лабораторных масштабах, другие, включая обработку замораживанием/оттаиванием, электрокинетические методы, ультразвуковую обработку и пенную флотацию, остаются в основном в сфере лабораторных исследований [38].

С точки зрения удаления воды из нефтешламов и других нефтяных отходов, изучены различные методы. К ним относятся перколяция, механические методы, такие как шейкеры, гидроциклоны и отстойники, а также загустители для предварительного обезвоживания. Кроме того, такие методы, как центрифугирование, фильтрация под высоким давлением, вакуумная фильтрация, ленточные прессы, шнеки, процессы замораживания/оттаивания, электрокинетические методы, ультразвуковое облучение, использование реактива Фентона с опилками, химическая обработка, применение поверхностно-активных веществ и испарение (нагрев, сушка) исследованы на предмет их эффективности в удалении воды [39,74]. При выборе технологии переработки нефтеотходов, важными факторами являются их рентабельность и целесообразность для потребителя. Однако также следует учитывать комплексную защиту окружающей среды при обработке или утилизации отходов, так как конечные продукты переработки должны иметь сниженную токсичность. Литературные данные, включая научные статьи, патенты и коммерческие предложения, позволяют получить информацию о различных подходах и технологиях в этой области [19].

Утилизация отходов как вторичных материальных ресурсов действительно является приоритетным и стратегически важным аспектом обращения с отходами. Этот подход, часто называемый переработкой отходов или рекуперацией ресурсов, включает обращение с отходами как с ценными ресурсами, которые

можно повторно использовать, перерабатывать или преобразовывать в новые продукты или источники энергии. Переработка и повторное использование отходов помогает свести к минимуму потребность в извлечении и переработке природных ресурсов из окружающей среды. Это, в свою очередь, снижает потребление энергии, выбросы парниковых газов и загрязнение окружающей среды, связанные с традиционными процессами добычи ресурсов и производства. Это также помогает сохранить естественную среду обитания и смягчить воздействие на экосистемы. За счет повторного использования и переработки отходов можно снизить спрос на сырье, такое как минералы, металлы и древесина. Это сохраняет природные ресурсы, запасы некоторых из которых могут быть ограничены, и помогает обеспечить их доступность для будущих поколений. Переработка отходов часто требует меньше энергии по сравнению с процессами добычи, переработки и производства, связанными с первичными ресурсами. Экономия энергии достигается за счет отказа от энергоемких процессов, необходимых для добычи, транспортировки и переработки сырья. Кроме того, некоторые отходы могут использоваться в качестве альтернативного топлива или сырья для производства энергии, способствуя выработке возобновляемой энергии. Сектор переработки и обращения с отходами может создать новые рабочие места и стимулировать экономический рост. Отрасли переработки отходов и восстановления ресурсов требуют квалифицированной рабочей силы для сбора, сортировки, обработки и производства. Более того, переработка и повторное использование материалов может привести к экономии средств для предприятий, снижению зависимости от импортного сырья и созданию новых рынков для переработанных продуктов. Использование подхода «отходы к ресурсам» соответствует принципам экономики замкнутого цикла. Вместо того, чтобы следовать линейной модели, экономика замкнутого цикла фокусируется на сохранении ресурсов в использовании как можно дольше за счет процессов переработки, повторного использования и регенерации. Этот переход к экономике замкнутого цикла направлен на минимизацию образования отходов и максимальную эффективность использования ресурсов. Многие страны внедрили

нормативные акты и политики, направленные на продвижение методов обращения с отходами, в которых приоритет отдается восстановлению и переработке ресурсов. Соблюдая эти правила, предприятия и отрасли могут обеспечить их соблюдение и избежать штрафов, способствуя формированию культуры ответственного обращения с отходами.

Обращаясь с отходами как с ценным ресурсом, их можно перерабатывать и повторно использовать, что снижает потребность в первичных материалах и сводит к минимуму образование отходов. Этот переход к экономике замкнутого цикла способствует устойчивости и повышает эффективность использования ресурсов, что в конечном итоге ведет к более устойчивому и экологичному будущему.

При выборе оптимальной технологии переработки и утилизации нефтехимических отходов необходимо учитывать несколько основных критериев. Точное определение качественного и количественного состава, объемов и свойств отходов имеет решающее значение для принятия обоснованных решений. Кроме того, важно учитывать факторы, которые потенциально могут преобразовать отходы. При разработке технологии приоритет должен быть направлен на минимизацию негативного воздействия на окружающую среду при высокой технико-экономической эффективности [24]. Для достижения эффективного управления отходами необходимо совершенствовать методы, которые охватывают как традиционные для управления отходами, так и меры по их сокращению. Проведение экологического мониторинга на всех этапах для обеспечения оценки и контроля воздействия на окружающую среду. Таким образом, можно реализовать устойчивые и экологически безопасные решения для управления нефтехимическими отходами.

1.4.1. Основные способы переработки нефтешламовых отходов

1.4.1.1 Физические методы

Физические методы обработки нефтяных шламов включают механические

разделения, гравитационное отстаивание, центрифугирование и фильтрацию после усреднения [160] с целью обезвоживания и утилизации.

Обезвоживание осадка достигается за счет использования загустителя, который способствует компактному осаждению твердых частиц [40]. Загуститель повышает концентрацию твердых частиц в осадке с 3 % до 10–15 % и обеспечивает эффективное разделение стока для последующей обработки осадка. Затем уплотненный осадок подвергают фильтрации или центрифугированию для дальнейшего обезвоживания.

Фильтрация является широко используемым методом обезвоживания осадка и эффективна для обработки осадка с низкой концентрацией углеводородов, так как более высокие концентрации потенциально могут засорить или растворить фильтровальную ткань [161]. Благодаря процессу фильтрации в осадке снижается содержание воды, что приводит к снижению затрат на топливо и транспортировку и, как следствие, к снижению затрат на утилизацию. Однако методы пресс-фильтрации, как правило, разделяют нефтешлам на твердые примеси и жидкость, но имеют ограниченную производительность. Этот подход не полностью решает вопросы, связанные с утилизацией твердой фазы и очисткой воды [163].

Центрифугирование является жизнеспособным методом, особенно когда содержание масла в осадке превышает 10 % [170]. Использование центрифуги позволяет свести к минимуму образование отходов и получить дополнительную прибыль за счет продажи регенерированного масла. Для сбора шлама из глубоких мест используются специальные шламоприемные устройства, а насосная система установлена на плавучем понтоне. При необходимости для нагрева нефтяного шлама используется пар. Собранный шлам обрабатывается аналогично нефти, включая нагревание и добавление флокулянтов или деэмульгаторов для облегчения разделения на три фазы – твердый осадок, воду и масло [164].

Механическое извлечение углеводородов из бурового шлама включает удаление значительных механических примесей и разделение фаз путем центрифугирования или отстаивания. Этот метод подходит, когда пульпа содержит значительное количество жидких углеводородов, что может

компенсировать затраты на обработку. Однако этот метод связан с образованием механических примесей при высоких концентрациях мазута и загрязненной жидкой фазы, что требует дополнительной нейтрализации [41].

1.4.1.2. Физико–химические методы

Физико-химические методы обработки включают различные подходы, такие как электрохимические, электрокинетические и электромагнитные [42]. Электрохимические процессы, в том числе электролиз, электрофлотация, электрокоагуляция, электрохимическое обеззараживание, ионный обмен, электродиализ, электрохимическое окисление и выщелачивание, являются методами, используемыми для различных целей при обработке и обращении с отходами. Электролиз включает разложение вещества с помощью электрического тока. В контексте обработки отходов электролиз можно использовать для разрушения опасных веществ и превращения их в более безопасные продукты. Электрофлотация – процесс, в котором используется электрическое поле для отделения взвешенных частиц или загрязняющих веществ от жидкой среды. Он включает в себя образование пузырьков газа на электродах, которые выносят частицы на поверхность для удаления. Электрокоагуляция – метод, при котором ионы металлов генерируются на аноде для дестабилизации и агрегации коллоидных частиц или загрязняющих веществ, присутствующих в воде или сточных водах. Этот процесс помогает в удалении взвешенных твердых частиц, органических веществ и некоторых тяжелых металлов. Электрохимическая дезинфекция предполагает использование электрического тока для уничтожения или инактивации микроорганизмов в воде или сточных водах. Это может быть эффективным методом дезинфекции и снизить зависимость от химических дезинфицирующих средств. Ионный обмен – процесс, при котором ионы в растворе заменяются ионами с аналогичным зарядом из твердого полимерного материала. Он обычно используется для удаления тяжелых металлов, радионуклидов и других загрязнителей из воды или сточных вод. Электродиализ

– мембранный процесс разделения, в котором используется электрическое поле для селективного переноса ионов через ионообменные мембраны. Он используется для опреснения, удаления определенных ионов и концентрирования или очистки растворов. Электрохимическое окисление включает использование электрического тока для запуска химических реакций, которые разрушают органические загрязнители или превращают их в менее вредные вещества. Электрохимическое выщелачивание представляет процесс, при котором металлы извлекаются из руд или отходов с помощью электрического тока и выщелачивающего раствора. Описанные электрохимические процессы предлагают ряд возможностей для обработки и управления различными типами отходов, предлагая потенциальные решения для контроля загрязнения и восстановления ресурсов [25]. Некоторые из этих методов обладают высокой эффективностью (до 99 %). Однако их применение в большом масштабе ограничено из-за значительного потребления электроэнергии и сложности необходимой аппаратуры.

Очистка осадков путем замораживания и оттаивания действительно является высокоэффективным методом разделения эмульсий, особенно в холодных регионах. Этот метод использует различные точки замерзания воды и углеводов для облегчения процесса разделения. Разделение эмульсии путем замораживания и оттаивания может происходить по двум различным механизмам. В первом случае при замораживании эмульсии водная фаза замерзает раньше углеводородной. Когда вода замерзает и расширяется, капли замерзшей воды сливаются, в результате эмульсия разрушается. Это приводит к образованию более крупных капель воды в углеводородной фазе. Впоследствии, по мере повышения температуры и оттаивания, замерзшие капли воды начинают таять. Постепенное оттаивание водной фазы приводит к выделению воды, которую можно отделить от углеводородной фазы. Этот процесс помогает отделить и удалить воду из эмульсии, что позволяет очистить осадок. Метод замораживания и оттаивания особенно эффективен в холодных регионах, где для процесса разделения можно использовать пониженные температуры. Реализуется

эффективный и экологически безопасный подход к разделению эмульсий, снижая потребность в дополнительных химикатах или энергоемких процессах.

В процессе оттаивания масляная фаза объединяется из-за поверхностного натяжения, что позволяет разделить смесь нефти и воды на две отдельные фазы под действием силы тяжести. Во втором механизме углеводородная фаза замерзает раньше водной, что приводит к образованию прочной решетчатой структуры, включающей капли воды в процессе замораживания. Замерзшие капельки постепенно разрушают решетку, что позволяет незамерзшим капелькам воды проникать сквозь нее и соединяться друг с другом, образуя микроканалы. При размораживании капельки воды сливаются, приводя к инверсии фазы, и нестабильная смесь нефти и воды разделяется на две фазы под воздействием гравитации [43].

Метод замораживания-оттаивания перспективен для обезвоживания и извлечения нефти из нефтешлама. Используются различные точки замерзания воды и масла для облегчения процесса разделения. В процессе замораживания-оттаивания нефтяной шлам подвергается замораживанию. Вода, содержащаяся в шламе, затвердевает, образуются кристаллы льда. При замерзании вода расширяется, что приводит к разрушению структуры ила и высвобождению захваченной жидкости. Это приводит к образованию слоев льда и концентрации нефти в оставшейся незамерзшей части. После стадии замораживания шлам подвергается оттаиванию, что позволяет отделить талую воду от масляной фазы. Талая вода может быть собрана и подвергнута дальнейшей обработке или утилизации. Оставшееся масло можно восстановить и переработать для повторного использования или утилизации. Метод замораживания-оттаивания имеет ряд преимуществ, таких как простота, низкое энергопотребление и минимальное использование химикатов. Это также относительно безопасный для окружающей среды подход по сравнению с некоторыми другими методами. Однако важно отметить, что эффективность метода замораживания-оттаивания может варьироваться в зависимости от конкретных характеристик нефтешлама, таких как его состав и температурный режим. В целом, метод очистки

замораживанием-оттаиванием является перспективным подходом к обезвоживанию и извлечению нефти из нефтешлама, и дальнейшие исследования и разработки в этой области могут привести к повышению эффективности и оптимизации процесса [142].

Однако, для промышленного применения необходимо провести дополнительные исследования по определению оптимального времени замерзания и связанных с ним расходов. Стоит отметить, что процесс замораживания может быть относительно медленным и энергоемким, что повышает его стоимость. В связи с этим, метод очистки с использованием замораживания и размораживания может быть особенно перспективным в холодных регионах, где возможно естественное замерзание. Кроме того, эффективность этого метода обратно пропорциональна содержанию твердой фазы в нефтешламах, что позволяет его применять в основном для разделения резервуарных нефтешламов, содержащих небольшое количество механических примесей [44].

Жидкая экстракция – широко используемый метод восстановления почв, загрязненных нефтью [127]. В этом методе нефтесодержащие отходы тщательно смешивают с экстрагентом для достижения полной однородности. Затем смеси отстаиваются, проводится последующая перегонка для отделения масла от растворителя. На эффективность процесса экстракции влияет несколько факторов, включая температуру, давление, соотношение растворителя и суспензии, а также характеристики смешиваемости и растворимости участвующих соединений. Обычно для ускорения растворения органических компонентов в растворителе используют нагревание и перемешивание. Хотя повышенные температуры могут ускорить процесс экстракции, но также создают риски, такие как потеря нефтяных углеводородов и растворителей в результате испарения, а также повышенный потенциал пожаро- и взрывоопасности.

Снижение температуры экстракции в процессе обработки нефтешламов может снизить затраты, но также снижает эффективность извлечения нефти. Это снижение температуры может быть достигнуто за счет уменьшения давления

дистилляции, что не только помогает экономить энергию, но и предотвращает разрушение растворителей. Кроме того, на количество и качество восстановленного масла влияет соотношение растворителя и шлама [154]. Исследования показали, что увеличение этого отношения снижает содержание смол и асфальтенов в добываемой нефти [111]. Экстракция растворителем обычно считается простым, но эффективным методом извлечения углеводородов из твердых или полутвердых нефтяных шламов, что приводит к уменьшению объема. Этот процесс является относительно быстрым и может обрабатывать большие объемы нефтяного шлама, при этом объем смесителя является определяющим фактором [101]. Для сведения к минимуму потери растворителя, целесообразно использовать закрытый и непрерывный процесс экстракции. Для удаления растворителя требуется тепло, что требует использования теплообменника для минимизации затрат на энергию.

Однако одной из основных проблем, связанных с экстракцией растворителем для переработки нефтешламов, является необходимость значительного количества органических растворителей, что может привести к серьезным экономическим и экологическим проблемам. Для решения этой проблемы разрабатываются альтернативные методы. Одним из таких методов является сверхкритическая флюидная экстракция, которая обеспечивает более быстрое извлечение нефтяных углеводородов из матрицы почвы по сравнению с обычными растворителями. Важно отметить, что он не требует использования органических растворителей. Тем не менее, при работе с большими объемами нефтешламов этот метод может столкнуться с проблемами, связанными с низкой эффективностью и нестабильностью процесса [21, 45].

Микроволновое излучение работает в диапазоне частот от 300 МГц до 300 ГГц, причем частоты около 900 МГц и 2450 МГц обычно используются в промышленности по техническим причинам. Микроволновое излучение обладает отличительным свойством, которое отличает его от традиционных методов нагрева: его способность проникать в материалы и вызывать, нагрев за счет взаимодействия с электромагнитным полем. Эта уникальная характеристика

делает микроволновое излучение эффективным инструментом для различных применений, включая разделение эмульсий и крекинг тяжелых углеводородов.

В случае разделения эмульсии микроволновое излучение может быстро поднять температуру эмульсии, что приведет к снижению вязкости. Повышенная температура ослабляет межмолекулярные силы, скрепляющие эмульсию, что позволяет быстрее и эффективнее разделить составляющие фазы. Это может быть особенно выгодно в таких отраслях, как нефть и газ, очистка сточных вод и пищевая промышленность, где разделение эмульсии является распространенной проблемой.

Кроме того, микроволновое излучение может способствовать крекингу тяжелых углеводородов. Крекинг — это процесс, при котором крупные сложные молекулы углеводородов расщепляются на более мелкие и более ценные фракции. Интенсивный нагрев, вызванный микроволновым излучением, способствует термическому разложению тяжелых углеводородов, что позволяет получать более легкие фракции с более высокой рыночной стоимостью. Это может быть полезно в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, где важно преобразование тяжелых углеводородов в более легкие продукты.

Эффективность микроволнового нагрева обусловлена его способностью избирательно и быстро нагревать определенные материалы или компоненты в смеси. В отличие от обычных методов нагрева, основанных на проводимости или конвекции, которые нагревают всю систему, микроволновое излучение нацелено на молекулы, которые могут поглощать электромагнитную энергию, что приводит к локализованному и эффективному нагреву. Такой сфокусированный подход к нагреву может привести к экономии энергии и улучшению управления технологическим процессом.

Кроме того, процессы с использованием микроволн часто демонстрируют более короткое время реакции по сравнению с обычными методами. Быстрый и равномерный нагрев, обеспечиваемый микроволновым излучением, обеспечивает более быструю передачу тепла и кинетику реакции, что приводит к сокращению времени обработки. Этот аспект экономии времени может повысить

производительность и общую эффективность процессов в различных отраслях.

Важно отметить, что, хотя микроволновое излучение дает ряд преимуществ для нагрева и обработки, оно также требует оптимизации таких параметров, как уровень мощности, время воздействия и состав образца, для достижения желаемых результатов. Необходимо принять меры предосторожности для обеспечения надлежащего обращения с микроволновым оборудованием и предотвращения потенциальных опасностей, связанных с высокими температурами и электромагнитным излучением.

Взаимодействие микроволнового излучения с материалами зависит от их диэлектрических свойств. Материалы с низкой диэлектрической проницаемостью пропускают микроволновое излучение с минимальным поглощением энергии, в то время как материалы с высокой диэлектрической проницаемостью могут поглощать микроволновую энергию. Этот избирательный нагрев выгоден для разделения смесей с различными диэлектрическими свойствами, таких как эмульсии вода/масло. Более высокая диэлектрическая проницаемость воды по сравнению с маслом позволяет ей поглощать больше микроволновой энергии. Это поглощение энергии приводит к нагреву и усилению молекулярного движения, что, в свою очередь, снижает поверхностное натяжение на границе раздела вода-нефть.

Микроволновое излучение также влияет на полярность молекул воды. Переменное электрическое поле, создаваемое микроволнами, вызывает переориентацию молекул воды, разрушая двойной электрический слой на границе раздела нефть-вода. Двойной электрический слой состоит из заряженных ионов и молекул, окружающих капли воды в эмульсии. Разрушая этот слой, микроволновое излучение способствует слиянию капель воды и масла, облегчая разделение эмульсии.

В целом эти механизмы способствуют разделению эмульсий, способствуя слиянию водной и масляной фаз. Повышенное поглощение энергии водой в сочетании с разрушением двойного электрического слоя помогает преодолеть силы, удерживающие эмульсию вместе, позволяя каплям легче соединяться и

разделяться.

Важно отметить, что эффективность разделения эмульсии с помощью микроволн может зависеть от различных факторов, таких как состав эмульсии, частота микроволн, уровень мощности и время обработки. Оптимизация этих параметров имеет решающее значение для достижения эффективного и успешного разделения эмульсии с помощью микроволнового излучения.

На эффективность СВЧ-облучения при деэмульгации нефтешлама влияет несколько факторов, в том числе мощность источника СВЧ, продолжительность обработки, наличие ПАВ, рН водной фазы, минерализация и другие свойства нефтешлама, а также отношение воды к маслу. Регулировка рН водной фазы может повысить нестабильность эмульсии за счет увеличения гидрофильности. Однако повышение проводимости водной фазы может повысить эффективность микроволнового нагрева. Несмотря на потенциал промышленного применения микроволнового излучения для обработки нефтешламов, его использование в настоящее время ограничено из-за потребности в специализированном оборудовании и возможных высоких эксплуатационных затрат [46].

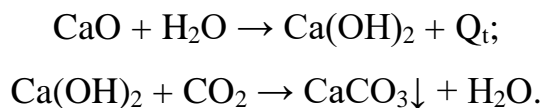
1.4.1.3 Химические методы

Химические методы предлагают различные технологии [47] обработки нефтешламов, включая промывку, химическое окисление, экстракцию и капсулирование. Для отмывки углеводородов от шлама используются передовые детергенты, но возникают ограничения из-за возможного образования загрязненных механических примесей и жидких фаз. Целесообразно сочетать этот метод с механическими подходами. Процесс промывки включает загрузку нефтезагрязненного грунта, подачу подогретой воды и ПАВ с последующим перемешиванием. Нефтепродукты поднимаются на поверхность, а почва впоследствии высыхает. Нефтедержащие жидкости можно очищать с помощью сорбентов или центрифуг. Обезвоживание почвы осуществляется гидроциклонами и центрифугами.

Химические методы обработки нефтешламов включают экстракцию селективными экстрагентами, капсулирование пластификаторами и добавками, обработку гидрофобизаторами с использованием гашеной и негашеной извести или других материалов [65]. Основная концепция заключается в обработке нефтешламов химическими веществами, образующими структуру, нейтрализующую загрязняющие вещества и препятствующую их попаданию в окружающую среду. Такие методы значительно снижают вред окружающей среде и позволяют получать коммерчески выгодные продукты для различных отраслей промышленности. Очистка разливов нефти с поверхности воды может включать использование эмульгаторов, которые разлагаются бактериями. Нефтяные пятна помогают рассеивать отходы, но могут подвергаться биохимическому окислению. Исследованы также магнитные жидкости, представляющие собой сложные полидисперсные коллоидные системы, содержащие воду, масляные фазы и механические примеси. Эти жидкости при перемешивании образуют смесь, которую можно собрать с помощью магнитных устройств [48, 49].

Для герметизации используются различные материалы, такие как зола-уноса, гипс, глина, портландцемент, зола-унос класса F, зола-унос класса C, кальцинирующий порошок, мелкий доменный шлак, фосфогипс, гашеная и негашеная известь, термопластичная органика (асфальт), органические полимеры и песок [50]. Процесс включает смешивание масляной пульпы с твердыми добавками для создания матрицы, которая эффективно улавливает масла и металлы, предотвращая их выщелачивание. Известь обычно используется для герметизации отложений из-за ее общепризнанных преимуществ [129]. Исследования показывают, что добавление извести вызывает физические и химические изменения в нефтешламах, способствуя адсорбции углеводородов и иммобилизации металлов в виде нерастворимых солей. Повышенный уровень pH, обеспечиваемый известью, играет жизненно важную роль в этом процессе. Некоторые вещества могут быть добавлены для предотвращения загрязнения от кислотных отложений при создании гидрофобной матрицы. Негашеную известь часто предпочитают из-за ее дезинфицирующих свойств. При смешивании с

влажными отходами реагент подвергается гидратации, а при взаимодействии с углекислым газом атмосферы образует карбонат кальция [51]:



При переработке нефтешлама температура повышается до 60–100 °С, что приводит к испарению лишней воды и превращению шлама в твердый сыпучий материал [164]. Частицы этого материала покрыты гидрофобной оболочкой, обладающей водонепроницаемыми свойствами. Инкапсулированные углеводороды остаются заключенными внутри оболочки из-за ее высокой прочности и непроницаемости. Микропоры внутри оболочки, заполненные жидкими углеводородами, повышают гидрофобность поверхности и снижают смачиваемость частиц, повышая устойчивость к водным средам (включая грунтовые воды и кислотные дожди) и циклическому замораживанию. Вероятность выделения содержимого капсулы в водный раствор значительно снижается. В течение 1–3 месяцев поверхность подвергается карбонизации, в результате чего повышается прочность. Инкапсулированный материал демонстрирует устойчивость к объемному давлению до 5 МПа без значительной деградации, циклического замораживания или воздействия слабокислых сред.

Нефтешламы, состоящие из водной эмульсии нефтепродуктов, механических примесей и других загрязняющих веществ, можно эффективно обрабатывать, используя комбинацию водной суспензии золы-уноса и небольшого количества полимера [54]. В случае легкого нефтяного шлама сгущение происходит в резервуаре, оборудованном мешалками. Для нефтешламов, содержащих тяжелые нефтепродукты и механические примеси, для обработки золой-уносом применяют шнековый смеситель. Полученный шлам и продукты перемешивания впоследствии вывозятся на специально отведенные свалки для надлежащей утилизации отходов. Для предотвращения вымывания полигоны должны быть надлежащим образом гидроизолированы. Переработанный материал демонстрирует быстрое отверждение, облегчая транспортировку для использования в дорожном строительстве, а место

захоронения можно засыпать слоем почвы и использовать для выращивания растительности.

1.4.2. Методы утилизации нефтешламовых отходов

1.4.2.1. Захоронение

Полигон представляет специально отведенное место для захоронения отходов, где размещаются в выкопанной яме, созданной естественным или искусственным образом, и управляются в соответствии с правовыми нормами. Хотя захоронение отходов остается одним из наиболее рентабельных методов удаления отходов в некоторых странах, такие проблемы, как ограниченность подходящих площадок и сложности с получением разрешений, могут привести к увеличению затрат на удаление отходов. одной из основных задач при эксплуатации полигона является защита подземных вод от загрязнения, вызванного фильтратами. Под фильтратом понимается жидкость, которая просачивается сквозь отходы на свалке, собирая по пути различные растворенные и взвешенные вещества. Если эти вещества растворимы и вредны, могут загрязнять грунтовые воды и близлежащие поверхностные воды при выпадении осадков, делая их непригодными для использования. Для предотвращения или сведения к минимуму загрязнение подземных вод фильтратом, операторы полигонов применяют различные меры и передовой опыт.

Системы облицовки: современные свалки спроектированы с системами облицовки, которые действуют как барьеры между отходами и подстилающей почвой. Эти облицовочные системы обычно включают слои непроницаемых материалов, таких как глина или синтетические геомембраны, для предотвращения просачивания фильтрата в грунтовые воды.

Сбор и очистка фильтрата: полигоны включают системы сбора фильтрата, такие как трубы и дренажные слои, для улавливания и сбора фильтрата, который образуется на свалке. Этот собранный фильтрат затем направляется на очистные

сооружения, где он проходит соответствующие процессы обработки для удаления или нейтрализации загрязняющих веществ перед утилизацией.

Покрытие свалки: адекватное покрытие свалки ежедневным, промежуточным и окончательным покрытием помогает свести к минимуму проникновение осадков в массу отходов. Эти покрытия обычно состоят из уплотненной почвы, геомембраны, геотекстиля или комбинации этих материалов для уменьшения проникновения воды и ограничения образования фильтрата.

Управление ливневыми стоками: используются надлежащие методы управления ливневыми стоками, чтобы контролировать поток дождевой воды через поверхность свалки и предотвращать ее прямой контакт с отходами. Это включает в себя строительство инженерных дренажных систем, отводных каналов и отстойников для сбора и очистки ливневых стоков перед их сбросом в близлежащие водоемы.

Мониторинг и соблюдение требований: операторы полигона регулярно контролируют качество грунтовых вод в контрольных колодцах, расположенных по периметру полигона, для оценки воздействия полигона на грунтовые воды. Мониторинг помогает обнаружить потенциальное загрязнение и принять своевременные корректирующие меры для защиты ресурсов подземных вод.

Осуществляя эти меры и придерживаясь строгих правил и инструкций, операторы полигонов стремятся защитить грунтовые воды и предотвратить загрязнение, вызванное фильтратами. Защита подземных вод имеет решающее значение для обеспечения наличия чистых и безопасных водных ресурсов для потребления человеком, сельского хозяйства и сохранения экосистем. Таким образом, ключевые аспекты для такого обращения с отходами включают [52]:

- внедрение непроницаемых систем локализации, которые могут включать использование глины, пластиковой пленки или многослойных вкладышей со встроенными дренажными системами, в зависимости от региональной практики;

- обязательные протоколы мониторинга для оценки эффективности мер по предотвращению загрязнения, часто включающие регулярный отбор проб через контрольные колодцы или другие назначенные точки доступа.

Важно отметить, что захоронение предполагает хранение отходов, а не их уничтожение [17, 82]. Во время хранения крайне важно предотвратить реакции, которые выделяют тепло или токсичные газы в процессе горения. В случаях образования горючих газов, в том числе метана, должны быть предусмотрены соответствующие системы сбора. Участки, используемые для свалок, обычно требуют значительного периода после закрытия, прежде чем их можно будет перепрофилировать для других целей. Выбор между захоронением на свалке и альтернативными методами обращения с отходами зависит от различных факторов, таких как транспортные расходы от источника до свалки, затраты на приобретение земли и общая стоимость самой операции по захоронению. В последние годы растущие транспортные и земельные затраты вызвали обеспокоенность и могут повлиять на привлекательность захоронения отходов по сравнению с другими альтернативами [53].

1.4.2.2. Биохимические методы

Биохимические методы широко признаны экологически чистыми подходами к нейтрализации нефтяных загрязнений [84]. Однако на их практическое применение влияют различные факторы, в том числе диапазон действия биологических агентов, температура, уровень pH, толщина масляного слоя, наличие аэробных условий. Недавние достижения привели к разработке ряда специализированных биологических продуктов [57], специально предназначенных для восстановления различных составов нефтяных отходов. Биоремедиация – метод, использующий естественные способности живых организмов, таких как бактерии, грибы, водоросли и растения, способные разлагать, преобразовывать или удалять опасные вещества из окружающей среды. Это эффективный и экологически безопасный подход к смягчению или устранению опасностей для окружающей среды, вызванных накоплением токсичных химических веществ или других опасных отходов.

Бактерии обычно используются в биоремедиации из-за их разнообразных

метаболических возможностей и их способности расщеплять широкий спектр загрязняющих веществ. Они могут разлагать органические соединения посредством таких процессов, как аэробное или анаэробное дыхание, ферментация или ферментативные реакции. Бактериальная биоремедиация может применяться к различным средам, включая почву, грунтовые воды и водоемы, для очистки от загрязняющих веществ, таких как углеводороды, тяжелые металлы, пестициды и растворители [58].

Грибы играют важную роль в биоремедиации. Они обладают ферментативными системами, которые могут разлагать сложные органические соединения, в том числе стойкие загрязнители, такие как полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и хлорированные соединения. Грибковая биоремедиация успешно применяется в загрязненной почве и водной среде. Водоросли, особенно микроводоросли, обладают способностью поглощать и метаболизировать различные загрязнители, в том числе тяжелые металлы и органические загрязнители. Их можно использовать в системах биоремедиации, таких как построенные водно-болотные угодья или пруды с водорослями, для очистки сточных вод и загрязненных водоемов. Растения, особенно некоторые виды, известные как гипераккумуляторы, могут поглощать и накапливать высокие концентрации тяжелых металлов из почвы или воды. Этот подход к фиторемедиации использует растения для удаления металлов с загрязненных участков. Кроме того, растения могут усиливать процессы биоремедиации, обеспечивая благоприятную среду обитания для микроорганизмов в корневой зоне, способствуя разложению загрязняющих веществ посредством ризодеструкции.

Биоремедиация является хорошо зарекомендовавшей себя технологией, ее эффективность и применимость варьируются в зависимости от конкретных обстоятельств и задействованных загрязняющих веществ. Такие факторы, как тип и концентрация загрязняющих веществ, условия окружающей среды, наличие подходящих организмов и особенности конкретного места, влияют на успех применения биоремедиации. Поэтому необходима тщательная оценка участка и

загрязняющих веществ, чтобы определить осуществимость и пригодность биоремедиации в качестве варианта восстановления.

Существуют три уровня биоремедиации [58]:

1. Метаболизм – перестроение загрязняющих молекул в неопасные молекулы.
2. Биodeградация – распад органических веществ до небольших органических или неорганических молекул.
3. Минерализация – полная биodeградация органических веществ в неорганические компоненты, таких как CO_2 или H_2O .

1.4.2.3. Термохимические методы

Процесс горения нефтяных шламов является основой для технологий, применяемых на крупных нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ). Часто используются следующие методы горения нефтяного шлама [54]:

1. Вращающиеся барабанные печи.
2. Печи с кипящим слоем теплоносителя.
3. Топки с форсунками различного вида.
4. Топки с барботажными горелками.

Использование методов термической обработки для утилизации различных видов отходов, в том числе нефтешламов, загрязненных фильтров, промасленной ветоши, твердых бытовых отходов. Эти методы могут эффективно уменьшить объем отходов и обычно используются на специализированных предприятиях с квалифицированным персоналом для обеспечения полного и безопасного сжигания [55].

Двумя распространенными методами термической обработки являются роторные мусоросжигательные печи и установки с псевдоожиженным слоем. Вращающиеся мусоросжигательные установки работают при температуре от 980 до 1200 °C со временем пребывания около 30 минут, в то время как установки с псевдоожиженным слоем обычно поддерживают температуру горения от 732 до

760 °С, а время пребывания может достигать нескольких дней. При сжигании желательнее достичь минимальной эффективности 99,9 %, чтобы обеспечить эффективное уничтожение и удаление опасных органических веществ из нефтяных отходов. Технология кипящего слоя обычно используется для сжигания нефтешламов.

После процесса сжигания продукты сгорания, такие как зола, извлекаются из скруббера с низким содержанием тяжелых металлов и впоследствии удаляются на свалки. Однако важно отметить, что термические методы утилизации отходов имеют определенные недостатки. Процесс сжигания может быть дорогостоящим и приводит к образованию токсичных побочных продуктов, в том числе золы, диоксида серы, оксидов азота, монооксида углерода, полиароматических соединений и других. Зола, содержащая металлы, перед захоронением на свалках должна быть обработана для связывания металлов. Кроме того, контроль ключевых параметров во время процесса имеет решающее значение, включая скорость подачи отходов, коэффициент избытка воздуха, время пребывания, температуру горения и выбросы дымовых газов.

Одной из серьезных проблем, связанных с термическими методами, является потенциальное образование токсичных диоксинов при сжигании хлорированных соединений, присутствующих в осадке. Эти диоксины могут выбрасываться в атмосферу вместе с дымовыми газами. Поэтому необходимы строгие меры контроля и мониторинг выбросов, чтобы свести к минимуму образование и выделение диоксинов и других вредных веществ.

В целом, несмотря на то, что методы термической обработки предлагают эффективное решение для удаления отходов, их использование требует тщательного управления и соблюдения экологических норм для уменьшения образования, и выброса загрязняющих веществ. Постоянно совершенствуются технологии и управление процессами, чтобы свести к минимуму воздействие методов термической обработки отходов на окружающую среду и обеспечить их безопасную и эффективную работу [91].

Обезвреживание шламов с использованием термических методов может

быть затруднено следующими факторами [56]:

1. Высоким содержанием воды в нефтяном шламе (до 70–80 %)
2. Высоким содержанием механических примесей (до 65 %).
3. Сложностями отбора и транспортировки шламов.
4. Затрудненной гомогенизацией шлама в топке шламосжигательной установки из-за переменного физико-химического состава и высокой вязкости.

Выводы по первой главе

1. Классифицированы отходы, образующиеся по отраслям промышленности и странам. Указаны объемы отходов, к которым относятся нефтешламы. Приведена основная классификация нефтешламов с указанием физико-химических свойств.

2. Выполнен анализ современных методов и технологий переработки отходов нефтедобычи и нефтепереработки. Выделены основные достоинства и недостатки каждой из технологий. Показано, что существующие методы утилизации усугубляют экологические проблемы (изменение климата, кислотные осадки, всеобщее загрязнение среды и др.).

3. Проанализировано современное состояние теоретических и экспериментальных исследований, направленных на повышение эффективности утилизации отходов нефтедобычи в составе композиционных жидких топлив. Определены основные достижения и сформулированы нерешенные задачи, которые стали базовыми для настоящего диссертационного исследования.

4. Пока недостаточно экспериментальных данных, описывающих энергетические, экологические и экономические характеристики горения перспективных композиционных жидких топлив с различными растительными добавками.

5. Целесообразно разработать методологию выбора компонентов из различных отходов промышленности и сельского хозяйства для создания композиционных жидких топлив. Применение композиционных жидких топлив

из отходов способствует решению масштабных задач в области экологии, энергетики и экономики при рациональной реализации соответствующих технологий.

2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДОЛОГИЯ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

В диссертационной работе исследовались топливные композиции, основными компонентами которых являлись отходы нефтедобычи и нефтепереработки различных типов: нефтешламы, с месторождений полуострова Ямал; отходы транспорта нефти, образованные в результате разлива нефти, при происшествиях на магистральном трубопроводе, вблизи месторождений Западной Сибири. Также в настоящем исследовании с целью сравнения экологических показателей рассмотрен распространённый нефтепродукт: отработанное турбинное масло марки ТП–22с (ТУ 38.101821–2001), которое использовалось на функционирующей турбине. В ряде экспериментов использована очищенная нефть [60]. В качестве дополнительных компонентов для формирования топливных композиций применены отходы деревообрабатывающей и угольной промышленности.

В исследовании выполнен комплекс исследований физико–химических и экологических свойств топливных композиций на основе отходов нефтедобычи и нефтепереработки с органическими и неорганическими примесями. Объектом исследования являлись нефтешламы, образованные в результате процессов добычи и транспортировки нефти, композиционные жидкие топлива на основе нефтешламов.

Нефтешламами являются горючие промышленные отходы [61], полученные в результате добычи, транспортировки и переработки нефтепродуктов и жидких углеводородов. Как правило, нефтешламы представляют устойчивые системы компонентов, в состав которых входят: минеральная основа, нефтепродукты, воды и различные механические примеси (грунт, песок, растения и др.) [62].

При испарении влаги (уменьшение содержания влаги ниже 30 %), присутствующей в составе нефтешламовых компонентных систем, образуется пастообразная клейкая масса, которую необходимо предварительно обработать перед транспортировкой и переработкой [63]. Пастообразные нефтешламы

состоят из следующих компонентов: нефтепродукты (15–30 %), механические примеси (35–65 %), вода (20–35 %). Эти нефтешламы могут содержать токсичные тяжелые металлы [64]. При уменьшении содержания влаги до менее 10 %, нефтешлам превращается в каменобразную структуру, которая при измельчении становится пылевидной смесью. Типичный состав сухого нефтешлама включает нефтепродукты (10–25%), механические примеси (75–80 %) и воду (5–10 %). Такой вид нефтешлама удобен для транспортировки и хранения в специальных отстойниках [65]. Механические примеси и нефтепродукты являются дисперсной фазой в составе нефтешлама. Под дисперсной фазой применительно к нефтешламам понимаются взвешенные вещества, образующие суспензию или эмульсию, с размером частиц до 0,1 мкм для суспензий и эмульсий и от 0,1 до 0,001 мкм для коллоидных систем. Кроме того, в коллоидных системах могут присутствовать частицы размером более 0,1 мм. Нефтешламы, как правило, образуются на очистных сооружениях и в прудах-накопителях, и их состав может значительно различаться. Шлам состоит из различных компонентов, в том числе парафинов, смол, асфальтенов (в значительных количествах), нефтяных фракций, воды, глины, песка, ила и продуктов коррозии металлов (в меньших объемах) [66]. Свойства исследуемого нефтешлама показаны в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Свойства нефтешламов

Компонент	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Вязкость при 20 °С, мм ² /с	Массовая доля, %			Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм ³	Теплота сгорания, МДж/кг
			сера	смолы	вода		
Нефтешлам №1	862,1	12,91	0,91	9,04	11,2	8761	40,2
Нефтешлам №2	798,2	11,94	0,74	8,01	12,6	7742	41,4

Для сравнения экологических характеристик при сжигании композиционных жидких топлив, основными компонентами которых являются

нефтешламы и нефтепродукты, использовалось турбинное масло марки ТП–22с (соответствующее ТУ 38.101821–2001), которое производится путем очистки сернисто-парафинистых нефтей с использованием селективных растворителей. Масло ТП–22с содержит специальные присадки, улучшающие его антиокислительные, антикоррозийные и деэмульгирующие свойства [66]. Оно предназначено для смазывания подшипников и вспомогательных механизмов паровых турбин, а также может использоваться в газовых турбинах и в системах регулирования в качестве уплотняющей среды. ТП–22с является одним из наиболее распространенных видов турбинного масла. Если производитель оборудования разрешает использование марки ТП-22с, то оно может применяться в паровых турбинах, центробежных и аксиальных турбокомпрессорах. Однако стоит отметить, что такое использование возможно только при условии, что смазочные свойства и вязкость данного масла гарантируют надежную защиту оборудования от износа [68].

Нефть, полученная после применения механических и физико-химических методов, считается обработанной (очищенной). В отличие от необработанной нефти, которая содержит большое количество механических примесей, растворенных и твердых солей, а также газов, способных вызвать коррозию оборудования и создать проблемы при транспортировке и переработке, обработанная нефть является пригодной для экспорта или поставки на нефтеперерабатывающие заводы, находящиеся на значительном расстоянии от места добычи. Промышленная обработка сырой нефти включает удаление воды, механических примесей, солей и твердых углеводородов, а также выделение газа. Важными характеристиками обработанной нефти являются плотность, содержание серы, фракционный состав, вязкость, содержание воды, хлоридных солей и механических примесей. Плотность нефти зависит от содержания тяжелых углеводородов, таких как парафины и смолы. Обычно используется относительная плотность нефти, измеряемая в килограммах на кубический метр ($\text{кг}/\text{м}^3$). Знание плотности нефти позволяет сделать выводы о составе углеводородов, поскольку значения отличаются для разных групп углеводородов.

Более высокая плотность указывает на повышенное содержание ароматических углеводородов, а пониженная плотность - на повышенное содержание парафиновых углеводородов [180]. Состав нефтей существенно различается. Механические примеси, остающиеся после очистки, включают частицы песка, глины и других твердых пород, которые, оседая на поверхности воды, способствуют образованию нефтяной эмульсии. В отстойниках, резервуарах и трубопроводах при подогреве сырой нефти часть механических примесей оседает на дне и стенках, образуя слой грязи и твердых отложений. Это приводит к снижению производительности оборудования, а отложение осадка на стенках трубопроводов снижает теплопроводность [95]. Вязкость нефти определяется структурой углеводородов, из которых она состоит. Она характеризует свойства распыления и перекачки нефти и нефтепродуктов. Эта характеристика особенно важна для определения качества масляных фракций и качества стандартных смазочных масел. Более высокая вязкость нефти соответствует более высокой температуре вспышки. В таблице 2.2 приведены характеристики турбинного масла ТП–22с и очищенной нефти.

Таблица 2.2 – Свойства турбинного масла ТП–22с и очищенной нефти

Нефтепродукт	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Вязкость при 20 °С, мм ² /с	Массовая доля, %			Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм ³	Теплота сгорани я, МДж/кг
			сера	смолы	вода		
Очищенная нефть	818,2	7,93	0,213	3,19	9,2	9371	42,8
Отработанное турбинное масло	868	30,4	≤ 0,5	–	≤ 2,5	–	45

В настоящем исследовании с целью изучения зависимостей изменения экологических показателей топливных композиций на основе нефтешлама, от массовой концентрации добавок использовались компоненты: отходы

лесопиления – опилки и отходы, образованные в результате переработки угля – фильтр–кек. Одной из особенностей Томской области является сочетание природных и производственных ресурсов, в связи с тем, что на территории Томской области имеется мощная производственная инфраструктура и локализованы предприятия деревоперерабатывающей и других промышленности, что обеспечивает образование большого количества промышленных отходов. В таблице 2.3 представлены характеристики отдельных компонентов, использованных для приготовления топливных композиций.

Таблица 2.3 – Свойства опилок и фильтр–кека каменного угля марки «К»

Компонент	W^a , %	A^d , %	V^{daf} , %	$Q_{s,v}^a$, МДж/кг	C^{daf} , %	H^{daf} , %	N^{daf} , %	S_t^d , %	O^{daf} , %
фильтр–кек «К»	–	26,4 6	23,08	24,83	87,20	5,09	2,05	1,02	4,46
Опилки	7,0	1,6	83,4	18,1	52,5	6,58	0,22	следы	40,70

В качестве первой добавки в исследовании использовались опилки хвойных пород деревьев, которые являются отходами лесопиления и собраны на лесоперерабатывающих предприятиях в данной области. Учитывая, что Томская область граничит с Кузбассом, другим регионом, известным своей угольной промышленностью и образованием большого объема угольных отходов, имелась возможность использовать угольные отходы в качестве второй добавки. Фильтр–кек "К", полученный с обогатительной фабрики "Северная", выбран в качестве второй добавки.

2.1. Экспериментальный стенд

Для анализа компонентного состава антропогенных газов, образующихся при горении топливных композиций на основе нефтешламов, использовался стенд, схема которого показана на рисунке 2.1. К основным компонентам стенда

относятся: модельная камера сгорания, газоаналитическая система, высокоскоростное видеорегирующее оборудование. Для формирования высокотемпературной рабочей среды при горении топливных композиций использовалась трубчатая муфельная печь Nabertherm R 50/250/13 (максимальная возможная температура 1300 °С). Для функций контроля температурного диапазона в муфельной печи предусматривались термопары вида платинородий–платиновый (тип S), для функций регулирования и установки температурного диапазона в печи предусматривался регулятор, формирующий управляющее воздействие по закону ПИ–регулирования [69].

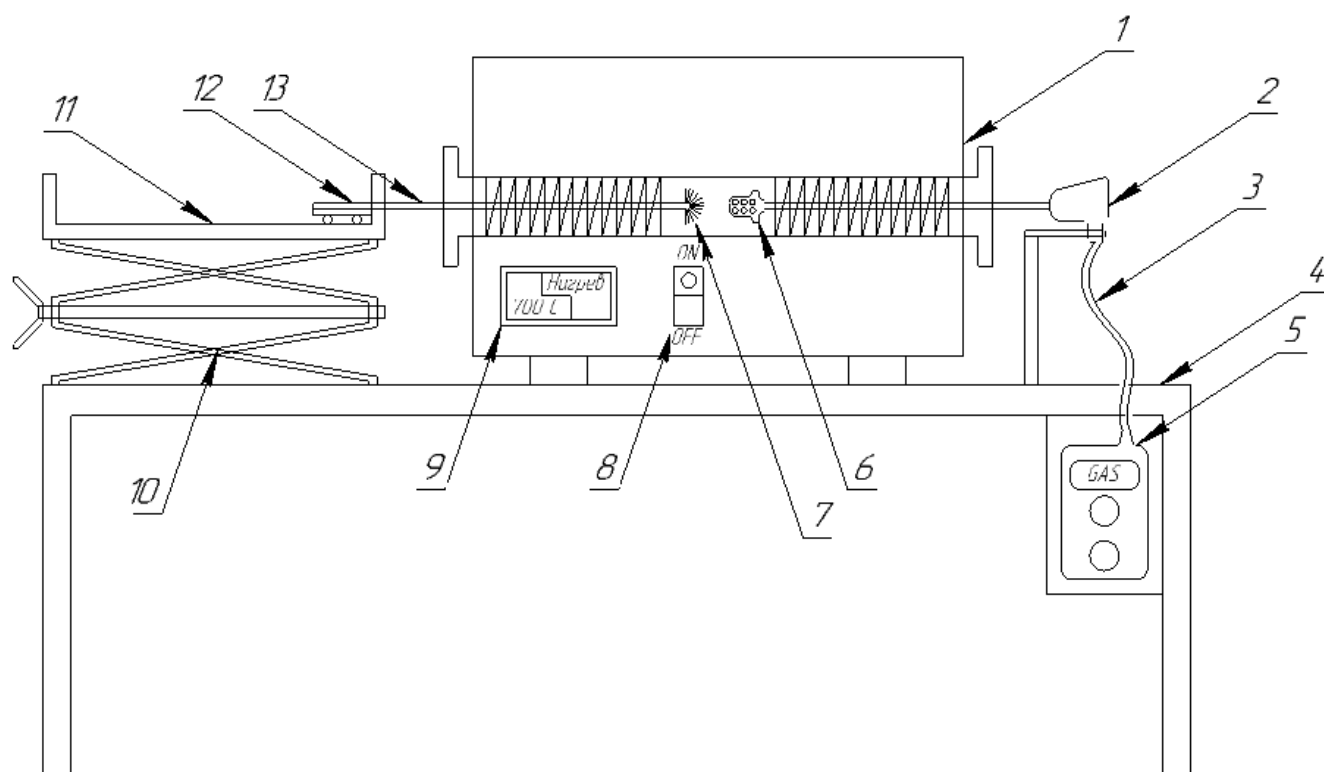


Рисунок 2.1 – Схема стенда: 1 – трубчатая муфельная печь; 2 – модульный зонд; 3 – газоотборный шланг; 4 – металлическая станина; 5 – вычислительный блок; 6 – соединитель; 7 – специальная металлическая конструкция; 8 – панели управления; 9 – информационное табло; 10 – крепление, 11 – штативы, 12 – координатное устройство; 13 – направляющая

В связи с тем, что температурный режим в центральной части муфеля поддерживался в течение длинного интервала времени (проведение серии

лабораторных экспериментов занимали 180–240 минут), то для обеспечения теплоизоляционных свойств применялся специальный материал. Во время проведения лабораторных экспериментов камера муфельной печи подвергалась гидроударам и наполнялась рабочими газами. Для формирования устойчивой внутренней среды использовался материал С530, позволяющий минимизировать негативное воздействие на печь. Геометрические размеры таковы: диаметр трубки 0,05 м, длина участка, на который приходится, обогрев составляет 0,55 м. При помощи кнопок управления, располагающихся на панели печи 1, задавалась температура в камера сгорания. При помощи аналитических весов высокой точности ViBRA HT 84RCE (дискретность 10^{-5} г) контролировалась порционность топливных композиций (во всех опытах вес составлял 200–300 миллиграммов) помещавшихся на металлическом держателе в высокотемпературную рабочую зону. Многооборотный координатный механизм 12, использовался для ввода металлического держателя с топливной композицией. Механизм позволял в автоматическом режиме обеспечивать подающее перемещение держателя с топливной навеской в сквозную трубу нагрева муфельной печи 1 со скоростью 0,2 м/с.

При помощи метизов и крепежных изделий металлический держатель крепился к полый трубке, которая, в свою очередь, крепилась на подвижной части многооборотного координатного устройства. На металлический держатель помещалась топливная композиция с помощью дозатора. Металлический держатель с прикрепленной топливной композицией соединен с чувствительным элементом 6 газоанализатора 5. С использованием координатного механизма, держатель топлива вместе с чувствительным элементом 7 газоанализатора 5 вводились в камеру сгорания. Во время этого процесса вертикальная платформа, находящаяся на координатном механизме 5, снабженная слоем высокотемпературной изоляции, плотно закрывала отверстие, предназначенное для ввода топлива в камеру сгорания. Температура внутри камеры сгорания поддерживалась в диапазоне от 500 °С до 800 °С. С помощью термопары контролировалась длительность горения топлива. Продолжительность каждого

эксперимента варьировалась в зависимости от температуры в камере сгорания, в среднем от 30 секунд до 5 минут. Эксперименты проводились в течение относительно короткого периода времени, конкретная продолжительность которого зависела от желаемого температурного режима и свойств топлива.

2.2. Методика регистрации антропогенных выбросов при горении композиционного жидкого топлива

Для измерения концентраций образованных антропогенных газов использовались два газоанализатора Testo 340 и Тест-1 (Таблице 2.4). Перед проведением каждой серии экспериментов происходила очистка рабочих внутренностей газоанализаторов, а также калибровка электрохимических сенсоров. В зависимости от состава антропогенных газов определялась продолжительность серии экспериментов, после которой необходима повторная чистка и калибровка.

Таблица 2.4 – Технические характеристики использованных газоанализаторов

Testo 340			
Компонент газовоздушн ой смеси	Диапазон измерений	Погрешность	Быстрод ействие
O ₂	0–25 об. %	±0,2 об. %	< 20 с
CO	0–10000 ппм*	±10 ппм или ±10 % от изм. знач. (0–200 ппм) ±20 ппм или ±5 % от изм. знач. (201–2000 ппм) ±10 % от изм. знач. (2001–10000 ппм)	< 40 с
NO _x	0–4000 ппм	±5 ппм (0–99 ппм) ±5 % от изм. знач. (100–1999 ппм) ±10 % от изм. знач. (2000–4000 ппм)	< 30 с
SO ₂	0–5000 ппм	±10 ппм (0–99 ппм) ±10 % от изм. знач. (в ост. диапазоне)	< 40 с
CO ₂	0–CO _{2max}	±0,2 Об. %	< 40 с

Тест1			
O ₂	0–25 %	±0,2 об. % (абсолютной)	≤ 15 с
H ₂	0–40 %	±5 % (относительной)	≤ 15 с
CO	0–40000 ппм	±5 % (относительной)	≤ 35 с
NO	0–1000 ппм	±5 % (относительной)	≤ 25 с
CO ₂	0–30 %	±5 % (относительной)	≤ 10 с
SO ₂	0–2000 ппм	±5 % (относительной)	≤ 35 с

* ппм – единица измерения концентрации (1 ппм ≈ 0,0001 %)

Образующийся поток антропогенных газов в результате термохимических процессов при горении топлива передавался обратной тягой насоса через зонд 2 и газоотборный шланг 3 к газоанализатору 5. В корпусе газоанализатора 5 располагались электрохимические сенсоры, предназначенные для измерения концентраций компонентов газовой смеси, таких как O₂, CO, SO_x и NO_x. Работа электрохимических сенсоров основана на проведении химических реакций в электрохимических ячейках, которые представляют собой небольшие емкости, заполненные раствором электролита и содержащие электроды (анод и катод). Поступающий в электрохимический блок рабочий газ вступал в химическую реакцию с электролитом, при которой между анодом и катодом образовывались заряженные катионы и анионы, вызывающие появление электрического тока. Образованный электрический ток, в свою очередь, пропорционален компонентам в анализируемых пробах. Чувствительный элемент, находящийся в электрохимическом блоке, передавал информацию в информационный блок для обработки и вычислений. Для забора рабочих газов газоанализатор Testo 340 оснащался мембранным насосом, системой фильтрации и сборником сконденсированных жидкостей. Мембранный насос поддерживал постоянство потока рабочих газов в автоматическом режиме. С целью защиты компонентов насоса предусматривалась система продувки, позволяющая продувать чистым воздухом полости насоса, тем самым продлевая срок эксплуатации.

Для захвата рабочего газа использовался насос для создания обратной тяги, направляющей газ в сборник конденсата через пробоотборный зонд. Перед

анализом газ подвергался «обезвоживанию» и фильтрации в конденсатоотводчике и фильтре для удаления частиц пыли и сажи, обеспечивающих защиту измерительных ячеек и предотвращающих образование конденсата. После фильтрации проба газа поступала в форкамеру, которая действовала как буфер, уменьшая вибрации, создаваемые мембранным насосом. Затем анализируемый газ направлялся в измерительную ячейку, где измерялись концентрации. Газоанализатор Testo 340 оснащен USB-интерфейсом, обеспечивающим связь с компьютером, на котором установлено специализированное программное обеспечение EasyEmission. Это программное обеспечение облегчало поиск и архивирование данных в режиме реального времени.

Каждая экспериментальная серия включала от 6 до 10 экспериментов, проводимых при одинаковых исходных условиях. Затем результаты усреднялись, рассчитывались доверительные интервалы с соответствующими случайными ошибками. Сообщаемые значения выбросов представлены как среднее значение, полученное из экспериментальной серии. В процессе усреднения учитывались только результаты с отклонением от среднего на 2,5 %, так как такой подход считался приемлемым в экспериментальной установке. Достижение более высокого уровня повторяемости результатов потребует существенной модернизации экспериментального оборудования. С учетом возможных вариаций условий и характеристик горения топливных композиций в реальных технологических сценариях признано целесообразным экспериментально оценить антропогенные выбросы с учетом ограничений установки.

2.3. Методика приготовления композиционных жидких топлив

Для приготовления топливных композиций на основе нефтешламов использовались нефтешламы №1 и №2 в качестве основных компонентов. Дополнительно использовались фильтр-кек "К", вода и растительные опилки. Для сравнения экологических показателей также использовались отработанное турбинное масло ТП–22с и очищенная нефть. Лабораторное приготовление

композиций включало тщательный контроль условий окружающей среды, проводимый при температуре 20 °С, давлении 101,3 кПа и относительной влажности 80 %. Сложность и характер компонентов потребовали многоступенчатого процесса, адаптированного к конкретным типам, концентрациям и характеристикам каждого компонента.

Некоторые компоненты, такие как фильтрационный кек «К», опилки и нефтешлам № 2, перед введением прошли этапы предварительной подготовки. Эти компоненты подвергали измельчению с использованием мельницы Pulverisette 14 со скоростью вращения ротора от 6000 до 20000 об/мин. Процесс измельчения длился от 10 до 20 минут. В дальнейшем полученные образцы просеивали на ситовом аппарате РЛ-1, оснащённом комплектом сит, соответствующих ГОСТ Р 51568-99. Характерный размер полученных частиц находился в пределах от 150 до 200 мкм.

Компоненты взвешивались при помощи аналитических весов ViBRA HT 84RCE с точностью измерения 10^{-5} г. Массовые концентрации нефтешламовых компонентов варьировались в диапазоне от 33 % до 90 %, воды от 10 % до 20 %, фильтр-кека "К" от 33 % до 50 %, опилок от 33 % до 50 %, турбинного масла ТП-22с от 10 % до 50 %, очищенной нефти от 10 % до 50 %. Эти значения соответствовали современным исследованиям в области горения топливных композиций на основе нефтешламовых компонентов. В композиционных жидких топливах, приготовленных на основе нефтешламовых компонентов, концентрация влаги варьировалась от 10 % до 25 %. Для формирования топливных композиций массовые доли выбирались с учетом двух основных требований: изучение зависимости массовой доли компонента в топливе от образующихся продуктов горения и использование композиций, подобных зарубежным практикам. Процесс приготовления топливных композиций включал использование гомогенизатора MPW-302 с двумя наконечниками. Добавки, вода, опилки и другие компоненты (например, фильтр-кек "К", очищенная нефть) смешивались в рабочем стакане гомогенизатора объемом 0,25 л. Процесс смешения водомасляной эмульсии длился 3–4 минуты. Затем к предварительному составу в стакан гомогенизатора

добавлялся нефтешлам в соответствии с требуемой массовой концентрацией. Процесс подготовки композиционного жидкого топлива продолжался 8–10 минут. Вязкость полученных топливных композиций измерялась ротационным вискозиметром ЭАК-2М с диапазоном эквивалентной вязкости от 0,16 до 2500 мПа·с. Измерения проводились при температуре 20 °С с вычислением среднего значения на основе трех измерений (погрешность измерения составляла $\pm 15\%$).

2.4. Оценка стабильности композиционных жидких топлив

Структурная стабильность является важной характеристикой композиционных жидких топлив, относящейся к их способности сохранять однородный состав без разделения на отдельные слои в течение определенного времени [72]. На стабильность топлива влияет степень дисперсии частиц в нем. Превышение определенных параметров дисперсии может привести к снижению стабильности, а недостаточное рассеивание может привести к нестабильности топлива [73].

На сегодняшний день существуют различные методы оценки структурной стабильности композиционных жидких топлив. Некоторые из них включают:

1. Метод разности плотностей [74], который основан на расчете индекса осаднения образцов. В этом методе топливная композиция помещается в стеклянный сосуд, разделенный на четыре секции, и выдерживается в течение 48 часов. Затем берутся образцы из верхнего и нижнего слоев топлива, высушиваются и взвешиваются для определения концентрации твердых частиц. Индекс осаднения рассчитывается как отношение концентрации частиц в верхнем слое к концентрации в нижнем слое. Близкое к 1 значение индекса указывает на высокую стабильность и малую подверженность расслоению топлива.

2. Метод просвечивания [79] основан на анализе интенсивности прошедшего света через образец топлива. Этот метод позволяет классифицировать и количественно оценить процесс расслоения, определяя стабильность и время хранения композиционных жидких топлив.

3. Метод с использованием стеклянного или металлического стержня [80]. В этом методе стержень помещается в образец топлива и выдерживается в течение 72 часов. Если топливо стабильно и не расслаивается, стержень опускается на дно сосуда. Расстояние, на которое перемещается стержень, используется для расчета показателя проникновения, который указывает на стабильность топлива.

4. Метод расслоения [82] основан на визуальных наблюдениях и измерении разности высот между поверхностью исходного топлива и поверхностью раздела, образованной осаждением частиц угля после определенного времени хранения. Показатель устойчивости рассчитывается как отношение высот слоев.

Из всех этих методов наиболее рациональным для проведения экспериментов с композиционными жидкими топливами является метод расслоения, особенно для топлив с низкой вязкостью. Этот метод не требует применения специализированного оборудования и широко применяется в исследованиях [84].

Выводы по второй главе

1. Разработана методика проведения экспериментов и создан стенд для изучения состава газообразных продуктов сгорания, которые образуются при горении композиционного жидкого топлива, приготовленного на основе отходов нефтедобычи и нефтепереработки с различными добавками.

2. Разработана методика измерения концентраций газовых антропогенных выбросов с возможностью в режиме реального времени проводить регистрацию изменений концентрации газов, температуры в камере сгорания, а также характеристики процессов прогрева, зажигания и выгорания.

3. Проведен выбор и выполнен анализ компонентов, применяемых в качестве базовых и дополнительных для приготовления экологических композиционных жидких топлив. Выделены перспективные добавки.

4. Разработана методика экспериментальных исследований дает возможность определять состав продуктов сгорания топливных композиций,

приготовленных на основе отходов нефтедобычи и нефтепереработки при варьировании параметров горения, условий приготовления топлива, массовых долей компонентов и их свойств. Это позволяет адаптировать рекомендации по практическому применению полученных результатов для различных составов топливных композиций.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Сравнительный анализ факторов, влияющих на отличия концентраций газовых антропогенных выбросов при горении угольных и композиционных жидких топлив

В соответствии с исследованиями, представленными в первых двух главах, можно сделать вывод, что на концентрации антропогенных выбросов при горении композиционных жидких топлив оказывают определяющее влияние ряд факторов [171]:

1. Температура в камере сгорания, которая влияет на процесс горения и образование газообразных продуктов сгорания.

2. Процесс парообразования, который оказывает значительное влияние на формирование состава выбросов и их концентрации.

3. Начальное содержание серы и азота в топливной смеси, поскольку эти элементы являются источниками антропогенных выбросов, таких как оксиды серы и азота.

4. Присутствие специализированных добавок в топливной смеси с разной концентрацией и в различных комбинациях, что может оказывать влияние на характер и количество антропогенных выбросов.

5. Химические реакции, которые протекают в ограниченных диапазонах температур в процессе горения топлива и могут приводить к образованию различных продуктов сгорания.

Исходя из вышеперечисленных факторов, можно сделать вывод о высокой значимости их учета при анализе и прогнозировании концентраций антропогенных выбросов при горении композиционных жидких топлив. В главе приведены и рассмотрены результаты исследования этих факторов по отдельности и вместе для изучения потенциальных синергетических эффектов, вызывающих снижение газовых антропогенных выбросов при горении композиционных жидких топлив. Выбор составов при описании каждого из

факторов осуществлялся с целью наглядного представления результатов о влиянии того или иного фактора.

3.1.1. Механизмы образования оксидов серы и азота

Известны [85] три вида оксидов азота (рисунок 3.1): термические (thermal-N), быстрые (prompt-N) и топливные (fuel-N). Образование термических оксидов азота происходит в результате окисления азота при избытке воздуха. Топливные оксиды азота (NO) формировались при окислении химически связанного в топливе азота. Источником быстрых оксидов (Prompt-N) являлся промежуточный радикал CH_i , образующийся на фронте пламени, который реагировал с азотом из воздуха [82].

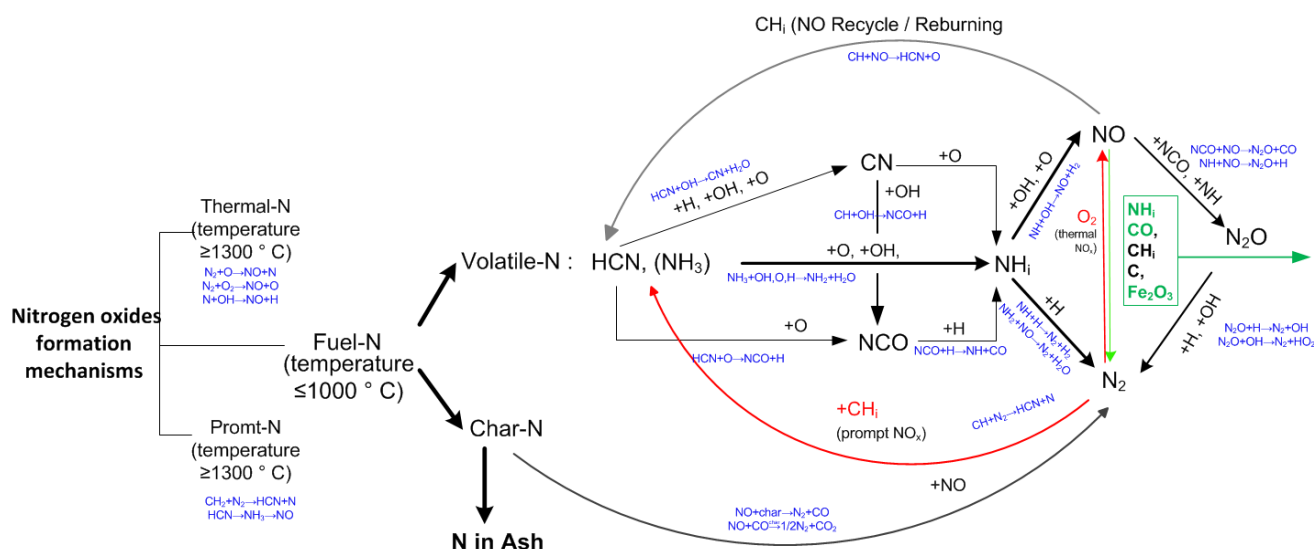


Рисунок 3.1 – Схема с механизмами образования NO_x

При факельном горении топлива в условиях температур более 1500°C доля термических (thermal-N) и быстрых (prompt-N) оксидов азота в общем количестве NO значительна. Однако горение водосодержащих композиционных жидких топлив характеризовалось пониженным диапазоном температур ($700\text{--}1000^\circ\text{C}$), который использовался (во избежание высокотемпературной коррозии) и для горения биомассы. Поэтому количество образующихся термических (thermal-N) и быстрых (prompt-N) оксидов азота (NO_x) незначительно. Образование оксидов

азота (NO_x) в результате окисления топливного азота (fuel-N) являлось преобладающим механизмом для рассматриваемых топлив [85,86].

Образование оксидов азота (NO_x) из топливного азота происходит в результате горения азотистых частиц, которые выделяются вместе с летучими компонентами, и окисления азота, оставшегося в золе. Распределение азота между золой и газообразными компонентами, а также состав летучего азота зависят от структуры топлива и температуры горения. Для каменных углей газообразный азот, при высоких температурах быстро разлагающийся до цианистого водорода (HCN), состоит в основном из смолистых соединений. Для низкосортных углей и биомассы газообразный азот может выделяться непосредственно из твердой матрицы вещества [82].

Доминирующими по концентрациям азотистыми летучими веществами являлся аммиак (NH_3) и цианистый водород (HCN). Как правило, аммиак (NH_3) разлагается до амино-радикалов $-\text{NH}_2$ и $-\text{NH}$, которые могут окисляться до оксида азота (NO), либо реагировать с доступными радикалами $-\text{NO}$ и $-\text{OH}$ и образовывать азот (N_2). Напротив, цианистый водород (HCN) распадается до $-\text{NCO}$ с помощью кислородного радикала и $-\text{CN}$ в присутствии радикалов $-\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{O}$. Далее $-\text{NCO}$ может реагировать с NO до образования N_2O [82]. Циано-радикал $-\text{CN}$ участвует в процессе окисления с образованием NO . Азот, содержащийся в золе, подвергается гетерогенному окислению до NO и N_2 или может при высоких температурах превращаться в легкие компоненты, такие как цианистый водород (HCN) (рисунок 3.1).

На основании экспериментальных результатов (рисунок 3.2) сформулировано заключение о том, что концентрации оксида азота (NO_x) достигают максимальных значений при удалении летучих веществ. В дальнейшем на стадии горения полукокса наблюдался второй пик концентрации NO_x , учитывая, что он значительно ниже первого пика. После стадии сжигания полукокса произошло заметное снижение концентрации оксида азота (NO_x). Однако на завершающей стадии выгорания золы скорость снижения концентрации NO_x замедляется. Важно отметить, что если максимальные

концентрации оксида азота (NO_x) наблюдались при выделении летучих веществ, то выделение NO_x при горении полукокса продолжалось более длительное время. Поэтому рекомендуется учитывать не только максимальные значения, но и средние концентрации оксида азота (NO_x) за весь временной интервал сгорания топлива. Стадия сжигания полукокса играет определяющую роль в образовании оксида азота (NO_x).

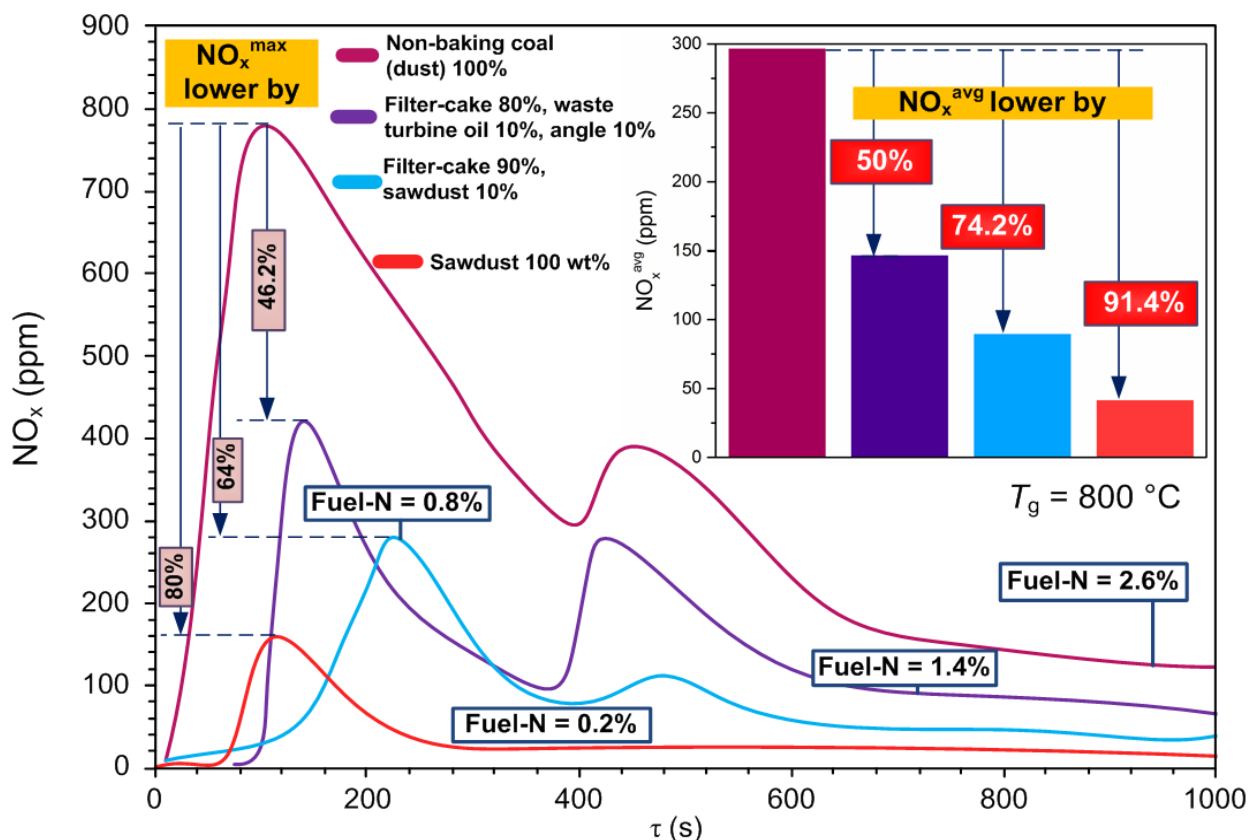
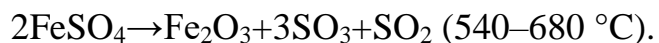
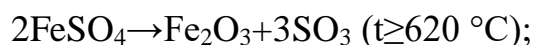
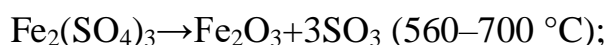


Рисунок 3.2 – Влияние содержания топливного азота на концентрации оксидов

Повышенные значения концентраций выбросов оксидов серы (SO_x) в атмосферу являются одной из наиболее сложных проблем горения органического топлива. В зависимости от вида топлива концентрация серы в нем варьируется от следовых количеств (биомасса) до нескольких процентов (уголь, нефть). В углях сера обычно встречается в двух основных формах: неорганическая и органическая сера. Неорганическая сера включает в основном дисульфиды (пирит и марказит) и сульфаты (в основном кальция, железа). Основу неорганической серы составляет пирит FeS_2 . Органическая форма серы, которая связана непосредственно с

окисление поверхностной решетки -S, десорбция SO₂ и пополнение сводных радикалов -S активированным атомом кислорода. На первом элементарном этапе реакции поверхностный атом решетки S, связывающийся с атомом кислорода, окисляется с образованием молекулы SO₂. На втором этапе молекула десорбируется с поверхности пирита. При этом образуется поверхностная S-связь. На третьем этапе атом O₃ перемещается в вакансию S и пополняет. Замена вакансии S атомом O приводит к частичному окислению поверхности пирита. Также SO_x дополнительно образуется в результате окисления объемного слоя FeS₂, когда поверхность пирита полностью окислена [89].

Разложение сульфатов в угле при пиролизе реализуется при температуре выше 500 °C и зависит от вида сульфатов: сульфат железа разлагается при более низкой температуре, чем сульфат кальция [85]. Сульфаты железа разлагаются в соответствии с реакциями при температуре выше 540 °C:



В ходе данных реакций происходит дополнительное образование оксидов серы SO₂ и SO₃ [89]. Сульфат кальция CaSO₄ является стабильным соединением, характеристики, разложения которого зависят от температуры. Во время сгорания угля пиролизуется лишь небольшая часть CaSO₄ при достаточно высоких температурах (более 800 °C): $2\text{C} + \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaS} + 2\text{CO}_2$. Нерасщепленный CaSO₄, оставшийся в полукоксе, переходит в золу.

Характеристики разложения органической серы во время пиролиза зависят от структуры. Чем стабильнее органическая матрица, тем выше температура разложения. Разложение органической серы начинается с образования радикала -SH, который затем вступает во взаимодействие с угольной матрицей, и завершается образованием газообразных серных соединений, таких как H₂S, SO₂, COS, CS₂ и элементарной серы [89]. Чем более неустойчива органическая сера, тем ниже температура разложения. В инертной атмосфере тиолы разлагаются при температуре от 200 до 300 °C, алифатические сульфиды и дисульфиды – при

температуре от 350 до 500 °С, циклические сульфиды – при температуре от 700 до 800 °С, а тиофены – при температуре < 900 °С [89].

На захват и удержание в золе как органической, так и неорганической серы во время пиролиза угля влияют неорганические вещества, присутствующие в угольном топливе. Щелочные и щелочноземельные металлы реагируют с соединениями серы и формируют вещества, выпадающие в золу [89].

3.1.2. Содержание азота и серы в исходных компонентах топливной смеси

Можно сделать вывод о том, что большая часть оксидов азота (NO_x) образуется при окислении азота, присутствующего в топливе (топливо-N). Следовательно, существенным фактором, способствующим снижению образования оксидов азота (NO_x) при сжигании топливной композиции (нефть, уголь, вода) по сравнению с углем, является более низкое общее содержание азота в топливе. Этот вывод подтверждается результатами исследований [90, 91]. Использование воды, либо других азотнейтральных компонентов в топливной смеси позволяло более чем на 45 % снизить долю топливного азота (fuel-N), которая подвергалась окислению в процессе горения. На рисунке 3.2 отражены тренды изменения концентраций оксидов азота в процессе горения топлив с разной долей азота в последних. Установлено, что в сравнении с углем, в котором содержалось около 2,6 % азота, выбросы NO_x (как максимальные, так и средние) для суспензий и опилок значительно ниже. Установленные диапазоны снижения хорошо коррелируют со снижением доли азота в топливе при использовании воды либо растительных компонентов в качестве примесей. Так как органическое топливо являлось основным источником серы при горении рассматриваемых составов, то доля исходной серы в топливе являлась ключевым фактором при образовании оксидов серы (SO_x). На рисунке 3.4 представлены данные изменения концентраций оксидов серы в процессе горения для топлив, значительно отличающихся серосодержанием.

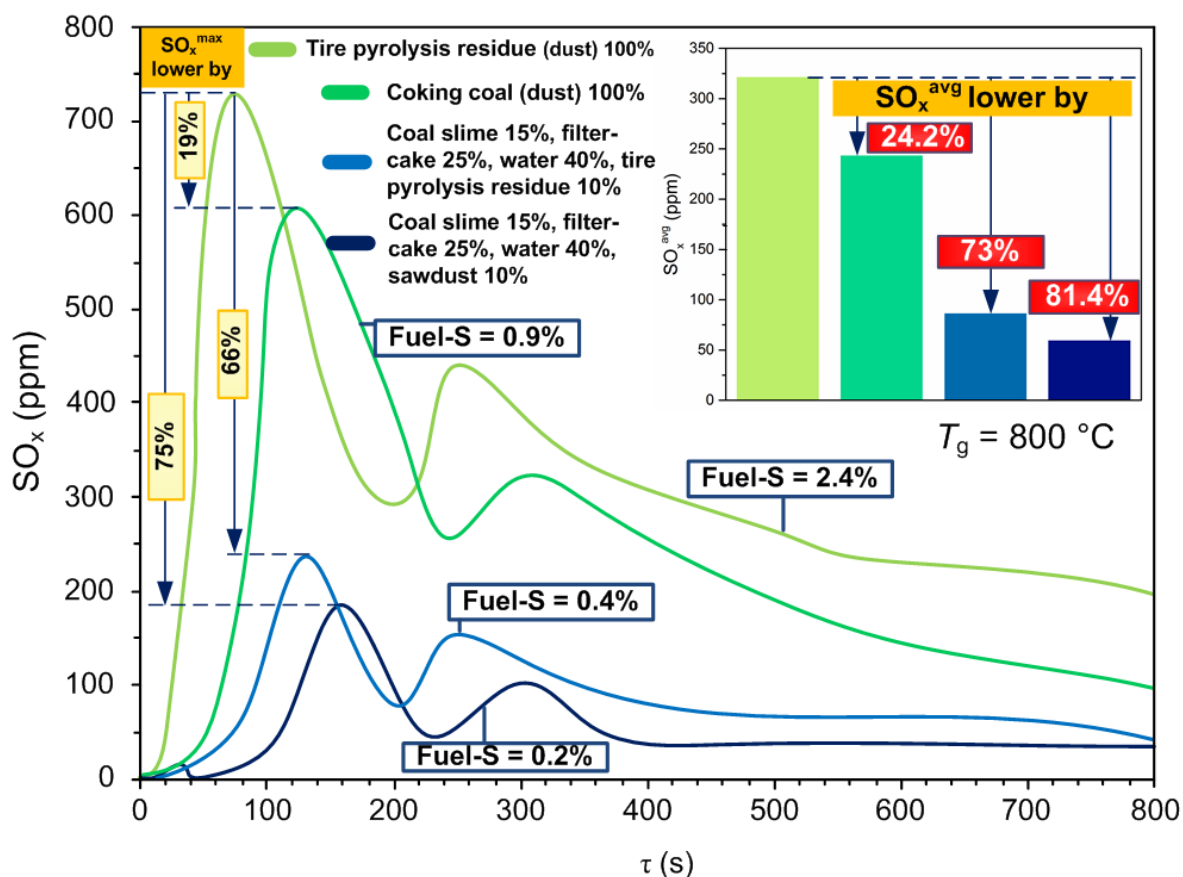


Рисунок 3.4 – Влияние содержания серы на концентрации соответствующих оксидов

При обобщении результатов выполненных экспериментов установлено, что максимальные и средние значения концентраций оксидов серы (SO_x) находятся в прямой корреляции с серосодержанием рассматриваемых топлив. Максимальные значения концентраций оксидов серы зарегистрированы для остатков пиролиза резины, доля содержания серы в которой составляет 2,4 %. При горении данного топлива в сухом виде максимальные концентрации SO_x составили 740 ppm, что на 66 % выше, чем для суспензии с примесью 10 % остатков пиролиза резины. Полученный результат свидетельствовал о том, что с точки зрения выбросов окислов серы резина не может считаться перспективной, однако ее использование в качестве добавки к суспензионному топливу целесообразно. После остатков пиролиза резины по содержанию серы следует сухая угольная пыль (около 0,9 %), горение которой также привело к существенным выбросам SO_x (максимальное значение составило 600 ppm). Как и ожидалось, наименьшими концентрациями

оксидов серы характеризуются суспензионные топлива, серосодержание которых равно 0,4 и 0,2 %.

3.1.3. Содержание летучих веществ

Снижение количества оксидов азота (NO_x) при горении композиционных жидких топлив с растительными компонентами связано с высоким содержанием летучих веществ в последних. Распределение топливного азота между летучими веществами и оставшимися в золе во время удаления летучих компонентов имеет большое значение в процессе образования конечного оксидов азота (NO_x). Зачастую разделение между азотом, содержащимся в золе, и газообразным азотом примерно пропорционально летучим веществам в топливе. Более высокое содержание летучих веществ в суспензиях при использовании растительных компонентов приводит к большему выделению газообразного азота в области зажигания на стадии выхода летучих компонентов (рисунок 3.5). Однако во время горения коксового остатка доля азотистых частиц мала. В результате протекания этих процессов зарегистрировано снижение концентрации кислорода в зоне горения. В малой окрестности топливных частиц образовывалось парогазовое облако с максимальными концентрациями летучих. Более низкая концентрация кислорода в зоне восстановления могла препятствовать превращению топливного азота в NO , что приводило к снижению образования NO [83]. Также при недостатке кислорода обеспечивается протекание реакции: $\text{C}_m\text{H}_n + \text{NO} \rightarrow \text{HCN} + \text{O}$. Чем больше NO перейдет в форму HCN , тем выше вероятность того, что конечным продуктом в реакциях окисления HCN (рисунок 3.1) является N_2 , а не NO [92]. Таким образом, высокое содержание HCN и NO подавляло образование NO_x из топливного азота во время процесса горения. Данный результат также подтверждается исследованиями [84] горения сухого угля и остатков производства растительного масла. При температуре 850 °С конверсия топливного азота (fuel-N) в NO для высоколетучих топлив составляет 10 %, а для слаболетучих смесей – 40 %. Относительно быстрое выделение этих летучих

веществ вызывает формирование углеводородных радикалов, что приводит к снижению концентрации NO [84].

Согласно полученным данным, видно (рисунок 3.5), что для топлива с наивысшим содержанием летучих второй пик выбросов характеризовался наименьшими концентрациями NO_x . Это свидетельствует о том, что большая часть топливного азота выделилась на стадии выхода летучих и в ходе описанных выше реакций могла быть трансформирована в свободный азот. Напротив, для состава на основе фильтр-кек 100 %, с содержанием летучих, равным 13 %, зафиксирован самый высокий по величине второй пик NO_x . Предполагается, что в данном случае большее количество топливного азота (fuel-N) подверглось конверсии в направлении формирования окислов азота.

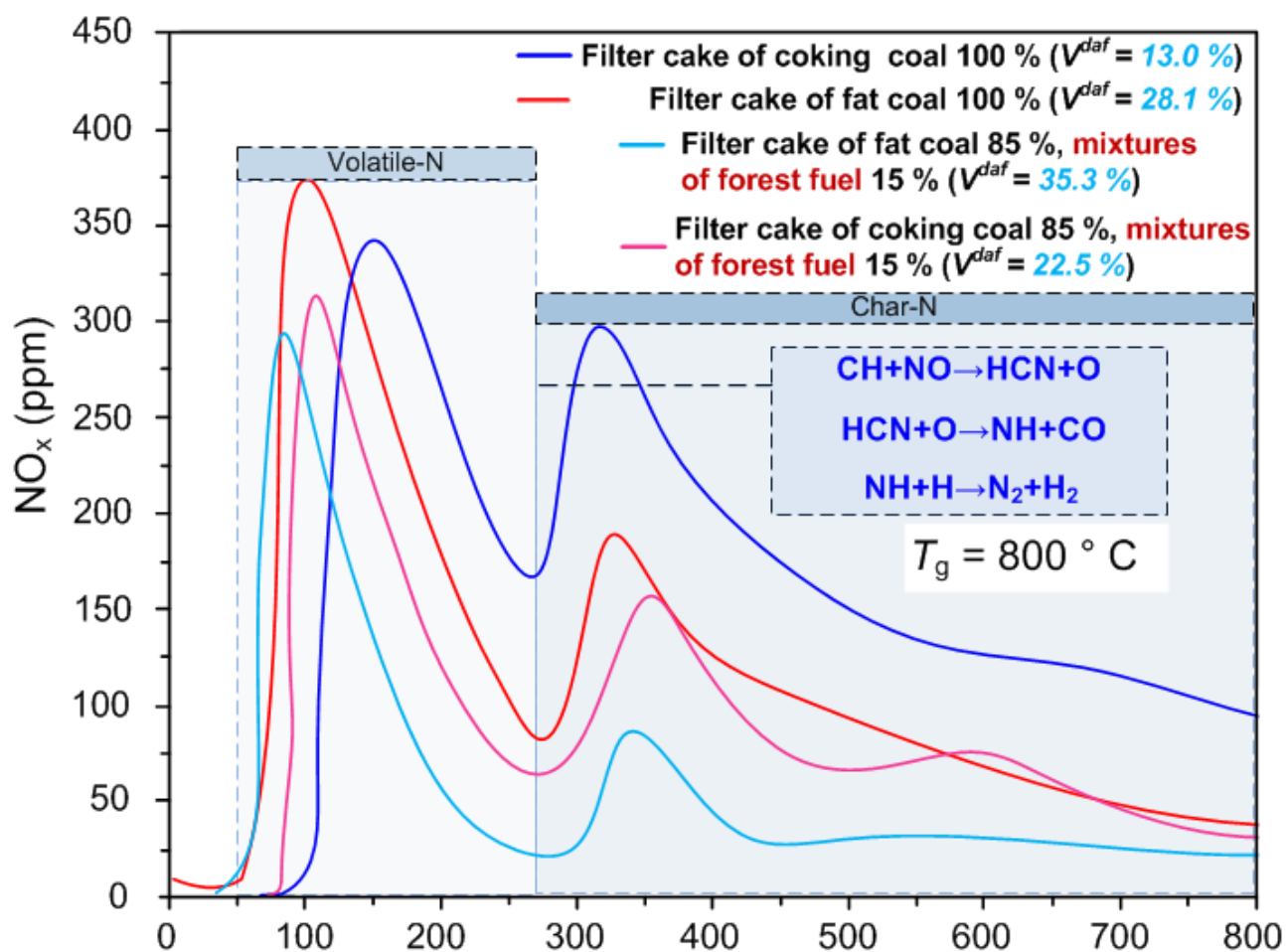


Рисунок 3.5 – Влияние содержания летучих вещества на концентрации оксидов азота

Образование оксидов серы (SO_x) из топливной серы происходило в результате окисления частиц, содержащих серу и находящихся в составе топлива или выделяющихся в газовой фазе вместе с летучими веществами. Распределение серосодержащих частиц между твердой и газовой фазой, прежде всего, зависело от состава топлива и температурного режима горения.

Так, в диапазоне температур от 800 до 1000 °С интенсифицировался процесс выделения серы в газовой фазе при сгорании летучих, что приводило к образованию чистой серы, оксидов амфотерных металлов и сульфатов, которые осаждались хлопьями и превращались в золу.

При выделении большого количества летучих (в случае использования компонентов с высоким содержанием летучих, в частности, биомассы) интенсифицируется протекание основных реакций, с помощью которых можно снизить количество SO_2 , образующихся из серосодержащих летучих соединений.

Как отмечено выше, с увеличением доли содержания летучих в области горения снижается концентрация кислорода. Это приводит к снижению концентраций SO_2 , образующихся путем взаимодействия летучих соединений серы с кислородом: $\text{H}_2\text{S} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{COS} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{CO}_2$. При недостатке кислорода приоритет смещается в сторону взаимодействий: $\text{H}_2\text{S} + \text{CO} \rightarrow \text{COS} + \text{H}_2$; $\text{COS} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{CO}$; $\text{SO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{SO}_2 + 3\text{CO} \rightarrow \text{COS} + 2\text{CO}_2$ [94]. Как следствие, в восстановительной атмосфере, где O_2 истощается, H_2S и COS являются основными продуктами реакций вместо SO_2 [95]. Также окисление при недостатке кислорода приводит к разложению серосодержащих частиц на серу и кислоту/воду ($\text{HSOH} \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$). Так как имеется недостаток кислорода, который увеличивается при протекании вышеуказанных реакций, то окисление серы до оксидов не происходит.

Согласно данным, представленным на рисунке 3.6, максимальные значения SO_x соответствовали процессу горения фильтр-кека жирных углей 100 %, доля летучих в котором достигала 28,1 %. Это значение более чем в два раза выше, чем аналогичный параметр для фильтр-кека коксовых углей. Однако если рассматривать весь временной интервал, то концентрации SO_x для фильтр-кека

жирных углей значительно ниже, чем у фильтр-кека коксовых углей, для которого выделение SO_x происходило медленно и монотонно. Полученный результат говорит о том, что большая часть серы у фильтр-кека коксовых углей выделялась в процессе пиролиза неорганической серы. Из-за низкого количества летучих не создавалась восстановительная атмосфера, летучая сера по большей части взаимодействовала с кислородом, образуя при этом SO_x .

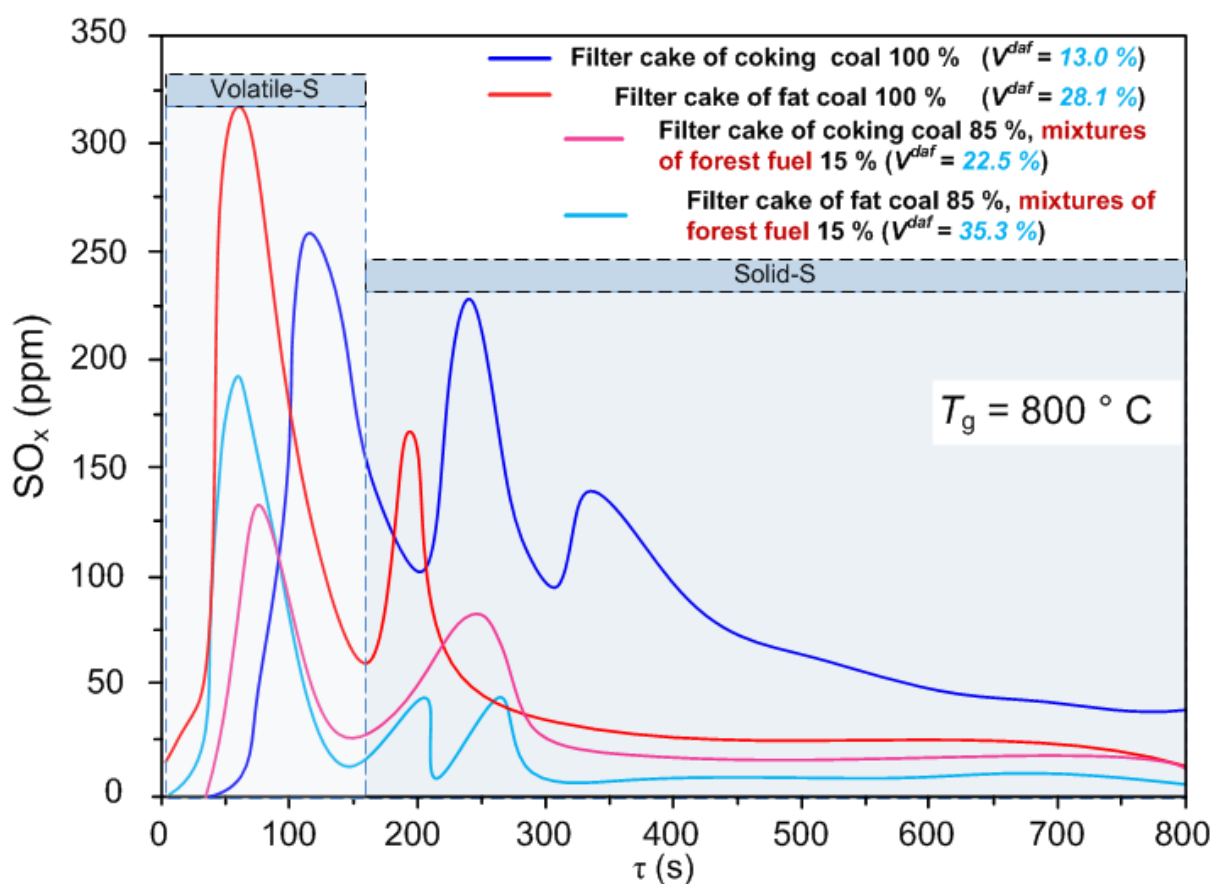
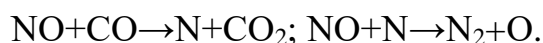


Рисунок 3.6 – Влияние содержания летучих вещества на концентрации оксидов серы

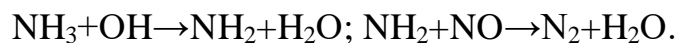
Добавление лесного горючего материала положительным образом повлияла на концентрации SO_x . При горении данных топлив удалось снизить пиковые значения концентраций SO_x в 2 раза (рисунок 3.6). Последнее объясняется значительным повышением доли летучих веществ в смеси, а также снижением серосодержания топлив.

3.1.4. Влияние процесса испарения

Учитывая, что H_2O является основным компонентом водоугольного топлива, присутствие паров воды может существенным образом повлиять на образование NO_x (рисунок 3.7). В присутствии воды и водяного пара возможно протекание двух ключевых реакций: $\text{C}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{CO}+\text{H}_2$; $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{CO}_2+\text{H}_2$. Первая из них отвечает за газификацию углерода парами H_2O , а вторая обозначает реакцию конверсии водяного пара. Таким образом, из-за наличия воды увеличивает количество свободных радикалов H_2 и CO , которые способствуют восстановлению NO [93]:



Кроме того, восстановление NO с помощью NH_i также улучшается в богатой H_2O атмосфере [13]:



Появляющиеся дополнительные радикалы $-\text{H}$ и $-\text{OH}$ могут взаимодействовать с NO согласно реакции [14] $2\text{NO}+4\text{H}_2+\text{O}_2\rightarrow\text{N}_2+4\text{H}_2\text{O}$.

Эксперименты показали (рисунок 3.7), что при горении суспензии, в составе которой содержалось 40 % воды, выход водорода увеличивался более чем в два раза, вместе с тем концентрация NO_x снижалась более чем на 60 % в сравнении с тем же топливом, но без воды. Помимо представленных выше реакций, в которых участвовал H_2 , наличие воды в топливе снижало температуру и скорость горения, что также вызывало снижение NO_x .

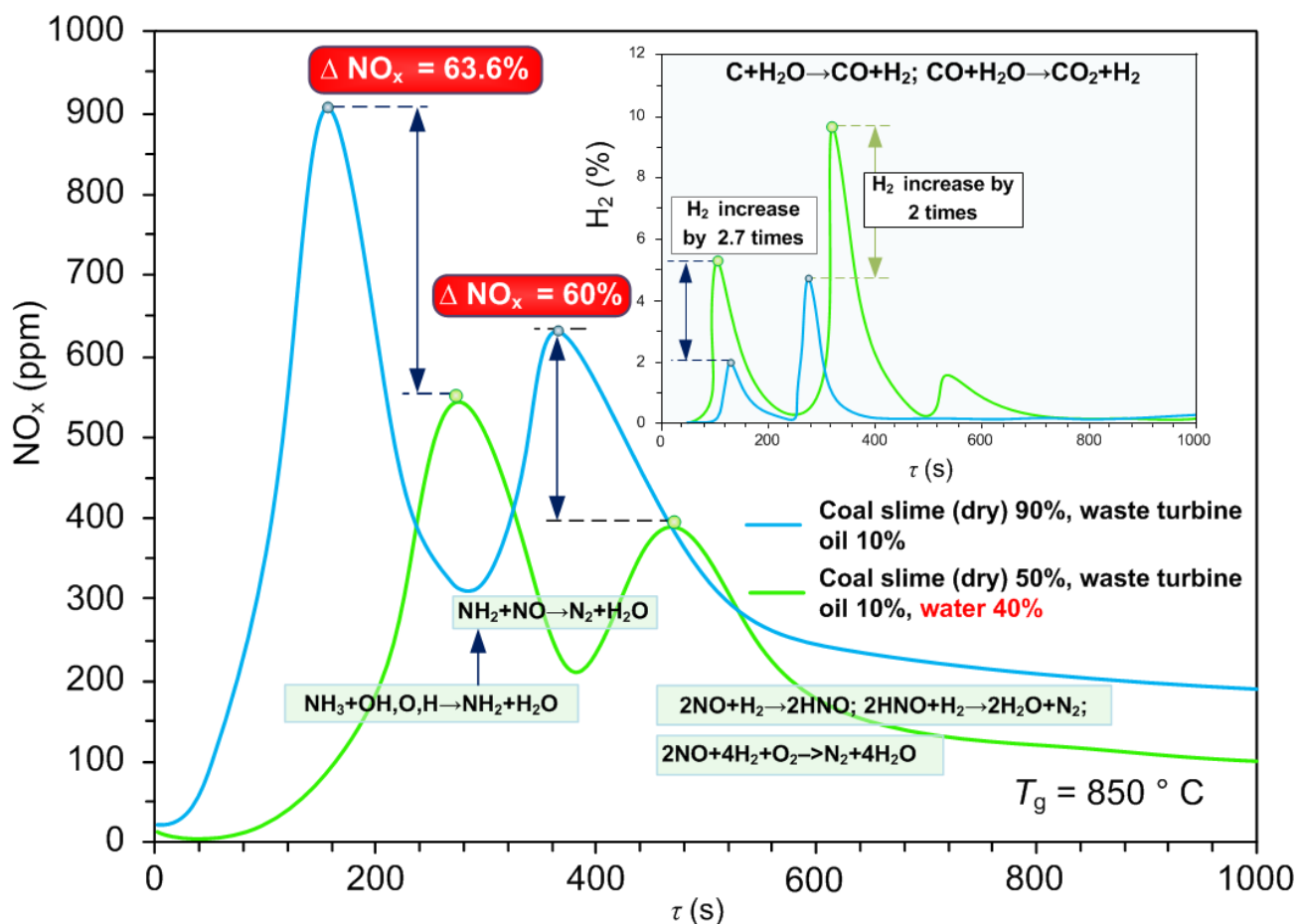


Рисунок 3.7 – Влияние водной составляющей суспензий на концентрации оксидов азота

Повышение доли воды в топливной суспензии оказывает более сложное влияние на концентрации оксидов серы по сравнению с оксидами азота. Замещается большая доля серосодержащего компонента водой, что положительно сказывается на концентрациях SO_x . Дополнительный водород и монооксид углерода проявляются как восстановители: $SO_2 + 3H_2 \rightarrow H_2S + 2H_2O$, $SO_2 + 3CO \rightarrow COS + 2CO_2$ [95]. Также во время горения пары воды снижают температуру в зоне реагирования. Но, с другой стороны, из-за наличия водяного пара появляется возможность протекания реакций: $H_2S + 2H_2O \rightarrow SO_2 + 3H_2$, $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$, что способствует дополнительному образованию SO_x и серной кислоты, которая вызывает коррозию стенок котла.

На рисунке 3.8 продемонстрирована удовлетворительная корреляция между снижением значений SO_x и количеством водной составляющей топлива (т.е. долей

жидкого негорючего компонента в ВУТ и ОВУТ). Так, например, замещение 40 % угольной составляющей (угольного шлама) водой позволило снизить максимальные концентрации SO_x на 40–44 %. Данный результат можно интерпретировать таким образом, что в большей степени на выбросы оксидов серы повлияло снижение серосодержания топлива. Вклад в снижение SO_x от наличия водяных паров составляет не более 5 %.

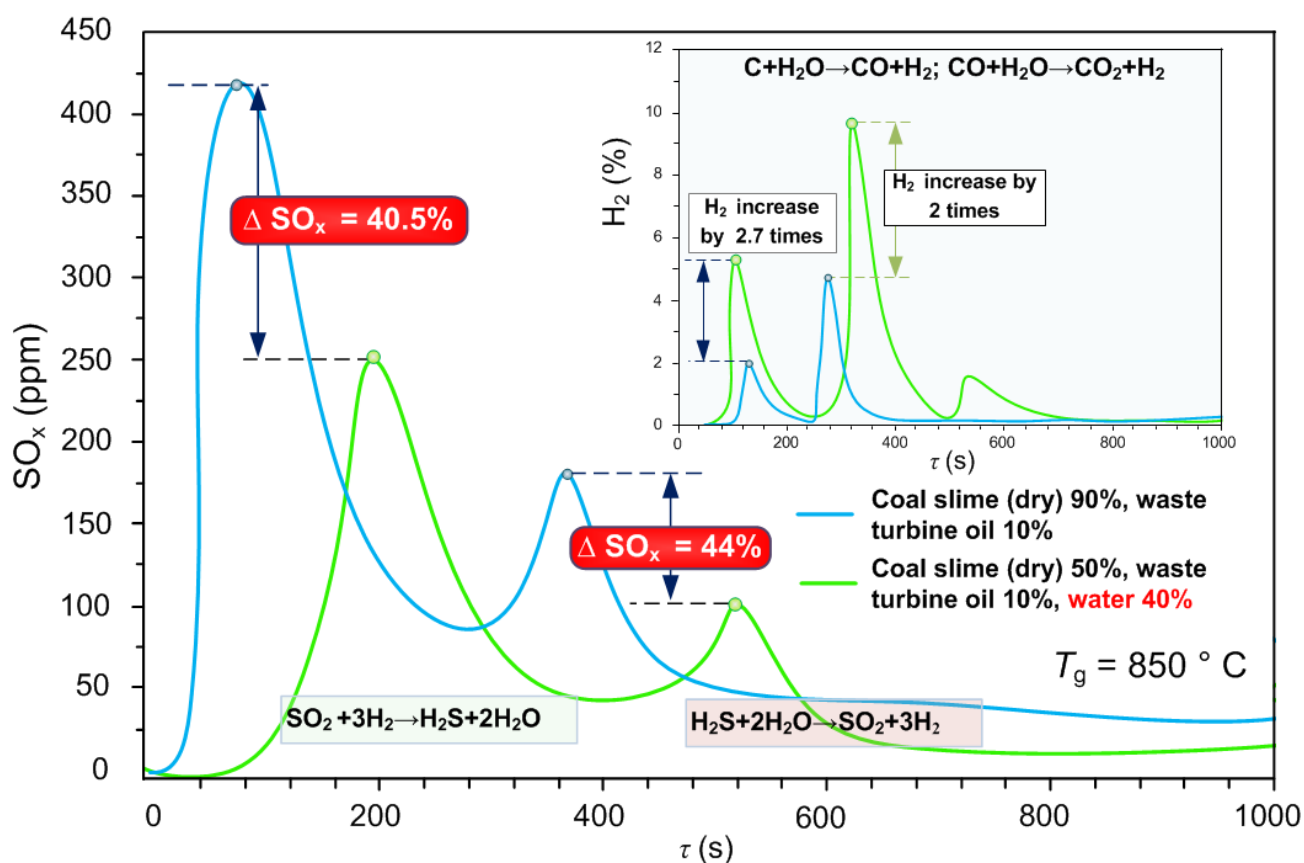


Рисунок 3.8 – Влияние водной составляющей суспензий на концентрации оксидов серы

3.1.5. Влияние температуры в камере сгорания

Несмотря на то, что весь оксид азота (NO_x) является результатом окисления топливного азота (Fuel-N) (термические оксиды азота не образуются в рассматриваемом температурном диапазоне), нельзя исключать влияние температурных условий горения топлива на конечные концентрации NO_x

(рисунок 3.9). Повышение температуры приводит к увеличению скорости сгорания. В результате возрастает количество свободных радикалов и аммиака (NH_3) и цианистого водорода (HCN), выделяющихся во время пиролиза угля. Последнее способствует образованию большего количества NO_x на стадии удаления летучих компонентов. В то же самое время NH_3 может восстанавливать NO посредством реакции: $\text{NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}$. Однако данное взаимодействие протекает лишь при температурах 850–900 °С (рисунок 3.7) [95].

В случае добавления биомассы зарегистрированное увеличение концентраций NO_x с ростом температуры в камере сгорания не столь заметно, так как в растительных компонентах топливный азот в меньшей степени выделяется в виде золы (в основном в процессе сгорания летучих), независимо от содержания азота в смесях (рисунок 3.9). Из анализа зависимостей (рисунок 3.7) видно, что для топлив с добавлением биомассы увеличение концентраций NO_x в интервале температур 800–900 °С не превышало 18 %. Это указывает на то, что при более высоких температурах также повышается скорость реакций восстановления NO , что позволяет нивелировать общее повышение концентраций NO_x с ростом температуры [20].

Анализ полученных результатов с данными для угля [85] позволил сделать заключения. В [85] изучено горение традиционного пылеугольного топлива в тестовом двухступенчатом реакторе с неподвижным слоем (температура в камере 1000 °С) с применением двух добавок. Добавки представляли в основном смесь оксидов железа, алюминия, кальция и кремния. Авторами определено, что при варьировании концентрации добавки от 0 до 15 % в среднем удалось снизить выбросы NO_x до 16 %. По мнению [85] используемые добавки приводят к выделению большего количества углеводородов, в результате чего образуется больше летучих веществ, что, в свою очередь, способствует восстановлению NO до N_2 согласно реакции: $\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$. Кроме того, присутствие оксида железа в добавках также приводит к дополнительным реакциям восстановления NO . Также из-за большого количества железа возможно протекание реакции: $2\text{Fe} + 3\text{NO} \rightarrow 3/2\text{N}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Все перечисленные механизмы хорошо согласуются со

схемой, представленной на рисунке 3.1, так как температура протекания соответствует температурным условиям эксперимента (1000 °С) [85]. Если рассматривать результаты исследования (рисунок 3.9), то при 1000 °С применение композиционных жидких топлив с примесью биомассы позволяет получить также экологические преимущества перед углем. Из-за химического состава биомассы (содержит больше количество калия, кальция, железосодержащих веществ) также можно предполагать наличие описанных [85] механизмов и взаимодействий между угольными частицами и добавкой. Однако помимо этого в составе суспензий присутствовала вода, что также влекло дополнительные химические взаимодействия на пути восстановления NO (рисунок 3.1). В результате снижение концентраций оксидов азота при температуре в 1000 °С для суспензий составило 31–59 % в сравнении с углем.

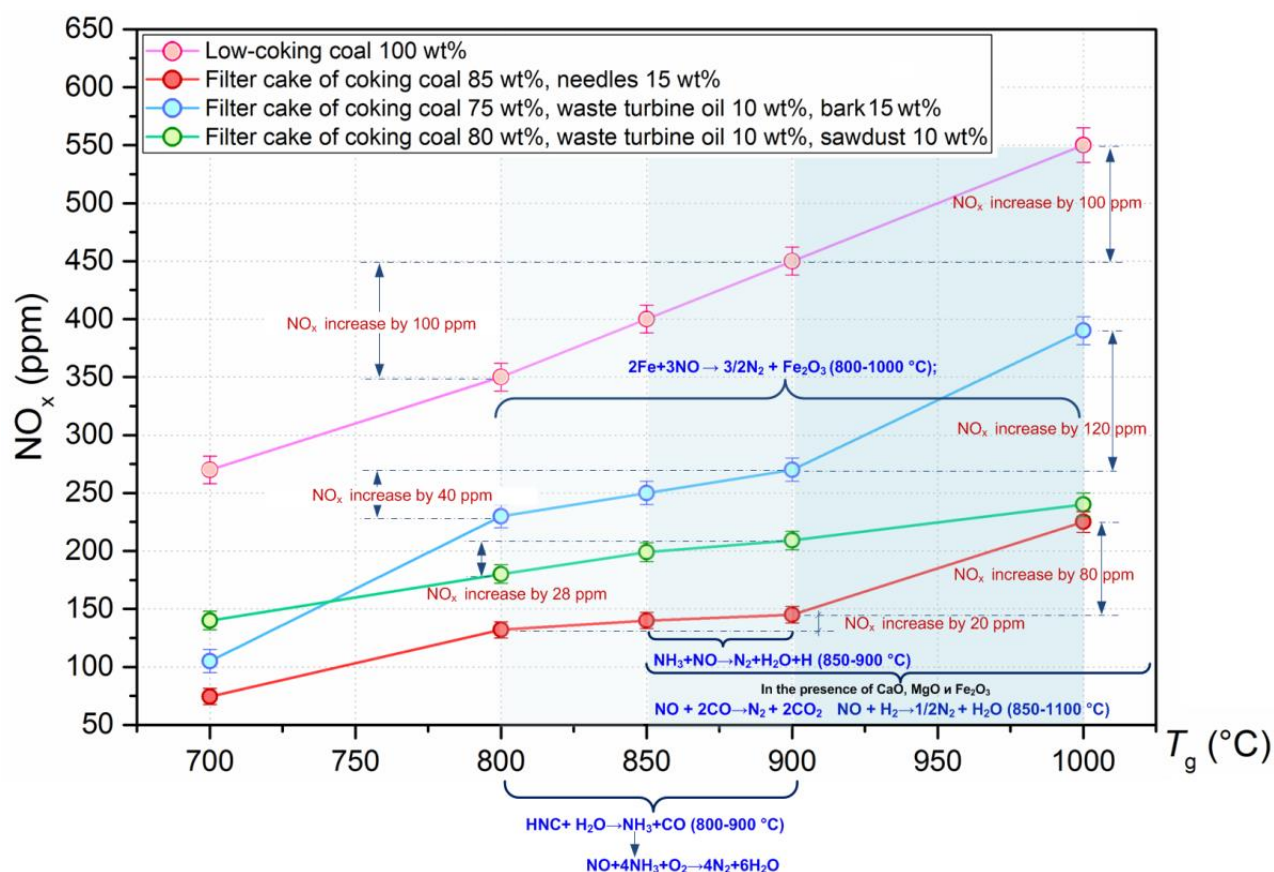


Рисунок 3.9 – Влияние температуры в камере сгорания на концентрации оксидов азота

Как и в случае с оксидами азота температурный режим горения имеет большое значение в процессе образования окислов серы. При температурах выше 600 °С происходит активное разложение и окисление сульфидов, а при температурах более 850 °С протекают реакции разложения продуктов фиксации серы ($\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2$; $\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2$), вызывая образование второго пика эмиссии SO_2 во время горения (рисунки 3.4 и 3.6). Повышение температуры увеличивает скорость реакций окисления, способствуя выделению как органической, так и неорганической серы и увеличивая концентрацию выбросов SO_x [96]. На рисунке 3.10 видно, что при горении сухой угольной пыли рост концентраций SO_x на всем рассмотренном интервале температур линейный. Однако при горении композиционных жидких топлив линейный характер не зарегистрирован. Показаны области, в которых значения концентраций SO_x с ростом температуры увеличивались несущественно (не более чем на 20 %). Это может быть связано с совместным протеканием процессов окисления сульфидов и химического взаимодействия окислов серы с гидроксидами железа и алюминия, а также с соединениями активных металлов (K, Ca, Ba, Mg, Na), которые присутствуют в большом количестве в биомассе ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$; $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$). Данные закономерности особенно сильно проявляются в интервале температур 800–900 °С (рисунок 3.10).

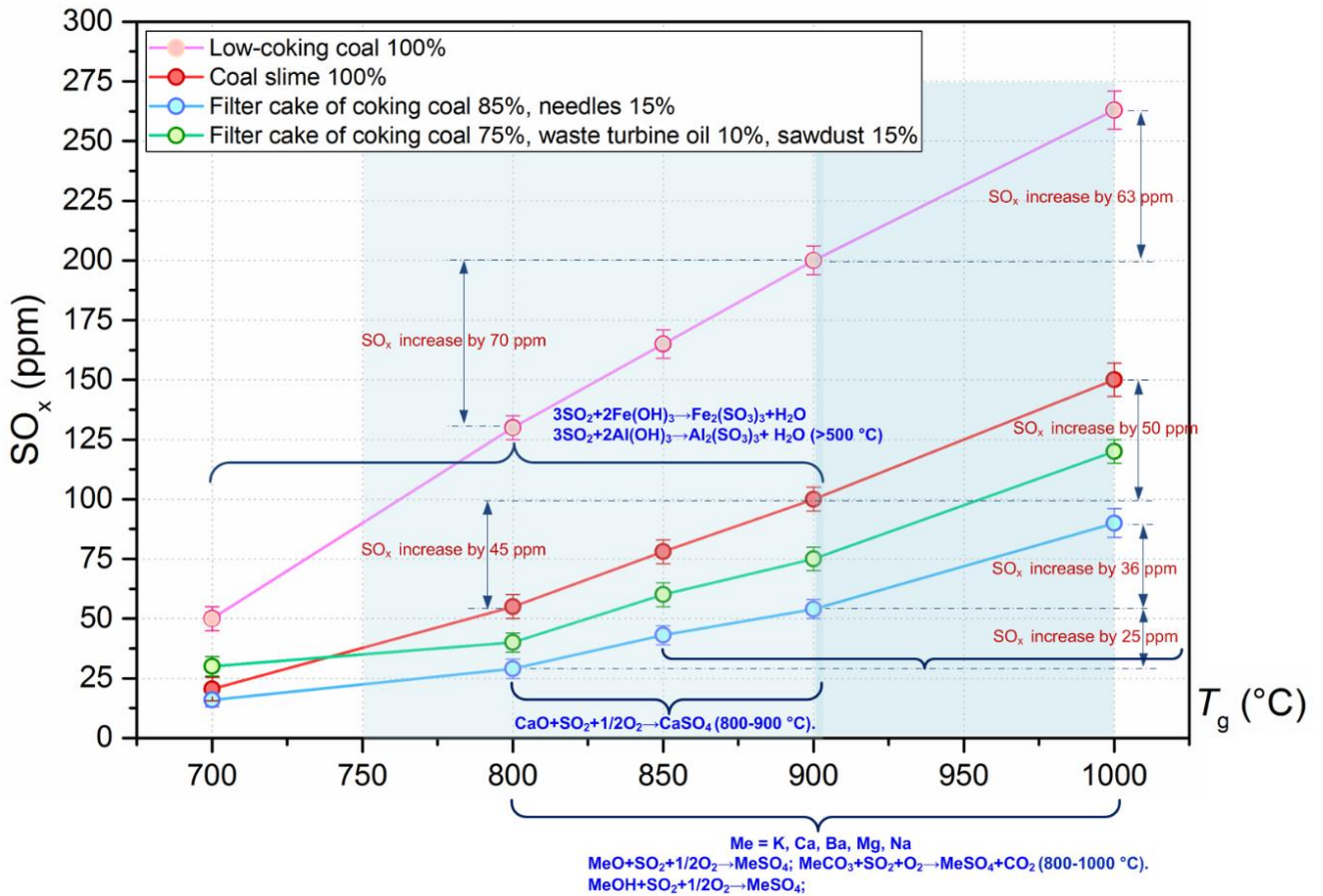


Рисунок 3.10 – Влияние температуры в камере сгорания на концентрации оксидов серы

Полученные результаты также хорошо согласуются с известными данными. В частности, в [103] изучены характеристики горения двух видов углей в реакторе с псевдосжиженным слоем. Зарегистрированы два пика выделения оксидов серы в процессе горения. Также определено, что с увеличением температуры оба пика возрастали, однако влияние температуры на второй пик более значительном. Это объясняется тем, что с повышением температуры повышается скорость пиролиза угля. Следовательно, реакция между H_2S и O_2 протекает более интенсивно. Однако данная реакция протекает достаточно интенсивно и при температурах менее $900\text{ }^\circ\text{C}$. Поэтому гораздо более высокие температуры ($900\text{ }^\circ\text{C}$ или $1000\text{ }^\circ\text{C}$) не будут значительно увеличивать выход SO_2 . При температурах выше $900\text{ }^\circ\text{C}$ большее внимание следует уделять стадии окисление коксовой части угля, так как данная стадия начинает доминировать в данной области температур. По этой

причине возникает второй пик SO_2 – в результате окисления соединений серы в золе. Этот результат хорошо согласуется с данными, представленными на рисунке 3.10, Так, в [103] выбросы SO_2 для Sichuan coal (более близок по свойствам к рассматриваемым в данной статье углям) с ростом температуры от 870 до 930 °С в среднем увеличились на 50 ppm, для low-coking coal (рисунок 3.10) рост концентраций в данном диапазоне составил 40 ppm.

Помимо этого, в [103] показана возможность снизить выбросы SO_2 за счет добавки CaO в процессе горения угля при температуре 900 °С. В результате эксперимента пиковое значение SO_2 после введения CaO снизилось на 65 % [103]. Следует отметить, что второй пик не зафиксирован. На стадии выделения летучих происходит быстрое образование SO_2 , в течение которого большая часть данных оксидов может быть поглощена CaO . Окисление серы в золе происходит относительно медленно, образующиеся сернистые газы могли полностью поглощаться CaO . По результатам данной работы (рисунок 3.10) при температуре 900 °С горение суспензий с добавлением биомассы позволило снизить концентрации SO_x на 62,5–75 %. Логично, что в данных суспензиях содержание CaO меньше, чем используемое в экспериментах [103]. Однако за счет других соединений (алюминия, калия, железа и др.) биомассы и влажности суспензий можно добиться близкого к полученному в [103] снижения выбросов SO_x .

3.1.6. Влияние добавок

Еще одним фактором, который следует учитывать при горении композиционных жидких топлив с примесью растительных компонентов (сельскохозяйственных отходов, древесных остатков, лесного материала) в отношении выбросов NO_x , являлось каталитическое воздействие золы на образование и снижение NO_x [97] (рисунок 3.11). В частности, зола обеспечивает каталитическую поверхность для восстановления NO в газовой фазе с помощью CO , что, по оценкам, составляет около 50 % восстановления NO , образующегося на первичной стадии при горении углей [97]. В присутствии CaO , MgO и Fe_2O_3 в

топливе приводит к образованию активного слоя, который катализирует восстановление NO. Каталитическое действие золы значимое при использовании растительных добавок, которые содержат Ca, Fe, Mg (рисунок 3.11).

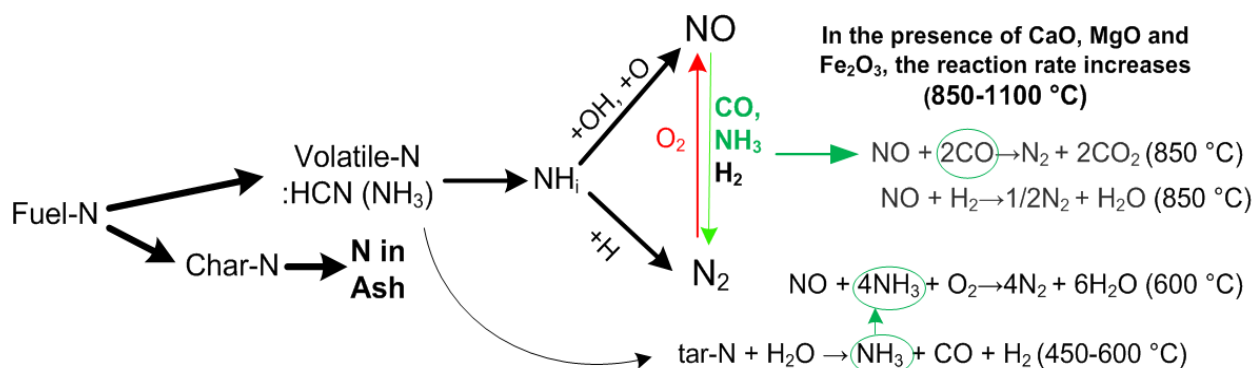


Рисунок 3.11 – Восстановление оксидов азота в присутствии CaO, MgO и Fe₂O₃

Известно, что скорость реакций восстановления оксидов азота до N₂ в присутствии соединений Ca увеличивается [98] (рисунок 3.7). В [98] показано, что формирование N₂ начинается сразу после полного выделения HCN и NH₃, что преимущественно протекает при 700 °C. Присутствие Ca(OH)₂ способствует значительному образованию NH₃ в интервале температур 450 и 600 °C, но, напротив, подавляет образование HCN в этой области. Поскольку некоторое количество Ca(OH)₂ разлагалось на CaO в этом температурном интервале, HCN может вступать в реакцию с H₂O с образованием NH₃: $\text{HNC} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$ (температура 800–900 °C) (рисунок 3.7). Однако большая часть дополнительного NH₃ образуется в результате вторичного разложения смолистых материалов на поверхности CaO. Конверсия может происходить посредством гидролиза of tar-N: $\text{tar-N} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO} + \text{H}_2$. Присутствие дополнительного NH₃ может способствовать восстановлению NO путем протекания реакции: $\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (800 °C). Также происходит разложение NH₃ into N₂ and H₂ at 725 °C in the presence of calcined limestone and pure CaO. Помимо прочего высокая каталитическая активность CaO проявляется в восстановлении NO до NH₃ с помощью H₂ или CO при температуре выше 850 °C: $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{CO}_2$; $\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3.7).

Соединения калия и натрия иным путем могут повлиять на образование выбросов оксидов азота. При горении биомассы большая часть калия и натрия выделяется в процессе сгорания летучих в виде KOH and NaOH. При температурах выше 600 °C данные соединения могут вступать в реакции с CO₂ и образовывать K₂CO₃ и Na₂CO₃. В этом случае часть Na₂CO₃ может реагировать непосредственно с зола-N и образовывать Na-O-N и NaCN. Удержание NaCN и Na-O-N в зола приводит к снижению образования N₂, но без формирования NO.

Повышенное содержание оксидов железа в топливе (например, за счет использования в составе ОВУТ биомассы с высоким содержанием железа) также может вызывать химическое взаимодействие угольных частиц с Fe₂O₃, что приведет к дополнительным реакциям восстановления NO (рисунок 3.12) [99]. Fe₂O₃ может быть восстановлен до Fe в присутствии CO, а затем NO может окислять железо с образованием Fe₂O₃. [99].

Дополнительные оксиды железа могут формироваться путем окисления пирита (FeS₂), который содержится в фильтр-кеке и угле: FeS₂+11O₂→2Fe₂O₃+8SO₂ (температура 100–500 °C); 4FeS₂+15O₂+8H₂O→2Fe₂O₃+8H₂SO₄ (температура ≥575 °C).

Высокая концентрация воды в суспензионном топливе и температура в печи также интенсифицируют активность Fe₂O₃. При повышении температуры окислительная способность Fe₂O₃ увеличивается [101]. Также в [100] показано, что Fe₂O₃ может выступать в качестве эффективного катализатора с целью снижения выбросов выбросов NO_x. В присутствии удалось достаточно эффективно преобразовывать NH₃, образующийся при горении летучих на первой стадии при низких концентрациях воздуха до N₂ (NH₃+NO→N₂+6H₂O+H) [100].

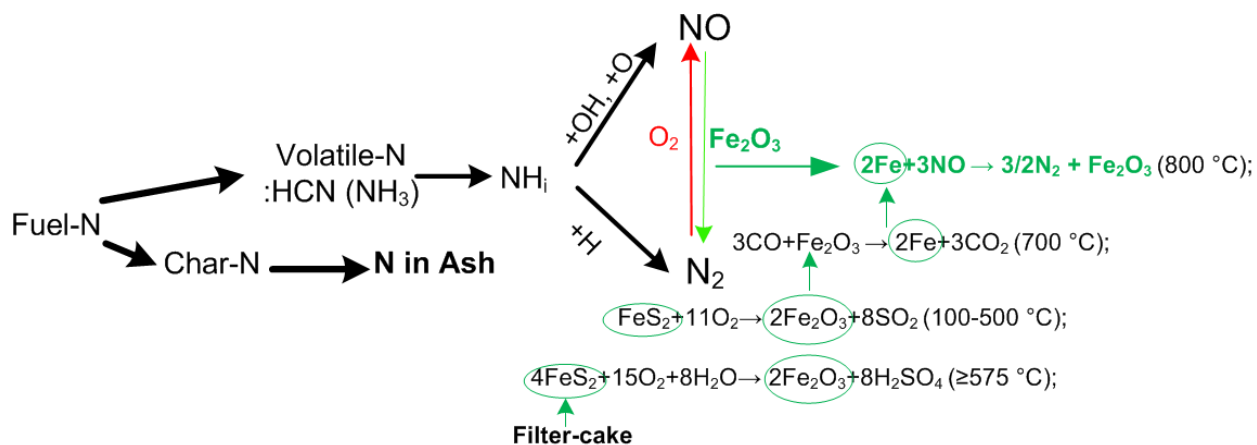


Рисунок 3.12 – Восстановление оксидов азота за счет Fe₂O₃

Щелочные соединения (соединения натрия, калия и кальция) менее эффективны, чем железосодержащие оксиды. Однако и щелочи могут положительно влиять на концентрации NO_x [101]. Известно [103], что натрийсодержащие соединения являются сильными ингибиторами процесса горения. Подавление пламени происходит посредством последовательности реакций, в которых удаляются активные частицы. Концентрации активных веществ в зоне горения снижаются в результате присутствия большого количества Na в топливе. Поскольку образование термических и топливных оксидов азота NO_x сильно зависит от среды локального сгорания, снижение концентрации основных радикалов приводит к снижению концентрации NO_x [103].

В диапазоне температур от 800 до 1000 °C снижение концентраций оксидов серы можно объяснить за счет химического реагирования серных соединений с веществами на основе металлов, что приводит к образованию чистой серы, оксидов амфотерных металлов и сульфатов, которые осаждаются хлопьями и превращаются в золу (рисунок 3.13).

хлопьев [102].

Так в [83] отмечается, что снижение концентрации SO_2 (до 17 %) при совместном горении отходов угледобычи и производства оливкового масла происходит не только за счет снижения доли серы в топливе, но и вследствие высокого содержания калия, кальция и фосфора в отходах. Измерения проводились при температуре 850 °С, что соответствует условиям, при которых начинают активно протекать реакции между оксидами серы и щелочными и щелочноземельными элементами в золе биомассы (рисунок 3.13). Как следствие, снижение выбросов SO_2 при совместном горении может быть явно больше, чем снижение содержания серы. Данный вывод также подтверждается результатами настоящей работы (рисунок 3.10) и дополнительно усиливается другими механизмами, которые обеспечиваются за счет использования суспензии.

При температурах выше 1000 °С наиболее активно начинают протекать реакции по взаимодействию серосодержащих частиц в зола с гидроксидами активных металлов [102]. Данные реакции характерны тем, что сульфаты активных металлов имеют высокую температуру разложения 1600–1800 °С, что позволяет удерживать серу в своем составе при оптимальных температурных режимах рабочей камеры. Также, в состав топливных композиций с добавлением биомассы входят соли амфотерных металлов (Fe^{3+} и Al^{3+}), которые при температуре 250 °С начинают разлагаться на оксиды, выпадающие осадком в золу (либо вступающие в химическое реагирование с окислами азота, согласно реакциям, приведённым на рисунке 3.12), и на оксиды серы, которые в дальнейшем при нагревании переходят в газообразное состояние и, создавая избыток в рабочей камере, реагируют с гидроксидами активных металлов (Na, K): $\text{SO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{SO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Образованные при этом соли выпадают в золу [103].

3.1.7. Пористая структура частиц и топлив

При горении композиционных жидких топлив с добавлением растительных

компонентов возможен синергетический механизм взаимодействия частиц угля и биомассы. Добавление растительного компонента в водоугольные суспензии или в качестве компонента смеси с углем приводит к дополнительному тепловыделению, что интенсифицирует реакции пиролиза и окисления угля. Образование полукокса при разложении биомассы катализирует процесс пиролиза угля, тем самым увеличивая полноту выгорания последнего. Дополнительный тепловой эффект может вызывать существенный перепад температуры между внешней поверхностью и внутренней составляющей угольной частицы, что приведет к фрагментации частиц и образованию пористой структуры. Этот эффект способствует переносу и диффузии CO и H₂ внутрь угольных частиц, что может способствовать реакциям восстановления оксидов азота и серы. Также можно предположить, что за счет пористой структуры растительных компонентов формирующиеся оксиды серы могут постепенно диффундировать внутрь частиц топлива через поры и реагировать с оксидами щелочных металлов, снижая концентрации SO_x.

На рисунке 3.14 представлены кадры, на которых показана пористая структура поверхности каплей трех суспензий. Рассматривались фильтр-кек коксующегося угля во влажном состоянии (доля воды 43,5 %), фильтр-кек с примесью отработанного турбинного мала (10 %) и измельченных (размер частиц 100 мкм) листьев (10 %), а также состав на основе фильтр-кека и опилок (10 %). Исходя из полученных кадров видно, что поверхность фильтр-кека имеет более плотную текстуру, гладкую поверхность и меньшее количество внутренних пор, которые могут заполняться водой. Для состава на основе фильтр-кека листьев и масла поверхность топлива совсем иная. Структура более вязкая и гладкая, наличия большого количества пор и впадин не зарегистрировано. Подобный результат можно объяснить наличием масла в суспензии, которое проникает внутрь пор и заполняет. При горении масло испаряется с поверхности последних, увеличивая тепловой поток к внутренней части топлива, что позволяет ему интенсивнее выгорать изнутри. Касаясь присутствия листьев, то эффект от них возможен после удаления масла из поверхности топлива. Через опустевшие поры

формирующиеся оксиды серы и азота могут диффундировать внутрь частиц и реагировать с оксидами активных металлов. Структура последней суспензии имеет более рыхлый характер, а поверхность шероховатая.

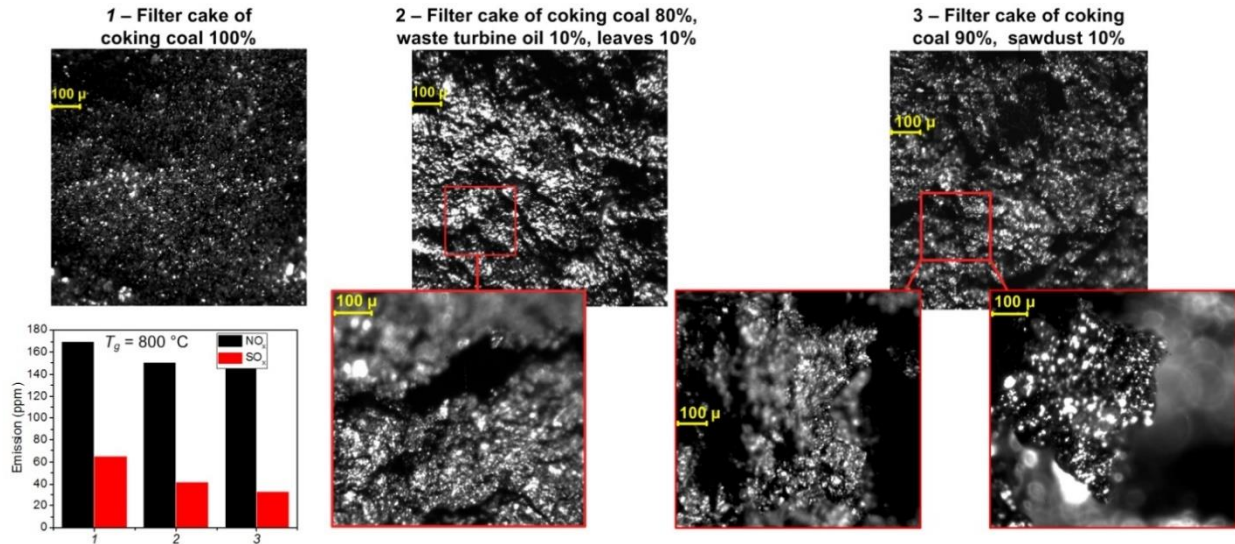


Рисунок 3.14 – Микроструктуры суспензии трех образцов топлива

На рисунке 3.14 видно наличие выступающих частиц опилок внутри образца. Это означает, что в процессе горения взвеси опилок вызывают локальные микро-взрывы и ускоряют явления обезвоживания. Эти факторы, в свою очередь, способствуют образованию парового слоя в непосредственной близости от капли топлива, что способствует усилению нагревательных эффектов. Кроме того, из-за повышенной концентрации паров и летучих веществ на поверхности опилки подвергаются пиролизу в среде с дефицитом кислорода. В результате процесса разложения образуется твердый остаток, имеющий структурное сходство с древесным углем. Этот остаток обладает эффективными адсорбционными свойствами, позволяя улавливать вредные газы из окружающей газовой среды.

3.2. Изучение золы при горении композиционных жидких топлив

3.2.1. Технический и элементный анализ

Различия в золе, получаемой при сжигании водоугольного топлива (ВУТ) и водоугольного топлива (ВУТ), по сравнению с золой при сжигании чистого взвешенного угля в виде пыли связаны, прежде всего, с вариациями объемных характеристик частиц золы. Эти различия возникают из-за вариаций процесса горения и параметров горения угольных частиц.

Технический и элементный состав образцов золы может дать дополнительное представление об этих различиях. К сожалению, таблица 3.1, упомянутая в вашем заявлении, не приводится, поэтому конкретный состав не может быть подробно рассмотрен.

При сжигании угля в качестве водоугольного топлива (ВУТ) процесс и параметры горения изменяются за счет присутствия воды. Введение воды изменяет кинетику горения и теплообмен, влияя на температуру и время пребывания угольных частиц в зоне горения. Следовательно, частицы золы, образующиеся при сжигании ВУТ, могут иметь различные объемные характеристики по сравнению с частицами, образующимися при сжигании чистого пылевидного угля. Важно отметить, что состав золы может варьироваться в зависимости от конкретного вида угля, его минерального состава и других факторов. Зола обычно содержит различные минералы, такие как кварц, глинистые минералы, карбонаты, полевые шпаты, слюду и пирит, среди прочих. Эти минералы в процессе горения могут претерпевать превращения и структурные изменения, приводящие к образованию различных фаз и соединений. Для того чтобы, полностью понять различия в составе золы и объемных характеристиках при сжигании ВУТ, УКРП и сжигании чистого угля, необходимо обратиться к конкретным данным, представленным в Таблице 3.1, или провести дальнейший анализ и сравнение проб золы. Различия в характеристиках частиц золы могут быть связаны с такими факторами, как наличие воды в ВУТ,

эффективность сгорания, температура, время пребывания и природа добавок, используемых в топливной смеси. Наличие воды в ВУТ может влиять на образование и поведение частиц золы при горении. Технический и элементный состав золы, включающий в себя такие параметры, как гранулометрический состав, минеральное содержание и элементный состав, может изменяться в зависимости от конкретного используемого угля, условий сжигания, наличия примесей и добавок в топливной смеси. Без определенной информации из таблицы 3.1 сложно предоставить дополнительные сведения о точных различиях в составе золы при сжигании ВУТ и угольной пыли. Однако обычно при сжигании ВУТ образуется зола с другими характеристиками по сравнению со сжиганием чистой угольной пыли из-за условий и параметров, задействованных в процессе сжигания.

Таблица 3.1 – Результаты технического и элементного анализа золы

Топливо	A ^d , %	W ^a , %	N ^d , %	S ^d , %	C ^d , %	H ^d , %	O ^d , %
Каменный уголь «К» 100 %	32,57	2,86	1,52	0,87	62,24	0,319	2,481
Фильтр-кек «К» 100 %	59,37	0,92	0,79	0,74	36,39	0,190	2,52
Фильтр-кек «К» 90 %, опилки 10 %	44,25	1,32	1,12	0,625	51,65	0,568	1,787
Фильтр-кек «К» 90 %, отработанное масло 10 %	40,83	1,125	1,28	0,782	54,83	0,255	2,023
Фильтр-кек «К» 80 %, отработанное масло 10 %, опилки 10 %	49,57	1,72	0,93	0,69	44,69	0,529	3,591
Фильтр-кек «К» 80 %, отработанное масло 10 %, листья 10 %	44,46	1,46	1,18	0,80	51,51	0,604	1,446

В анализируемых образцах золы содержание несгоревшего органического вещества сильно варьируется. Это обусловлено особенностями технологии горения и свойствами используемого топлива. В таблице 3.2 представлены характеристики твердых горючих компонентов.

Таблица 3.2 – Характеристики твердых горючих компонентов

Компонент	Технический анализ				Элементный анализ, %				
	W ^a , %	A ^d , %	V ^{daf} , %	Q ^{a,s,v} , МДж/кг	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S ^{daf}	O ^{daf}
Каменный уголь «К»	2,05	14,65	27,03	29,76	79,79	4,47	1,84	0,87	12,70
Фильтр-кек «К»	43,5	26,46	23,08	14,03	87,20	5,09	2,05	1,02	4,46
Сосновые опилки	7	1,6	83,4	18,1	52,5	6,58	0,22	0,01	40,7
Листья	6,95	6,25	76,85	17,05	48,91	5,92	0,86	0,09	41,03

При сжигании суспензии на основе чистого фильтр-кека без примесей зафиксировано наименьшее содержание несгоревшего углерода (36 %), зарегистрированное в золе. При этом вода, присутствующая в фильтр-кеке (46,5 %), выступала в качестве окислителя, облегчая процесс сгорания угольных частиц и углерода во взвеси. Паровая вода в зоне горения также способствовала более тонкому распылению углеродной основы за счет микро-взрывов композитных капель, что обычно наблюдается при использовании суспензионного топлива. Эти факторы увеличили поверхность взаимодействия между частицами топлива и окислителем, что привело к более эффективному сгоранию.

Для суспензий с добавками отработанного масла и биомассы доля несгоревшего углерода в золе колебалась от 44,7 % до 51,5 %. Увеличение процента несгоревшего углерода при использовании таких добавок может быть связано со снижением уровня влажности топлива и характеристик растительных компонентов. При сжигании биомассы могут происходить процессы коалесценции частиц полукокса, что затрудняет полное сжигание органической части в виде топливного слоя. В случае золошлакообразования при сжигании угля в слоистой форме содержание несгоревшего углерода достигает своего максимального значения примерно 62 %.

Такое поведение действительно можно отнести к технологии сжигания, используемой в послышной форме, которая распространена в некоторых типах

котлов. Когда угольное топливо сжигается послойно, поверхностный слой угля может быстро спекаться во время горения, что приводит к уменьшению газообмена между топливом и окружающей средой. Это может привести к увеличению содержания несгоревшего углерода в золе.

Марка используемого угля также может влиять на содержание несгоревшего углерода. В случае коксующегося угля, который известен своей высокой степенью углеобразования или науглероживания, может быть более высокое содержание несгоревшего углерода по сравнению с другими сортами угля [104].

Наличие влаги в топливных композициях, таких как суспензии, действительно может оказывать влияние на процесс горения и образование побочных продуктов горения. Содержание влаги может продлить процесс газофазного горения до образования «корки» на поверхности топлива. Этот увеличенный период сгорания может способствовать более полному выгоранию топлива, повышая эффективность сгорания.

При нагреве и испарении топливных композиций, содержащих влагу, могут образовываться дополнительные молекулы H^+ и OH^- . Присутствие масел и органических соединений также может приводить к образованию H^+ , O_2^- и различных химических радикалов. Эти реактивные частицы могут участвовать в химических реакциях при горении, включая окисление углерода и соединений.

Наличие свободного кислорода в топливных композициях может дополнительно повысить эффективность сгорания за счет уменьшения количества несгоревшего углерода по сравнению со сжиганием обычного угля. Кислород реагирует с углеродом с образованием монооксида углерода (CO) и диоксида углерода (CO_2) по уравнениям $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ и $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$.

При сгорании некоторые соединения могут уноситься в виде выбросов, тогда как другие вступают в химические реакции с другими присутствующими соединениями, включая оксиды серы и азота. На образование и уменьшение количества этих побочных продуктов сгорания влияют различные факторы, в том числе состав топлива и условия сгорания.

В целом присутствие влаги, органических соединений и свободного кислорода в топливных композициях может влиять на процесс сгорания, побочные продукты сгорания и сокращение выбросов, что приводит к повышению эффективности сгорания и снижению воздействия на окружающую среду. Для наглядности результатов и облегчения сравнительного анализа возможных антропогенных выбросов на рисунке 3.15 приведены диаграммы, показывающие доли конверсии топливной серы и азота в газообразные вещества. Эти диаграммы дают ценную информацию об эффективности состава топлива в снижении выбросов газов SO_x и NO_x в атмосферу. Данные, представленные на рисунке 3.15, не только демонстрируют скорость конверсии серы и азота в топливе, но также подчеркивают значительную роль свободного водорода в процессе восстановления.

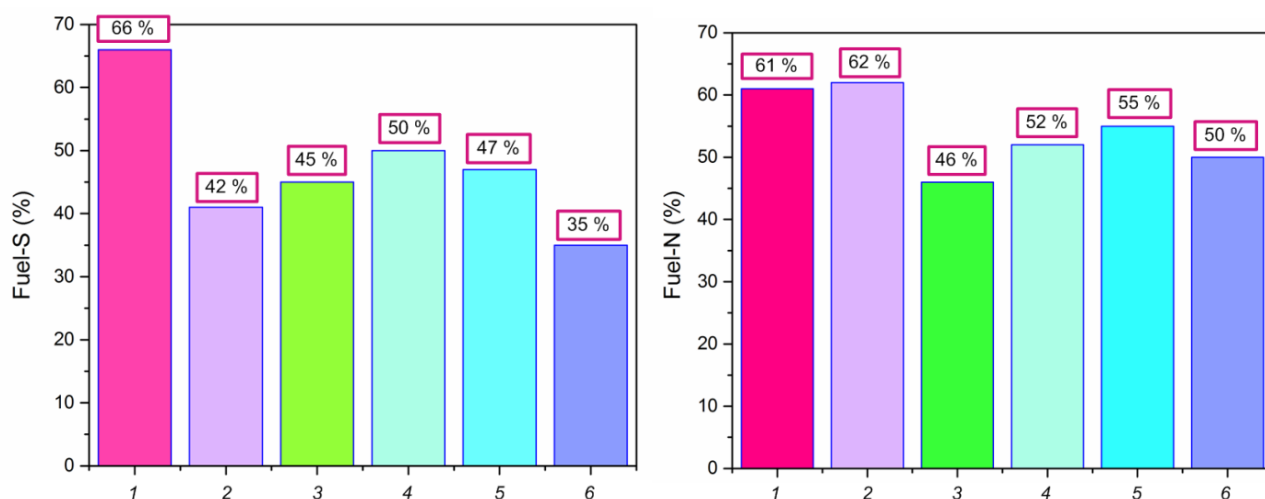


Рисунок 3.15 – Доля топливных серы и азота, подвергшихся конверсии при горении топлив: 1 – каменный уголь «К» 100 %; 2 – фильтр-кек «К» 100 %; 3 – фильтр-кек «К», 10 % опилки 90 %; 4 – фильтр-кек «К» 90 %, отработанное масло 10 %; 5 – фильтр-кек «К» 80 %, отработанное масло 10 %, опилки 10 %; 6 – фильтр-кек «К» 80 %, отработанное масло 10 %, листья 10 %

Когда топливные композиции содержат органические компоненты, такие как листва и опилки, содержание водорода имеет тенденцию к увеличению. При термическом разложении частиц биомассы может выделяться свободный

водород, что способствует наблюдаемому увеличению содержания несгоревшего углерода. Свободный водород может действовать как восстановитель, способствуя уменьшению выбросов оксидов серы (SO_x) и оксидов азота (NO_x). Такое сокращение этих антропогенных выбросов имеет решающее значение для экологической устойчивости и улучшения качества воздуха.

Несколько экспериментальных исследований [105, 106, 107] убедительно показали, что использование композиционных жидких топлив, содержащих частицы биомассы, приводит к значительному снижению, до 80 % [106, 107], выбросов оксидов серы и азота при сжигании топлива. процесс. Это существенное снижение может быть связано с различными способствующими факторами, которые тщательно исследованы.

Во-первых, введение в композиционные топлива добавок воды и биомассы приводит к снижению содержания серы и азота в топливных суспензиях [108]. Следовательно, общие выбросы оксидов серы и азота уменьшаются. Это снижение заслуживает особого внимания, учитывая неблагоприятное воздействие этих загрязняющих веществ на окружающую среду.

Во-вторых, разлагаемые соединения, присутствующие в добавках к биомассе, играют решающую роль в содействии образованию новых химических веществ. Эти новые химические вещества могут либо реагировать с оксидами серы, приводя к образованию солей, которые впоследствии осаждаются в золу, либо каталитически воздействовать на оксиды азота [109–111]. Примечательно, что в присутствии этих соединений могут происходить реакции, приводящие к образованию свободного азота (N_2) [109]. Это также способствует сокращению выбросов оксидов азота.

В-третьих, наличие воды в топливных суспензиях способствует образованию дополнительных радикалов H^+ и OH^{\cdot} . Эти радикалы могут активно взаимодействовать с оксидами азота и серы посредством специфических химических реакций. Например, реакция $2\text{NO} + 4\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ [110] демонстрирует, как эти радикалы могут эффективно превращать оксиды азота в безвредный газообразный азот. Точно так же реакция $\text{SO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

[111] демонстрирует способность радикалов взаимодействовать с оксидами серы, приводя к образованию сероводорода и воды. Эти реакции способствуют снижению выбросов оксидов серы и азота. Кроме того, наличие воды в топливных суспензиях способствует снижению температуры в зоне горения. Это снижение температуры помогает смягчить образование оксидов азота (NO_x) и оксидов серы (SO_x), что еще больше снижает их выбросы.

Анализ состава золы (рисунок 3.16) дал важные сведения о судьбе серы во время горения. При сухом сжигании угля значительная часть серы (66 %) окисляется, а в золе остается только 34 %. Однако при сжигании смесевых жидких топлив при той же температуре в камере сгорания ($850\text{ }^\circ\text{C}$) 35–50 % серы выделяется в газообразном виде, а значительная часть (от 50 % до 65 %) остается в золе. Этот вывод подчеркивает экологические преимущества использования влажного композитного жидкого топлива по сравнению с традиционным углем.

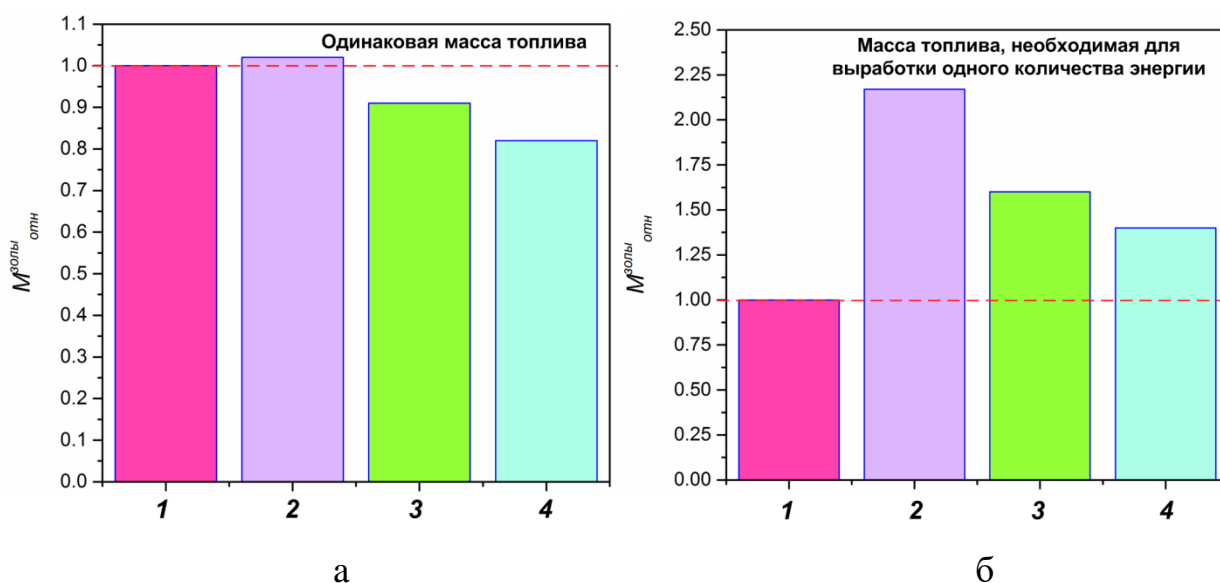


Рисунок 3.16 – Относительные значения массы зольного остатка при горении одной и той же массы топлива (а), а также при выработке одного и того же количества энергии (б): 1 – каменный уголь «К» 100 %; 2 – фильтр-кек «К» 100 %; 3 – фильтр-кек «К» 90 %, отработанное турбинное масло 10 %; 4 – фильтр-кек «К» 80 %, отработанное турбинное масло 10 %, опилки 10 %

Использование мокрого фильтр-кека в качестве компонента композиционных жидких топлив показало, что около 42 % топливной серы переходит в газообразные формы, а около 58 % остается в золе. Этот вывод хорошо согласуется с основными химическими реакциями, которые происходят в присутствии свободных молекул водорода (H_2) и кислорода (O_2): $SO_2 + 3H_2 \rightarrow H_2S + 2H_2O$ [30]; $2H_2S + 2O_2 \rightarrow S_2 + 2H_2O$ [112]. Эти реакции дают представление о механизмах, ответственных за наблюдаемую конверсию серы во время горения.

Кроме того, введение добавок биомассы, таких как опилки и листья, в составное жидкое топливо продемонстрировало уменьшение доли серы в топливе, преобразованной в оксиды. Значительная часть серы (более 53 %) остается в золе. Это снижение может быть связано не только с более низким содержанием серы в добавках биомассы по сравнению с компонентами угля, но и с повышенным содержанием соединений металлов, таких как калий (K), кальций (Ca) и натрий (Na). Эти соединения металлов могут взаимодействовать с оксидами серы посредством таких реакций, как $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$, $MeO + SO_2 + O_2 \rightarrow MeSO_4$ и $MeCO_3 + SO_2 + O_2 \rightarrow MeSO_4 + CO_2$ [32,33]. В результате происходит непропорциональное снижение концентрации оксидов серы (SO_x) при снижении содержания серы в топливе при совместном сгорании.

Что касается топливного азота, то полученные данные представляют некоторую неоднозначность. Результаты показывают, что только 38 % топливного азота остается в золе при сжигании мокрого фильтр-кека, а остальные 62 % вступают в химические реакции с другими веществами, в том числе окисляются. Однако при взаимодействии с водородом и окисью углерода образуется свободный азот, который считается безвредным выбросом. Тем не менее при анализе золы возникают определенные трудности, связанные с участием таких реакций, как $2NO + 4H_2 + O_2 \rightarrow N_2 + 4H_2O$ и $NO + CO \rightarrow 1/2N_2 + CO_2$ [110].

3.2.2. Химический анализ

Зольные остатки от фильтр-кека состоят как из органических, так и неорганических веществ, при этом неорганическая часть составляет от 5 до 30 % (от 20 до 50 % в случае сухого фильтр-кека). При нагреве, поджигании и газофазном горении летучие органические вещества испаряются, а полукокс подвергается гетерогенному горению. Негорючие компоненты угля представлены минеральными зернами и неорганическими соединениями, образующими после сгорания золу.

Образование угольной золы происходит в результате дробления и коалесценции минералов при горении. Быстрый нагрев в камерах сгорания вызывает фрагментацию минеральных частиц, что приводит к увеличению давления внутри минеральной части [94,95].

Минералы в углях представлены различными формами, в том числе кристаллами, зернами, агломератами, а также некоторыми, находящимися в аморфном или жидком состоянии [113]. Общие минералы, встречающиеся в угле, включают кварц (SiO_2), глинистые минералы (такие как каолинит и иллит), карбонаты, полевые шпаты, слюду и пирит. Другие вещества, такие как оксиды, гидроксиды, сульфаты и фосфаты, присутствуют в меньших количествах [116]. Повышенные температуры, возникающие при сжигании угля, вызывают структурные изменения минерального состава [117]. Эти модификации включают высвобождение CO_2 из карбонатов, S из сульфидов и OH или H_2O из глинистых минералов и сульфатов. Кроме того, при высоких температурах могут образовываться новые минеральные фазы и аморфные вещества [105]. Заслуживающие внимания превращения включают образование аморфного метакаолина из-за потери OH в каолините примерно при $450\text{ }^\circ\text{C}$ с последующим его превращением в муллит ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$) при температурах выше $950\text{ }^\circ\text{C}$. Известь (CaO) и периклаз (MgO) образуются при разложении кальцита и доломита. При смешивании золы с водой известь вступает в реакцию с образованием портландита (Ca(OH)_2). Кальций также может разлагаться и реагировать с

оксидами с образованием сульфатных или алюмосиликатных минералов, таких как геленит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) и анортит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Гематит (Fe_2O_3), маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и магнетит (Fe_3O_4) образуются при разложении пирита (FeS_2) и сидерита (FeCO_3) [116, 118].

Следовательно, основными компонентами угольной золы являются Si, Ca, Mg, K, Na, P, S и Al [116, 118]. Угольная зола обычно содержит различные оксиды. На основании литературного анализа основными составляющими золы являются девять оксидов: SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO, MgO, Na_2O , K_2O и SO_3 , которые в совокупности составляют более 97 % массы [118–121]. Эти оксиды можно разделить на три типа: основные (Na_2O , K_2O , MgO, CaO), кислотные (SiO_2) и амфотерные (Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3). В таблице 3.3 представлены данные о химическом составе золы, образующейся при сжигании различных видов топлива [119–122].

Таблица 3.3 – Химический состав золы разных видов топлив

Химический состав, %	Фильтр-кек «К» [26]	Фильтр-кек «СС» [26]	ВУТ [27]	Кузнецкий уголь «Д» [28]	Канско-Ачинский уголь «2Б» [28]	Древесина и древесная биомасса [29]
Na_2O	1,62	0,68	1,0	0,78	0,59	2,04
MgO	2,79	1,79	0,9	1,22	1,18	6,42
Al_2O_3	18,17	23,06	17,7	18,57	21,30	4,57
SiO_2	52,49	51,12	54,2	59,82	55,49	21,99
SO_3	2,53	1,48	1,2	–	–	4,85
K_2O	3,76	3,91	3,2	2,70	1,51	12,44
CaO	2,79	3,40	1,2	0,70	0,59	39,20
TiO_2	1,02	0,90	0,81	0,78	1,09	0,26
Fe_2O_3	6,51	5,18	5,6	2,96	2,36	3,24

Зола, полученная в результате сжигания биомассы, содержит такие же оксиды, как упоминалось ранее, но с разным процентным содержанием. В отличие от угольных топлив, где основными компонентами золы являются SiO_2 и Al_2O_3 , зольный остаток, образующийся при сжигании биомассы, состоит преимущественно из оксидов кальция, калия и кремния. Наличие высокого содержания кремния в золе может вызвать такие проблемы, как коррозия и зашлаковывание поверхностей нагрева котла. В процессе горения могут выделяться щелочные металлы, в том числе KOH , KCl , K_2SO_4 , NaCl и Na_2SO_4 . При снижении температуры дымовых газов эти щелочные металлы способствуют образованию субмикронных частиц золы. Эти мелкие частицы имеют склонность к конденсации на поверхностях нагрева, вызывая образование липкого начального слоя, который еще больше способствует образованию шлака. Поэтому содержание растительных добавок в композиционных жидких топливах должно быть ограничено примерно 10–15 %, чтобы смягчить эти проблемы.

Однако химический анализ золы отходов углеобогащения и водоугольных суспензий показывает, что их состав существенно не отличается от угольной золы. Таким образом, опасения по поводу присутствия дополнительных веществ в зольных остатках водоугольных топлив можно не принимать во внимание. Различные области применения золошлаковых отходов, такие как добавление их в цементные и бетонные изделия, использование их в дорожном хозяйстве, в качестве добавок к строительным материалам, легким заполнителям, подземной отсыпке, а также для очистки дымовых газов и сточных вод, могут быть применены к золе, образующейся при сжигании водоугольных суспензий.

Тем не менее, технологиям использования водоугольных суспензий присущи недостатки. Существенным недостатком сжигания биомассы является снижение температуры топki, что может привести к повышенному физическому и химическому недожогу. Для решения этой проблемы предложено включение в состав суспензии жидкого горючего компонента, такого как отработанное турбинное, трансформаторное или моторное масло, с массовой долей 5 – 15 %, а также добавление растительных добавок. предложенный. Однако всестороннее

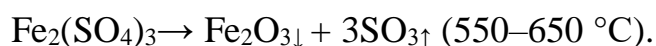
понимание влияния таких модификаций состава водоугольных суспензий на характеристики зольного остатка требует дальнейших исследований и исследований. Кроме того, отсутствуют комплексные исследования зольного состава многокомпонентных угольных суспензий, приготовленных из различных промышленных отходов. В то время как химический состав золы, образующейся при сжигании отдельных компонентов этих суспензий (например, фильтр-кека и биомассы), известен, минералогические исследования зольного остатка конечной суспензии отсутствуют. Для устранения этого пробела проведен химический анализ золы нескольких суспензий, в том числе суспензий на основе отходов с растительными и жидкими горючими примесями, а также угля (для сравнения). Результаты химического анализа золы, проведенного по ГОСТ 10538-87, представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Химический состав золы исследуемых суспензий

Наименование пробы	Химические компоненты золы, %						Итого, %
	SiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	Al ₂ O ₃ +TiO ₂	Fe ₂ O ₃	
Фильтр-кек «К» 80 % турбинное масло 10 %, опилки 10 %	57,5	6,5	2,8	2,1	9,1	16,5	94,5
Фильтр-кек «К» 90 % турбинное масло 10 %	59,7	4,6	1,7	2,5	12,2	14,0	94,
Фильтр-кек «К» 90 % рапсовое масло 10 %	58,2	6,4	2,6	2,8	6,5	18,5	95,0
Уголь марки «К»	57,7	6,9	2,1	3,7	15,2	9,3	94,9

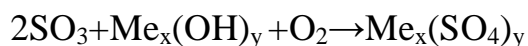
При анализе данных, представленных в таблице 3.4, видно, что имеется ряд заслуживающих внимания особенностей и сравнений, связанных с изменением химического состава золы, образующейся при сжигании топливных композиций и чистых углей марки «К».

Во-первых, можно наблюдать закономерность при сравнении зольного состава многокомпонентных суспензий с зольным составом угля. Видно увеличение процентного содержания оксида железа (Fe_2O_3) и уменьшение содержания оксида серы (SO_3) в золе суспензии. Это явление можно объяснить разложением сульфата железа ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), присутствующего в компоненте фильтр-кека суспензионного топлива. Во время горения — это соединение распадается, что приводит к образованию двух различных соединений, а именно Fe_2O_3 и SO_3 [123]:

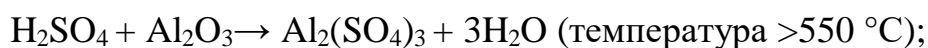


Упомянутая вами реакция с участием оксида железа (Fe_2O_3) и оксида серы (SO_3) в золе указывает на то, что оксид железа осаждается в виде золы без дальнейших химических реакций. Это связано с тем, что восстановление чистого железа (Fe) из оксида железа Fe_2O_3 начинается при температурах выше $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, а взаимодействия с другими химическими элементами происходят до $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Поэтому в процессе горения оксид железа имеет тенденцию оставаться в виде золы, не претерпевая значительных химических изменений [113, 114].

С другой стороны, согласно сбалансированному уравнению, оксид серы (SO_3) присутствует в золе в избытке. При избытке оксида серы (SO_3) легко реагирует с гидроксидами реакционноспособных металлов и выпадает в виде сульфатов. Это свидетельствует о том, что в присутствии химически активных металлов и избытке SO_3 образуются сульфаты, которые можно обнаружить в образующейся золе [113,114].



Во-вторых, важно подчеркнуть снижение уровня оксидов алюминия и титана. Это уменьшение можно объяснить амфотерной природой этих металлов, что позволяет им проявлять как кислотные, так и основные свойства в зависимости от концентрации кислот или гидроксидов. Снижение количества оксидов титана и алюминия свидетельствует о протекании реакций:



В-третьих, наблюдалось заметное снижение доли оксида кальция (CaO) и оксида магния (MgO) по отношению к их содержанию в угле. Это уменьшение можно объяснить тем, что эти металлы являются благородными и участвуют в реакции ($2\text{SO}_2 + \text{Me}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{MeSO}_4$), в результате которой образуются сульфаты металлов, выпадающие в осадок [113, 114].

Следовательно, формирование топливных композиций с использованием органических добавок и отходов обогащения угля может изменить состав золы таким образом, что она станет «фильтром», удерживающим химические компоненты, такие как SO_2 . Эти оксиды при попадании в атмосферу могут оказать негативное воздействие на окружающую среду. Кроме того, когда эти кислотные оксиды вступают в контакт с водой при прохождении через технологические элементы котла, они могут образовывать кислоты, что со временем приводит к деградации оборудования.

3.2.3. Экспресс-анализ

Результаты, представленные на рисунке 3.17, показывают, что добавление угольной золы к раствору реагента привело к желто-зеленому оттенку, но существенно не изменило его цвет. Это говорит о том, что существенного сдвига баланса pH не произошло, и раствор оставался относительно нейтральным со значением pH около 8. Нейтральность, наблюдаемая в образце золы, может быть связана с образованием относительно меньшего количества солей при сгорании угля. Такое пониженное солеобразование можно объяснить взаимодействием оксидов серы с другими соединениями, что приводит к их осаждению в золу. В состав угольной золы обычно входят различные соединения, включая SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , Na_2O , SO_3 , а также такие элементы, как Al, Cu, Fe, S, Si и Mg. Кроме того, зола может содержать соединения кислот, солей и оснований, такие как H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, MgSO_4 , KOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Эти разнообразные компоненты влияют на общий состав и характеристики золы, образующейся при сжигании угля [124, 125].

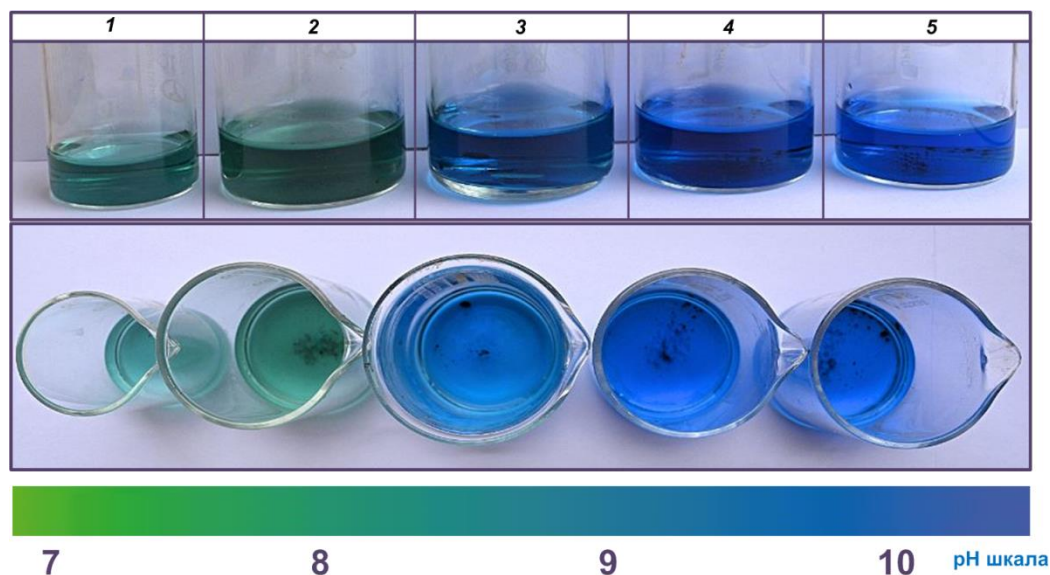


Рисунок 3.17 – Внешний вид емкостей с раствором химического реагента и образцами золы: 1 – раствор без золы; 2 – каменный уголь «К» 100 %; 3 – фильтр-кек «К» 100 %; 4 – фильтр-кек «К» 90 %, опилки 10 %; 5 – фильтр-кек «К» 80 %, отработанное турбинное масло 10 %, опилки 10 %

Раствор, содержащий золу от сжигания фильтр-кека (без добавок), имел светло-голубую окраску, что свидетельствовало о наличии в золе значительного количества гидроксильных групп (-ОН) и сдвиге рН в сторону слабощелочных значений. Избыток оснований над кислотами указывает на то, что при сжигании смесевых жидких топлив включаются механизмы снижения кислотности дымовых газов. Этот механизм можно описать реакцией $H_xR_y + Me_zOH_v \rightarrow Me_xR_v + H_2$, где R представляет собой радикал кислоты, Me представляет собой металл, а Me_xR_v представляет собой соль. Поэтому, когда раствор смещается в сторону более щелочной среды, это указывает на то, что некоторые кислоты прореагировали с избытком оснований с образованием солей.

При горении фильтр-кека происходит образование избытка гидроксильных групп и ионов металлов. Поскольку фильтрационный кек получается в процессе промывки угля, разумно предположить, что он может содержать более высокую концентрацию металлов по сравнению с углем, а также флокулянты, используемые в процессе обогащения. Так, при сгорании фильтр-кека и в топливных композициях некоторые металлы могут замещать водород

($2\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$), образуя соли, а остальные металлы образуют гидроксидов, что приводит к сдвигу раствора в сторону щелочной среды.

В случае составов фильтр-кека, содержащих опилки (Панель 4) и комбинацию турбинного масла и листьев (Панка 5), наблюдался заметный сдвиг рН в сторону щелочных, на что указывает усиление синего цвета. Этот сдвиг можно объяснить наличием органических соединений и углеводов в золе, образующейся при сгорании топливных композиций, содержащих растительные добавки. Эти органические соединения включают углеводы, белки и воду, которые подвергаются термическому разложению и распадаются на более простые группы соединений, такие как $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$. Эти соединения способствуют щелочности раствора и последующему образованию солей.

Например, такие реакции, как $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, приводят к кислотному разложению и образованию солей. Точно так же $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CaO} \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ приводит к образованию солей, тем самым увеличивая щелочность за счет гидролиза. Кроме того, на общую щелочность влияет образование соединений, содержащих гидроксильные группы ($\text{R-NH}_2 + \text{H}(\text{NO})_2 \rightarrow \text{R-OH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Эти соединения играют решающую роль в эффективном удержании оксидов серы и азота в своем составе, способствуя тем самым сокращению выбросов.

Шлам, содержащий отработанное турбинное масло, имел менее интенсивный оттенок по сравнению с композицией из опилок, что свидетельствует о незначительном снижении щелочности. Это говорит о том, что помимо углерода и водорода в состав топлива входили различные примеси, образующиеся при сгорании отработанного масла. Эти примеси способствуют повышению кислотности раствора, тем самым в некоторой степени противодействуя щелочному эффекту.

3.2.4. Сравнительный анализ

По сравнению с топливом с высоким содержанием углерода водные суспензии содержат меньше углерода. В результате они имеют более низкие температуры горения и выделяют меньше тепла. Для достижения эквивалентной выработки энергии по сравнению с углем требуется более высокий расход шламового топлива из-за его пониженной теплотворной способности. Крайне важно оценить, как увеличение потока навозной жижи может повлиять на количество образующейся золы. Для решения этой проблемы в настоящем исследовании предлагается алгоритм, основанный на методологии, изложенной в [106], для определения количества золы, образующейся при сгорании равных масс топлива или производстве равных количеств энергии.

Используя этот алгоритм, становится возможным рассчитать и сравнить содержание золы в результате сжигания различных видов топлива при сохранении постоянной массы топлива или выхода энергии. Это позволяет всесторонне оценить характеристики образования золы и дает ценную информацию для оптимизации процесса сжигания шлама.

В исследовании исследовались различные топливные композиции, в том числе уголь «К» 100 %-ной концентрации, фильтр-кек «К» 100 %-ной концентрации, фильтр-кек «К» 90 %-ной концентрации в сочетании с 10 % отработанным маслом и фильтр-кек «К» при концентрации 80 % в сочетании с 10 % отработанного турбинного масла и 10 % опилок. Выяснилось, что для выработки эквивалентного количества энергии (30 МДж) с использованием разных видов топлива требовались разные массы каждого топлива. А именно: 1 кг угля «К», 2,13 кг кека «К», 1,77 кг ОВУТ (кек «К» 90 % с отработанным турбинным маслом 10 %) и 1,71 кг ОВУТ с добавкой опилок (фильтр-кек "К" 80 % с отработанным турбинным маслом 10 % и опилками 10 %).

$$M_{\text{топлива}} = \frac{30 \text{ МДж}}{Q_{s,V \text{ топлива}}^a}, \text{ кг.}$$

В исследовании использовался аддитивный подход для расчета теплотворной способности композитных жидких топлив с учетом концентрации и теплотворной способности каждого компонента. Теплоты сгорания компонентов топлива, используемых в суспензиях, приведены в таблице 3.1.

Для оценки зольности суспензий учитывались исходные уровни зольности компонентов, таких как уголь «К» (14,65 %), сухой фильтр-кек «К» (24,46 %), отработанное турбинное масло (0,03 %) и опилки (1,6 %). Дополнительно учитывались концентрации этих компонентов в суспензиях. В результате получены следующие значения зольности: чистый уголь «К» – 14,65 %, влажный фильтр-кек «К» – 14,95 % (рассчитано исходя из зольности сухого кека и его доли во взвеси, которая составляет 56,5 %), суспензия ОВУТ на основе фильтр-кека "К" и отработанного турбинного масла – 13,31 %, а ОВУТ с добавкой опилок – 12,01 %.

Для определения массы образовавшейся золы учитывалась расчетная масса топлива. Абсолютные значения массы зольного остатка ($M^{золь}$), полученной при сжигании различных масс топлива, при производстве одинакового количества энергии, следующие:

$$\text{Уголь «К»}: M^{золь} = 0,1465 \cdot 1 = 0,1465 \text{ кг};$$

$$\text{Фильтр-кек «К»}: M^{золь} = 0,1495 \cdot 2,13 = 0,318 \text{ кг};$$

Фильтр-кек «К», отработанное турбинное масло:

$$M^{золь} = 0,1331 \cdot 1,77 = 0,235 \text{ кг};$$

Фильтр-кек «К», отработанное турбинное масло, опилки:

$$M^{золь} = 0,1201 \cdot 1,71 = 0,205 \text{ кг}.$$

Далее рассчитывались относительные показатели (рисунок 3.16) по массе золы, образованной при горении суспензионного топлива в сравнении с углем:

$$M_{отн}^{золь} = M^{золь_ВУТ(ОВУТ)} / M^{золь_уголь}.$$

Данные исследования, представленные на рисунок 3.16, свидетельствуют о том, что при сжигании композиционных жидких топлив той же массы, что и уголь, количество образующейся золы примерно сравнимо с угольной золой. Однако использование органических водоугольных шламов (ОВУТ), содержащих

дополнительные компоненты, такие как турбинное масло и опилки, может привести к снижению уровня зольности на 10–20 %. Это снижение достигается несмотря на то, что основным компонентом таких суспензий являются высокозольные отходы углепереработки.

С другой стороны, увеличение потребления водоугольных шламов на основе фильтр-кека для выработки такого же количества энергии приводит к увеличению массы зольного остатка более чем на 40 % по сравнению со сжиганием угля. Это увеличение особенно заметно, когда в фильтр-кек не используются никакие добавки. Высокая зольность фильтр-кека и большая масса образующейся золы способствуют тому, что масса зольного остатка превышает массу угля в 2,2 раза.

В случае органического водоугольного топлива увеличение относительной зольности не столь велико и колеблется примерно в 1,4–1,6 раза. Включение в состав топлива жидких горючих компонентов способствует уменьшению недожога, что является одним из преимуществ ОБУТ по сравнению с водоугольными топливами. Введение опилок в состав ОБУТ также снижает пороговую температуру устойчивого горения и увеличивает максимальную скорость выгорания. Это способствует уменьшению недожога. Кроме того, включение опилок также приводит к снижению зольности топлива [171, 172].

Эти результаты подчеркивают потенциальные преимущества использования органических водоугольных шламов с дополнительными компонентами, такими как турбинное масло и опилки, с точки зрения снижения уровня золы и улучшения характеристик сгорания по сравнению с традиционным водоугольным топливом.

3.3. Антропогенные газовые выбросы при горении нефтесодержащих промышленных отходов

Органические соединения серы естественным образом присутствуют в сырой нефти и в основном встречаются в дистиллятных фракциях, а не в тяжелых

смолистых фракциях. Эти соединения включают элементарную серу, сероводород (H_2S), меркаптаны (тиолы), сульфиды (тиоэфиры), дисульфиды (дитиоэфиры) и циклические соединения серы [128]. При сжигании нефтепродуктов соединения серы, такие как H_2S , сульфиты и органически связанная сера, вступают в реакции, приводящие к образованию оксидов серы при температурах выше $500\text{ }^\circ\text{C}$ [129].

При термических процессах присутствующая в топливе элементарная сера может реагировать с углеводородами с образованием серосодержащих органических соединений. Например, при удалении влаги и нагреве топлива до $100\text{ }^\circ\text{C}$ происходит дегидрирование масла с выделением сероводорода (H_2S). Эмиссия H_2S особенно значительна в интервале температур $200\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$, что происходит при испарении и низкотемпературном окислении легких органических компонентов в масле (до $300\text{ }^\circ\text{C}$), а также при пиролизе более тяжелых органические соединения (до $500\text{ }^\circ\text{C}$). При температурах выше $450\text{ }^\circ\text{C}$ выброс диоксида серы (SO_2) становится значительным. Это свидетельствует о том, что образование SO_2 при этих температурах происходит преимущественно по реакции: $\text{H}_2\text{S} + (3/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [130].

Рисунок 3.18 (а) демонстрирует, что интенсивность выбросов оксидов серы значительно увеличивается с температурой. Наблюдалось увеличение концентрации SO_2 более чем в 1,5 раза при повышении температуры от 500 до $800\text{ }^\circ\text{C}$. При повышении температуры SO_2 образуется в присутствии кислорода при окислении H_2S , ароматических соединений серы, а также при окислении и разложении нефтяных сульфидов, способствуя выделению оксидов серы [130].

При сравнении выбросов от сжигания различных видов нефтепродуктов сделан вывод, что измеренные концентрации SO_2 удовлетворительно согласуются с содержанием серы в этих продуктах (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Характеристики исследуемых нефтепродуктов

Нефтепродукт	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Вязкость при 20 °С, мм ² /с	Массовая доля, %			Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм ³	Теплота сгорания, МДж/кг
			сера	смолы	вода		
Нефть	818,2	7,93	0,21	3,19	9,2	9371	42,8
Нефтешлам	862,1	12,91	0,91	9,04	11,2	8761	40,2
Отработанное турбинное масло	868	–	≤ 0,5	–	≤ 2,5	–	45

Высокое содержание серы в нефтешламах привело к самым высоким выбросам диоксида серы при сжигании. Масло и турбинное масло, с другой стороны, имеют низкое содержание серы, что приводит к более низким концентрациям SO₂. Масло содержит больше серосодержащих компонентов по сравнению с турбинным маслом, особенно в интервале температур 500–700 °С, что приводит к более высоким концентрациям SO₂ в продуктах сгорания масла по сравнению с турбинным маслом. Однако значительное увеличение выбросов SO₂ для турбинного масла наблюдалось при повышении температуры с 700 до 800 °С, чего не наблюдалось для масла. Это можно объяснить более высокими температурами в зоне горения.

На рисунке 3.18 (б) показана зависимость концентрации оксидов азота в продуктах сгорания от температуры печи. Нефть и нефтепродукты имеют среднее содержание азота от 0,2 % до 0,6 %. Соединения азота в нефти в основном связаны со смолистыми компонентами и находятся преимущественно в высококипящих, остаточных и тяжелых фракциях нефти.

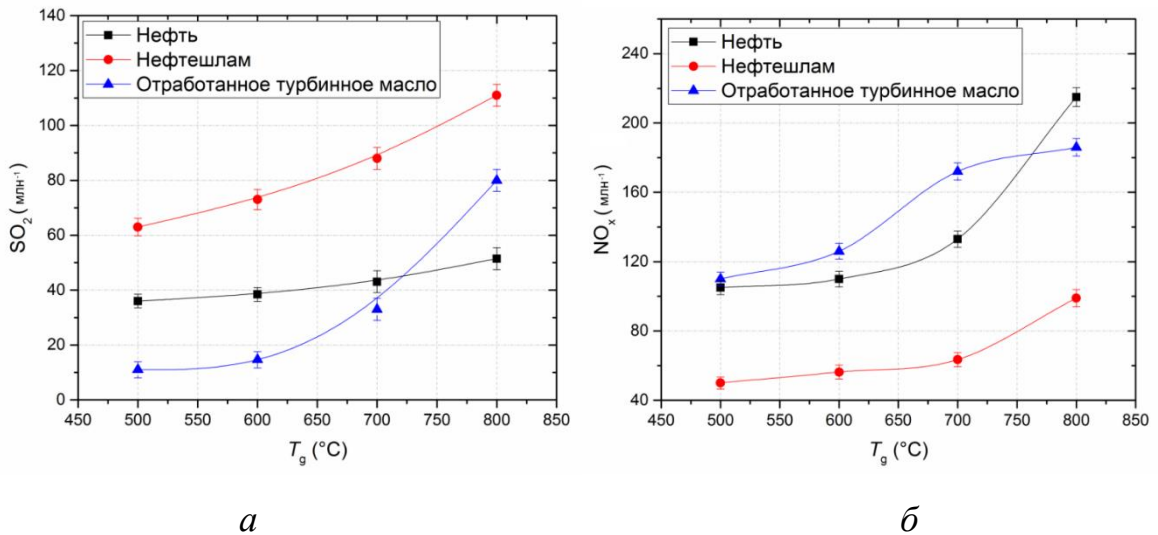


Рисунок 3.18 – Зависимости концентраций оксидов серы (а) и азота (б) от температуры в камере сгорания

В составе сырых нефтей и прямогонных дистиллятов чаще всего содержатся производные пиридина. Азот в нефтешламе в основном содержится в виде азотсодержащих гетероциклических соединений, таких как пятичленный кольцевой пиррол-N и шестичленный кольцевой пиридин-N [130]. В светлых фракциях (таких как турбинное масло) преобладают азотистые основания.

Оксиды азота (NO_x), образующиеся при горении, можно разделить на три типа: топливные, быстрые и термические. Термические оксиды азота образуются при окислении атмосферного азота при высоких температурах (выше 1300 °C). Влияние механизма радикального окисления атмосферного азота на образование NO_x незначительно при температурах ниже 800°C, что свидетельствует о том, что большая часть NO_x образуется в результате конверсии топливного азота. Оксиды топливного азота образуются из сложных органических соединений, содержащих азот, при температуре выше 400 °C. Известно, что HCN и NH_3 являются основными прекурсорами NO_x при сжигании нефтепродуктов. Пиррол превращается в гетероциклический N с выделением HCN при температуре выше 300°C. При дальнейшем повышении температуры пиридин-N и остаточный пиррол-N разлагаются до HCN, а затем окисляются до NO.

Диапазон температур от 700 до 2000 °С связан с образованием быстрых оксидов азота. Образование NO_x по быстрому механизму включает реакции между радикалами, такие как $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NCN} + \text{H}$, $\text{NCN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NCO} + \text{NO}$, $\text{NCN} + \text{OH} \rightarrow \text{HCN} + \text{NO}$, $\text{HCN} + \text{O} \rightarrow \text{NH} + \text{CO}$ и $\text{NH} + \text{O} \rightarrow \text{N}$.

Значительное увеличение концентрации оксидов азота наблюдалось при температурах выше 700 °С, что свидетельствует об иницировании образования быстрых оксидов азота помимо топливных оксидов азота. При сравнении выбросов NO_x от трех нефтепродуктов установлено, что масло и отработанное масло имеют сопоставимые концентрации NO_x , хотя их кривые имеют небольшие различия, возможно, из-за различий во фракционном составе.

Нефтешламы показали самые низкие выбросы оксидов азота. Это можно объяснить повышенной влажностью и наличием в нефтешламах негорючих компонентов, таких как остатки грунта и песка. Эти факторы могут способствовать восстановлению NO_x до N_2 посредством сложных гетерогенных и гомогенных реакций с участием NO , H_2 , углерода и CO .

Одним из подходов к снижению негативного воздействия прямого сжигания нефтепродуктов на окружающую среду является использование водотопливных эмульсий и суспензий. Присутствие воды в топливе может повлиять на концентрацию оксидов азота, оксидов серы, монооксида углерода, сажи и твердых частиц. Исследовано также микро-взрывное разрушение капель в водотопливных эмульсиях.

В рамках настоящего исследования определены (рисунок 3.19), изменения концентрации основных антропогенных выбросов при горении эмульсий на основе исследуемых нефтепродуктов при добавлении к ним 50 % воды.

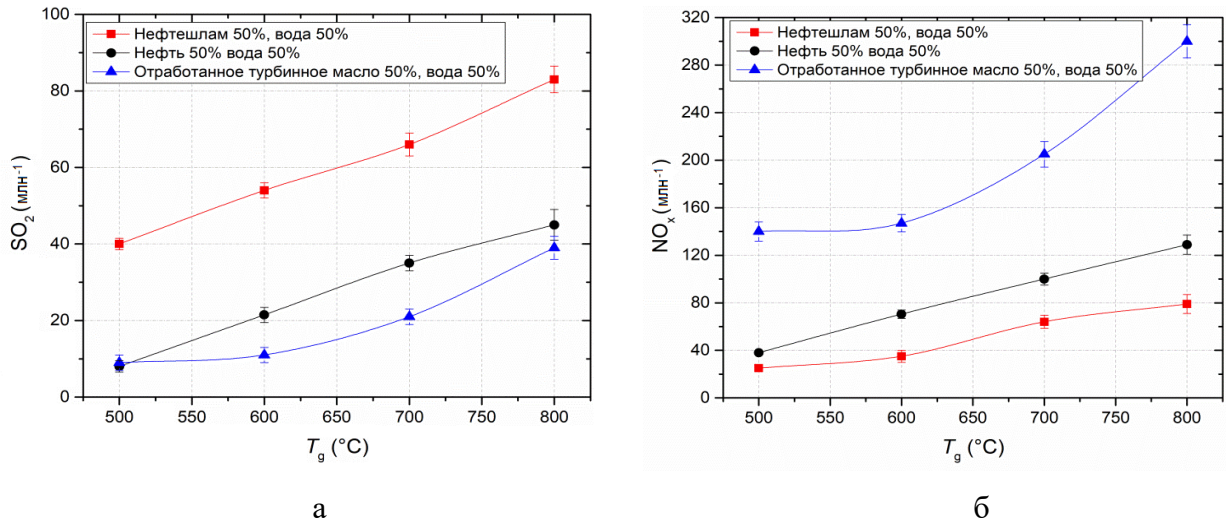


Рисунок 3.19 – Зависимости концентрации оксидов серы (а) и азота (б) при горении эмульсий на основе нефтепродуктов (50 %) и воды (50 %) от температуры в камере сгорания

Экспериментальные данные показали, что добавление воды в топливные суспензии приводит к снижению концентрации оксидов серы и азота на 20–78 % в зависимости от состава топлива и температуры горения. Этому эффекту способствуют несколько факторов, основным из которых является уменьшение доли исходной серы и азота, присутствующих в топливе при его смешивании с водой. Важно отметить, что выбросы оксидов серы напрямую связаны с содержанием серы в топливе. Наличие воды в суспензиях способствует образованию дополнительных радикалов Н и ОН, что позволяет эффективно снижать концентрацию оксидов азота (NO) и диоксида серы (SO₂). Дополнительно в ходе экспериментов наблюдалось явление микро-взрывного дробления капель топливной суспензии (рисунок 3.20).

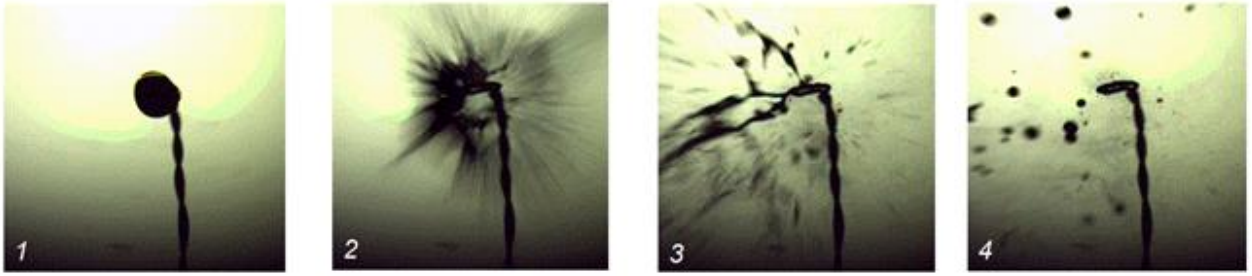


Рисунок 3.20 – Видеокадры стадий 1–4 зажигания и горения капли суспензии (50 % нефть, 50 % вода) при температуре в камере сгорания ≈ 600 °С

При нагревании (см. рисунок 3.20, стадия 1) композиционных жидких топлив вначале в каплях испарялась вода (в связи с большей летучестью), что приводило к микро-взрывному разрушению капли топлива (см. рисунок 3.20, стадия 2) вследствие увеличения давления внутри капли. Это происходило при температуре, значительно превышающей температуру кипения воды. При диспергировании топлива (см. рисунок 3.20, стадия 3) повышалась эффективность процесса смешения топлива с воздухом, так как воздушно-топливный межфазный слой при этом больше, чем в соответствующем процессе без микро-взрывного разрушения [135]. При микро-взрывном разрушении капли интенсифицировалось вторичное распыление во время горения, в результате чего образовывались легковоспламеняющиеся газы, такие как СО и Н₂, которые улучшали условия процесса горения (усиливали смешивание воздуха и топлива) [135]. При этом продолжительность сгорания топлива снижалась. Также за счет более тонкого распыления топлива и образования мелких капель (см. рисунок 3.20, стадия 4) увеличивалась площадь поверхности реагирования капель топлива с газами СО и Н₂, которые являлись восстановителями в реакциях с оксидами серы и азота:



Однако следует отметить, что для смеси турбинного масла с водой снижения выбросов NO_x не установлено. На всем интервале температур зафиксировано повышение концентраций NO_x относительно концентраций NO_x при сгорании турбинного масла без воды. Подобный результат вызван локальным

повышением температуры в зоне горения за счет диспергирования капли топлива, что повлияло на интенсификацию образования быстрых и термических оксидов азота.

В соответствии со стандартами Российской Федерации [136] концентрация SO_2 в дымовых газах не должна превышать 700 мг/м^3 (260 млн^{-1}) для блоков теплоснабжения мощностью 300 МВт и 1200 мг/м^3 (450 млн^{-1}) для блоков мощностью менее 200 МВт , работающих на твердом и жидком топливах. По нормативам Российской Федерации концентрация NO_x в дымовых газах для установок теплоснабжения, работающих на жидком топливе (мазут), не должна превышать 200 мг/м^3 (160 ppm). Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что по выбросам оксидов серы все рассмотренные топлива пригодны для использования в качестве топлива для тепловых установок. Однако важно отметить, что сжигание масла и отработанного турбинного масла может осуществляться в ограниченном диапазоне температур от 500 до $700 \text{ }^\circ\text{C}$, где концентрации NO_x , превышающие установленную норму, не наблюдались. С другой стороны, при сжигании нефтешламов концентрации NO_x оставались в допустимых пределах во всем рассматриваемом диапазоне температур.

Для минимизации концентраций выбросов оксидов серы и азота или расширения диапазона рабочих температур горения предлагается создавать композиционные жидкие топлива на основе нефтепродуктов и воды. Добавление воды в топливо может привести к снижению выбросов оксидов серы и азота, а также улучшить условия горения. Микро-взрывное разрушение капель топлива при горении водотопливных эмульсий усиливает вторичное распыление, что приводит к более тонкому распылению топлива и увеличению площади поверхности для реакций с восстановителями. Такой подход может помочь обеспечить соблюдение норм выбросов и оптимизировать процесс сжигания в тепловых установках.

3.4. Антропогенные газовые выбросы при горении жидких топлив

На рисунке 3.21 приведены результаты проведенных исследований с совокупностью перспективных жидких топлив. Установлено, что увеличение массы суспензионного топлива относительно угля не привело к превышению концентраций основных антропогенных выбросов над соответствующими значениями для угля.

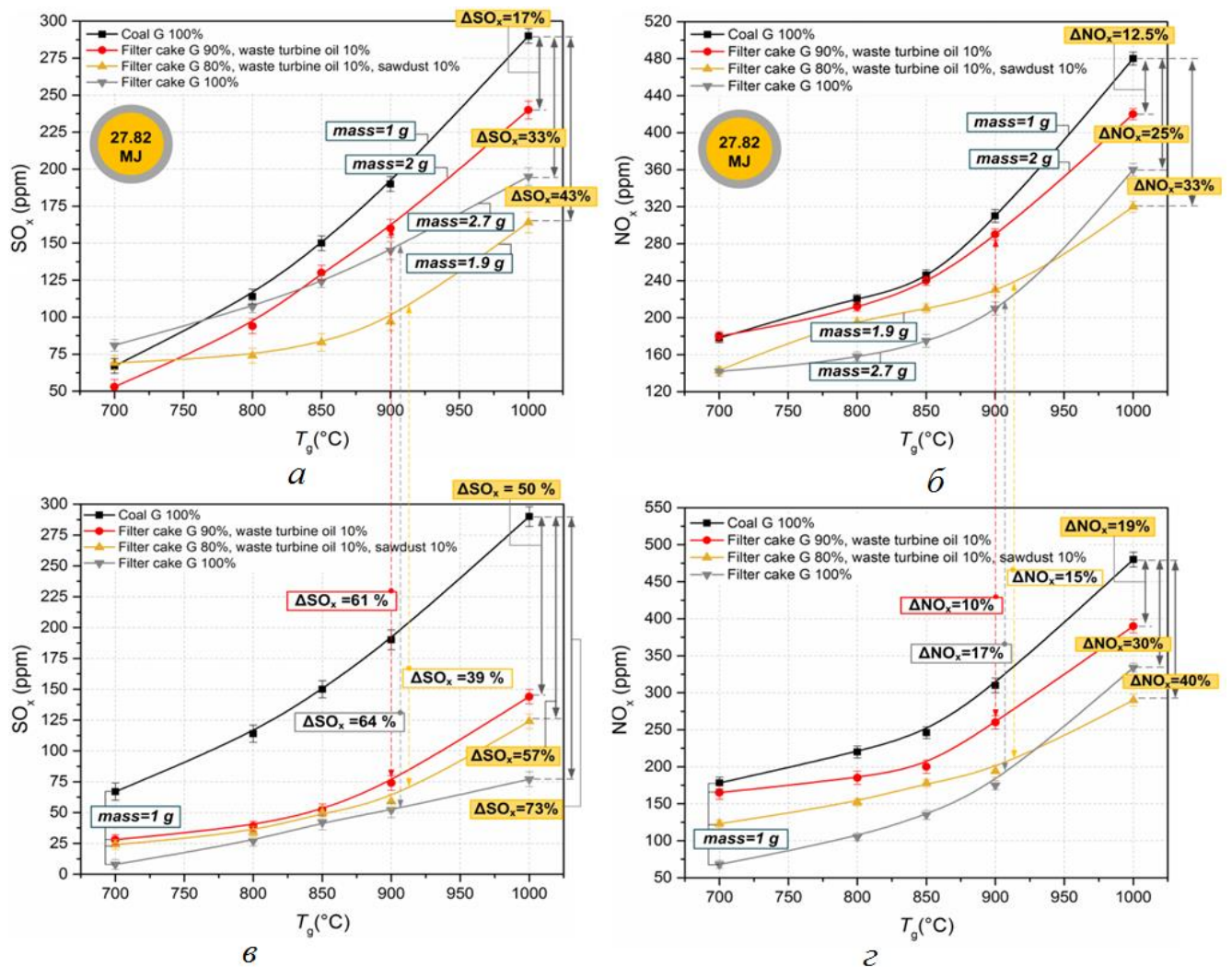


Рисунок 3.21 – Концентрации оксидов серы (а,б)и оксидов азота (в,г), образующиеся при горении определенной массы топлив, необходимой для получения идентичного количества тепловой энергии (а,б), и образующиеся при горении идентичной массы топлива (в,г)

Это означает, что при использовании суспензионного топлива вместо угля концентрации выбросов, таких как сернистые и азотистые оксиды, остались на приемлемом уровне или ниже, несмотря на увеличение массы топлива. Таким образом, использование суспензионного топлива может быть эффективным способом снизить антропогенные выбросы при сравнении с использованием традиционного угля. В связи с тем, что фильтр-кек без добавок характеризуется самой низкой теплотой сгорания (среди всех рассматриваемых топлив), то для выработки идентичного количества тепла, расход требуется увеличить в 2,7 раза. Однако даже при горении такой массы суспензионного топлива можно добиться снижения выбросов SO_x и NO_x более чем на 25 %.

Вводя горючие добавки, такие как масла, нефтешламы или биомассу, в количестве 10–20 % в состав суспензионного топлива, можно уменьшить требуемую массу топлива и приблизить стоимость к стоимости угля. В первую очередь это связано с высокой теплотворной способностью отработанных масел, мазута, водонефтяных эмульсий и других нефтепродуктов, средняя теплотворная способность которых составляет 40 МДж/кг. Добавление этих горючих добавок, даже при использовании отходов, таких как отходы обогащения угля, значительно повышает общую теплотворную способность и температуру сгорания получаемой топливной смеси. Этот фактор играет ключевую роль при использовании жидких масел в рецептурах шламовых топлив на основе отходов, таких как отходы флотационного угля.

С точки зрения выбросов оксидов серы и азота, использование суспензионных топлив на основе фильтр-кека и отработанного турбинного масла привело к снижению выбросов на 17 % и 12,5 %, соответственно, по сравнению с углем. Достаточно высокий уровень антропогенных выбросов обусловлен ростом температуры в зоне горения из-за присутствия горючей жидкости в топливе, а также увеличением содержания горючих добавок при увеличении массы топлива.

Экспериментальные данные показывают, что снижение выбросов оксидов азота (NO_x) особенно заметно в диапазоне температуры от 900 до 1000 °С. В этом диапазоне возможно взаимодействие соединений металлов, находящихся в

зольной фракции фильтр-кека, отработанном турбинном масле, соединениях серы и оксидов азота. Кроме того, могут протекать активные восстановительные реакции с участием водорода (H_2) и монооксида углерода (CO), что приводит к снижению выбросов оксидов азота [137, 138].

Растительные компоненты, в частности опилки, имеют теплоту сгорания не меньше чем у фильтр-кека, даже выше, обладая высокими показателями реакционности зажигания. Замещение небольшой доли фильтр-кека на опилки также положительным образом скажется на энергетических характеристиках топлив. Для выработки заданного количества тепловой энергии потребуется увеличить расход топлива не более чем в 2 раза. При этом выбросы окислов серы и азота снижаются на 43 % и 33 %, соответственно. Данный результат говорит о том, что растительный компонент позволяет минимизировать негативное экологическое влияние жидкой горючей составляющей топлива без вреда для энергетических характеристик. Эксперименты показали, что положительное влияние на выбросы оксидов азота особенно заметно в диапазоне температуры от 800 до 1000 °С. При термическом разложении горючей жидкости и опилок образуются газообразные и твердые продукты, в том числе соединения активных и щелочных металлов. Эти продукты взаимодействуют и реагируют с оксидами азота и серы, особенно на интенсивных стадиях пиролиза. В результате образуются соли соответствующих металлов, которые выпадают в осадок в золу. Также предполагается, что при термическом разложении опилок, входящих в состав композиционных жидких топлив, образуется древесный уголь, адсорбирующий соединения серы и азота, образующиеся при пиролизе твердого горючего компонента в топливной суспензии.

При сравнении характеристик горения топлив с одинаковой массой ожидается, что использование шламовых топлив (ВУТ и ВУТ) будет иметь более значительный эффект, особенно в снижении концентрации оксидов серы. В некоторых случаях может быть достигнуто сокращение более чем на 70 %. Однако следует отметить, что количество вырабатываемой тепловой энергии будет меньше. Решение об увеличении или сохранении расхода должно

приниматься на местном уровне для каждого отдельного предприятия с учетом норм выработки энергии и экологических норм. Также важно отметить, что с увеличением потребления топлива в процессе производства энергии утилизируются большие объемы неиспользуемых в настоящее время отходов, что способствует увеличению масштабов утилизации отходов обогащения угля.

С помощью методики расчета, представленной в [139], получен относительный показатель эффективности композиционных жидких топлив по сравнению с углем. Этот относительный весовой показатель ($A_{relative}$) учитывает такие параметры, как теплотворная способность, расход топлива, себестоимость, концентрация оксидов серы (SO_x), оксидов азота (NO_x) в продуктах сгорания и зольность.

На основании расчетов сформирована таблица 3.6, иллюстрирующая возможность использования отработанного угля (как в чистом виде, так и с добавками) в качестве альтернативы традиционному углю. Анализ этих параметров показал, что в численном выражении характеристики горения влажных композиционных жидких топлив в 3–7,5 раза лучше, чем угля, несмотря на повышенный расход таких суспензий на выработку эквивалентного количества тепла. Такой результат достигается за счет низкой стоимости этих видов топлива (утилизация отходов) и их превосходных экологических показателей (более низкие концентрации SO_x и NO_x по сравнению с углем).

Таблица 3.6 – Относительный показатель эффективности топлив

Топливо	Фильтр-кек «Г» 100 %	Фильтр-кек «Г» 90 %, Турбинное масло 10%	Фильтр-кек «Г» 90 %, Турбинное масло 10 %, вода 10 %
$A_{relative}$	1	3,0	7,5

3.5. Антропогенные газовые выбросы при горении композиционных жидких топлив и отходов нефтепереработки

При сжигании отходов нефтедобычи и нефтепереработки в составе

топливных композиций выделяются летучие техногенные вещества. Среди этих веществ можно выделить две основные группы, которые считаются наиболее опасными с точки зрения их воздействия на окружающую среду и здоровье человека. К этим группам относятся азотсодержащие и серосодержащие летучие вещества. При сгорании нефтяного топлива азотсодержащие летучие вещества образуются в результате термического разложения азотсодержащих соединений, в том числе пиррол-N и пиридин-N гетероциклов. Эти азотсодержащие соединения подвергаются термическому разложению с образованием оксидов азота. Оксиды азота, образующиеся при горении, можно разделить на три типа: топливные, быстрые и термические оксиды.

Оксиды топливного азота получают из сложных органических циклических азотсодержащих соединений, таких как пирролин-N и пирролидин. При температурах выше 400°C эти соединения претерпевают процесс конверсии, в результате которого образуется гетероциклический азот и выделяется цианистый водород (HCN). Переход от топливного к быстрому механизму образования оксидов азота происходит при температурах выше 700°C . Этот механизм включает реакцию замещения, при которой свободные радикалы CH_3^+ реагируют с газообразным азотом с образованием ионов NCN^- и H^+ . Последующее образование оксида азота (NO) возможно в результате различных реакций с участием NCN , OH , HCN , O , NH и CO . Интенсификация образования быстрых оксидов азота происходит в интервале температур $700\text{--}2000^{\circ}\text{C}$ и связана с разложением пиридина-N и пирролидина на остаточный пиррол-N. В процессе разложения образуются HCN и NH_3 , которые являются важными азотсодержащими соединениями, предшествующими образованию оксида азота (NO_x). При более высоких температурах (выше 1300°C) термические оксиды азота образуются за счет окисления атмосферного азота.

Температурный диапазон составлял $500\text{--}800^{\circ}\text{C}$, что свидетельствует о незначительном влиянии термического механизма образования оксида азота в этом диапазоне. Большая часть образования NO_x связана с окислением азота в топливе. Концентрация оксидов азота изменялась с температурой одинаково для

всех топливных композиций.

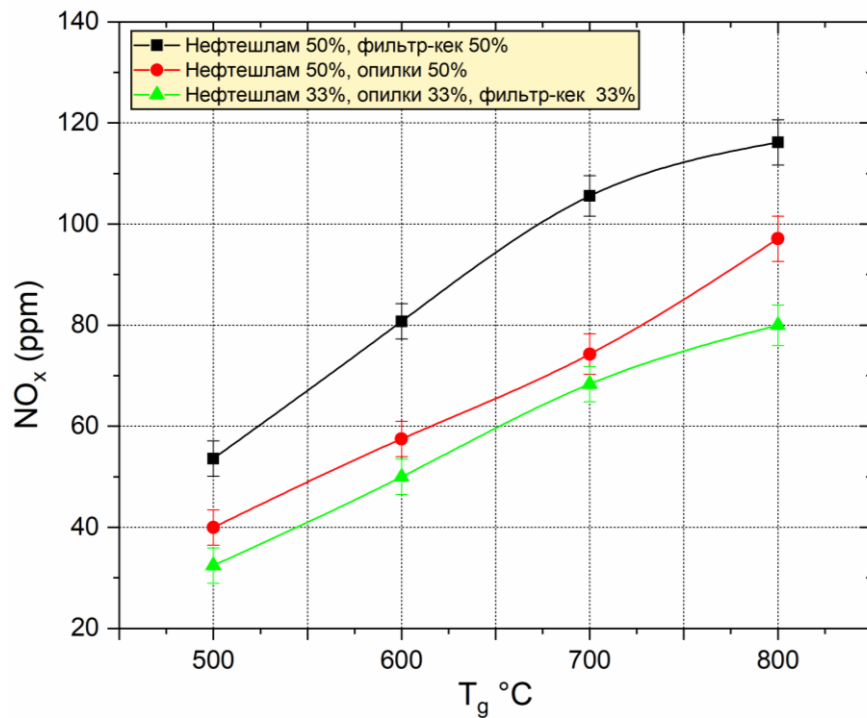


Рисунок 3.22 – Зависимости концентраций оксидов азота от температуры в камере сгорания

Нефтешламы обычно содержат минимальное количество азота и азотсодержащих компонентов, как указано в таблице 3.7. Следовательно, изменения концентрации оксидов азота (NO_x), наблюдаемые при сгорании топливных композиций, можно объяснить типом и концентрацией используемых добавок. Различные дополнительные компоненты могут вводить в топливную смесь азотсодержащие соединения, которые затем могут способствовать образованию оксидов азота при сгорании. Конкретный состав и концентрация этих добавок будут определять степень образования NO_x . Различия в концентрациях NO_x , наблюдаемые в составе газа, могут быть связаны с используемой конкретной добавкой и ее влиянием на образование оксида азота. Важно учитывать влияние добавок при анализе концентрации оксидов азота в процессе горения, так как они могут существенно влиять на выбросы загрязняющих веществ.

Таблица 3.7 – Характеристики основного топливного компонента

Компонент	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Вязкость при 20 °С, мм ² /с	Массовая доля, %			Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм ³	Теплота сгорания, МДж/кг
			сера	смолы	вода		
Нефтешла м	798,2	11,94	0,74	8,01	12,6	7742	41,4

Таблица 3.8 – Характеристики используемых добавок

Компонент	W ^a , %	A ^d , %	V ^{daf} , %	Q ^a _{s,v} , МДж/кг	C ^{daf} , %	H ^{daf} , %	N ^{daf} , %	S ^t ^d , %	O ^{daf} , %
фильтр-кек коксуемого каменного угля	–	26,46	23,08	24,83	87,20	5,09	2,05	1,02	4,46
опилки	7,0	1,6	83,4	18,1	52,5	6,58	0,22	следы	40,70

Согласно данным таблица 3.8, фильтр-кек в своем составе содержит максимальное количество азота в сравнении с опилками. Именно по данной причине суспензия, содержащая 50 % влажного фильтр-кека, характеризуется максимальными выбросами NO_x.

Подробное объяснение наблюдаемых различий в выбросах оксидов азота (NO_x) и диоксида серы (SO₂) при сжигании различных топливных составов, включая нефтешламы, опилки и фильтр-кек.

Более низкие концентрации выбросов NO_x, наблюдаемые в присутствии всех исследуемых компонентов (нефтешлама, опилок, фильтр-кека) во взвеси, можно объяснить синергетическим эффектом реакции между опилками и фильтр-кеком. В опилках содержится пирролин, который подвергается дегидрированию с образованием пиррола под действием температуры. Затем образующиеся оксиды азота реагируют с водяным паром с образованием азотной кислоты. Затем эта азотная кислота вступает в реакцию с соединениями щелочных металлов, присутствующими в опилках, такими как кальций, калий и

натрий. Эта реакция помогает уменьшить выбросы оксида азота.

В плане выделения серы сложные серосодержащие вещества, в том числе алифатическая сера, пириты, меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, циклические соединения, подвергаются термическому разложению в присутствии кислорода. Процесс начинается с испарения и низкотемпературного окисления легких органических компонентов с последующим пиролизом более тяжелых органических соединений. При повышении температуры ароматическая сера и пирит окисляются, что приводит к наибольшей интенсивности пиков SO_2 . Концентрация образующегося оксида серы SO_2 значительно возрастает в интервале температур 600–800 °С.

Различия в содержании серы между компонентами топлива, при этом нефтешлам и фильтр-кек имеют более высокое содержание серы, чем опилки, объясняют различия в выбросах SO_2 при сжигании. Опилки с более низким содержанием серы вносят меньший вклад в выбросы SO_2 по сравнению с другими компонентами. В целом состав и взаимодействие между различными компонентами топлива играют решающую роль в определении выбросов оксидов азота и оксидов серы при сгорании.

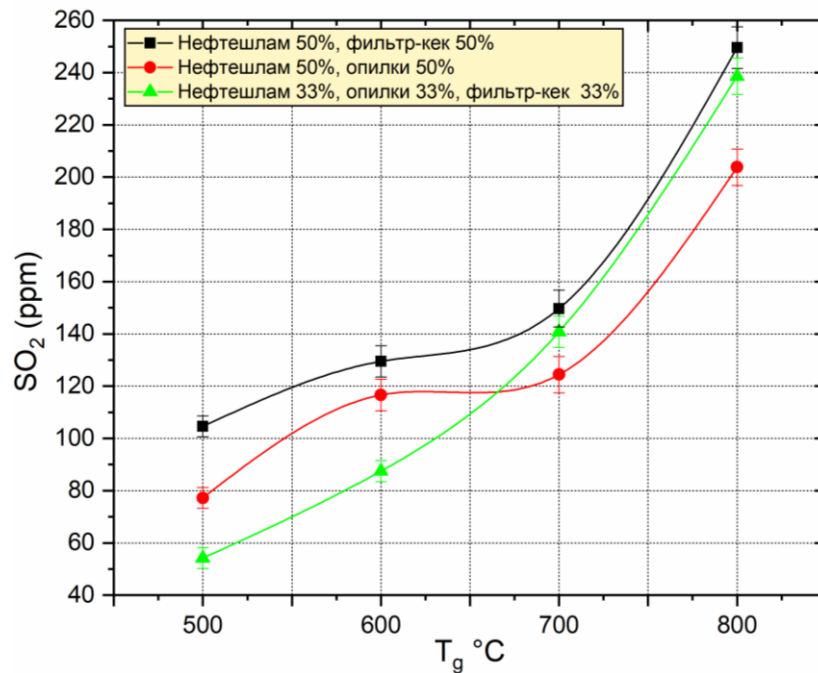


Рисунок 3.23 – Зависимости концентраций оксидов серы от температуры в камере сгорания

Наличие в топливных композициях добавок, таких как нефтешламы, опилки и фильтр-кека, приводит к снижению концентрации диоксида серы (SO_2) при сгорании. В частности, композиции «фильтр-кек 33 %, нефтешлам 33 %, опилки 33 %» и «фильтр-кек 50 %, нефтешлам 50 %» имеют более низкие концентрации SO_2 по сравнению с другими композициями.

Меньшее содержание SO_2 в составе, содержащем 50 % опилок при высоких температурах (800 °C), можно объяснить реакцией оксидов серы, образующихся на ранних стадиях горения, с соединениями щелочных и щелочноземельных металлов, таких как кальций, калий, и натрий. Эффективность улавливания и удержания серы в золе зависит от концентрации этих металлов в топливе. Например, древесная стружка и кора, входящие в состав опилок, имеют высокие концентрации кальция, что способствует удержанию серы в золе. Таким образом, наличие соединений, содержащих щелочные и щелочноземельные металлы, в растительных отходах является фактором, способствующим более низким концентрациям SO_2 .

Наблюдаемые начальные положения экспериментальных точек при 500 °C и 600 °C согласуются с общей закономерностью, свидетельствующей о том, что содержание серы в топливной композиции «фильтр-кек 33 %, нефтешлам 33 %, опилки 33 %» выше, чем в «кек 50 %, нефтешлам 50 %». Вероятно, в интервале температур 500–600 °C вклад фильтр-кек в увеличение концентрации оксида серы незначителен из-за присутствия в фильтр-кек воды, что снижает температуру горения и влияет на выбросы. Следовательно, большее количество топливной серы окисляется в низкотемпературной зоне в топливной композиции, изначально содержащей 50 % нефтешлама и 50 % опилок.

Таким образом, наличие добавок и определенный состав топлива играют решающую роль в снижении концентрации SO_2 при сгорании. Реакции между оксидами серы и соединениями щелочных/щелочноземельных металлов, а также влияние воды в фильтр-кекае способствуют наблюдаемым колебаниям выбросов SO_2 .

3.6. Относительные показатели эффективности топлив

Топливная эффективность охватывает различные показатели разной природы, включая энергетические, экологические, экономические, социальные и другие факторы. Для проведения комплексной оценки исследователи часто используют методы многокритериального принятия решений (MCDM) [149]. Эти методы в последние годы приобрели популярность в научном сообществе. Одним из таких методов является процесс аналитической иерархии (АИ), который включает в себя иерархический алгоритм для присвоения весов различным характеристикам процесса [150]. Методология АИ использовалась для оценки эффективности возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в Алжире с учетом 13 подкритериев, связанных с социальными, экологическими, экономическими и техническими аспектами.

В дополнение к процессу аналитической иерархии (АИ) обычно используются другие методы принятия решений по нескольким критериям (MCDM), такие как метод взвешенной суммы (WSM) и метод взвешенного произведения (WPM). Эти методы позволяют оценивать различные критерии и сравнивать альтернативы на основе их эффективности по отношению к этим критериям.

Например, метод взвешенной суммы (WSM) использовался в исследовании, проведенном для определения наиболее перспективных источников энергии [151]. Другим примером является исследование сжигания осадка сточных вод, где проведена многокритериальная оценка эффективности [152]. При оценке эффективности сгорания топлива следует учитывать совокупность параметров, таких как теплотворная способность, стоимость компонентов, концентрация оксидов серы и азота в продуктах сгорания, зольность, время задержки и минимальные температуры воспламенения [153–155]. Для наглядного представления преимуществ и недостатков исследуемых топливных смесей эти критерии сопоставлены с аналогичными критериями для мазута. Значение

критерия шлама больше 1 указывает на преимущество перед мазутом по этому конкретному показателю производительности. В зависимости от выбранного критерия (например, теплотворная способность, стоимость) рассчитывали относительный коэффициент путем деления соответствующего параметра шламового топлива на показатель мазута. Расчеты проводились с использованием следующих показателей топливной смеси: «1» – 50 % нефтешлама, 50 % фильтр-кека; «2» – нефтешлам 50%, опилки 50 %; «3» – нефтешлам 33 %, опилки 33 %, фильтр-кека 33 %.

Используя эти расчеты и сравнивая топливные смеси с мазутом по множеству критериев, можно получить всестороннюю оценку их эффективности. Такой подход облегчает принятие решений по выбору топлива с учетом конкретных критериев и их относительной важности.

Теплоты сгорания компонентов топливных смесей представлены в таблицах 3.6 и 3.7. Теплота сгорания мазута принимались равной 39,4 МДж/кг. Теплоты сгорания композиционных жидких топлив рассчитаны аддитивно согласно концентрации и теплоте сгорания каждого компонента: (сделать по центру, без перечислений и абзацных отступов

$$Q_{s_1}^a = 0,5 \cdot 14,9 + 0,5 \cdot 41,4 = 28,15 \text{ МДж/кг};$$

$$Q_{s_2}^a = 0,5 \cdot 18,1 + 0,5 \cdot 41,4 = 29,75 \text{ МДж/кг};$$

$$Q_{s_3}^a = 0,33 \cdot 14,9 + 0,33 \cdot 18,1 + 0,33 \cdot 41,4 = 24,55 \text{ МДж/кг}.$$

Относительные показатели по теплоте сгорания композиционных жидких топлив в сравнении с мазутом составили:

$$Q_{s_отн_1}^a = Q_{s_1}^a / Q_{s_мазут}^a = 28,15/39,4 = 0,71;$$

$$Q_{s_отн_2}^a = Q_{s_2}^a / Q_{s_мазут}^a = 29,75/39,4 = 0,76;$$

$$Q_{s_отн_3}^a = Q_{s_3}^a / Q_{s_мазут}^a = 24,55/39,4 = 0,62;$$

Среднерыночная стоимость мазута принималась равной 0,2 €/кг. Стоимость отходов углерепереработки принималась равной нулю, учитывались лишь затраты на транспортировку, которые составляют 0,005 €/кг. Стоимости нефтешлама и опилок принимались равными 0,09 и 0,12 €/кг, соответственно. Стоимости суспензий определялись исходя из рыночных цен компонентов и

пропорционально концентрации:

$$C_{-1} = 0,5 \cdot 0,005 + 0,5 \cdot 0,09 = 0,048 \text{ €/кг};$$

$$C_{-2} = 0,5 \cdot 0,12 + 0,5 \cdot 0,09 = 0,105 \text{ €/кг};$$

$$C_{-3} = 0,33 \cdot 0,005 + 0,33 \cdot 0,09 + 0,33 \cdot 0,18 = 0,07 \text{ €/кг}.$$

Для наибольшей наглядности результатов стоимость мазута делилась на стоимость рассматриваемых топлив, так как стоимости отходов углеобогащения, опилок и нефтешлама, а также суспензий на основе в несколько раз ниже:

$$C_{\text{отн}_1} = C_{\text{мазут}} / C_{-1} = 0,2 / 0,048 = 4,21;$$

$$C_{\text{отн}_2} = C_{\text{мазут}} / C_{-2} = 0,2 / 0,105 = 1,94;$$

$$C_{\text{отн}_3} = C_{\text{мазут}} / C_{-3} = 0,2 / 0,07 = 2,82.$$

Для расчета относительных показателей $\text{NO}_{\text{x}_\text{отн}}$ и $\text{SO}_{\text{x}_\text{отн}}$ концентрации антропогенных выбросов выбирались при $T_g \approx 700 \text{ °C}$ (рисунки 3.22 и 3.23). Для горения мазута характерны [150] значения выбросов оксидов серы и азота: $\text{NO}_{\text{x}_\text{мазут}} \approx 156 \text{ ppm}$, $\text{SO}_{\text{x}_\text{мазут}} \approx 150 \text{ ppm}$. Относительные показатели по концентрациям антропогенных выбросов для рассматриваемых топлив вычислялись путем деления $\text{NO}_{\text{x}_\text{мазут}}$ ($\text{SO}_{\text{x}_\text{мазут}}$) на $\text{NO}_{\text{x}_\text{x}}$ ($\text{SO}_{\text{x}_\text{x}}$):

$$\text{NO}_{\text{x}_\text{отн}_1} = \text{NO}_{\text{x}_\text{мазут}} / \text{NO}_{\text{x}_1} = 156 / 116 = 1,34;$$

$$\text{NO}_{\text{x}_\text{отн}_2} = \text{NO}_{\text{x}_\text{мазут}} / \text{NO}_{\text{x}_2} = 156 / 75 = 2,08;$$

$$\text{NO}_{\text{x}_\text{отн}_3} = \text{NO}_{\text{x}_\text{мазут}} / \text{NO}_{\text{x}_3} = 156 / 66 = 2,36;$$

$$\text{SO}_{\text{x}_\text{отн}_1} = \text{SO}_{\text{x}_\text{мазут}} / \text{SO}_{\text{x}_1} = 150 / 150 = 1;$$

$$\text{SO}_{\text{x}_\text{отн}_2} = \text{SO}_{\text{x}_\text{мазут}} / \text{SO}_{\text{x}_2} = 150 / 123 = 1,22;$$

$$\text{SO}_{\text{x}_\text{отн}_3} = \text{SO}_{\text{x}_\text{мазут}} / \text{SO}_{\text{x}_3} = 150 / 140 = 1,07.$$

Еще одним определяющим фактором при выборе углеродного топлива является количество золы, образующейся после сгорания. Зольность топливных суспензий получена с учетом зольности (таблицы 3.6 и 3.7) исходных компонентов (влажный фильтр-кек – $26,46 \cdot 0,6 = 15,88 \text{ %}$, опилки – $1,6 \text{ %}$, нефтешлам – $31,25 \text{ %}$) и концентраций. Зольность мазута принималась равной $4,06 \text{ %}$ в соответствии с известными значениями. Таким образом:

$$M_{-1} = 0,5 \cdot 15,88 + 0,5 \cdot 31,25 = 23,56 \text{ %};$$

$$M_{-2} = 0,5 \cdot 1,6 + 0,5 \cdot 31,25 = 16,43 \text{ \%}.$$

$$M_{-3} = 0,33 \cdot 15,88 + 0,33 \cdot 31,25 + 0,33 \cdot 1,6 = 16,08 \text{ \%}.$$

Исходя из того, что исследуемые топлива по критерию зольности уступают мазуту, относительные показатели рассчитывались как отношение зольности мазута к зольности композиционных жидких топлив:

$$M_{\text{отн}_1} = M_{\text{мазут}} / M_{-1} = 4,06/23,56 = 0,17;$$

$$M_{\text{отн}_2} = M_{\text{мазут}} / M_{-2} = 4,06/16,43 = 0,25;$$

$$M_{\text{отн}_3} = M_{\text{мазут}} / M_{-3} = 4,06/16,08 = 0,25.$$

Характеристики зажигания топлива играют определяющую роль при оценке пригодности для практического использования. Для расчета данных показателей рассматривались два параметра: минимальная температура зажигания и время задержки зажигания. Минимальные температуры зажигания для топлив 1, 2 и 3 составляют 415, 317 и 350 °С, а времена задержки зажигания равны 11,7, 15 и 2,33 с, соответственно. Минимальная температура зажигания (T_g^{\min}) и средние значения времени задержки зажигания (τ_d) для мазута принималась 400 °С и 5,8 с, соответственно.

$$T_g^{\min}_{\text{отн}_1} = T_g^{\min}_{\text{мазут}} / T_g^{\min}_{-1} = 400 / 415 = 0,96;$$

$$T_g^{\min}_{\text{отн}_2} = T_g^{\min}_{\text{мазут}} / T_g^{\min}_{-2} = 400 / 317 = 1,26;$$

$$T_g^{\min}_{\text{отн}_3} = T_g^{\min}_{\text{мазут}} / T_g^{\min}_{-3} = 400 / 350 = 1,14;$$

$$\tau_{d_{\text{отн}_1}} = \tau_{d_{\text{мазут}}} / \tau_{d_{-1}} = 5,8 / 11,7 = 0,50;$$

$$\tau_{d_{\text{отн}_2}} = \tau_{d_{\text{мазут}}} / \tau_{d_{-2}} = 5,8 / 15 = 0,39;$$

$$\tau_{d_{\text{отн}_3}} = \tau_{d_{\text{мазут}}} / \tau_{d_{-3}} = 5,8 / 2,33 = 2,49.$$

Для обобщения полученных результатов введен в рассмотрение параметр, позволяющий выполнить оценки перспективности использования композиционных жидких топлив. Данный относительный весовой показатель можно представить в виде суммы всех ранее описанные коэффициентов. Для мазута значение данного параметра равняется 6, так как при расчете критериев все значения сравнивались с показателями мазута.

$$K_{\text{отн}} = Q_{s_{\text{отн}}}^a + C_{\text{отн}} + \text{NO}_{x_{\text{отн}}} + \text{SO}_{x_{\text{отн}}} + M_{\text{отн}} + T_g^{\min}_{\text{отн}} + \tau_{d_{\text{отн}}}.$$

По результатам выполненных вычислений получены диаграммы,

иллюстрирующие перспективность использования рассматриваемых композиционных жидких топлив (рисунок 3.24).

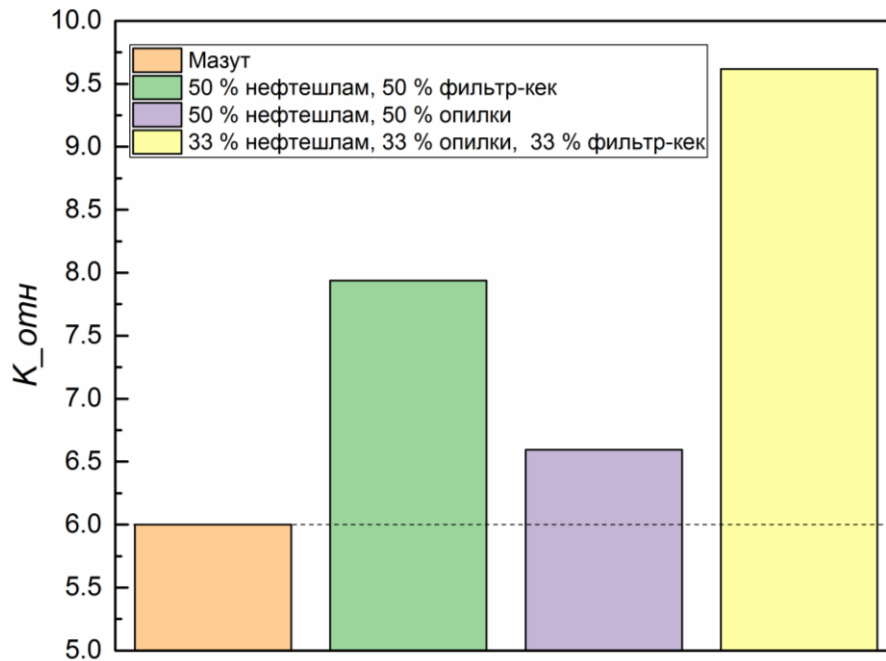


Рисунок 3.24 – Эффективность композиционных жидких топлив в сравнении с мазутом

Обосновано, что все топлива превосходят мазут по общим показателям эффективности. Наибольшим преимуществом обладает композиция, состоящая из трех компонентов (нефтешлама, фильтр-кеке и опилок). Суммарный показатель эффективности этого состава превышает показатель мазута на 37 %. Это значительное улучшение в первую очередь связано с его низкой стоимостью, более низкими концентрациями антропогенных выбросов (таких как оксиды азота) и более коротким временем задержки воспламенения.

Среди исследованных топливных смесей наименее предпочтительным вариантом, который все же превосходит мазут, является состав «50 % нефтешлама, 50 % опилок». К его недостаткам можно отнести сравнительно более высокую стоимость по сравнению с другими подвесками. На рисунке 3.25 приведено сравнение эффективности по всем рассматриваемым критериям между топливной смесью «33 % нефтешлама, 33 % фильтр-кека, 33 % опилок» и мазута. Он наглядно демонстрирует, что, несмотря на небольшие различия в большинстве

параметров, шламовая топливная композиция демонстрирует трехкратное преимущество по стоимости и более чем в 2,5 раза более низкие выбросы оксидов азота и время задержки воспламенения по сравнению с мазутом.

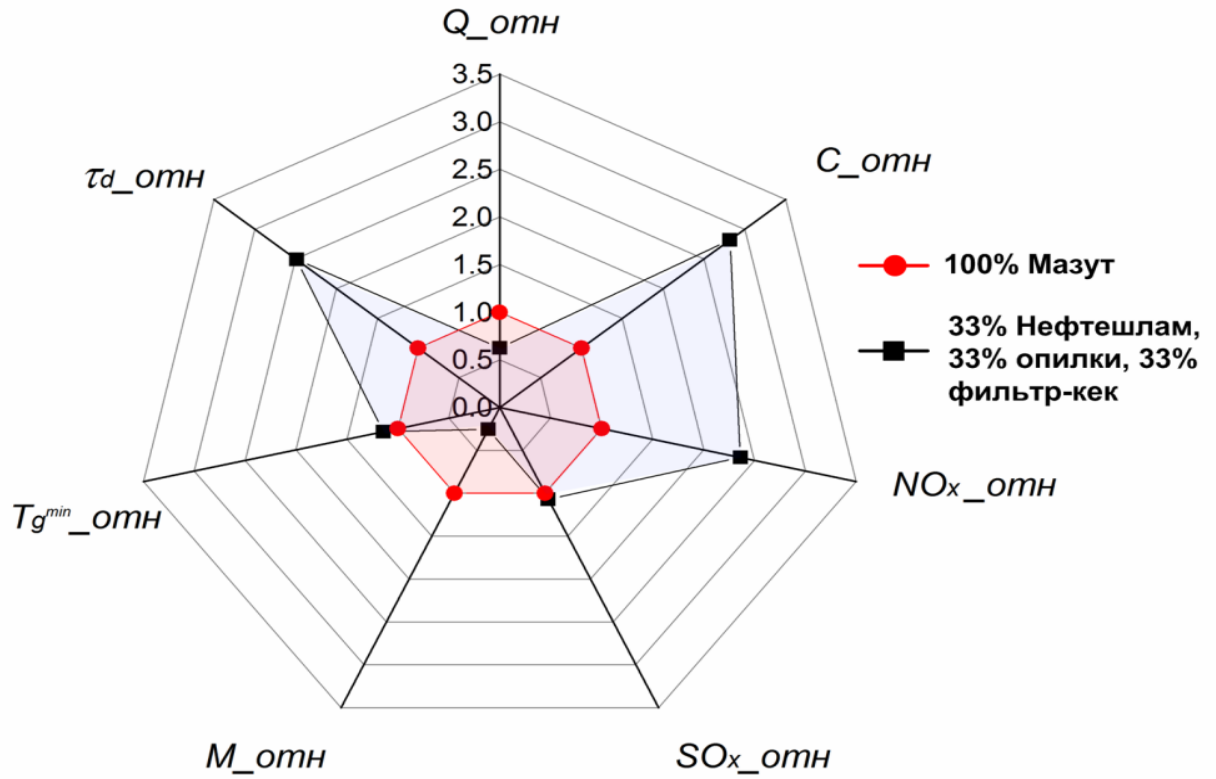


Рисунок 3.25 – Относительные показатели эффективности суспензионного топлива и мазута

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что отличие в температурных условиях горения композиционных жидких топлив в сравнении с традиционными приводит к исключению механизма образования термических оксидов. Доминирующим фактором для концентраций NO_x и SO_x является исходное содержание азота и серы в топливе, так как горение композиционных жидких топлив осуществляется в низкотемпературных условиях (700–800 °С). Показано, что увеличение исходного содержания азота в топливной смеси способствует росту NO_x на 46–80 % и SO_x на 19–75 %.

2. Определена возможность использования специализированных добавок с разной концентрацией и в разной совокупности (биомасса, отработанные масла, углеродный остаток пиролиза автомобильных шин) в составе композиций. Это позволяет реализовывать такие условия горения, в которых ускоряются специфические химические реакции в ограниченных диапазонах температур (в частности, 800–900 °С). В результате подобных взаимодействий можно снизить рассматриваемые выбросы в 4–5 раз.

3. Максимальные синергетические эффекты достигнуты при задействовании факторов: низкое исходное содержание серы и азота, интервал температур 800–900 °С, добавки с содержанием соединений амфотерных, либо активных металлов. В этом случае можно добиться снижения NO_x и SO_x на 90 % при горении композиционных жидких топлив на основе отходов нефтедобычи и нефтепереработки.

4. Выполненный технический и элементный анализ зольного остатка показал, что при идентичных условиях горения технологии ВУТ и ОВУТ характеризуются повышенной степенью выгорания. Доля несгоревшего углерода мала. Также определено, в случае горения композиционных жидких топлив от 35 % до 50 % серы выделяется в виде газообразных веществ. При этом значительная часть последней остается в золе (от 50 % до 65 %).

5. За счет использования дополнительных компонентов (биомассы, отработанных масел), обогащенных соединениями активных и щелочных металлов, в составе композиционных жидких топлив можно добиться повышения щелочности среды, и, как следствие, снижения кислотности. Это улучшает эксплуатационные характеристики теплообменных поверхностей котлоагрегатов и продлевает парковый ресурс.

6. При использовании технологии прямого горения нефтесодержащих отходов и нефтепродуктов обеспечивается эффективное выгорание нефти и отходов переработки. Предельные концентрация SO_2 в продуктах сгорания соответствует российским стандартам. Показана возможность горения нефтешламов без нарушения экологических норм по NO_x .

7. Применение композиционных жидких топлив на основе нефтепродуктов и воды позволяет обеспечить снижение концентраций оксидов серы и азота на 20–78 %. Исключением является смесь отработанного турбинного масла и воды, при горении которой выбросы оксидов азота увеличились на 16–61 %.

8. Полученные экспериментальные результаты при сравнении группы составов с идентичной теплотой сгорания показали, что увеличив массу ВУТ и ОВУТ, можно добиться снижения концентрации NO_x и SO_x относительно угля в среднем на 5–33 % и 5–43 %, соответственно. Задействование промышленных отходов целесообразно для сбережения энергоресурсов (нефть, природный газ, уголь) и частичного снижения антропогенного воздействия на окружающую среду. Такой подход позволит реализовывать утилизацию многочисленных отходов (не только углеобогащения, но и нефтепереработки) и вовлекать в энергетический цикл большие объемы неиспользуемого, но энергетически важного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семеновский, Р. А. Нефтяная промышленность России – сценарии сбалансированного развития / Р. А. Семеновский. – М.: ИЦ Энергия, 2014. – 160 с.
2. Агабеков, В. Е. Нефть и газ: технологии и продукты переработки / В. Е. Агабеков, Косяков В. К. – Минск: Беларус. Наука, 2013. – 459 с.
3. Потапов, А. Д. Экология / А. Д. Потапов. – М.: Высшая школа, 2017. – 446 с.
4. Ягафарова, Г. Г. Инженерная экология в нефтегазовом комплексе: учебное пособие / Г. Г. Ягафарова, Л. А. Насырова, Ф. А. Шахова, С. В. Балакирева, В. Б. Баряхнина, А. Х. Сафаров. – Уфа: УГНТУ, 2017. – 334 с.
5. Ягафарова, Г. Г. Современные методы переработки нефтешламов / Г. Г. Ягафарова, С. В. Леонтьева, А. Х. Сафаров, И. Р. Ягафаров – М.: Химия, 2015. – 190 с.
6. Поконова, Ю. В. Нефть и нефтепродукты: научное издание / Ю. В. Поконова. – СПб.: Профессионал: Мир и Семья, 2003. – 904 с.
7. Хайдаров, Ф. Р. Экологические проблемы нефтяной промышленности: монография / Ф. Р. Хайдаров, Р. Н. Хисаев, В. В. Шайдаков, Л. Е. Каштанова. – Уфа: 2005. – 190 с.
8. Петрухин, В.П. Справочник инженера–эколога по охране окружающей среды / В. П. Петрухин. – М.: «Инфа–Инженерия», 2005. – 864 с.
9. Буторина, М. В. Инженерная экология и экологический менеджмент / М. В. Буторина, П. В. Воробьев, А. П. Дмитриева. – М.: Логос, 2003. – 528 с.
10. Валова, В. Д. Основы экологии / В. Д. Валова. – М.: Издательский Дом «Дашкова и К», 2004. – 212 с.
11. Азаров, В. Н. Промышленная экология / В. Н. Азаров, В. А. Грачев, В. В. Денисов, Г. П. Павлихин – Волгоград: ПринТерра, 2009. – 840 с.
12. Калыгин, В. Г. Промышленная экология: учебное пособие для студентов высших учебных заведений / В. Н. Калыгин. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 432 с.

13. Калыгин, В. Г. Безопасность жизнедеятельности. Промышленная и экологическая безопасность, безопасность в техногенных чрезвычайных ситуациях: курс лекций / В. Г. Калыгин, В. А. Бондарь, Р. Я. Дедеян. – М.: Химия, Колосс, 2006. – 520 с.

14. Гречко, А. В. Современные методы термической переработки твердых бытовых отходов / А. В. Гречко. – М.: Пром. энергетика. 2006. – №9.

15. Колобова, Е. А. Теоретические основы математического моделирования композитов из отходов нефтепереработки / Е. А. Колобова, А. Н. Бормотов, М. В. Кузнецова // XXI век: Итоги прошлого и проблемы настоящего плюс: научно-методический журнал. – 2013. – № 09 (13). – С. 173–182.

16. Родионов, А. И. Технологические процессы экологической безопасности / А. И. Родионов, В. Н. Клушин, В. Г. Систер. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2000. – 586 с.

17. Тетельмин, В. В. Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе: учебное пособие / В. В. Тетельмин. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2009. – 352 с.

18. Зайцев, В. А. Промышленная экология: учебное пособие / В. А. Зайцев. – М.: ДеЛи, 1999. – 140 с.

19. Голдовская, Л.Ф. Химия окружающей среды: учебник для вузов / Л. Ф. Голдовская – М.: Мир, 2005. – 296 с.

20. Вержичинская, С. В. Химия и технология нефти и газа: учебное пособие / С. В. Вержичинская, Н. В. Дигуров, С. А. Сеницын. – М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. – 400 с.

21. Мейерс, Р. А. Основные процессы нефтепереработки: справочник: пер. с англ. 3-го изд. / Р. А. Мейерс. – СПб. – ЦОП «Профессия», 2011. – 944 с.

22. Давыдова С. Л., Тагасов В. И. Ресурсные и экологические особенности нефтегазового производства: учебное пособие / С. Л. Давыдова, В. И. Тагасов. – М.: Российский университет дружбы народов, 2007. – 170 с.

23. Давыдова, С.Л. Экологические проблемы нефтепереработки: учебное пособие / С. А. Давыдова, В. В. Тепляков. – М.: Российский университет дружбы

народов, 2010. – 173 с.

24. Другов, Ю. С. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов практическое руководство. – 2-е изд., перераб. и доп. / Ю. С. Другов, А. А. Родин. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. – 270 с.

25. Коваленко В. П., Турчанинов. В. Е. Очистка нефтепродуктов от загрязнения / В. П. Коваленко, В. Е. Турчанинов. – М.: Недра, 1990. – 158 с.

26. Подавалов Ю. А. Экология нефтегазового производства: монография / Ю. А. Подавалов. – М.: Инфра-Инженерия, 2010. – 414 с.

27. Хаустов А. П. Охрана окружающей среды при добыче нефти / А. П. Хаустов. – М.: Академия народного хозяйства: Дело, 2006. – 551 с.

28. Афанасьев, О. М. Переработка жидких нефтесодержащих отходов в топливный экологический композит / О. М. Афанасьев, А. В. Панин // Экологический вестник России. – 2010. – № 10. – С.24.

29. Ров, А. Н. Эффективные пути утилизации отходов нефтегазоперерабатывающей отрасли / А. Н. Ров, В. Д. Шантарин // Известия вузов. Нефть и газ. – 2012. – № 1. – С. 95.

30. Конопелько, Л. А. Экологические проблемы нефтедобычи / Л. А. Конопелько, О. Ю. Бегак, М. В. Окрепилов // Экологические системы и приборы. – 2012. – № 2. – С. 35.

31. Курочкин, А. К. Установка переработки нефтяных шламов – высокорентабельное решение экологических проблем / А. К. Курочкин // Экологический вестник России. – 2012. – № 4. – С. 16.

32. Тимофеев, С. С. Экологические проблемы утилизации отходов в нефтегазовой промышленности / С. С. Тимофеев, С. С. Тимофеева // Вестник Иркутского Государственного Технического Университета. – 2010. – № 2. – С. 19.

33. Фетисов, Д. Д. Экологически чистый метод утилизации нефтеотходов / Д. Д. Фетисов // Известия вузов. Нефть и газ. – 2010. – № 2. – С. 123.

34. Гринин, А. С. Промышленные и бытовые отходы: Хранение, утилизация, переработка: учебное пособие / А. С. Гринин – М.: ГРАНД: ФаирПресс, 2009. – 330 с.

35. Никулин, Ф. Е. Утилизация и очистка промышленных отходов / Ф. Е. Никулин. – Л.: Судостроение, 1980. – 232 с.
36. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов / П. П. Пальгунов, М. В. Сумароков. – М.: Стройиздат, 1990. – 347 с.
37. Порядок ведения государственного кадастра отходов: [утвержден Приказом Минприроды России от 30,09.2011 N 792].
38. Ветошкин, А.Г. Защита литосферы от отходов: учебное пособие / А. Г. Ветошкин. – Пенза: Изд-во Пензенского государственного университета, 2005. – 325 с.
39. Лобачева, Г. К. Состояние вопроса об отходах и современных способах переработки: учебное пособие / Г. К. Лобачева. – Волгоград: изд-во ВолГУ, 2005. – 176 с.
40. Приказ Министерства природных ресурсов Российской Федерации от 15.06.2001г. № 511 «Об утверждении критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды».
41. Федеральный закон об отходах производства и потребления № 89–ФЗ от 24.06.1998 г.
42. Поташников Ю.М. Утилизация отходов производства и потребления: учебное пособие / Ю. М. Поташников. – Тверь: Издательство ТГТУ, 2004. – 107 с.
43. ГОСТ 30775–2001 Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Классификация, идентификация и кодирование отходов.
44. Патент №5678234. Process for the encapsulation and stabilization of radioactive, hazardous and mixed wastes. / Colombo. (США). – Оpubл. 14.10,1997.
45. New uses of sulphur – current progress and problems. «Sulphur», 1980, № 147.
46. Тимонин А.С. Инженерно–экологический справочник / А. С. Тимонин. – Калуга: издательство Н. Бочкаревой, 2003. – 1024 с.
47. Гонопольский, А. М. Обезвреживание твердых органических отходов: учебное пособие / А. М. Гонопольский, В. Е. Мурашов. – М.: – МГУИЭ, 2012. – 422 с.

48. Гонопольский, А.М. Эколого–экономический анализ систем обращения с отходами: монография / А. М. Гонопольский, А. М. Матягина, А. В. Киселев, С. Ю. Осадчий, А. В. Цыбин. – М.: ТЕИС, 2009. – 240 с.
49. Гонопольский, А. М. Процессы и аппараты защиты окружающей среды. Инженерная защита окружающих территорий мегаполиса / А. М. Гонопольский. – М.: МГУИЭ, 2004. – 368 с.
50. Gura S. E. // Conf. of the Israel Analitical Chemistry Society. – 2005. – № 101. – С.11–12.
51. Crenshaw M. D. J. Appl. Toxicol., 2001, Dec. 21 Suppl., P. 53–56.
52. Gerardi M. H. Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process. John Wiley & Sons, Inc. – 2002. – P. 193.
53. Corbitt, Robert A. Standard handbook of environmental engineering, 2nd ed. / Robert A. Corbitt. – 1998. – No.4. – P. 5–15.
54. The Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS) (2003). United Nations, New York and Geneva.
55. Colins, R. J. Utilization of mining and mineral processing wastes in the United States / R. J. Colins, R. H Miller. // Environ. Geochem. Hlth. 1979. Vol. 1, No.1 – P. 8–19
56. Kassim, T.A. Recycling Solid Wastes as Road Construction Materials: An Environmentally Sustainable Approach / T.A. Kassim, B. K. Simoneit, K. J. Williamson. // Handb. Environ. Chem. 2005. Vol. 1. P. 59–181.
57. Rai, M. Mining & Mineral Wastes for the Development of Bulding Materials. www.ics.trieste.it/media/135657/df3730.pdf
58. Md. Safiuddin Mohd Zamin Jumaat. Utilization of solid wastes in construction materials/ Md. Safiuddin Mohd Zamin Jumaat, M. A. Salam, M. S. Islam and R. Hashim. // International Journal of the Physical Sciences. 2010. – No. 5(13). – P. 1952.
59. Федеральный классификационный каталог отходов (утвержден приказом Федеральной службы по надзору в сфере природопользования от 18.07.2014г. № 445)

60. Минигазимов, Н. С. Утилизация и обезвреживание нефтесодержащих отходов / Н. С. Минигазимов, В. А. Расветалов, Х. Н. Зайнуллин. – Уфа: Экология, 1999. – 299 с.
61. Atal, A. Combustion of CWF agglomerates from pulverized or micronized bituminous coal, carbon black, and diesel soot / A. Atal. // *Combustion and Flame*. – 1994. – No 93(4). – P. 326–342.
62. Burdukov, A. P. The rheodynamics and combustion of coal-water mixtures/ A. P. Burdukov. // *Fuel*. – 2002. – No. 81(7). – P. 927–933.
63. Mizomoto, M. Combustion of a coal-oil mixture droplet on a hot surface/ M. Mizomoto. // *Combustion and Flame*. – 1986. – No. 63(1-2). – P. 289–301.
64. Petrukhin, N.V. Ignition Delay Time – an Important Fuel Property/ N. V. Petrukhin, N. N. Grishin, S. M. Sergeev // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2016. – No. 51(6). – P. 581–584.
65. Murko, V. I. Operating experience of a boiler with a steam output of 220 t/h with coal-water fuel (CWF) in China / V. I. Murko, V. V. Sleptsov, I. Kh. Nekhoroshij, // *Теплоэнергетика*. – 2003. – No. 3. – P. 76.
66. Литвинова, Т.А. О выборе наилучших доступных технологий утилизации отходов нефтегазовой отрасли / Т. А. Литвинова, Т. П. Цокур, Т. П. Косулина // *Современные проблемы науки и образования*. – 2012. – №6. – с. 53.
67. Колобова Е.А. Утилизация серы как отхода переработки нефти при изготовлении радиационно–защитных композиционных материалов / Е. А. Колобова // *XXI век: Итоги прошлого и проблемы настоящего плюс: научно–методический журнал*. – Пенза: ПГТА, 2012. – с. 200.
68. Багрянцев, Г. И. Огневое обезвреживание отходов химических производств / Г. И. Багрянцев, В. Г. Леонтьевский, В. Е. Черников. – Новосибирск: Энергосбережение в химических производствах, 1999. – С. 69.
69. Беляев, В. А. Термическое обезвреживание токсичных отходов / В. А. Беляев, М. В. Сумароков, Ю. Ф. Эль. – М.: ГОСНТИ. – 2005. – № 12. – С. 30.
70. Glushkov, D. O. Burning properties of slurry based on coal and oil processing waste / D. O. Glushkov, S. Yu. Lyrschikov, S. A. Shevyrev, P.A. Strizhak //

Energy Fuels. – 2016. – Vol. 30, No. 4. – P. 3441–3450.

71. Ходаков, Г. С. Реология суспензий. Теория фазового течения и экспериментальное обоснование / Г. С. Ходаков // Российский химический журнал. – 2003. – Т. XLVII, № 2. – С. 33–44.

72. Хилько, С. Л. Особенности реологического поведения коллоидных топлив / С. Л. Хилько // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. – 2011. – № 1(6). – С. 47–51.

73. Dincer, H. The effect of chemicals on the viscosity and stability of coal water slurries / H. Dincer, F. Boylu, A.A. Sirkeci, G. Atesok // International Journal of Mineral Processing. – 2003. – Vol. 70, – P. 41–51.

74. Li, W. Influence of sewage sludge on the slurry ability of coal–water slurry / W. Li, W. Li, H. Liu, Z. Yu // Fuel. – 2009. – Vol. 88, No.11. – P. 2241–2246.

75. Li, P. Study on the stability of coal water slurry using dispersion–stability analyzer / P. Li, D. Yang, H. Lou, X. Qiu // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2008. – Vol. 36, No. 5. – P. 524–529.

76. Mengual, O. Characterisation of instability of concentrated dispersions by a new optical analyser: the TURBISCAN MA 1000 / O. Mengual, G. Meunier, I. Cayre, K. Puech, P. Snabre // Colloids and Surfaces A. – 1999. – Vol. 152, No. 1. – P. 111–123.

77. Li, Y.X. Effect of the polymerization degree of polyoxyethylene nonyl phenyl Ether on the properties of coal water slurry / Y.X. Li, Y.J. Ding, X.Q. Chen // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2005. – Vol. 33, No. 4. – P. 421–425.

78. Qiu, X.Q. Performance study on coal water mixture additives with modified lignosulphonate / X.Q. Qiu, M.S. Zhou, W.X. Wang // Coal Science and Technology. – 2004. – Vol. 32, No. 11. – P. 44–50.

79. Liu, P. An experimental study of rheological properties and stability characteristics of biochar–glycerol–water slurry fuels / P. Liu, M. Zhu, Z. Zhang, Y. Leong, Y. Zhang, D. Zhang // Fuel Processing Technology. – 2016. – Vol. 153. – P. 37–42.

80. Shou, C.Q. Study of polymer surfactant as a coal water mixture additive /

C.Q. Shou, C.B. Zhao, H.B. Ji, S.X. Yang, Z.L. Zhang, L.Q. Zheng, G.B. Li, L.R. Chen // *China Surfactant Detergent & Cosmetics*. – 2003. – Vol. 33, No. 2. – P. 120–123.

81. Yi, F. Characterization of coal water slurry prepared for PRB coal / F. Yi, A. Gopan, R.L. Axelbaum // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2014. – Vol. 42, № 10, – P. 1167–1171.

82. Bhuiyan, A. A. A review on thermo-chemical characteristics of coal/biomass co-firing in industrial furnace / A. A. Bhuiyan, A. S. Blicblau, A. K. Islam, J. Naser // *J Energy*. – 2018. – № 91.–18.

83. Zhang Z, Zeng Q. Numerical simulation and experimental analysis on nitrogen and sulfur oxides emissions during the co-combustion of Longyan anthracite and sawmill sludge / Z. Zhang, Q. Zeng // *Fuel*. – 2019. – Vol. 4, № 5. – P. 52–62.

84. Armesto, L. Co-combustion of coal and olive oil industry residues in fluidised bed / L. Armesto, A. Bahillo, A. Cabanillas, K. Veijonen, J. Otero, A. Plumed, et al. // *Fuel*. – 2003. – Vol. 82, № 8. – P. 993–1000.

85. Daood, S. S. Fuel additive technology –NO_x reduction, combustion efficiency and fly ash improvement for coal fired power stations / S. S. Daood, G. Ord, T. Wilkinson, W. Nimmo // *Fuel*. – 2014. – Vol. 134, № 6. – P. 293–306.

86. Miller, J. A. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. / J. A. Miller, C. T. Bowman // *Proceedings of the combustion*. – 1989. – Vol. 15, № 2. – P. 287–338.

87. Zhang, D. Sulphur transformation during pyrolysis of an Australian lignite / D. Zhang, S. Yani *Proceedings of the combustion*. – 2011. – Vol. 33. – P. 47–53.

88. Yang, Y. Comprehensive evolution mechanism of Sox formation during pyrite oxidation. / Y. Yang, J. Liu, F. Liu, Z. Wang, Z. Zhang // *Proceedings of the combustion*. – 2019. – Vol. 37, № 28. – P. 9–19.

89. Yan, J. SH radical: The key intermediate in sulfur transformation during thermal processing of coal/ J. Yan, J. Yang, Z. Liu // *Environmental Sciences and Technology*. – 2005. – Vol. 39, № 50. – P. 43–51.

90. Obernberger, I. Chemical properties of solid biofuels-significance and impact. / I. Obernberger, T. Brunner, G. Bärnthaler // *Biomass Bioenergy*. – 2006. – Vol. 15, №

2. – P. 287–338.

91. Zhao, B. SO₂/NO_x emissions and ash formation from algae biomass combustion: process characteristics and mechanisms. / B. Zhao, Y. Su, D. Liu, W. Zhang, Liu, G. Cui. // *Energy*. – 2016. – Vol. 113, № 8. – P. 21–30.

92. Wu, H. Co-combustion of pulverized coal and solid recovered fuel in an entrained flow reactor – general combustion and ash behavior / H. Wu, P. Glarborg, FJ. Frandsen, K. Dam-Johansen, P. A. Jensen, B. Sander // *Fuel*. – 2011. – Vol. 90, № 19. – P. 80–91.

93. Zhou, H. Conversions of fuel-N to NO and N₂O during devolatilization and char combustion stages of a single coal particle under oxy-fuel fluidized bed conditions / H. Zhou, Y. Li, N. Li, R. Qiu, K. Cen // *Energy Fuels*. – 2019. – Vol. 92, № 3, – P. 51–63.

94. Xu, H. Computational model for NO_x reduction by advanced reburning / H. Xu, L. D. Smoot, S. C. Hill. // *Energy Fuels*. – 1999. – Vol. 13, № 4. – P. 11–20.

95. Kasuya, F. The thermal NO_x process: influence of partial pressures and temperature/ F. Kasuya, P. Glarborg, J. E. Johnsson, K. Dam-Johansen // *Chemical Engineering*. – 1995 – Vol. 50, № 14. – P. 55–66.

96. Tian, X. Chemical looping with oxygen uncoupling of high sulfur coal using copper ore as oxygen carrier / X. Tian, K. Wang, H. Zhao, M. Su // *Proceedings of the combustion*. – 2017. – Vol. 36, № 3. – P. 81–89.

97. Werther, J. Combustion of agricultural residues/ J. Werther, M. Saenger, E.U. Hartge, T. Ogada, Z. Siagi // *Proceedings of the combustion*. – 2000. – Vol. 26, № 1. – P. 1–29.

98. Ohtsuka, Y. Effect of alkali and alkaline earth metals on nitrogen release during temperature programmed pyrolysis of coal / Y. Ohtsuka, W. Zhiheng, E. Furimsky Effect // *Fuel*. – 1997. – Vol. 13, № 4. – P. 61–67.

99. Gradoń, B. Investigations of the reduction of NO to N₂ by reaction with Fe / B. Gradoń, J. Lasek // *Fuel*. – 2010. – Vol. 89, № 12. – P. 91–99.

100. Kasaoka, S. Basic study on low nox-combustion of coal. / S. Kasaoka, E. Sasaoka, A. Ozaki. // *Nenryo Kyokai Shi*. – 1982. – Vol. 61, № 10. – P. 86–95.

101. Su, Y. Efficient and cost effective reburning using common wastes as fuel and additives / Y. Su, B.B. Gathitu, W. Y. Chen. // *Fuel*. – 2010. – Vol. 89, № 25. – P. 69–82.
102. Vassilev, S. V. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter / S. V. Vassilev, D. Baxter, C. G. Vassileva // *Fuel*. – 2013. – Vol. 12, № 2. – P. 391–449.
103. Ren, X. Carbon, sulfur, and nitrogen oxide emissions from combustion of pulverized raw and torrefied biomass / X. Ren, R. Sun, X. Meng, N. Vorobiev, M. Schiemann, Y. A. Levendis // *Fuel*. – 2017. – Vol. 18, № 8. – P. 310–333.
104. Mirkowski, Z. Petrographic composition of coals and products of coal combustion from the selected combined heat and power plants (CHP) and heating plants in Upper Silesia, Poland / Z. Mirkowski, I. Jelonek // *International Journal of Coal Geology*. – 2019. – Vol. 201. – P. 102–108.
105. Няшина, Г. С. Анализ антропогенных выбросов при горении угольных топлив и отходов углепереработки / Г. С. Няшина, Н. Е. Шлегель, П. А. Стрижак // *Кокс и химия*. – 2017. – № 4. – С. 40–46.
106. Nyashina, G.S. Environmental, economic and energetic benefits of using coal and oil processing waste instead of coal to produce the same amount of energy / G.S. Nyashina, M.A. Kurgankina, P.A. Strizhak // *Energy Conversion and Management*. – 2018. – Vol. 174. – P. 175–187.
107. Nyashina, G.S. Impact of forest fuels on gas emissions in coal slurry fuel combustion / G.S. Nyashina, P.A. Strizhak // *Energies*. – 2018. – Vol. 11. – No. 9. P. 15–27.
108. Wei, X. Detailed Modeling of NO_x and SO_x Formation in Co-combustion of Coal and Biomass with Reduced Kinetics / X. Wei, X. L/ Guo, X. Han, U. Schnell, G. Scheffknecht, B. Risio // *Energy Fuels*. – 2012. – Vol. 26. – P. 3117–3124.
109. Daood, S. S. Fuel additive technology – NO_x reduction, combustion efficiency and fly ash improvement for coal fired power stations / S. S. Daood, G. Ord, T. Wilkinson, W. Nimmo // *Fuel*. – 2014. – Vol. 134. – P. 293–306.
110. Efstathiou, A. M. NO_x control via H₂-SCR on a novel supported-pt

nanocatalyst / A. M. Efstathiou, G. G. Olympiou // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – Vol. 170, – No. 2–3. – P. 424–432.

111. Feng, T. Reduction of SO₂ to elemental sulfur with H₂ and mixed H₂/CO gas in an activated carbon bed / T. Feng, M. Huo, X. Zhao, T. Wang // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2017. – Vol. 121. – P. 191–199.

112. Zhang, Z. Development of sulfur release and reaction model for computational fluid dynamics modeling in sub-bituminous coal combustion / Z. Zhang, D. Chen, Z. Li, N. Cai, J. Imada // *Energy Fuels*. – 2017. – Vol. 31. – No. 2. – P. 1383–1398.

113. Zhao, B. SO₂/NO_x emissions and ash formation from algae biomass combustion: Process characteristics and mechanisms / B. Zhao, Y. Su, D. Liu, H. Zhang, W. Liu, G. Cui // *Energy*. – 2016. – Vol. 113. – P. 821–830.

114. Liu, H. Study on the pollutant emission characteristics of co-firing biomass and coal / H. Liu, J. R. Qiu, H. Wu // *Acta scientiae circumstantiae*. – 2002. – Vol. 22. – P. 484–488.

115. Улановский, М. Л. Метаморфизм и состав минеральной части углей / М. Л. Улановский // *Кокс и химия*. – 2010. – № 4. – С. 5–10.

116. Vassilev, S. V. Occurrence, abundance and origin of minerals in coals and coal ashes / S. V. Vassilev, C. G. Vassileva // *Fuel Processing Technology*. – 1996. – Vol. 48, No. 2. – P. 85–106.

117. Rodrigues, S. Mineral transformations during high temperature treatment of anthracite / S. Rodrigues, M. Marques, C. R. Ward, I. Suárez-Ruiz, D. Flores // *International Journal of Coal Geology*. – 2012. – Vol. 94. – P. 191–200.

118. Jelonek, I. Petrographic and geochemical investigation of coal slurries and of the products resulting from their combustion / I. Jelonek, Z. Mirkowski // *International Journal of Coal Geology*. – 2015. – Vol. 139. – P. 228–236.

119. Nyashina, G. Environmental Potential of Using Coal-Processing Waste as the Primary and Secondary Fuel for Energy Providers / G. Nyashina, J. Legros, P. Strizhak // *Energies*. – 2017. – Vol. 10, No. 3. – P. 405.

120. Kotlyar, V.D. Wall Ceramics Products Based on Opoka and Coal Slurry /

V. D. Kotlyar, K. A. Lapunova, G. A. Kozlov // *Procedia Engineering*. – 2016. – Vol. 150. – P. 1452–1460.

121. Залкинд, И. Я. Зола и шлаки в котельных топках / И. Я. Залкинд В. С. Вдовченко, Э. П. Дик. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 79 с.

122. Vassilev, S.V. Ash contents and ash-forming elements of biomass and their significance for solid biofuel combustion / C. G. Vassileva, Y. C. Song, W. Y. Li, J. Feng // *Fuel*. – 2017. – Vol. 208. – P. 377–409.

123. Hu, G. Decomposition and oxidation of pyrite / G. Hu, K. Dam-Johansen, S. Wedel, J. P. Hansen // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2006. – Vol. 32, No. 3. – P. 295–314.

124. Zhao, S. Chemical speciation and leaching characteristics of hazardous trace elements in coal and fly ash from coal-fired power plants / S. Zhao, Y. Duan, J. Lu, R. Gupta, D. Pudasainee, S. Liu, M. Liu, J. Lu // *Fuel*. – 2018. – Vol. 232. – P. 463–469.

125. More, S. R. Failure analysis of coal bottom ash slurry pipeline in thermal power plant / S. R. More, D. V. Bhatt, J. V. Menghani // *Engineering Failure Analysis*. – 2018. – Vol. 90. – P. 489–496.

126. Vershinina, K. Yu. Sawdust as ignition intensifier of coal water slurries containing petrochemicals / K. Yu. Vershinina, G. V. Kuznetsov, P. A. Strizhak // *Energy*. – 2017. – Vol. 140. – P. 69–77.

127. Nyashina, G. S. Impact of micro-explosive atomization of fuel droplets on relative performance indicators of their combustion / G. S. Nyashina, K. Y. Vershinina, P. A. Strizhak // *Fuel Processing Technology*. – 2020. – Vol. 201. – 106334.

128. Han, Y. Molecular characterization of sulfur-containing compounds in petroleum / Y. Han, Y. Zhang, C. Xu, C. S. Hsu // *Fuel*. 2018. – Vol. 221. – P. 144–158.

129. Wang, Z. A TG-MS study on the coupled pyrolysis and combustion of oil sludge / Z. Gong, Z. Wang, Z. Gong // *Thermochimica Acta*. – 2018. – Vol. 663. – P. 137–144.

130. Cheng, S. Combustion behavior and thermochemical treatment scheme

analysis of oil sludges and oil sludge semicokes / S. Cheng, H. Zhang, F. Chang // *Energy*. – 2019. – Vol. 167. – P. 575–587.

131. Веткин, А. В. Исследование процесса образования оксидов азота в камере сгорания / А. В. Веткин, А. Л. Сурис // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. – 2013. – № 10. – С. 9–11.

132. Linak, W. P. Nitrous oxide emissions from fossil fuel combustion / W. P. Linak, J. F. McSorley, R. E. Hall. // *Journal of Geophysical Research*. – 1990. – Vol. 95. – P. 7533–7541.

133. Glarborg, P. Modeling nitrogen chemistry in combustion / P. Glarborg, J. A. Miller, B. Ruscic, S. J. Klippenstein // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2018. – Vol. 67. – P. 31–68.

134. Zhou, H. Conversions of fuel-N to NO and N₂O during devolatilization and char combustion stages of a single coal particle under oxy-fuel fluidized bed conditions / H. Zhou, Y. Li, N. Li // *Journal of the Energy Institute*. – 2019. – Vol. 92. No. 2. – P. 351–363.

135. Mwangi, J. K. An overview: Energy saving and pollution reduction by using green fuel blends in diesel engines / J. K. Mwangi, W. J. Lee, Y. C. Chang // *Applied Energy*. – 2015. – Vol. 159. – P. 214–236.

136. ГОСТ Р 50831–95. Установки котельные. Тепломеханическое оборудование. Общие технические требования.

137. Zhao, B. FeMo sub-nanoclusters/single atoms for neutral ammonia electro synthesis / B. Zhao, Y. Su, D. Liu, H. Zhang, W. Liu, G. Cui // *Energy*. – 2016. – Vol. 113. – P. 821–830.

138. Daood, S. S. Fuel additive technology – NO_x reduction, combustion efficiency and fly ash improvement for coal fired power stations / S. S. Daood, G. Ord, T. Wilkinson, W. Nimmo // *Fuel*. – 2014. – Vol. 134. – P. 293–306.

139. Nyashina, G. S. Maximum combustion temperature for coal-water slurry containing petrochemicals / G.S. Nyashina, M.A. Kurgankina, P.A. Strizhak, // *Energy Conversion and Management*. – 2018. – Vol. 174. – P. 175–187.

140. Tian, K. Investigation on the evolution of containing organic compounds

during pyrolysis of sewage sludge / K. Tian, W. J. Liu, T. T. Qian, H. Jiang, H. Q. Yu // *Environmental Science and Technology*. – 2014. – Vol. 48. – P. 10888–10896.

141. Linak, W. P. Nitrous oxide emissions from fossil fuel combustion / W. P. Linak, J. A. McSorley, R. E. Hall, J. V. Ryan, R. K. Srivastava, J. O. L. Wendt, J. B. Mereb // *Journal of Geophysical Research*. – 1990. – Vol. 95. – P. 7533–7541.

142. Kambara, S. Relation between functional forms of coal nitrogen and NO_x emissions from pulverized coal combustion / S. Kambara, T. Takarada, M. Toyoshima, K. Kato // *Fuel*. – 1995. – Vol. 72. – P. 1247–1253.

143. Wang, X. TGeMS analysis of nitrogen transformation during combustion of biomass with municipal sewage sludge / X. Wang, Q. Ren, L. Li, S. Li, Q. Lu // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2016. – Vol. 123. – P. 2061–2068

144. Wang, Z. A TG-MS study on the coupled pyrolysis and combustion of oil sludge / Z. Wang, Z. Gong, Z. Wang, P. Fang, D. Han // *Thermochemical Acta*. – 2018. – Vol. 663. – P. 137–144

145. Веткин, А. В. Исследование процесса образования оксидов азота в камере сгорания / А. В. Веткин, А. Л. Сурис // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. – 2013. – № 10, – С. 9–11

146. Wei, X. Behaviour of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilization / X. Wei, U. Schnell, K. R. Hein // *Fuel*. – 2005. – Vol. 84. – P 841–848.

147. Wu, Z. Nitrogen distribution in a fixed bed pyrolysis of coals with different Ranks: formation and source of N₂ / Z. Wu, Y. Ohtsuka // *Energy Fuel*. – 1997. – Vol. 11. – P. 477–482.

148. Няшина, Г.С. Анализ состава золы при горении перспективных водосодержащих композиционных жидких топлив / Г. С. Няшина, М. А. Курганкина, М. Р. Ахметшин, В. В. Медведев // *Кокс и химия*. – 2020. – № 3. – С. 48–59.

149. Kumar, A. A review of multi criteria decision making (MCDM) towards sustainable renewable energy development / A. Kumar, B. Sah, A. R. Singh, Y. Deng, X. He, P. Kumar, R.C. Bansal // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. –

Vol. 69. – P. 596–609.

150. Haddad, B. A multi-criteria approach to rank renewables for the Algerian electricity system / B. Haddad, A. Liazid, P. Ferreira // *Renewable Energy*. – 2017. – Vol. 107. – P. 462–72.

151. Wimmmler C. Multi-Criteria Decision Support Methods for Renewable Energy Systems on Islands / C. Wimmmler, G. Hejazi, E. de O. Fernandes, C. Moreira, S. Connors // *Journal of Clean Energy Technologies*. – 2015. – Vol. 3. – P. 185–95.

152. Njuguna Matheri, A. Waste to energy bio-digester selection and design model for the organic fraction of municipal solid waste / A. Njuguna Matheri, C. Mbohwa, F. Ntuli, M. Belaid, T. Seodigeng, J. Catherine Ngila, C. Kinuthia Njenga // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – Vol. 82. – P. 1113–1121.

153. Nyashina, G. S. Environmental, economic and energetic benefits of using coal and oil processing waste instead of coal to produce the same amount of energy / G.S . Nyashina, M. A. Kurgankina, P. A. Strizhak // *Energy Conversion and Management*. – 2018. – Vol. 174. – P.175–187.

154. Vershinina, K. Y. Recovery of waste-derived and low-grade components within fuel slurries / K. Y. Vershinina, N. E. Shlegel, P. A. Strizhak // *Energy*. – 2019. – Vol.183. – P. 1266–1277.

155. Kuznetsov, G. V. Benefits of Slurry Fuels Based on Industrial Wastes / G. V. Kuznetsov, G. S. Nyashina, T. R. Valiullin, S. V. Martova // *Coke and Chemistry*. – 2019. – Vol. 62. – P. 422–432.

156. Tugov, A.N. Methods of reducing emissions of nitrogen oxides at thermal power plants burning solid domestic waste / A. N. Tugov, V. F. Moskvicev// *Power Technology and Engineering*.– 2009. – No. 43(1). – P. 41–45.

157. Tugov, A. N. Methods for reducing emissions of dioxins and furans in flue gases at plants burning solid domestic waste / A. N. Tugov, V. F. Moskvicev, L. G. Fedorov, N. S. Sokolov // *Power Technology and Engineering*. – 2009. – No. 43(1). – P. 46–51.

158. Messerle, V. E. Plasma Processing of Model Residential Solid Waste / V. E. Messerle, A.L. Mossé, A. N. Nikonchuk, A. B. Ustimenko, R. V. Baimuldin //

Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2017. – No. 90(5). – P. 1192–1197.

159. Messerle, V. E.. Municipal Solid Waste Plasma Processing: Thermodynamic Computation and Experiment / V. E. Messerle, A.L. Mossé, A. B. Ustimenko // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2016. – No. 44(12). – P. 3017–3022.

160. Murko, V. I. Operating experience of a boiler with a steam output of 220 t/h with coal-water fuel (CWF) in China / V. I. Murko, V. V. Sleptsov, I. Kh. Nekhoroshij. // Teploenergetika.– 2003. – No. 3. – P. 76.

161. Murko, V. I. Operating experience of a boiler with a steam output of 220 t/h burning coal-water fuel in China / V. I. Murko, V. V. Sleptsov, I. Kh. Nekhoroshij.// Thermal Engineering. – 2003. – No. 50(3). – P. 258.

162. Trubetskoi, K. N. Water-coal fuel: The results of technology development and perspectives of its utilization in Russia / K. N. Trubetskoi, V. E. Zaidenvarg, A. S. Kondrat'ev, V. I. Murko, G. A. Kassikhin, I. Kh. Nekhoroshii // Thermal Engineering. – 2008. – No. 55(5). – P. 413–417.

163. Murko, V.I. Operational experience of reception and burning of water-coal fuel in industrial boiler-house / V. I. Murko, V. M. Korzhov, D. P. Susloparov, V. Yu. Krasnoperov, D. A. Dzyuba // Ugol'. – 2005. – No. 6. – P. 36.

164. Trubetskoj, K. N. Problems of introduction of water-coal fuel in Russia / K. N. Trubetskoj, V. A. Moiseev, V. V. Degtjarev, G. A. Kassihin, Murko V.I.// Ugol'. – 2004. – No. 9. – P. 41–46.

165. Murko, V. The Development of Environmentally Friendly Technologies of Using Coals and Products of Their Enrichment in the Form of Coal Water Slurries / V. Murko, V. Hamalainen // E3S Web of Conferences. – 2017. – No. 21.

166. Kortsenshteyn, N. M. Thermodynamic analysis of the formation of submicron particles on the combustion of coals / N. M. Kortsenshteyn, L. V. Petrov // Solid Fuel Chemistry. – 2017. – No. 51(3). – P. 170–176.

167. Kortsenshteyn, N. M. Numerically Simulating the Parameters of Submicron Particles Generated in Coals Burning / N. M. Kortsenshteyn, L. V. Petrov //

Thermal Engineering. – 2018. – No. 65(7). – P. 435–442.

168. Сведения об образовании, использовании, обезвреживании, транспортировании и размещении отходов производства и потребления по форме 2-ТП (отходы), систематизированные по федеральным округам Российской Федерации за год [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://rpn.gov.ru/opendata /7703381225-rpnstatf2tpFO>

169. Križan, P. Briquetting of municipal solid waste by different technologies in order to evaluate its quality and properties / P. Križan, M. Matúš, L. Šooš, Ü. Kask, , A. Menind // *Agronomy Research*. – 2011. – No. 9. – С.115–123.

170. Reyes-Torres, M. A systematic review on the composting of green waste: Feedstock quality and optimization strategies / M. Reyes-Torres, E. R. Oviedo-Ocaña, I. Dominguez, D. Komilis // *Waste Management*. – 2018. – No. 77. – P. 486–499.

171. Няшина, Г. С. Анализ антропогенных выбросов при прямом сжигании нефтесодержащих промышленных отходов. / Г. С. Няшина, М. А. Курганкина, М. Р. Ахметшин // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. –2020 г. – Т.5. – No 17. – С. 51–56.

172. Ахметшин, М. Р. Антропогенные газовые выбросы при сжигании суспензионных топлив и отходов нефтепереработки / М.Р. Ахметшин, Г. С. Няшина, В. В. Медведев // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. 2021 г. – No 7. – С. 49–69.