

А.И. ЕГУРНОВ, канд. техн. наук
(Украина, Днепропетровск, ЗАО "АНА-ТЕМС"),

С.Д. БОРУК, И.А. ВИНКЛЕР, кандидаты хим. наук
(Украина, Черновцы, Черновицкий национальный университет)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭНЕРГОРЕСУРСОВ

Сложившаяся ситуация в энергетической сфере Украины, требует быстрого перевода экономики на собственные, дешевые и доступные энергоресурсы. Рациональным направлением решения проблемы является расширение масштабов использования вторичных и некондиционных топливных ресурсы. Во многих регионах Украины накоплено значительное количество потенциальных вторичных энергоресурсов, большая часть которых считается отходами различной степени опасности (отходы обогащения угля, коксохимического производства, нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих производств, полимерные отходы различной природы, отходы древесины) [1-4]. Хранение таких отходов нерационально с экономической и опасно с экологической точки зрения. Высокое содержание в отходах соединений серы, азота, соединений металлов приводит к загрязнению окружающей среды токсичными веществами. Кроме того, такие отходы – дополнительные источники образования и выбросов парниковых газов, в первую очередь диоксида углерода, метана и других углеводородов. Хранение вторичных энергоресурсов создает локальные и обостряет глобальные экологические проблемы. Учитывая постоянно растущие цены на энергоносители, в ряде случаев топливные вторичные энергоресурсы непосредственно сжигаются для получения тепловой энергии. При этом не достигается полного сгорания топливной составляющей, образуются и выбрасываются в атмосферу значительные количества твердых и газообразных загрязняющих веществ. Твердые отходы (шлаки) содержат большое количество соединений серы, углерода и, постепенно деградируя в окружающей среде, становятся источником загрязнения.

Украина располагает значительными запасами низкокалорийного угля, широкое и эффективное применение которого позволит значительно расширить энергетическую базу страны. Сырьевая база твердого низкокалорийного топлива также постоянно расширяется за счет отходов углеобогащения. Только на территории Донецкой области в терриконах накоплено около 3 млрд тонн твердых отходов с содержанием топливной составляющей 10...40%, 120 млн тонн – в виде шламов в гидростойниках. Такие отходы способны к самовозгоранию и содержат экологически опасные вещества. Часть таких шламов по своим характеристикам, может быть использована в качестве топлива. Существует тенденция их прямого сжигания, однако ряд показателей этого процесса (теплотворная способность, удельные выбросы токсичных веществ на единицу энергии)

Збагачення корисних копалин, 2011. – Вип. 44(85)

Екологія

гии, степень выгорания топливной составляющей) предопределяет его нецелесообразности.

Технология переработки нефти предусматривает хранение нефтяных шламов в земляных амбарах. Такая система хранения отходов приводит к загрязнению грунтов и подземных вод за счет миграции токсичных соединений, что приводит к обострению ряда экологических проблем в местах их расположения, в первую очередь в районах с фильтрующими почвами или высоким уровнем подземных вод. Нефтяные шламы характеризуются высокой вязкостью, практически не текучи, содержат тяжелые конденсированные углеводороды (парафины, смолы, асфальтены). Одной из сложных проблем переработки нефтешламов является их извлечение из котлованов. Высокая вязкость не позволяет откачивать шламы по трубам, вместе с тем полужидкое состояние не дает возможности добывать его как твердое вещество.

Хранение отработанных автомобильных шин сопровождается значительным негативным влиянием на окружающую среду, поскольку они практически не поддаются биологической деградации, и являются источником длительного загрязнения. Известно несколько основных технологий переработки и утилизации автомобильных шин. Пиролиз является одним из наиболее перспективных методов, проведение которого позволяет получить продукты, которые можно использовать в дальнейшем в народном хозяйстве. Перспективное направление применения жидких продуктов пиролиза – потенциального вторичного энергоносителя – его использование в качестве топлива.

Экологически безопасным и рентабельным направлением применения названных вторичных энергоносителей является создание на их основе жидкого, усредненного по составу топлива, пригодного для непосредственного сжигания в котлоагрегатах, так же определение режимов его сжигания, при которых будут достигаться приемлемые технологические и экологические показатели процесса. Это угольные суспензии – смеси измельченного угля и разреженных введением жидких продуктов пиролиза полимерных отходов нефтешламов. Как топливо высококонцентрированные угольные суспензии успешно применяются за рубежом (США, Италия, Китай, Россия и др.). Как показали исследования американских ученых, при сжигании угля в виде водных суспензий выбросы оксидов азота, серы и угарного газа сокращаются на 30%, по сравнению со сжиганием угля в виде пыли. Кроме того, при сжигании угля в виде суспензии значительно увеличивается степень выгорания топливной составляющей (недогар менее 0,5%). В жидкое топливо вводятся минеральные составляющие для химического связывания вредных веществ [5-9].

Применение топлива на основе вторичных энергоносителей позволит постепенно заменить дорогие энергоносители, запасы которых в Украине ограничены, на альтернативное, дешевое топливо, которое может быть использовано как заменитель мазута, аналог дизельного топлива, топливо для котельных и тепловых установок различного назначения. Перевод ряда региональных предприятий на собственные энергоресурсы будет способствовать уменьшению объемов потребления импортируемого мазута, увеличению масштабов исполь-

зования вторичных сырьевых материалов, улучшению экологического состояния в регионе за счет утилизации отходов. Кроме того создается возможность использования альтернативных, более дешевых, конкурентно способных энергоносителей, которые можно создавать путем переработки вторичного сырья.

В качестве объекта исследования нами были выбраны:

– нефтяной шлам НГДУ "Долинанафтогаз". Шлам является вязким продуктом темно-коричневого цвета, следующего состава. Плотность шлама 0,912-0,937 г/см³; вязкость шлама 16,3 Па·с; влажность 32%; содержание минеральной составляющей 11...15%.

– нефтяные отложения (донные отложения емкостей, в которых хранится нефть до переработки) Плотность 0,956-1,02 г/см³; вязкость шлама 12,6 Па·с; влажность 24%; содержание минеральной составляющей 7...9%.

– жидкие продукты пиролиза резины, фракции отгона 55-185° С, следующего состава (табл. 1) [10, 11]:

Таблица 1

Состав жидкой фракции продуктов пиролиза с температурой отгонки 55-185° С

Компонент	Содержание, %
Неароматические соединения	14,6
Бензол	15,1
Тиофен	0,4
Толуол	6,1
м+п-ксилолы	13,8
о-ксилол	4,7
Нафталин	0,5
Не идентифицированные соединения	44,8

Вязкость систем определялась при скорости сдвига 9 с⁻¹ на приборе "Реотест-2" согласно стандартной методике.

Седиментационная устойчивость высококонцентрированных суспензий определяли по времени, необходимым до начала их расслоения в мерных цилиндрах на 25 мл.

Теплотворную способность образцов топлива определяли путем их сжигания в калориметрической бомбе.

Температуру вспышки определяли путем нагревания образцов на песчаной бане согласно стандартной методике

Проведенное исследование физико-химических свойств нефтяных отложений и нефтешламов подтвердило невозможность и нецелесообразность их непосредственного использования в качестве топлива. Указанные образцы имеют большую вязкость, находясь в псевдо твердом состоянии, что затрудняет процессы их добычи. Кроме того указанные образцы при снижении температуры ниже 4-5° С застывают и в случае их непосредственного подачи к горелке по трубам при низких температурах состоится застывания шламов и закупорка трубы. Непосредственное введение в нефтяные шламы дисперсного угля или других видов твердого топлива нецелесообразно и невозможно вследствие вы-

Екологія

сокой вязкости. Получения однородной системы в данном случае усложняется, а проведение помолы становится невозможным.

Запасы нефтяных отложений ограничены. Их количество составляет порядка 50-70 тыс. тонн за 5 лет, образующиеся при проведении плановых очистных работ. Поэтому более перспективным вторичным энергоресурсом являются нефтешламы, количество которых в регионе составляет сотни тысяч тонн и их накопление продолжается. Но нефтешламы хранятся в земляных амбрах и негерметичных емкостях, что приводит к постепенной утрате ими летучих веществ. Вследствие этого температура вспышки нефтешламов выше 300° С, что делает невозможным их применение в качестве топлива без предварительного разогрева другими энергоносителями.

Как известно [12], уменьшить вязкость нефтешламов можно либо введением в их состав комбинации анионных поверхностно-активных веществ или смешиванием с органическими продуктами, которые имеют низкую вязкость. Первое направление может решить проблему уменьшения вязкости нефтяных отходов, но не вопрос уменьшения температуры их возгорания. Поэтому более перспективным является смешивание нефтешламов с органическими летучими органическими веществами, которые имеют низкую вязкость и малую себестоимость. Таким требованиям отвечают жидкие продукты пиролиза полимерных отходов, которые получают при утилизации шин автомобильного транспорта. Это обуславливает наличие данного продукта в необходимом количестве.

Для проведения исследований были приготовлены смеси с различным соотношением компонентов, характеристики которых приведены в табл. 2. Как видно из данных, лучшими эксплуатационными характеристиками (теплотворная способность, температура вспышки) обладают системы полученные путем смешивания с продуктами пиролиза нефтяных отложений. Четко отслеживается закономерность уменьшения вязкости с увеличением доли продуктов пиролиза. Полученные системы имеют относительно большую вязкость и большую седиментационную устойчивость по сравнению с системами на основе нефтешламов, но уменьшить их вязкость можно путем увеличения доли продуктов пиролиза. Относительно низкая температура вспышки позволила провести позволила получить топливо, пригодное, как показали проведенные на опытно-промышленной установке исследования, для непосредственного сжигания. Интересны экстремальные данные по теплотворной способности образцов при соотношении нефтяные отложения – жидкие продукты пиролиза = 2:1. Вероятно, при данном соотношении удастся достичь оптимального для процесса горения состава: органические вещества – вода – минеральная составляющая, при котором минеральные вещества способны проявлять каталитические свойства. То есть происходит микрогетерогенных катализ, что приводит к более полному выгоранию топливной составляющей (что подтверждается визуальными наблюдениями), а также частичного разложения воды, что приводит к повышению общей теплотворной способности образцов.

Однако, учитывая малое количество указанных вторичных энергоресурсов, перспектив широкого применения они не имеют.

Характеристики смесей нефтяные отходы – жидкие продукты пиролиза

№	Состав смеси	Вязкость, Па·с			Высота отслоенной жидкости, мм			Теплотворная способность, кДж/кг	Температура вспышки, °С
		1 час	24 часа	72 часа	1 час	24 часа	72 часа		
Нефтяные отложения									
1	Продукты пиролиза	0,2	0,2	0,2	–	–	–	48800	75
2	Нефтяные отложения	–	–	–	–	–	–	28500	180
3	4 : 1	1,80	1,89	2,24	–	–	1	34350	135
4	3 : 1	1,30	1,45	1,75	1	2	4	36500	125
5	2,5 : 1	1,20	1,34	1,60	2	3	5	38600	115
6	2 : 1	1,10	1,25	1,50	3	6	8	52800	110
7	2,5 : 1 + 10% угля	1,50	1,60	1,74	1	2	2	43150	115
8	2,5 : 1 + 10% пирокарбона	1,55	1,73	1,84	1	1	2	35400	115
Нефтяные шламы									
1	Нефтяные шламы	–	–	–	–	–	–	27200	320
2	8,5 : 1,5	1,54	1,64	1,75	–	–	1	32500	190
3	4 : 1	1,46	1,62	1,7	–	1	2	34100	181
4	3 : 1	1,23	1,34	1,4	–	1	3	36250	168
5	7 : 3	1,11	1,21	1,36	1	3	4	38000	143
6	6,5 : 3,5	1,03	1,15	1,21	2	4	7	39450	128

Смеси, полученные на основе нефтяных шламов, характеризуются примерно такими же физико-химическими свойствами. Существенные различия наблюдаются в эксплуатационных характеристиках. Значительно выше температура вспышки, что создает дополнительные сложности при использовании указанных смесей как топлива. Без подсветки, как показали опытно-промышленные испытания, можно использовать смеси при соотношении компонентов 1:1. Но такие системы седиментационно не устойчивы и быстро происходит расслоение на легкие и тяжелые фракции. Рациональным путем их стабилизации и повышения теплотворной способности является введение в их состав дисперсного угля.

Таким образом, смешение нефтяных отходов и жидких продуктов пиролиза резины позволяет уменьшить вязкость и уменьшить температуру вспышки полученных систем. Физико-химические свойства полученных смесей позволяют применять их как топливо или дисперсионную среду для получения суспензионного угольного топлива. Для получения угольных суспензий можно использовать низкокалорийные энергоносители (отходы углеобогащения, бурый уголь). Учитывая суммарное содержание топливной составляющей вязкость полученных систем можно легко регулировать путем изменения концентрации твердой фазы. Седиментационная устойчивость смесей нефтяные отходы – жидкие продукты пиролиза обратно пропорциональна вязкости таких систем.

Екологія

Для повышения устойчивости к расслоению целесообразно вводить в состав смеси дисперсный уголь. Эксплуатационные характеристики смеси нефтяные отходы – жидкие продукты пиролиза, в первую очередь теплотворная способность, выше, чем при сжигании компонентов отдельно, вероятно за счет реализации микрогеторогенного катализа процессов горения.

Нами были получены системы с концентрацией твердой фазы 61...66% (масс) для отходов углеобогащения угля марки "Т" и 29...32% (масс) для бурого угля на основе жидких продуктов пиролиза (табл. 3). В указанном диапазоне концентраций наблюдается линейная зависимость вязкости от концентрации. Дальнейшее увеличение концентрации нежелательно, так как вязкость начинает возрастать по экспоненте. Преимуществом полученных систем является также их высокая седиментационная устойчивость. Даже при долгосрочном хранении не происходит расслоения таких систем. Это обусловлено одинаковой природой поверхностных слоев угольных частиц и веществ, которые образуют продукты пиролиза.

Таблица 3

Физико-химические и эксплуатационные характеристики суспензий на основе жидких продуктов пиролиза резины

Образец	Эффективная вязкость, Па·с	Седиментационная устойчивость, сутки	Степень выгорания топливной составляющей (%)	Теплообразующая способность (кДж/кг)
Жидкие продукты пиролиза резины	0,22	–	100	48800
Шламы угля марки "Т", ЦОФ Кондратьевская	–	–	83,5	22250,8
Суспензия на основе шламов угля марки "Т", ЦОФ, $C_{тв}=63\%$	1,23	30	99,5	34500
Бурый уголь,	–	–	86,5	35200
Суспензия на основе бурого угля, $C_{тв}=30\%$	1,35	30	99,3	41200

Как видно из приведенных данных полученные системы физико-химические и эксплуатационные характеристики полученных систем позволяют использовать их как топливо. Учитывая доступность и относительную дешевизну исходного сырья, такой вид топлива может успешно конкурировать с традиционными видами жидкого топлива.

Список литературы

1. Вдовиченко В.С., Мартинова М.И., Новицкий Н.В., Юшина Г.Д. Энергетическое топливо СССР (ископаемые угли, горючие сланцы, торф, мазут и горючий газ): Справ. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 184 с.

2. **Лысенко А.Н., Кесова Л.А., Литовкин В.В., Николенко Н.Г.** Бурый уголь – добыча и применение в современных условиях // Энергетика : економіка, технології, екологія. – 2002. – №3. – С. 21-24.
3. Основні положення енергетичної стратегії України на період до 2003 р. Ухв. Кабміном Укр. від 15.03.06. – К.: Мінпаливенерго України, 2006. – 129 с.
4. Шляхи підвищення теплотворної здатності твердого брикетованого палива / **О.І. Егурнов, В.М. Соколик, Б.В. Литвин, та ін.** // Збагачення корисних копалин. Наук.-техн. зб. – 2010. – Вип. 43(84) – С. 165-169.
5. **Урьев Н.Б.** Высококонцентрированные дисперсные системы.– М: Химия, 1980 – 360 с.
6. **Дегтяренко Т.Д., Завгородний В.А., Макаров А.С., Борук С.Д.** Адсорбция лигно-сульфонатов на поверхности частиц твердой фазы высококонцентрированных водоугольных суспензий // Химия твердого топлива – 1990. – №1. – С. 92-97.
7. Высококонцентрированные суспензии на основе отходов углеобогащения. Получение, реологические характеристики и энергетическая ценность / **А.С. Макаров, А.И. Егурнов, С.Д. Борук и др.** // Хімічна промисловість України. – 2007 – №2(79) – С. 56-60.
8. **Маляренко В.В., Макаров А.С.** Электроповерхностные свойства вспененных концентрированных суспензий кремнезема и угля. // УХЖ. – 2000. – Т.66, №10. – С. 84-87.
9. **Ouriev V., Breitshuh B., Winhab E.J.** Rheological Investigation of Concentrated Suspensions using Novel In-Line Doppler Ultrasound Method // Коллоид. журн. – 2000. – Т.62, №2. – С. 268-271.
10. **Малышев А.И., Помогайло А.С.** Анализ резин. – М.: Химия, 1977. – 232 с.
11. **Белозеров Н.В.** Технология резины. – М.: Химия, 1979. – 472 с.
12. **Борук С.Д.** Напрямки утилізації нафтових шламів // Молодь у вирішенні регіональних та транскордонних проблем екологічної безпеки: Матеріали П'ятої Міжнар. наук. конф. (Чернівці, 5-6 травня 2006 року). – Чернівці: Зелена Буковина, 2006.– С. 279-282.

© Егурнов А.И., Борук С.Д., Винклер И.А., 2011

*Надійшла до редколегії 04.05.2011 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. О.Д. Полуляхом*