

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Романов Даниил Сергеевич

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СЕДИМЕНТАЦИОННУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ И
ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ
ЖИДКИХ ТОПЛИВ ИЗ ОТХОДОВ УГОЛЬНОЙ И НЕФТЯНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ

1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор,
член-корреспондент РАН
Стрижак Павел Александрович

Томск – 2026

Оглавление

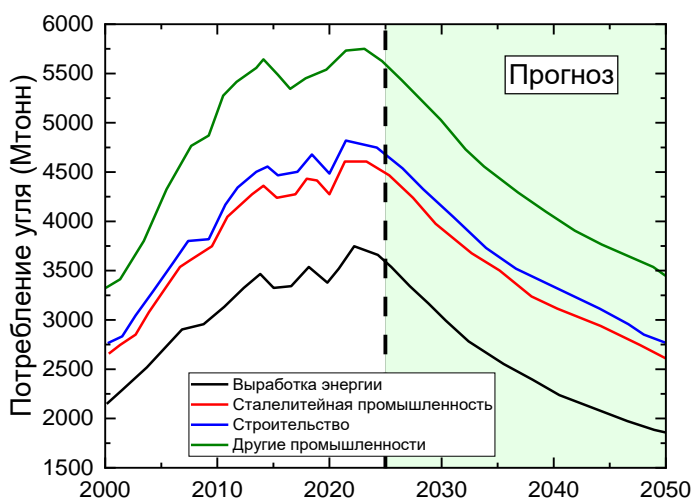
Введение	5
Глава 1. Современные представления о композиционных жидких топливах.	
Нерешенные задачи и перспективы	17
Выводы по первой главе	26
Глава 2. Стабильность и текучесть композиционных жидких топлив	28
2.1. Влияние температуры топливной смеси	28
2.1.1. Приготовление смесевых топлив	29
2.1.2. Размеры частиц	30
2.1.3. Оценка стабильности и текучести	32
2.1.4. Поддержание температуры окружающей среды	35
2.1.5. Контроль реологических свойств	36
2.1.6. Погрешности измерений	38
2.1.7. Коэффициент отделения воды	38
2.1.8. Седиментационная устойчивость	41
2.1.9. Низкотемпературная вязкость	43
2.2. Механизм движения топливной смеси с разной температурой по трубопроводу	48
2.2.1. Экспериментальный стенд	52
2.2.2. Методика измерений	53
2.2.3. Обобщение результатов	59
2.2.4. Температура топлива	62
2.2.5. Критериальные карты при отрицательной температуре	63
2.3. Седиментационная устойчивость композиционных жидких топлив при воспроизведении условий их транспортировки	69
2.3.1. Стабильность КЖТ после воздействия центробежных сил	70
2.3.2. Стабильность КЖТ после воздействия вертикальных и горизонтальных колебаний	71
2.3.3. Характеристика внешнего воздействия	72

2.3.4. Влияние центробежных сил.....	75
2.3.5. Влияние вертикальных колебаний.....	77
2.3.6. Влияние горизонтальных колебаний.....	80
2.3.7. Обобщение результатов.....	83
Выводы по второй главе.....	88
Глава 3. Термическая конверсия смесевых топлив на основе низкосортных твердых топлив и угольных отходов. Энергетические и экологические характеристики . 91	
3.1. Характеристики горения композиционных топлив на основе отходов углеобогащения с жидкими стабилизирующими добавками.....	91
3.2. Вязкость и стабильность суспензий на основе угольного шлама.....	95
3.3 Горение стабилизированных суспензий на основе угольного шлама.....	97
3.4. Относительная эффективность суспензий на основе угольного шлама ..	103
Выводы по третьей главе.....	104
Глава 4. Термическая конверсия композиционных топлив на основе углеводородного топлива и отходов нефтедобычи с добавкой технических жидкостей и компонентов растительного происхождения..... 107	
4.1. Характеристики и свойства композиционных топлив на основе отходов нефтедобычи.....	107
4.1.1. Компонентный состав топлив.....	109
4.1.2. Стенд и методика.....	110
4.1.3. Вязкость и стабильность.....	113
4.1.4. Характеристики горения капель топлив.....	115
4.1.5. Сжигание топлив в испытательном стенде.....	126
4.2. Процессы горения композиционных топлив с добавками МЭЖК и промышленных масел.....	129
4.2.1 Методика исследования.....	131

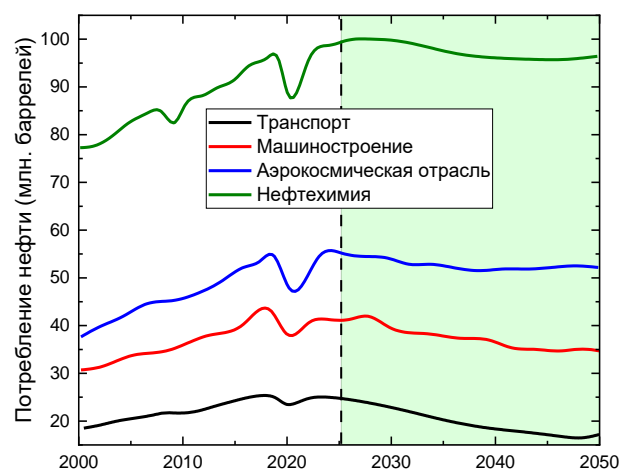
4.2.2. Материалы и методика получения МЭЖК масел.....	133
4.2.3. Реологические свойства.....	136
4.2.4. Горение капель топлив	138
4.2.5. Выбросы оксидов углерода в модельной камере сгорания	143
4.2.6. Сжигание смесевых топлив в двигателе внутреннего сгорания	147
Выводы по четвертой главе.....	151
Глава 5. Анализ потенциала перевода типичной энергетической установки с традиционного на композиционные жидкие топлива	154
5.1. Композиционные жидкие топлива	155
5.2. Тепловой расчет топочной камеры	156
5.2.1. Расчёт объема воздуха для горения, теплосодержания и состава продуктов сгорания	157
5.2.2. Тепловой баланс котла	160
5.3.2. Расчет теплообмена в топке.....	162
5.3.3. Поверочный расчёт топки	166
5.3.4. Оценка снижения финансовых издержек на топливо	169
5.3.5. Оценка капитальных и операционных затрат.....	170
Выводы по пятой главе.....	173
Заключение.....	176
Список условных обозначений и символов.....	178
Список использованной литературы.....	185

Введение

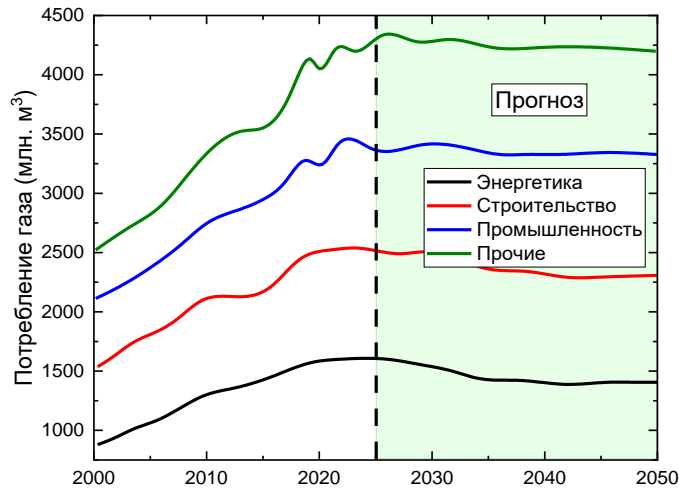
Традиционные ископаемые углеводороды (природный газ, нефть, уголь) являются базовыми источниками получения тепловой и электрической энергии [1]. В последние десятилетия в мировом сообществе наблюдается значительное изменение векторов развития технологий выработки энергии [1]. Возрастает количество вводимых в эксплуатацию установок на возобновляемых источниках, мощности которых пока не позволяют полноценно заменить традиционные тепловые и электрические станции, а также работа которых зависит от внешних климатических условий. Энергоустановки, работающие на ископаемом топливе, остаются основными агрегатами для выработки тепловой и электрической энергии [2]. Все более актуальной становится проблема исчерпаемости энергоресурсов и оптимизации темпов потребления (рисунок 1). В связи с увеличением численности населения и удовлетворения их потребностей требуется добывать и перерабатывать огромные объемы ископаемого сырья, а открытие новых месторождений является трудоемким и финансово затратным процессом [3,4]. Согласно статистике (рисунок 2), достижение экстремума потребления ископаемых топлив произойдет в текущем десятилетии.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 1 – Потребление традиционных ископаемых топлив по отраслям промышленности в мире [2]: (а) уголь; (б) нефть; (в) природный газ.

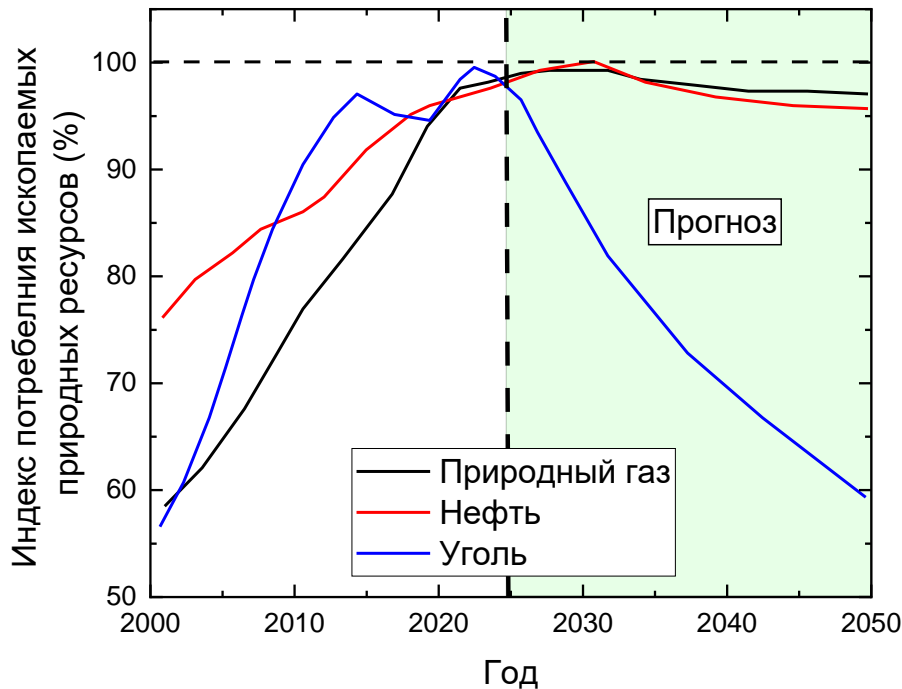


Рисунок 2 – Индекс потребления ископаемых энергоресурсов в мире [2].

Кроме истощаемости энергоресурсов глобальные проблемы [5] состоят в формировании и накоплении отходов, получаемых в процессе добычи и переработки ископаемых топлив. На 1 тонну добываемого угля формируется более 3 тонн отходов углеобогащения [5]. На 1 тонну добываемой нефти приходится около 7 тонн нефтешлама [5], которые складываются на полигонах или сливаются в

выгребные ямы. Значительные объемы отходов, которые нередко называют вторичным сырьем при их термической утилизации, формируются в других отраслях промышленности [5]. Так, например, за 2022 год в России сформировано более 9 млрд. тонн отходов, что на 600 млн. тонн больше, чем в 2021 году. Прирост в 2023-2025 годах сохранился. На рисунке 3 продемонстрирован тренд увеличения количества формируемых отходов всех отраслей промышленности в течение последних десяти лет с прогнозом на 2026 год.

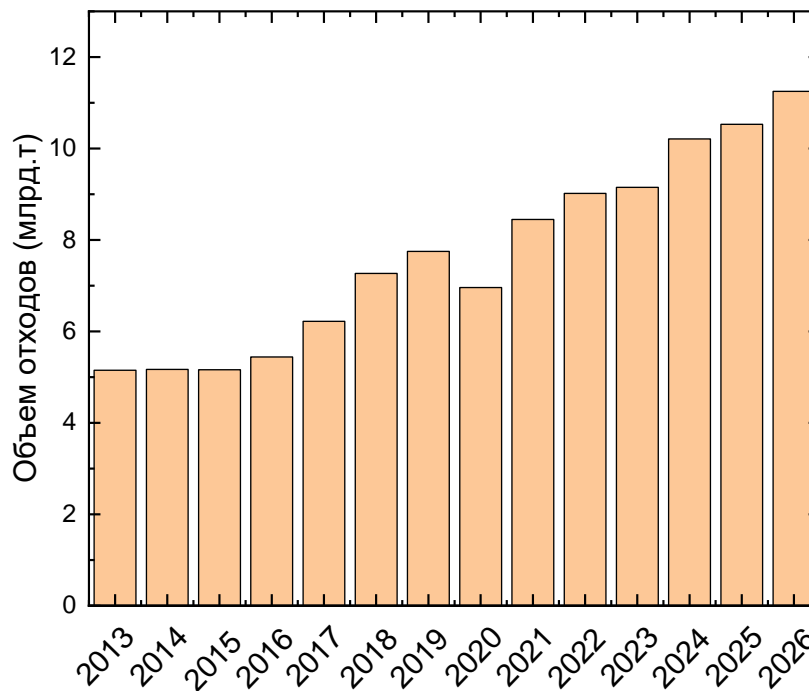


Рисунок 3 – Прогноз формирования индустриальных отходов [5].

В ходе работы предприятий по добыче и переработке энергоресурсов возникают определенные сложности, приводящие к последствиям: отчуждение земель, ухудшение экологической обстановки, высокая стоимость переработки формируемых отходов. Их устранение подразумевает применение комплексного подхода с использованием альтернативных топлив, которые по своим свойствам не только приближены к традиционным источникам энергии, но и по некоторым показателям могут превосходить их. Создание альтернативных топлив в последние годы перспективно для утилизации уже накопленных и вновь формируемых отходов угольной, нефтехимической, сельскохозяйственной, текстильной и других отраслей

промышленностей [6,7]. Поскольку складирование, захоронение, слив и прямое сжигание являются малоэффективными методами обращения с отходами, то переработка требует финансовых затрат и модернизации имеющихся технологических процессов. Альтернативные композиционные топлива представляют двух-, трех- или многокомпонентные смеси на основе отходов с добавлением воды, отработанных технических жидкостей (отработанные индустриальные масла, техническая вода, углеводороды), биокомпонентов (растительные масла и метиловые эфиры жирных кислот), поверхностно-активных веществ (стабилизаторы, диспергаторы, полимерные добавки) и др. Все эти компоненты оказывают влияние на физико-химические свойства и характеристики термической конверсии композиционных топлив [8–13]. Кроме сжигания и выработки тепловой и электрической энергии композиционные топлива могут использоваться в реакторах термохимической конверсии для получения продуктов пиролиза и газификации. Данный подход к использованию таких топлив считается перспективным вследствие достижения высоких значений относительных энергетических, экологических, экономических и эксплуатационных индикаторов [8,14–16].

Отсутствие до настоящего времени апробированных технических решений с композиционными топливами на основе отходов угольной и нефтяной промышленности мотивировало данное диссертационное исследование. Нерешенными теплотехническими задачами в этом направлении остаются: транспортировка и хранение топливных смесей в условиях пониженных температур; выбор способов перевозки композиционных топлив на дальние расстояния; их зажигание в условиях работы реальных котельных агрегатов и двигательных установок; поддержание специфического теплового режима для максимально полного выгорания; эмиссионные характеристики топливных смесей на различных этапах работы энергоустановок и полнота выгорания топлив. Отсутствие опубликованных данных по вышеперечисленным задачам не позволяет полноценно использовать композиционные жидкие топлива в энергетических и двигательных установках. Требуется комплексное изучение возможностей их транспортировки и

хранения в условиях пониженных температур, условий их зажигания и горения на растопочных режимах работы установок, антропогенных выбросов при горении.

Цель диссертационной работы – определение влияния добавок на седиментационную устойчивость композиционных жидких топлив и теплотехнические характеристики процессов их полного жизненного цикла по результатам экспериментальных и теоретических исследований и испытаний на разноразмерных установках с приближением к условиям эксплуатации в топливно-энергетическом комплексе.

Для достижения поставленной цели решались задачи:

1. Определение основных физико-химических свойств композиционных жидких топлив и их компонентов при варьировании температуры в условиях, приближенных к эксплуатации в топливно-энергетическом комплексе.
2. Разработка методики экспериментальных исследований седиментационной устойчивости и текучести топливных смесей при пониженных температурах и процессов их хранения и перевозки с применением разных видов транспорта.
3. Разработка методики экспериментальных исследований характеристик горения капель композиционных жидких топлив при интенсивном нагреве в условиях, приближенных к топкам котельных агрегатов с использованием высокоскоростной видеорегистрирующей аппаратуры, бесконтактных оптических методов и газоаналитических систем.
4. Определение зависимостей интегральных характеристик горения капель композиционных топлив на всех этапах от группы основных параметров системы: температура, концентрации компонентов, условия конверсии объектов исследований, размеры многокомпонентных капель и др.
5. Проведение мультикритериальных оценок влияния жидких добавок на свойства и характеристики горения композиционных топлив при варьировании энергетических, экологических, экономических и эксплуатационных параметров.
6. Техничко-экономический анализ целесообразности перевода энергетических установок с традиционных топлив на смесевые из типичных отходов угольной

и нефтяной промышленности с добавками биокomпонентов, индустриальных масел и технических жидкостей.

7. Разработка рекомендаций по использованию результатов выполненных научных исследований для развития технологий термической конверсии композиционных жидких топлив в камерах сгорания энергоустановок.

Научная новизна. По результатам экспериментов, стендовых испытаний и теоретических исследований установлены основные характеристики процессов приготовления, хранения, транспортировки и горения композиционных топлив на основе отходов угольной и нефтяной промышленности в условиях изменения компонентного состава и внешних факторов. Определен компонентный состав смесевых топлив, рекомендуемых к использованию в условиях пониженных температур внешней среды. Получены прогностические выражения на основе установленных функциональных связей для расчета необходимых параметров хранения и транспортировки композиционных жидких топлив в условиях пониженных температур внешней среды. Установлены рациональные условия транспортировки композиционных топлив автомобильным, железнодорожным и водным транспортом с и без принудительного перемешивания. Определены условия интенсификации термической конверсии смесевых топлив на основе отходов углеобогащения и нефтедобычи за счет добавок дизельного топлива, лигносульфоната натрия, отработанных индустриальных масел и др. Установлены рациональные комбинации топлив нефтяного происхождения с добавками для повышения полноты их выгорания и минимизации антропогенных выбросов при использовании в топках котельных агрегатов. Обоснованы соотношения концентраций компонентов топливных смесей, обеспечивающие максимальные синергетические эффекты их взаимного влияния для совместного использования в топках котельных агрегатов и двигателях внутреннего сгорания.

Практическая значимость. Предложены и апробированы методики обеспечения повышенной седиментационной устойчивости композиционных жидких топлив для температурного диапазона $-5-25^{\circ}\text{C}$, типичного для добывающих регионов, в течение длительных периодов эксплуатации. Предложены методики

транспортировки композиционного жидкого топлива посредством трубопроводных, автомобильных, железнодорожных и водных систем в температурном диапазоне $-5-25^{\circ}\text{C}$ с обеспечением нормативных требований по седиментационной устойчивости. Определены рациональные тепловые условия термической конверсии отходов нефтяной и угольной отраслей промышленности на удаленных от централизованных систем энергоснабжения объектах с контролем характеристик процессов хранения, транспорта, распыления и горения и обеспечением пониженных эмиссионных параметров. Получены мультикритериальные оценки эффективности термической конверсии композиционных топлив на полном жизненном цикле их эксплуатации по результатам тестирования на разноразмерных экспериментальных стендах и испытательных установках. Подготовлены заявки на РИДы с испытательными стендами для исследования процессов транспортировки композиционных жидких топлив в условиях пониженных температур (ниже 0°C). Создана инфраструктура для исследования композиционных жидких топлив по их полному жизненному циклу. Результаты диссертационной работы используются промышленными партнерами (АО «Монитек», АО «Станция Экибастузская ГРЭС-2») при решении задач расширения топливной номенклатуры за счет вовлечения вторичных ресурсов, а также в образовательном процессе при подготовке бакалавров, магистрантов, аспирантов и докторантов в Национальном исследовательском Томском политехническом университете.

Степень достоверности результатов, полученных при проведении теоретических и экспериментальных исследований. Достоверность результатов подтверждается оценкой систематических и случайных погрешностей измерений, удовлетворительной повторяемостью результатов экспериментов при идентичных начальных параметрах системы, а также использованием современного высокоточного оборудования. Сформулированные по результатам проведения экспериментальных и численных исследований выводы и заключения согласуются с известными теоретическими и экспериментальными представлениями специалистов в области композиционных жидких топлив.

Связь работы с научными программами и грантами. Диссертационные исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда, проект № 18-73-00013, «Определение эффективных условий зажигания и сжигания композиционных топлив на основе промышленных отходов для улучшения энергетических и экологических индикаторов работы энергетических объектов», Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № И-23-075-67362-1-0409 «Фундаментальные исследования процессов горения и детонации применительно к развитию основ энерготехнологий», соглашение № И-23-075-67362-1-0409 «Фундаментальные исследования процессов горения и детонации в перспективных технологиях энергетики и двигателестроения». Тема диссертационных исследований соответствует приоритетным направлениям развития науки в Российской Федерации (указ Президента РФ № 899 от 7 июня 2011 г.): «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика», «Безопасность и противодействие терроризму», а также критической технологии федерального уровня «Технологии создания энергосберегающих систем транспортировки, распределения и использования энергии».

Основные положения, результаты и выводы, выносимые на защиту:

1. Транспортировка композиционных жидких топлив по трубопроводу в температурном диапазоне $-5-25^{\circ}\text{C}$ реализуема при $Re > 1$. Использование ПАВ, полимеров и жидких добавок в составе КЖТ позволяет обеспечить повышение седиментационной устойчивости на 50–80% и снижение вязкости на 30%. Определены рациональные и предельные условия транспортировки КЖТ автомобильным, железнодорожным и водным транспортом с и без принудительного перемешивания.
2. Предельная доля добавки (лигносульфонат натрия, соевый лецитин, отработанные индустриальные масла, рапсовое и талловое масла, дизельное топливо и др.) не более 5% масс позволяют увеличить продолжительность сохранения стабильного состава топливных композиций на основе отходов

угольной и нефтяной отраслей промышленности на 50–70% и снизить инерционность их зажигания на 10–15%.

3. Применение технических жидкостей (метиловый спирт, техническая вода и др.) в качестве добавок к композиционным топливам на основе отходов нефтедобычи позволяют снизить инерционность зажигания на 20–40% и увеличить полноту их выгорания более чем на 40%.
4. Частичное (до 15%) замещение нефтяного компонента на добавку растительного происхождения в составе смесового топлива позволяет оптимизировать процессы его термической конверсии в энергетических установках (уменьшение расхода топлива на 10–15%, увеличение полноты выгорания на 15–20%, снижение концентраций антропогенных выбросов на 30–50%).

Выполненный технико-экономический анализ позволил обосновать целесообразность перевода энергетических установок малой и средней мощности с нефтяных жидких топлив (мазут, дизельное топливо) на смесевые из типичных отходов угольной и нефтяной промышленности с добавками биокомпонентов (растительные масла и эфиры) и технических жидкостей (метиловый спирт, техническая вода, отработанные масла и др.).

Личный вклад автора состоит в разработке методик экспериментальных исследований характеристик хранения, транспорта и термической конверсии композиционных жидких топлив; проектировании и создании стендов; постановке и планировании экспериментов; проведении серий измерений; обработке полученных данных; оценке неопределённостей измерений; анализе и обобщении результатов исследований; разработке рекомендаций по их практическому применению; взаимодействию с индустриальными партнерами; апробации результатов исследований на научных мероприятиях и при опубликовании статей.

Апробация работы. Основные положения, результаты и выводы диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных мероприятиях:

- Всероссийская научно-техническая конференция «Энергия 2022», г. Иваново, 2022 г.

- XI Всероссийская научная конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики», г. Томск, 2022 г.
- Всероссийская конференция с международным участием «Бутаковские чтения», г. Томск, 2022–2025 г.
- Международный научный симпозиум имени академика М.А. Усова «проблемы геологии и освоения недр», г. Томск, 2022–2025 г.
- Всероссийская конференция «Сибирский теплофизический семинар», г. Новосибирск, 2023–2025 г.
- Всероссийский форум. «XIV семинар вузов по теплофизике и энергетике», г. Красноярск, 2025 г.
- 13-й Средиземноморский симпозиум по горению, г. Корфу, Греция, 2025 г.
- XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Сириус, 2024 г.
- XVII Минский международный форум по теплообмену, г. Минск, 2024 г.
- 3-я международная конференция «Физика и химия горения и экстремальных процессов», г. Самара, 2024 г.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в виде 27 печатных работ, в том числе 1 – в журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ: «Горение и взрыв», 27 статей в международных журналах (входят в 1 квартиль Web of Science): «Energy» (ИФ=9,4), «Fuel» (ИФ=5,1), «Process safety and Environmental protection» (ИФ=7,8), «Chemical Engineering Research and Design» (ИФ=3,3), «Fuel Processing Technology» (ИФ=4,9), «Environmental Science and Pollution Research» (ИФ=5,2).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, содержит 43 рисунка, 17 таблиц, 204 страницы, 3 приложения.

Содержание диссертации.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы и выделены нерешенные задачи в области композиционных жидких топлив, сформулированы цель и задачи исследований, отражена практическая значимость и новизна работы.

В первой главе проанализированы современные представления о композиционных жидких топливах (КЖТ), условиях их хранения, транспортировки, термической конверсии в энергетических и двигательных установках. Определены основные достижения в мире, нерешенные задачи в данной области, а также проблемы, ограничивающие использование КЖТ на объектах энергогенерации.

Во второй главе приведены результаты исследований основных закономерностей и характеристик хранения и транспортировки КЖТ. Установлены температурные режимы, в которых композиционные жидкие топлива остаются стабильными на протяжении 7 суток хранения без принудительного перемешивания. Определены концентрации ПАВ, пластификаторов и модификаторов среды обеспечивающие достижение повышенных показателей стабильности топливных смесей. Установлены показатели внешних воздействий для обеспечения перевозки композиционных жидких топлив автомобильным, водным и железнодорожным транспортом. Определены условия, при которых возможна транспортировка КЖТ даже по трубопроводам в температурном диапазоне $-5-25$ °С.

В третьей главе представлены результаты определения основных характеристик зажигания и горения композиционных жидких топлив на основе угольного шлама со стабилизирующими добавками. Вре́мён задержки зажигания и длительностей выгорания капель топлив при варьировании компонентного состава, температуры в камере сгорания. Выполнен анализ влияния стабилизирующих добавок на компонентный состав антропогенных выбросов.

В четвертой главе приведены результаты исследований основных закономерностей зажигания и горения композиционных жидких топлив на основе отходов нефтяной промышленности с добавками технических жидкостей и биоконпонентов. Установлены значения времени задержки зажигания и длительностей выгорания капель топливных композиций при варьировании компонентного состава, температуры в камере сгорания. Определено влияние жидких добавок на полноту выгорания топливных смесей.

В пятой главе представлены результаты технико-экономических расчетов для обоснования перевода типичного котельного агрегата с твердого натурального

топлива на композиционные жидкие топлива из отходов. Определены основные технологические параметры, необходимые для эффективной эксплуатации энергоустановок на КЖТ.

В заключении сформулированы выводы по результатам диссертационных исследований.

Глава 1. Современные представления о композиционных жидких топливах. Нерешенные задачи и перспективы

Согласно статистике [17] доля энергии, генерируемой при сжигании твердых натуральных топлив, превышает 27%, что является промежуточным значением между долями энергогенерации при использовании нефти (32%) и природного газа (22%). Ежегодно регистрируется прирост объемов угледобычи [17]. Основными потребителями угля, как правило, являются теплоэлектростанции, на которые приходится около 5.2 млрд тонн в год (68.9%) добываемого угля. Около 1.43 млрд тонн угля в год (18.9%) используется в качестве топлива на малых объектах энергогенерации, 0.9 млрд тонн угля (11.9%) используется при коксовании и только 70 млн тонн (0.3%) подвергается другим видам термохимической переработки, в основном пиролизу и газификации [17]. Это обусловлено тем, что используемые технологии ресурсоемки. Это приводит к повышенному потреблению энергоресурсов, а также к загрязнению окружающей среды [18]. В связи с негативным прогнозом истощения энергетических ресурсов [18] актуальна задача повышения эффективности использования ископаемых топлив путем совершенствования технологий энергогенерации.

Одним из способов совместного решения энергетических и экологических проблем является эффективная термическая конверсия угля, в том числе низкосортного и отходов его переработки. Основными способами термического преобразования для производства энергии, как правило, являются сжигание, газификация и пиролиз [19]. Прямое сжигание считается наиболее доступной технологией получения энергии в отличие от пиролиза и газификации [17], но менее экологичной. Известны альтернативные варианты сжигания угля, одним из которых является замещение ископаемого сырья композиционными жидкими топливами. КЖТ представляют смеси (растворы, суспензии, эмульсии) жидкостей нефтяного и ненефтяного (как правило, растительного) происхождения и/или измельченных твердых компонентов. Такие топлива используются в паровых и водогрейных

котлах [20,21], установках пиролиза и газификации [12,22], а также в качестве топлива двигателей внутреннего сгорания [23,24]. В ранних исследованиях в качестве базовых компонентов суспензий применялись преимущественно каменный уголь и вода. Изучались различные этапы работы с водоугольными и угольно-масляными суспензиями: приготовление и хранение [25,26], горение [27], состав дымовых газов [28] и др. Исследования последних лет продолжают развивать эти направления. Повышенное внимание уделяется возможностям расширения компонентой базы для подготовки топливных смесей. Исследуются суспензии, приготовленные на основе не только углей, но также и низкосортных топлив, например, биомассы [29], угольных [30] и нефтяных [15] шламов, твердых отходов [14], осадка сточных вод [20]. Использование смесевых топлив способствует расширению ресурсной базы котельных и газификационных установок разного масштаба. Для суспензий эта база включает также необработанные и высоковлажные компоненты [6], а также сточные жидкости и техническую воду.

Для эффективного использования суспензий важно определить условия, обеспечивающие энергетический, экономический и экологический баланс с учетом достигаемых значений совокупности основных характеристик, таких как теплота сгорания, зольность, вязкость, статическая стабильность, инерционность зажигания и скорость выгорания. Это является достаточно сложной задачей, решение которой в настоящее время не подкреплено достаточным исследовательским опытом стендового и производственного масштаба.

Исследования в области технологий сжигания высоковлажных топлив [6] мотивированы также и тем, что применение многокомпонентных суспензий становится одним из направлений развития экологичных угольных технологий нового поколения. На сегодняшний день имеются научные обоснования (в частности, [7]) того, что выбросы опасных веществ (преимущественно оксидов азота и серы) значительно снижаются при сжигании водотопливных суспензий по сравнению с каменным углем. Использование топливных суспензий [21,31] на основе отходов может быть существенно осложнено пониженной температурой горения, длительной задержкой зажигания, но перспективно, с точки зрения

возможностей варьирования состава смеси, увеличения полноты выгорания топлива, снижения выбросов оксидов азота и серы, сажи и др. [8,14–16]. Несмотря на обоснованные и достаточно большие перспективы, технология сжигания суспензионных топлив, особенно низкосортных, нуждается в разработке и апробации. Большое количество исследований закономерностей зажигания и горения композиционных жидких топлив проведено с каплями (например, [32,33]). При промышленном сжигании, особенно при распылении суспензии, реализуются взаимодействия капель, влияющие на условия и характеристики процессов прогрева, фрагментации, испарения, термического разложения и окисления. Взаимное влияние нескольких капель суспензий важно для понимания динамики протекания реакций в промышленных установках, расчета их габаритов, выбора наиболее оптимального расположения форсунок и др.

К настоящему времени выполнено достаточно большое количество исследований, концентрирующихся на реологии, стабильности, распылении, зажигании и выгорании суспензий с учетом влияния совокупности факторов [34]. Основные из них: тип компонентов в составе топлива [35,36], их массовая или объемная доля [30], тип и концентрация вспомогательной добавки [37,38], способ предварительной обработки [39], гранулометрический состав [40] твердого компонента и др. Анализ ранних и современных достижений по тематике топливных суспензий позволил выявить, что остается слабо изученным влияние процедуры смешения компонентов суспензии на ее характеристики. Важность этого процесса значительна, с точки зрения организации производства (включая выбор оборудования, настройку алгоритма дозирования компонентов и др.). Условия и методика приготовления топливной суспензии оказывают значительное влияние на совокупность технологических процессов (например, хранение, перекачивание, распыление и сжигание суспензии в топке котла) [41,42]. Известны работы, в которых раскрыты некоторые аспекты соответствующих взаимосвязей. В частности, в [43] определено влияние высокоскоростного перемешивания на реологические свойства водоугольной суспензии. В качестве твердого компонента применялся каменный уголь со средним размером частиц 75 мкм. В качестве диспергатора

использовался полистерин сульфат натрия. Все компоненты одновременно добавлялись в емкость и перемешивались при частоте 5000 об/мин. Определялись вязкость и стабильность смесей. Показано, что длительность перемешивания существенно влияет на вязкость топливных смесей. При увеличении времени перемешивания наблюдается значительное снижение вязкости с 2200 мПа·с до 1000 мПа·с. Также определено, что длительное интенсивное перемешивание улучшает текучесть и статическую стабильность топливных композиций. В [44] изучены трехкомпонентные смеси (угольный шлам, вода, отработанное масло). Применялись два устройства для смешения: гомогенизатор и лабораторный кавитатор. Также варьировалась длительность смешения: 1, 2 и 9 часов в кавитаторе; 3, 5 и 10 мин – с помощью гомогенизатора. В соответствии с [44] суспензии, приготовленные в кавитаторе, характеризовались более высокой скоростью седиментации. Зажигание топлива происходило дольше, если топливо было приготовлено с помощью гомогенизатора. Установленные отличия можно считать незначительными в масштабах промышленного производства и использования суспензий [44]. Сформулировано заключение [44] о том, что независимо от используемых методик подготовки суспензии существует некоторое оптимальное время приготовления, превышение которого приводит к возрастанию инерционности зажигания. В [45] установлены зависимости стабильности водоугольной смеси от соотношения основных компонентов, размеров частиц и длительности смешивания. Вспомогательную добавку (лигносульфонат натрия) растворяли в дистилляте, а затем добавляли уголь. Длительность смешивания менялась от 5 до 25 мин с шагом 5 мин. Наилучшая стабильность суспензии зафиксирована для топлива, которое перемешивалось в течение 15 мин [45].

При увеличении количества компонентов в суспензии актуальными становятся вопросы о том, в какой последовательности целесообразно их смешивать, какое оборудование использовать и как обрабатывать компоненты, чтобы улучшить или сохранить характеристики полученного топлива в приемлемых диапазонах времени. Эти вопросы ранее широко не изучались в контексте полного жизненного цикла использования полученного топлива. Структура топлива влияет

на процессы тепломассопереноса при его нагреве в камерах, тем самым изменяя характеристики термической конверсии. До настоящего времени слабо изучено влияние особенностей подготовки водотопливных суспензий на характеристики их термической конверсии. Пока не опубликованы результаты подобных исследований для суспензий на основе угольных и нефтяных шламов со специализированными добавками.

Несмотря на обоснованные по результатам исследований ведущих специалистов перспективы, технология сжигания шламового топлива, особенно низкосортного, требует развития и разномасштабных испытаний. Большое количество исследований зажигания и горения жидких и композиционных топлив проведено с каплями (например, [20]). При промышленном сжигании, особенно при распылении топлива, реализуется взаимодействие капель, влияющее на нагрев, фрагментацию, испарение, термическое разложение и окисление. Анализ взаимного влияния нескольких капель топлива важен для понимания динамики процессов на промышленном предприятии, расчета его размеров и выбора оптимального расположения сопел или горелок в печи.

Закономерности взаимодействия капель композиционных жидких топлив сложно изучить в большом масштабе, т.е. при сжигании совокупности капель в промышленных печах или котлах. Поэтому исследователи рассматривают синергетические эффекты на примере двух, трех, пяти или больших групп капель. Этот опыт наиболее обширен в области жидких топлив [46–50], таких как дизельные, биодизели, эмульсии, масла. Например, в [46], изучены закономерности испарения и горения капель топлива на основе двойного алюминия/*n*-гептана в печи с радиационным нагревом. Показано, что, в сравнении с одиночной каплей, время задержки воспламенения двух капель значительно ниже при определенных расстояниях между ними. Наибольший синергетический эффект зарегистрирован при расстоянии между держателями капель 2–4 мм. При этом чем дальше две капли друг от друга (2–6 мм между держателями), тем выше время задержки зажигания. Установлено [46], что длительность горения двух капель больше, чем одиночных. Также установлено, что время задержки микро-взрывной фрагментации одиночной

капли топлива меньше, чем у двойных капель. Неочевидное влияние расстояния между каплями жидкого топлива на характеристики горения было выделено в [47]. Капли смесей угля и дизельного топлива диаметром около 0.7 мм подвешивались на волокнах сечением 0.08 мм. Использованы схемы с двумя расстояниями между каплями: 1 мм и 3 мм. По сравнению с нефтехимическим дизельным топливом, новое топливо характеризовалось более высокой реакционной способностью, но меньшей интенсивностью микро-взрывов. При увеличении расстояния повышалось время задержки зажигания, но скорость горения менялась слабо [47]. Достаточно важные заключения сделаны в [48] при изучении воспламенения потока капель жидкого топлива (бутиловый спирт и изопропиловый спирт), впрыскиваемых в разогретый газовый поток. В [48] установлено, что эффекты взаимодействия становятся все более важными для небольших капель, низких температур газа и топлива с низкой летучестью. Аналогичный вывод сформулирован в [49] при изучении взаимодействия трех капель дизельного топлива при температуре 300, 400 и 500 °С в нагревательной камере. Эксперименты подтвердили, что чем ниже температура, тем сильнее взаимное влияние капель. Также в [49] определено, что время испарения одиночной капли аналогично времени испарения нескольких капель, а самое длительное время жизни имела центральная капля.

Целесообразно выделить результаты исследований [51,52]. В [51] изучено зажигание в потоке воздуха нескольких соседних капель композиционного суспензионного топлива на основе высоковлажного угольного отхода, отработанного турбинного масла и пластификатора. В исследовании рассматриваются случаи с двумя, тремя, четырьмя и пятью каплями. Взаимное расположение капель значительно влияло на зажигание топлива. Согласно выводам [51], время задержки воспламенения может различаться примерно на 70% для капель в группе. В [52] выполнен сравнительный анализ основных характеристик процессов горения группы капель суспензионного топлива на основе угольного отхода, а также капель масла в окружении капель воды. Использовались капли радиусом 0.6 мм, расстояния варьировались от 2 до 10 мм. Дополнительно проведены эксперименты с нагревом и последующим зажиганием капель масла и

суспензий без капель воды вокруг. Показано, что при уменьшении расстояния между каплями с 10 мм до 2 мм времени задержки зажигания (газофазного и гетерогенного в зависимости от компонентного состава) масла и суспензии уменьшаются в среднем на 30%.

Разными группами исследователей (в частности, в [7,15,16]) установлено, что применение на практике композиционных топлив вместо натурального твердого топлива на примере углей разных марок значительно снижает антропогенные выбросы, образующиеся в энергетическом секторе. Сжигание водосодержащих топлив на основе угля и отходов углеобогащения характеризуется значительно меньшим уровнем антропогенных выбросов по сравнению с сухим пылеугольным топливом [17–19] вследствие протекания процесса в полувосстановительной среде. Такие суспензионные топлива обладают сопоставимыми, а иногда и лучшими энергетическими характеристиками, по сравнению с широко использованными на практике топливами [11,17,20].

На данный момент довольно много научных коллективов со всего мира активно занимаются разработками композиционных жидких топлив. Опубликовано множество работ, содержащих результаты исследований и апробированные технические решения, связанные с транспортировкой и хранением, зажиганием и горением, а также определением эксплуатационных свойств. Ведущими коллективами по изучению композиционных жидких топлив в России являются: ИТ СО РАН (г. Новосибирск); НГТУ (г. Новосибирск); КузГТУ (г. Кемерово); СФУ (г. Красноярск); ДВФУ (г. Владивосток); ОИВТ РАН (г. Москва); ФИЦ ПХФ и МХ РАН (г. Черноголовка); ФИЦ ХФ РАН (г. Москва); ВТИ (г. Москва); НИ ТПУ (г. Томск); САФУ (г. Архангельск); ИСЭМ СО РАН (г. Иркутск); ФИЦ УУХ СО РАН (г. Кемерово) и др. Члены коллективов из перечисленных организаций внесли значительный вклад в развитие энергетической отрасли с использованием композиционных жидких топлив как альтернативы традиционным источникам энергии. Так, например, в СибГИУ и КузГТУ коллективом под руководством профессора Мурко В.И. решены задачи, связанные с разработкой научных основ технологий получения и применения водоугольных суспензий, обеспечивающих

снижение стоимости вырабатываемой электрической или тепловой энергии и экологической нагрузки на окружающую среду. Кроме традиционных водоугольных топлив, большинство коллективов пытаются вносить свой вклад в производство новых технологий совместного использования традиционных и альтернативных топливных смесей для выработки тепловой энергии и снижения антропогенных выбросов. Численное моделирование процессов теплообмена, экспериментальное исследование, а также разработка устройств и котлов для совместного сжигания угля и водоугольных топлив ведется в ИТ СО РАН (Мальцев Л.И., Алексеенко С.В., Бутаков Е.Б.) и СФУ (Кулагин В.А., Баранова М.П., Кузнецов В.А., Дегтерев А.А.). Вопросы утилизации отходов и работа с низкосортными топливами являются одними из основных, поскольку снижение антропогенных выбросов является всеобщим мировым вызовом. Использование коммунальных отходов, биомассы и низкосортных компонентов в составе композиционных топлив в последние годы набирает популярность, поскольку это позволяет решать две задачи одновременно. Первой задачей является утилизация отходов, а второй выработка полезной энергии. Над этими вопросами работают коллективы из ИСЭМ СО РАН (Донской И.Г., Козлов А.Н.) и ВТИ (Тугов А.Н., Рябов Г.А.)

В НИ ТПУ защищены диссертации (Вершининой К.Ю., Няшиной Г.С., Валлиулина Т.Р., Зенкова А.В., Нигая А.Г., Дорохова В.В., Шабардина Д.П., Курганкиной М.А.) по композиционным топливам с фокусировкой на решение задач повышения экологичности сжигания топлив, оптимизации процессов зажигания и горения. Например, в диссертации Вершининой К.Ю. [59] определены условия низкотемпературного зажигания отходов угольной промышленности в составе композиционных жидких топлив. Основными результатами диссертационного исследования стали установленные механизмы зажигания капель композиционных топлив в низкотемпературном диапазоне 650–900 К, что характеризует их как альтернативу традиционному пылеугольному топливу. Валлиулин Т.Р. [60] в своей диссертации установил закономерности зажигания аэрозолей и малых групп капель композиционных топлив в условиях, соответствующих топочным процессам ТЭС. Вопросы экологичности

композиционных топлив на основе угля рассматриваются в диссертационной работе Няшиной Г.С. [61]. Обосновано, что замена традиционных ископаемых топлив на альтернативные, позволит снизить концентрации оксидов серы и азота на 55–75% относительно угля. Изменение компонентного состава можно использовать как механизм управления концентрациями антропогенных выбросов в котельных агрегатах ТЭС. Говоря о композиционных жидких топливах, возникает вопрос о возможности их распыления в топки котельных агрегатов. Форсуночные устройства могут быть не рассчитаны на такие нагрузки, однако диссертация Зенкова А.В. [62] раскрывает особенности распыления таких топливных смесей. Использование многокомпонентного состава позволяет управлять реологическими свойствами (вязкость, плотность) для композиционных топлив, что оказывает существенное воздействие на параметры распыления. Обосновано, что использование отходов и технических жидкостей увеличивает вязкость на 30–77%, но при этом увеличивает время прибывания капель в камере сгорания на 10–15%. Дорохов В.В. в своей диссертации [63] показал, что использование композиционных жидких топлив позволяет добиться снижения концентраций основных антропогенных выбросов (NO_x , SO_2 , CO , CO_2 , H_2S) на величину до 50–60% в зависимости от компонентного состава топливной смеси, а также условий сжигания топлива в камерах сгорания.

До настоящего времени остаются нерешенными задачи определения условий использования композиционных жидких топлив при пониженных температурах, их стабильности при долгосрочном хранении, возможности транспортировки с задействованием разных видов установок. Помимо основных эксплуатационных свойств, требует особого внимания использование таких топливных смесей в энергетических и двигательных установках. Также стоит отметить, что снижение углеродного следа продуктов сгорания топлива остается одной из наиболее важных и нерешенных задач в энергетике. Использование биоконпонентов в этом случае представляется перспективным решением задачи снижения экологической нагрузки, в частности с применением технологий утилизации отходов. Широкое использование композиционных жидких топлив в качестве альтернативы традиционным источникам энергии сдерживается отсутствием обоснованных

оценок его целесообразности на базе технико-экономических расчетов энергетических установок различной мощности.

В рамках диссертационной работы определены возможные решения проблем, связанные с использованием и хранением топлив в условиях пониженных температур. Разработаны методы транспортировки композиционных жидких топлив автомобильным, железнодорожным, водным и трубопроводным транспортом. Разработаны рецептуры топливных смесей на основе угольного шлама и угля со стабилизирующими добавками. Изучены параметры их зажигания и горения в высокотемпературной среде окислителя. Разработаны методики снижения концентраций опасных антропогенных оксидов с использованием секвестрирующих добавок. Определены условия термохимической конверсии углеводородных топлив с добавками биоконпонентов. Проведены пилотные испытания таких топливных смесей на энергетических и двигательных установках. Выполнены технико-экономические расчеты для обоснования возможностей перевода энергетических установок с традиционных твердых топлив на композиционные жидкие из отходов сырьевого сектора экономики.

Выводы по первой главе

1. Композиционные жидкие топлива являются перспективными источниками для выработки тепловой и электрической энергии, с точки зрения интегральных характеристик термической конверсии и физико-химических свойств. Использование композиционных топлив позволит вовлечь большое количество новых компонентов в топливно-энергетический сектор и эффективно утилизировать отходы, в первую очередь сырьевого сектора.
2. В настоящий момент актуальными проблемами использования композиционных жидких топлив являются слабая изученность процессов хранения топливных смесей в условиях пониженных температур; процессов перевозки композиционных жидких топлив посредством трубопровода и различными видами транспорта (автомобильный, железнодорожный, водный,

трубопроводный); процессов горения смесевых топлив со стабилизирующими добавками; исследование механизмов горения топливных смесей на основе отходов угле- и нефтепереработки с различными жидкими добавками в условиях низкотемпературного зажигания; отсутствие данных о комплексном подходе к изучению «полного жизненного цикла» топливных смесей.

3. Целесообразно изучать параметры зажигания, горения, хранения, транспортировки топливных смесей не только на лабораторных стендах, но и малогабаритных пилотных установках. Такой подход позволит определить режимы работы, условия и критерии, по которым в дальнейшем будет возможна настройка полноразмерных реальных объектов.
4. Комплексное изучение «полного жизненного цикла» композиционных топлив является единственным подходом для решения вышеизложенных проблем при поиске решений по оптимизации термической конверсии отходов сырьевых отраслей промышленности.
5. На данный момент остаются нерешенными задачи по хранению топливных смесей в условиях пониженных и отрицательных температур, а также способов их транспортировки до объектов энергогенерации различными видами транспорта.
6. Не определена возможность использования нефтяных отходов в качестве альтернативных источников энергии. Нет информации о параметрах зажигания и горения таких топлив в условиях, приближенных к реальным объектам энергогенерации. Нет информации об использовании технических жидкостей, существующих на месторождении в качестве дополнительных компонентов к отходам нефтедобычи.
7. Отсутствует информация о возможности использования метиловых эфиров жирных кислот в качестве альтернативы традиционному дизельному топливу в энергоустановках и двигателях внутреннего сгорания.
8. До настоящего времени не получены результаты тепловых расчетов энергетических установок при их переводе на композиционные жидкие топлива с учетом мультикритериального анализа.

Глава 2. Стабильность и текучесть композиционных жидких топлив

2.1. Влияние температуры топливной смеси

Использование суспензий из промышленных отходов в качестве альтернативных топлив ограничивается рядом эксплуатационных факторов, которые определяют важность решения задач оптимизации и модернизации технологий хранения и транспортировки смесей в условиях пониженных температур. Вязкость и стабильность композиций напрямую зависят от температуры окружающей среды. В соответствии с нормативными документами, в условиях отрицательных температур топливные смеси должны сохранять регламентную текучесть и стабильность для предотвращения аварийных ситуаций и бесперебойной работы котельного оборудования. Для этих целей требуется провести исследования стабильности и вязкости композиционных топлив в условиях пониженных температур. В рамках диссертационных изысканий соответствующие работы проведены.

Основными твердыми компонентами суспензий являлись каменный уголь марки К (коксующийся, шахта «Березовская», Кемеровская область, Россия) и угольный шлам (сухой углесодержащий отход флотации каменного угля марки К после извлечения концентрата, полученный на обогатительной фабрике «Северная», Кемеровская область, Россия). В таблице 2.1 представлены результаты элементного и технического анализа твердых компонентов. Данные получены на приборе Vario micro cube Elementar. Несущей средой суспензии являлась дистиллированная вода. В измерениях при температурах 0 °С и -5 °С использовался 20-% (по массе) водный раствор глицерина. В качестве функциональных добавок, которые были отобраны по результатам проведенных предварительных исследований, использовались: лигнитовый полимер (ЛП) EctaFlo SPHN, Haihua Industry Group (высокотемпературный понизитель водоотдачи и регулятор реологических свойств буровых растворов), кислый пирофосфат натрия – неорганический дефлокулянт и разжижитель (ПН, ГОСТ 31686-2012), углефосфатный реагент (композиция триполифосфата натрия и натриевых солей гуминовых кислот) – модификатор

поверхности частиц (УФР, ТУ 2186-002-01538612-2004), эмульгатор прямых эмульсий Неонол АФ 9–12 (изононилфенол с 12 молями окиси этилена CAS # 127087-87-0) вспомогательное вещество ОП-7 (смесь моно- и диалкилфенолов окисью этилена, ГОСТ 8433-81).

Таблица 2.1 – Элементный состав и основные характеристики коксующегося каменного угля и шлама.

Вещество	Основные характеристики				Элементный состав				
	W^a , %	A^d , %	V^{daf} , %	$Q_{s,v}^a$, MJ/kg	C^{daf} , %	H^{daf} , %	N^{daf} , %	S_t^d , %	O^{daf} , %
Угольный шлам	–	26.46	23.08	24.83	87.20	5.091	2.05	1.022	4.637
Уголь К	2.05	14.65	27.03	29.76	79.79	4.486	1.84	0.868	13.016

2.1.1. Приготовление смесевых топлив

Твердые компоненты просушивались при температуре 105 °С в течение 2 часов. Высушенные твердые компоненты измельчались в быстроходной роторной мельнице Pulverisette 14 (конечная степень измельчения 0.08–6 мм (в зависимости от используемого измельчающего кольца); число оборотов ротора 6000 – 20000 об/мин). Для получения необходимой дисперсности измельченные компоненты просеивались в вибрационном грохоте «ANALYSETTE 3 SPARTAN» (время рассева 3–20 мин., диапазон измерения дисперсности 20–90 мкм, в зависимости от используемых сит). Доля твердого компонента в составе суспензии не превышала 50 масс.%. Взвешивание компонентов осуществлялось с использованием аналитических весов Vibra AF 225DRCE (дискретность 10^{-6} г).

Приготовление суспензий проводилось в течение нескольких этапов. На первом в несущую среду подмешивались ПАВ и добавки-регуляторы физико-химических свойств. Перемешивание водного раствора с добавками проводилось с использованием магнитной мешалки AIBOTE ZNCLBS-2500 (температура при перемешивании $25 \pm 2^\circ\text{C}$, скорость вращения магнитного якоря 1500 об/мин, время перемешивания 7 мин). Порошок добавлялся в перемешиваемый объем раствора постепенно для предотвращения образования агломератов и получения более

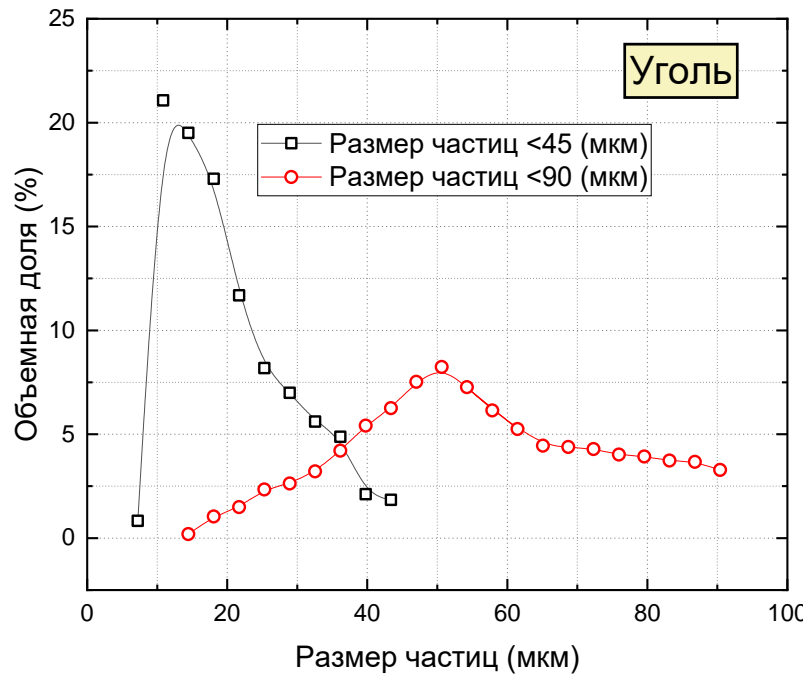
однородной структуры (температура при перемешивании $25\pm 2^\circ\text{C}$, скорость вращения магнитного якоря 1500 об/мин, время перемешивания 15 мин). В таблице 2.2 приведен компонентный состав исследуемых топливных композиций. Контролировались массовые концентрации компонентов.

Таблица 2.2 – Компонентный состав перспективных топливных ВУС со средним размером частиц $D_{50}=10-20$ мкм.

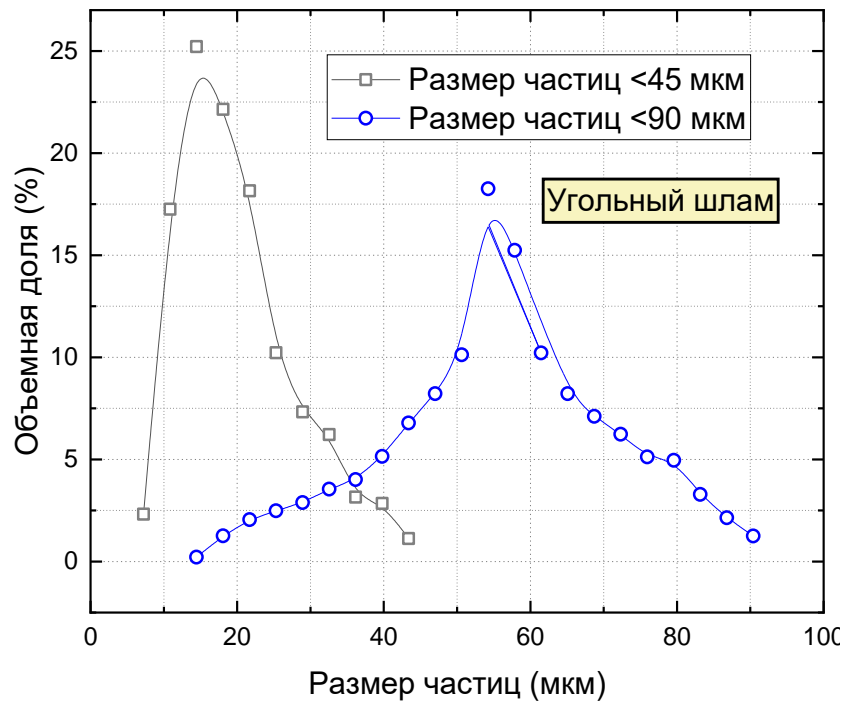
№	Компонентный состав
1	50% угольный шлам, 48% дистиллированная вода, 1% лигнитовый полимер, 1% АФ 9–12
2	50% угольный шлам, 48% дистиллированная вода, 1% SAPP, 1% АФ 9–12
3	50% угольный шлам, 48% дистиллированная вода, 1% SAPP, 1% ОП7
4	50% уголь, 49.4% дистиллированная вода, 0.1% УФР, 0.5% ОП7
5	50% уголь, 49.4% дистиллированная вода, 0.1% лигнитовый полимер, 0.5% ОП7
6	50% уголь, 49.4% дистиллированная вода, 0.1% SAPP, 0.5% ОП7
7	50% уголь, 49.9% дистиллированная вода, 0.1% УФР
8	50% уголь, 49.2% дистиллированная вода, 0.5% лигнитовый полимер, 0.3% АФ 9–12
9	50% уголь, 49.1% дистиллированная вода, 0.6% SAPP, 0.3% АФ 9–12
10	50% уголь, 48.6% дистиллированная вода, 0.4% УФР, 1% ОП7
11	50% уголь, 48.4% дистиллированная вода, 0.6% лигнитовый полимер, 1% ОП7

2.1.2. Размеры частиц

В проведенных экспериментах использовались две типичные для технологий обогащения твердых натуральных топлив тонины помола частиц угля и угольного шлама: менее 45 мкм и 45–90 мкм. Данные дисперсности углей и отходов углеобогащения необходимы для изучения влияния стабилизирующих и диспергирующих агентов на адсорбцию ПАВ на поверхности твердого компонента. На рисунке 2.1 представлены гистограммы распределений размеров частиц для угля и угольного шлама.



(а)



(б)

Рисунок 2.1 – Значения объемной доли частиц с учетом их среднего размера: уголь марки К (а) и угольный шлам каменного угля марки К (б) [59].

Разная дисперсность твердых компонентов получена в результате просеивания перемолотого порошка угля и угольного шлама через металлические сита с

известным размером ячейки. Для получения распределений на рисунке 2.1 использован теневой метод макросъемки, процедура проведения (включая модели и характеристики соответствующего программно-аппаратного обеспечения) которого изложена в методической части исследования [19]. Для минимизации случайной погрешности и более точного определения размеров твердых частиц для каждого порошка проводились не менее трех экспериментов (суммарное количество полученных кадров около 1000). Систематическая погрешность определения размеров составляла не более 5 мкм. При анализе размеров твердых компонентов использован средний размер частиц (D_{50}) [30,31], определяющий диаметр сферы, описывающей частицу, меньше которого в образце находится 50% частиц по объему. Данная характеристика рассчитывается согласно принятому стандарту (ISO 9276-2:2014 Representation of results of particle size analysis | Part 2: Calculation of average particle sizes/diameters and moments from particle size distributions) по формуле:

$$D_{50} = \left[\frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i D_i^5}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \right]^{\frac{1}{5}}, \quad (1)$$

где D_i – диаметр i -ой частицы и n_i – число i -ых частиц.

Средний размер частиц для тонины помола менее 45 мкм (рисунок 2.1) соответствует $D_{50}=10-20$ мкм, а для тонины помола 45–90 мкм – $D_{50}=50-60$ мкм. В обоих случаях результат характерен как для частиц угля, так и для частиц угольного шлама. Важно отметить, что приведенные в таблице 2.2 перспективные топливные композиции изготовлены с использованием частиц с тониной помола менее 45 мкм, поскольку, как показали результаты предварительного поискового исследования на более широком ряде образцов, в том числе сформированных с использованием большей тонины помола, при количественной оценке стабильность таких составов (при тонине помола менее 45 мкм) значительно выше.

2.1.3. Оценка стабильности и текучести

Одной из базовых контролируемых характеристик в исследовании является стабильность. Седиментация частиц – типичное явление для всех суспензий [32].

Статическая стабильность смесей, отражающая масштаб фазового разделения в суспензии (рисунок 2.2а), оценивается при помощи коэффициента отделения воды (water separation ratio, WSR) [17]. Данный коэффициент является расчетной величиной и определяется с использованием выражения:

$$WSR = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где m_0 – начальная масса воды в суспензии; m_1 – масса воды, выделившаяся в течение 72 часов.

Для определения влияния температуры на WSR исследуемые смеси выдерживались в течение 72 часов при температурах среды 25 ± 1 °С, 5 ± 1 °С, 0 ± 1 °С, -5 ± 1 °С.

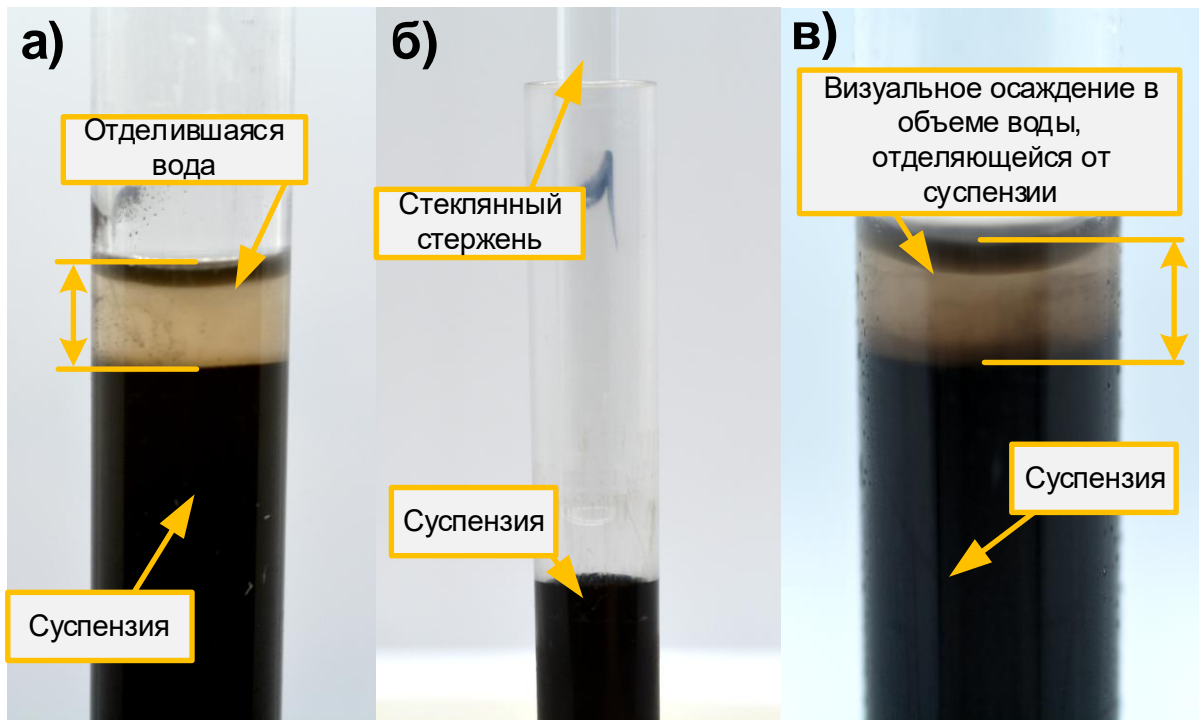


Рисунок 2.2 – Внешний вид типичных суспензий с изображением особенностей методов определения WSR (а), «проникающего стержня» (б) и расчета средней скорости седиментации твердых частиц (в) [59].

Поскольку определение параметра WSR позволяет оценить последствия процесса седиментационной неустойчивости, для определения стабильности в аспекте именно образования твердого осадка из частиц угля или угольного шлама в объеме суспензии применен метод «проникающего стержня» [17,33]. Суть метода

заключается в том, что суспензия статично выдерживалась в течение 72 часов при 25 ± 1 °С, 5 ± 1 °С, 0 ± 1 °С, -5 ± 1 °С, затем в пробирку с суспензией опускался стеклянный стержень длиной 100 мм (рисунок 2.2б). По мере выпадения осадка на дно тары, стержню становится сложнее проникать в нижние слои суспензии без приложения усилий со стороны. Седиментационная устойчивость топливной композиции при данном методе определяется как разность общей длины стержня и длины его погруженной части (рисунок 2.2б).

Также рассчитаны средние значения скорости седиментации твердых частиц v_d [34]. Пробирки с образцами суспензий в закрытом состоянии термостатировались при температурах 25 ± 1 °С, 5 ± 1 °С, 0 ± 1 °С, -5 ± 1 °С в течение 72 часов. На рисунке 2.2в показано состояние суспензии в пробирке перед измерениями методом расчета средней скорости седиментации твердых частиц, в частности снижение концентрации твердых частиц в верхних слоях суспензии. После термостатирования каждая модельная емкость переворачивалась на 180°. Вытекший из пробирки в течение 3 с объем жидкой смеси взвешивался для определения его массы, а затем проводилось высушивание этого объема естественным образом в течение суток и последующее досушивание в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение 60 мин. Перечисленные процедуры необходимы для определения концентрации твердой части в сухом остатке. В этом случае средняя скорость седиментации твердых частиц v_d (%/дни) рассчитывалась по формуле:

$$v_d = \frac{a_1 \cdot (c_0 - c_1)}{3 \cdot a_0 \cdot (100 - c_0)} \cdot 100, \quad (3)$$

где a_0 – масса образца суспензии в пробирке, кг; a_1 – масса суспензии, вытекшей из пробирки, кг; c_0 – начальная концентрация твердого компонента в суспензии, %; c_1 – концентрация твердого компонента в вытекшем объеме, %.

Поскольку от способности формировать и обеспечивать поток суспензии зависят такие технологические процессы как их транспортировка [6] и распыление [7], то определялась текучесть составов. При переливании суспензии из одного пробирки в другую формируется непрерывный поток, прерывистый поток или нет

формирования потока (рисунок 2.3), что в указанном порядке соответствует классам А, В и С.

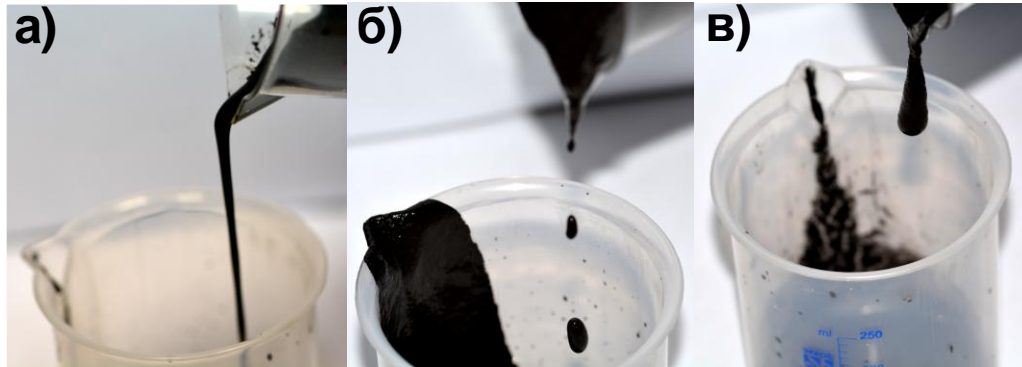


Рисунок 2.3 – Внешний вид суспензий, демонстрирующий отличия в классах текучести образцов: (а) класс А, (б) класс В и (в) класс С [59].

2.1.4. Поддержание температуры окружающей среды

Для поддержания заданной температуры термостатирования образцов суспензий использовался криостат Kiss К6 (температурный диапазон от $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, обеспечиваемый за счет использования теплоносителя – смеси пропиленгликоля и воды в соотношении 50/50, отклонение температуры в рабочей емкости $\pm 0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$). Термостатирование образцов проводилось при температурах $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Образцы выдерживались при заданной температуре в течение 72 часов, поскольку такой временной интервал соответствует среднему времени жизни подобного топлива на объектах энергетического сектора [17]. Пробирки с суспензиями помещались в штатив, который устанавливался в ванну криостата (рисунок 2.4). При термостатировании суспензий ванна криостата находилась в закрытом состоянии. Внешний вид криостата и пробирок при термостатировании представлен на рисунке 2.4.

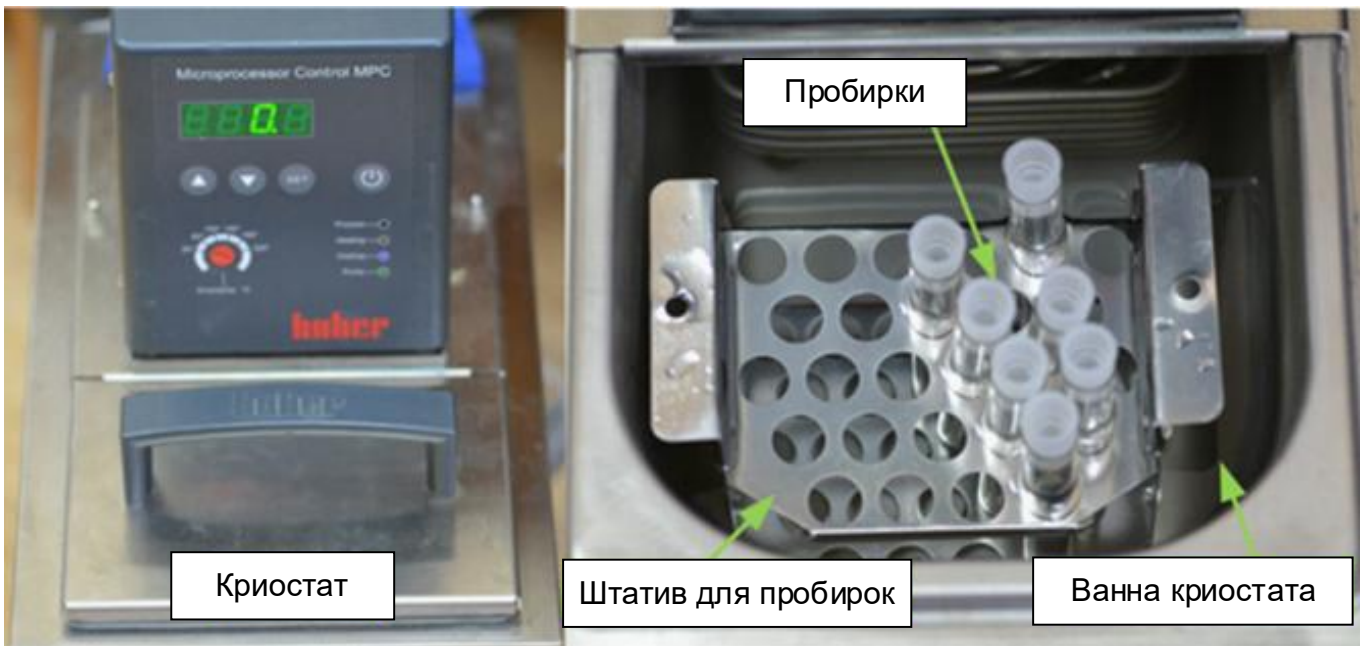


Рисунок 2.4 – Внешний вид криостата (слева), а также наполненная теплоносителем ванна криостата с погруженным в него штативом и модельными емкостями в виде пробирок с суспензиями (справа) [59].

2.1.5. Контроль реологических свойств

Схема стенда для определения реологических характеристик представлена на рисунке 2.5. Для измерения реологических свойств исследуемых топливных смесей использовался ротационный вискозиметр Brookfield DV3T (диапазон измерения $1 \dots 6 \cdot 10^6$ мПа·с, точность ± 1 %, воспроизводимость $\pm 0,2$ %). Измерение вязкости осуществлялось при помощи шпинделя LV-2 (диапазон измерения вязкости 200 – 400000 мПа·с), работающего совместно с теплоизолированным цилиндрическим кожухом (высота кожуха 150 мм, с отверстием диаметром 20 мм для размещения пробирки до 50 мл), и шпинделя SC4-34 (диапазон измерений $24 \dots 600 \cdot 10^3$ мПа·с, точность ± 1 %, воспроизводимость $\pm 0,2$ %), работающего совместно с SSA адаптером (теплоизолированным цилиндрическим кожухом со встроенной камерой для образцов объемом до 16 мл). Для измерений в диапазоне скоростей сдвига 0.01 – 70 с⁻¹ использовался шпиндель SC4-34, а в диапазоне 70 – 380 с⁻¹ применен шпиндель LV-3. Измерение реологических свойств образцов проводилось при тех же температурах, что и определение стабильности, т.е. при -5 °С, 0 °С, 5 °С и 25 °С. Перед непосредственным измерением образцы выдерживались в адаптере SSA или в

пробирке, помещенной в теплоизолированный цилиндрический кожух, в течение 10 минут для установления заданной температуры. Цилиндрический кожух предназначен для создания изотермической среды вокруг камеры с топливом и, таким образом, изменения температуры самого образца топлива. В боковую стенку кожуха встроены два штуцера для подключения шлангов внешнего контура криостата. Подача от криостата осуществляется через нижний штуцер для полного заполнения внутренней полости кожуха теплоносителем с заданной температурой. После заполнения камеры теплоноситель через верхний штуцер возвращается в ванну криостата. Внутри кожуха располагается камера с образцом топлива, в которую погружается шпindel. С ее помощью проводятся реологические измерения.

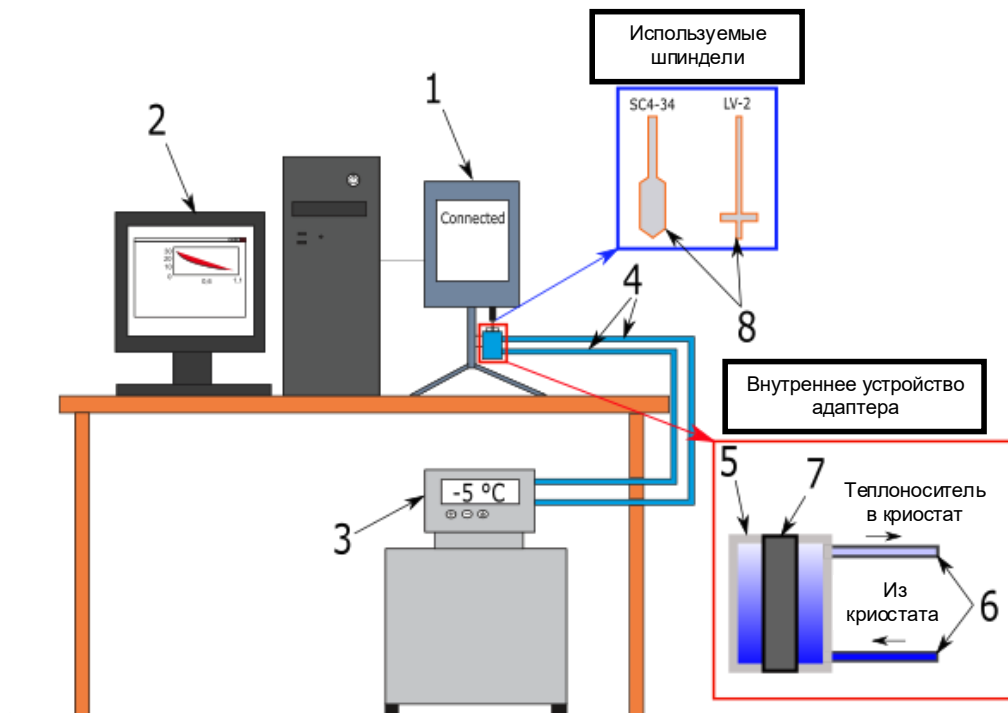


Рисунок 2.5 – Схема стенда для определения реологических характеристик суспензии: 1 – ротационный вискозиметр; 2 – компьютер; 3 – криостат; 4 – шланги для организации циркуляции теплоносителя; 5 – теплоизолированный цилиндрический кожух; 6 – входной и выходной штуцеры; 7 – камера для топливной суспензии; 8 – шпиндели [59].

2.1.6. Погрешности измерений

Для минимизации случайной погрешности проводились серии из 3-5 измерений характеристик стабильности каждой суспензии. Для определения реологических характеристик топливных композиций эксперименты проводились не менее 3 раз. На каждом шаге по скорости сдвига получены не менее 5 точек измеренного значения вязкости. При обработке и осреднении результатов исключались грубые ошибки, а также определялись значения доверительных интервалов. Значение доверительной вероятности в экспериментах принималось равным 0.95. Результаты измерений включали систематические ошибки, обусловленные инструментальной погрешностью оборудования.

2.1.7. Коэффициент отделения воды

Выполненные исследования позволили определить значения WSR и классы текучести для ВУС при комнатной (25 °С) и пониженной (5 °С) температурах. В качестве вспомогательных функциональных добавок использовался широкий ряд добавок-регуляторов физико-химических свойств. Предварительно проводились измерения базовых характеристик для суспензий с отдельным подмешиванием поверхностно-активных веществ и добавок-регуляторов для установления масштаба (чувствительности) их влияния на фазовое разделение и текучесть ВУС. С учетом обоснованного выбора в случае использования ПАВ в качестве диспергирующего агента, а в случае применения добавок-регуляторов в качестве разжижителей, понизителей вязкости и водоотдачи можно добиться приемлемого класса текучести (А) при пониженной температуре и минимизировать фазовое разделение. Соответственно, проведены измерения с добавлением смесей агентов. Использование смесей позволяло добиваться эффекта разжижения образцов ВУС при пониженной температуре с сохранением минимальных значений WSR. По результатам поисковых измерений отобраны образцы, которым было характерно отсутствие фазового разделения. Они сохранили класс текучести А в указанных температурных условиях в течение 72 часов. Состав № 7 является исключением, он изготовлен только с использованием добавки-регулятора. Компонентные составы

таких образцов приведены в таблице 2.2. Далее для отобранных образцов ВУС определялись значения WSR при еще более низких температурах $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 2.6а) и $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 2.6б). Для проведения этих измерений при изготовлении суспензий в качестве несущей среды применен 20-% (по массе) раствор глицерина, согласно рекомендациям [35] по предельным температурам замерзания таких растворов.

На рисунке 2.6 показаны результаты определения значений 100-WSR (чем выше полученное значение, тем меньше фазовое разделение) для ВУС (таблица 2.2) при температурах $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 2.6а) и $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 2.6б) после термостатирования в течение 72 часов.

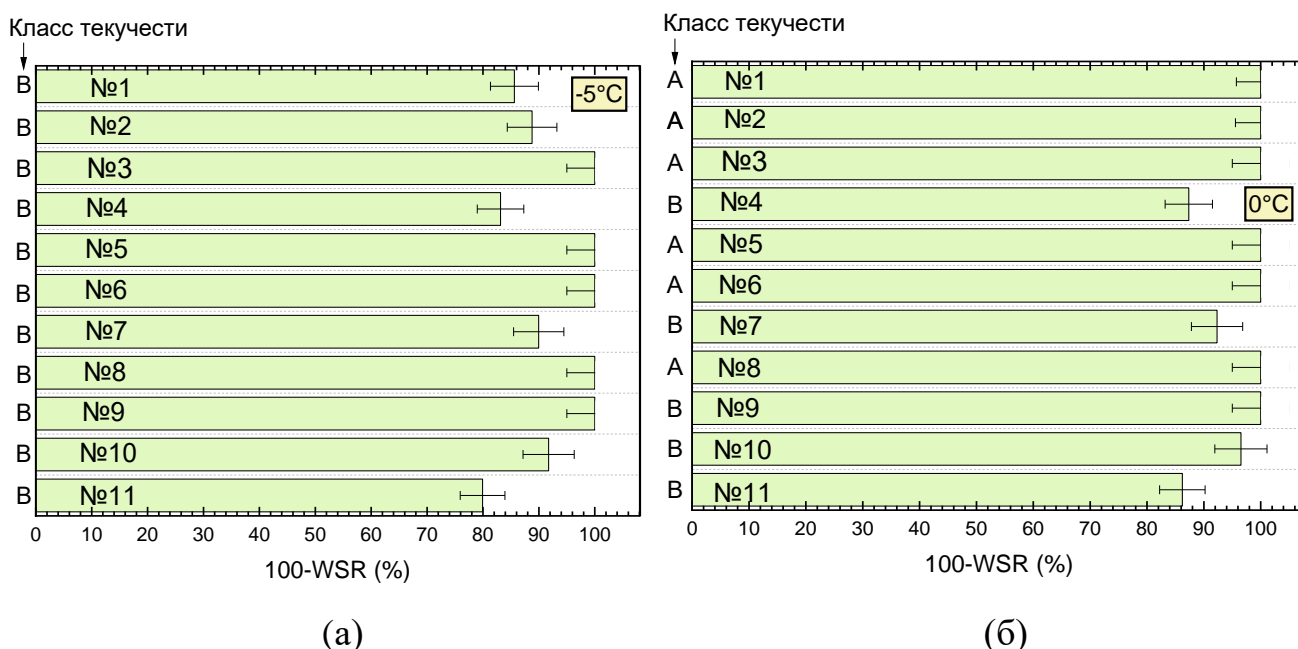


Рисунок 2.6 – Фазовое разделение топливных ВУС после 72-часового термостатирования при температурах $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а) и $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б): №1: 50% угольный шлам, 48% вода, 1% лигнитовый полимер, 1% АФ 9-12; №2: 50% угольный шлам, 48% вода, 1% пирофосфат натрия, 1% АФ 9-12; №3: 50% угольный шлам, 48% вода, 1% пирофосфат натрия, 1% ОП7; №4: 50% уголь, 49.4% вода, 0.1% УФР, 0.5% ОП7; №5: 50% уголь, 49.4% вода, 0.1% лигнитовый полимер, 0.5% ОП7; №6: 50% уголь, 49.4% вода, 0.1% пирофосфат натрия, 0.5% ОП7; №7: 50% уголь, 49.9% вода, 0.1% УФР; №8: 50% уголь, 49.2% вода, 0.5% лигнитовый полимер, 0.3% АФ 9-12; №9: 50% уголь, 49.1% вода, 0.6% пирофосфат натрия, 0.3% АФ 9-12; №10: 50% уголь, 48.6% вода, 0.4% УФР, 1% АФ 9-12; №11: 50% уголь, 48.4% вода, 0.6% лигнитовый полимер, 1% ОП7 [59].

При $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ для составов № 3, 5, 6, 8 и 9 не зарегистрированы признаки фазового разделения, а их текучесть соответствует классу текучести В, подходящему для промышленного применения [20]. При этой же температуре для составов № 2, 7, 10 зарегистрирована слабая степень фазового разделения, т.е. довольно высокие значения 100-WSR (более 90 %). В случае температуры термостатирования $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в тех же самых составах, а также № 1 и № 2 не зарегистрировано отделение слоя несущей среды. Составы № 7 и № 10 также отслоились незначительно, показатель $100\text{-WSR} \geq 90\%$. Получены результаты по WSR при термостатировании образцов в течение 72 часов при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, изготовленных на дистиллированной воде, т.е. без глицерина (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Сравнение результатов определения WSR при термостатировании образцов в течение 72 часов при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, изготовленных с и без глицерина.

№ топливной композиции	100-WSR (%), несущая среда – раствор глицерина	100-WSR (%), несущая среда – дистиллированная вода	Класс текучести Для составов с несущей средой – р-р глицерина	Класс текучести Для составов с несущей средой – дистиллированная вода
#1	100	96.9	В	С
#2	100	93.2	В	В
#3	100	100	В	С
#4	87.4	Зарегистрировано замерзание	А	–
#5	100	100	А	В
#6	100	Зарегистрировано замерзание	А	–
#7	92.3	Зарегистрировано замерзание	В	–
#8	100	98.1	А	С
#9	100	Зарегистрировано замерзание	А	–
#10	96.5	Зарегистрировано замерзание	В	–
#11	86.2	92.4	В	С

В таблице 2.3 показано, что ряд составов не подвергся замерзанию и значительному фазовому разделению ($100\text{-WSR} \geq 90\%$), но при этом во многих

случаях жидкости обладают классом текучести С, т.е. не формируется поток, что представляет серьезную проблему при промышленном применении.

2.1.8. Седиментационная устойчивость

Результаты оценки склонности топливных ВУС (таблица 2.3) к образованию осадка из твердых частиц представлены на рисунке 2.7. Параметр L характеризует толщину слоя осадка твердых частиц, сформированного в течение заданного времени термостатирования суспензии в пробирке.

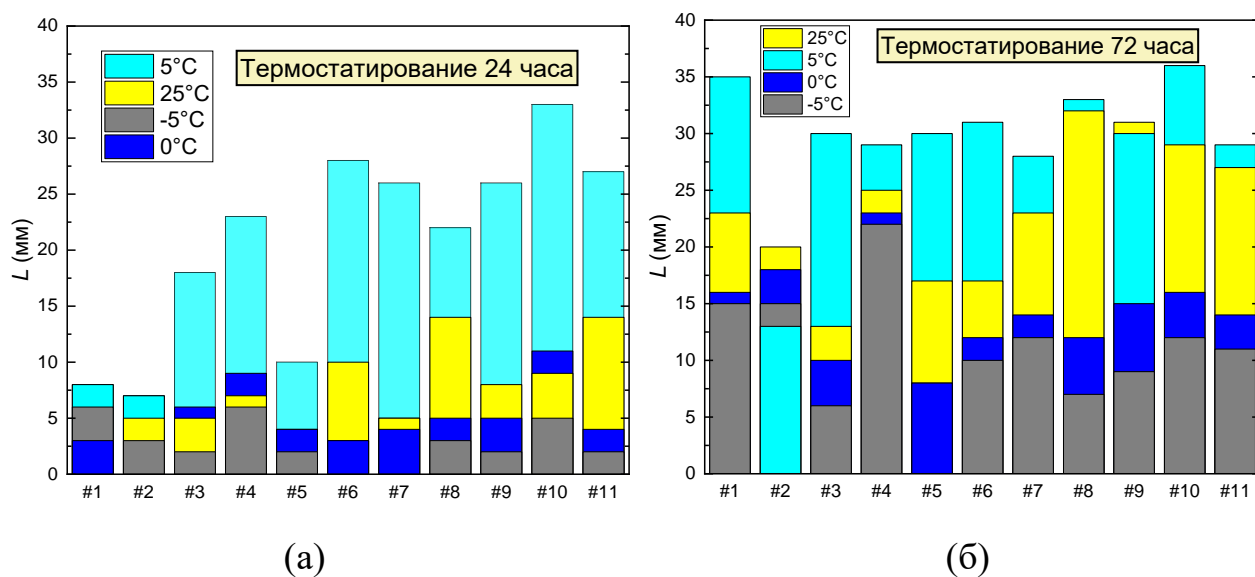


Рисунок 2.7 – Толщина слоя осадка твердых частиц, сформированного в течение 24 часов (а) и 72 часов (б) после начала термостатирования образцов суспензий: №1: 50% угольный шлам, 48% вода, 1% лигнитовый полимер, 1% АФ 9-12; №2: 50% угольный шлам, 48% вода, 1% пирофосфат натрия, 1% АФ 9-12; №3: 50% угольный шлам, 48% вода, 1% пирофосфат натрия, 1% ОП7; №4: 50% уголь, 49.4% вода, 0.1% УФР, 0.5% ОП7; №5: 50% уголь, 49.4% вода, 0.1% лигнитовый полимер, 0.5% ОП7; №6: 50% уголь, 49.4% вода, 0.1% пирофосфат натрия, 0.5% ОП7; №7: 50% уголь, 49.9% вода, 0.1% УФР; №8: 50% уголь, 49.2% вода, 0.5% лигнитовый полимер, 0.3% АФ 9-12; №9: 50% уголь, 49.1% вода, 0.6% пирофосфат натрия, 0.3% АФ 9-12; №10: 50% уголь, 48.6% вода, 0.4% УФР, 1% АФ 9-12; №11: 50% уголь, 48.4% вода, 0.6% лигнитовый полимер, 1% ОП7 [59].

Проведенные эксперименты позволили заключить, что при отрицательной температуре в большинстве случаев формирование осадка минимально вследствие снижения текучести (переход к классу В). С учетом как температуры, так и времени термостатирования наиболее устойчивые к седиментации образцы суспензий имеют

наименьшие значения параметра L . Среди таких составов можно выделить состав №2. Для составов № 1 и № 5 параметр L в течение первых 24 часов при всех исследуемых температурах также является сравнительно низким (рисунок 2.7а). В динамике через 72 часа от начала термостатирования картина существенно меняется – значения L становятся одними из самых высоких. Остальные образцы более склонны к образованию осадка с учетом температуры и времени термостатирования. Эти результаты указывают на целесообразность определения средней скорости седиментации твердых частиц v_d для рассматриваемых суспензий (рисунок 2.8). Причина максимальных значений L при 5 °С относительно других температур заключается в том, что при этой температуре текучесть и вязкость еще не оказывают существенного влияния на седиментацию. Функции регуляторов физико-химических свойств проявляются менее выражено, а действия диспергирующего агента (эмульгатора) недостаточно для поддержания вещества во взвешенном состоянии.

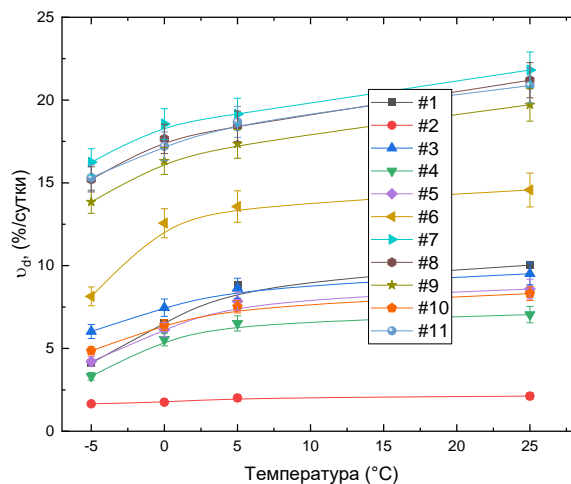


Рисунок 2.8 – Влияние температуры образца на значения средней скорости седиментации твердых частиц v_d : №1: 50% угольный шлам, 48% вода, 1% лигнитовый полимер, 1% АФ 9-12; №2: 50% угольный шлам, 48% вода, 1% пирофосфат натрия, 1% АФ 9-12; №3: 50% угольный шлам, 48% вода, 1% пирофосфат натрия, 1% ОП7; №4: 50% уголь, 49.4% вода, 0.1% УФР, 0.5% ОП7; №5: 50% уголь, 49.4% вода, 0.1% лигнитовый полимер, 0.5% ОП7; №6: 50% уголь, 49.4% вода, 0.1% пирофосфат натрия, 0.5% ОП7; №7: 50% уголь, 49.9% вода, 0.1% УФР; №8: 50% уголь, 49.2% вода, 0.5% лигнитовый полимер, 0.3% АФ 9-12; №9: 50% уголь, 49.1% вода, 0.6% пирофосфат натрия, 0.3% АФ 9-12; №10: 50% уголь, 48.6% вода, 0.4% УФР, 1% АФ 9-12; №11: 50% уголь, 48.4% вода, 0.6% лигнитовый полимер, 1% ОП7 [59].

В аспекте средней скорости седиментации составу №2 свойственны минимальные значения, например, в 7-8 раз ниже, чем для составов № 7–9, 11, которым характерна сравнительно большая толщина осадка (рисунок 2.7б). Составам № 1, 3–6, 10 характерны промежуточные значения v_d .

Для объяснения полученных результатов по фазовому разделению и седиментационной устойчивости углеродосодержащих композиционных жидких топлив при пониженных и отрицательных температурах, с физико-химической точки зрения, выполнено измерение низкотемпературных реологических свойств. Такой подход, по существу, позволит подтвердить синергетические функциональные возможности ПАВ и добавок-регуляторов физико-химических свойств и в целом их эффективность для использования в составе ВУС, а также сопоставить результаты реологических измерений и измерений стабильности для выделения оптимальных сочетаний компонентов.

2.1.9. Низкотемпературная вязкость

Рисунки 2.9 и 2.10 показывают построенные кривые вязкости и течения в крайних точках рассматриваемого температурного диапазона (25 °С и -5 °С).

На рисунках 2.9а и 2.9б представлены кривые вязкости для топливных смесей на основе угольного шлама и угля с добавлением ПАВ и регуляторов физико-химических свойств ВУС, полученные при температуре 25 °С. Анализ кривых позволил выделить три фактора, определяющих совместное воздействие диспергирующих агентов и регуляторов физико-химических свойств: ослабление неньютоновского поведения, выраженное в снижении угла наклона кривых вязкости по отношению к углу наклона кривой вязкости для базового состава без добавок (50% шлам/уголь, 50% вода); заметное снижение значений эффективной вязкости во всем диапазоне скоростей сдвига; гибридный фактор, объединяющий первый и второй факторы. Так, на рисунке 2.9а показано, что для топливной композиции № 1 (таблица 2.2) характерно ослабление неньютоновского поведения. Для топливных композиций № 2 и № 3 выраженный эффект изменения угла наклона не

зарегистрирован. При этом виден эффект понижения вязкости во всем диапазоне скоростей сдвига. Установленные факторы для конкретных исследуемых жидкостей преимущественно сохраняются и при изменении температуры (рисунок 2.10а и 2.10б), т.е. продолжают обеспечиваться синергетические функциональные возможности использованных смесей ПАВ и добавок-регуляторов. Интересной особенностью является то, что только топливные композиции на основе угля склонны к воздействию гибридного фактора. Эффекты в рамках этого фактора проявляются все более заметно при снижении температуры (рисунок 2.10б).

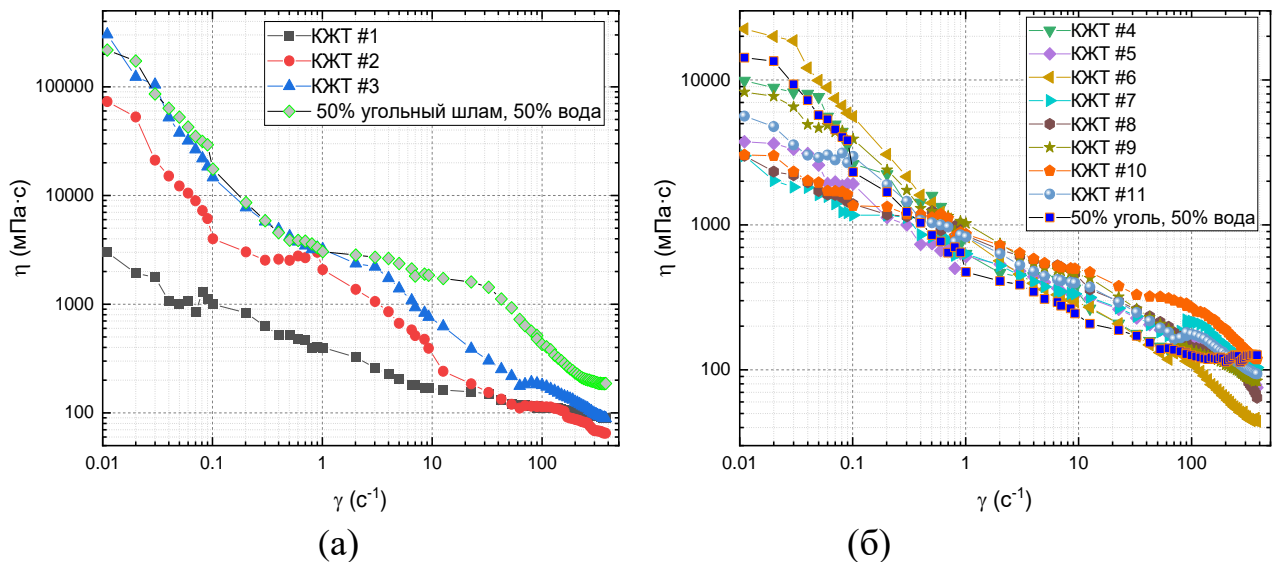


Рисунок 2.9 – Кривые вязкости для композиционных жидких топлив на основе угольного шлама (а) и угля (б) с добавками-регуляторами физико-химических свойств и ПАВ при 25°C: №1: 50% угольный шлам, 48% вода, 1% лигнитовый полимер, 1% АФ 9-12; №2: 50% угольный шлам, 48% вода, 1% пирофосфат натрия, 1% АФ 9-12; №3: 50% угольный шлам, 48% вода, 1% пирофосфат натрия, 1% ОП7; №4: 50% уголь, 49.4% вода, 0.1% УФР, 0.5% ОП7; №5: 50% уголь, 49.4% вода, 0.1% лигнитовый полимер, 0.5% ОП7; №6: 50% уголь, 49.4% вода, 0.1% пирофосфат натрия, 0.5% ОП7; №7: 50% уголь, 49.9% вода, 0.1% УФР; №8: 50% уголь, 49.2% вода, 0.5% лигнитовый полимер, 0.3% АФ 9-12; №9: 50% уголь, 49.1% вода, 0.6% пирофосфат натрия, 0.3% АФ 9-12; №10: 50% уголь, 48.6% вода, 0.4% УФР, 1% АФ 9-12; №11: 50% уголь, 48.4% вода, 0.6% лигнитовый полимер, 1% ОП7 [59].

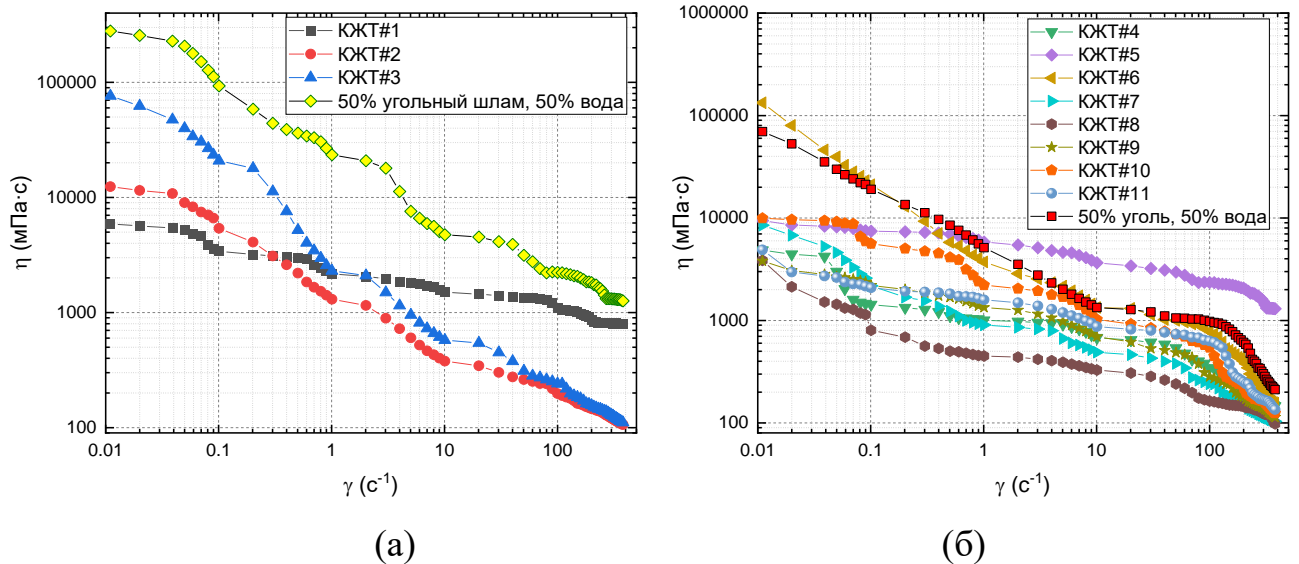


Рисунок 2.10 – Кривые вязкости для композиционных жидких топлив на основе угольного шлама (а) и угля (б) с подмешанными добавками-регуляторами физико-химических свойств и ПАВ при -5°C : №1: 50% угольный шлам, 48% вода, 1% лигнитовый полимер, 1% АФ 9-12; №2: 50% угольный шлам, 48% вода, 1% пирофосфат натрия, 1% АФ 9-12; №3: 50% угольный шлам, 48% вода, 1% пирофосфат натрия, 1% ОП7; №4: 50% уголь, 49.4% вода, 0.1% УФР, 0.5% ОП7; №5: 50% уголь, 49.4% вода, 0.1% лигнитовый полимер, 0.5% ОП7; №6: 50% уголь, 49.4% вода, 0.1% пирофосфат натрия, 0.5% ОП7; №7: 50% уголь, 49.9% вода, 0.1% УФР; №8: 50% уголь, 49.2% вода, 0.5% лигнитовый полимер, 0.3% АФ 9-12; №9: 50% уголь, 49.1% вода, 0.6% пирофосфат натрия, 0.3% АФ 9-12; №10: 50% уголь, 48.6% вода, 0.4% УФР, 1% АФ 9-12; №11: 50% уголь, 48.4% вода, 0.6% лигнитовый полимер, 1% ОП7 [59].

Анализ рисунков 2.9 и 2.10 показывает, что в целом при понижении температуры вязкость суспензий заметно увеличивается. Однако, рост вязкости для базовых составов без каких-либо добавок является намного более существенным по сравнению с составами с функциональными агентами. Особенно хорошо это видно для базовых ВУС на основе угля (рисунок 2.9б и рисунок 2.10б). Анализ кривых на рисунке 2.11 показывает, что в рассматриваемых температурных условиях все из изучаемых топливных составов (таблица 2.2), включая базовые без добавок, продолжают неизменно подчиняться обобщенной модели неньютоновской жидкости с достоверностью аппроксимации R^2 не ниже 0,96, демонстрируя сдвиговое разжижение, т.е. псевдопластичное поведение ($n < 1$). Количественная оценка изменения характеристик «степенных» жидкостей Гершеля-Балкли в зависимости от температуры, в частности, значений n , наглядно демонстрирует

ослабление неньютоновского поведения, которое, по существу, характерно всем составам, изготовленным с использованием смесей диспергирующих агентов и добавок-регуляторов физико-химических свойств, в большей или меньшей степени. Это выражается в росте значений n относительно значений для базовых составов без добавок и соответственно в приближении к условию $n=1$, т.е. ньютоновскому поведению. Флуктуации значений n при температурах $0...-5$ °С предположительно связаны с использованием раствора глицерина. Строгая зависимость значений n от температуры не установлена. В целом изменение значений n происходит в довольно узком диапазоне. Рассмотрена характеристика η_{100} – эффективная вязкость при скорости сдвига 100 с^{-1} , мПа·с, критически важная с практической точки зрения, поскольку приближает условия эксплуатации топлива к реальным [6]. Она не должна превышать значения $1-1.2$ Па·с, как установленного предела в отношении промышленного применения [6].

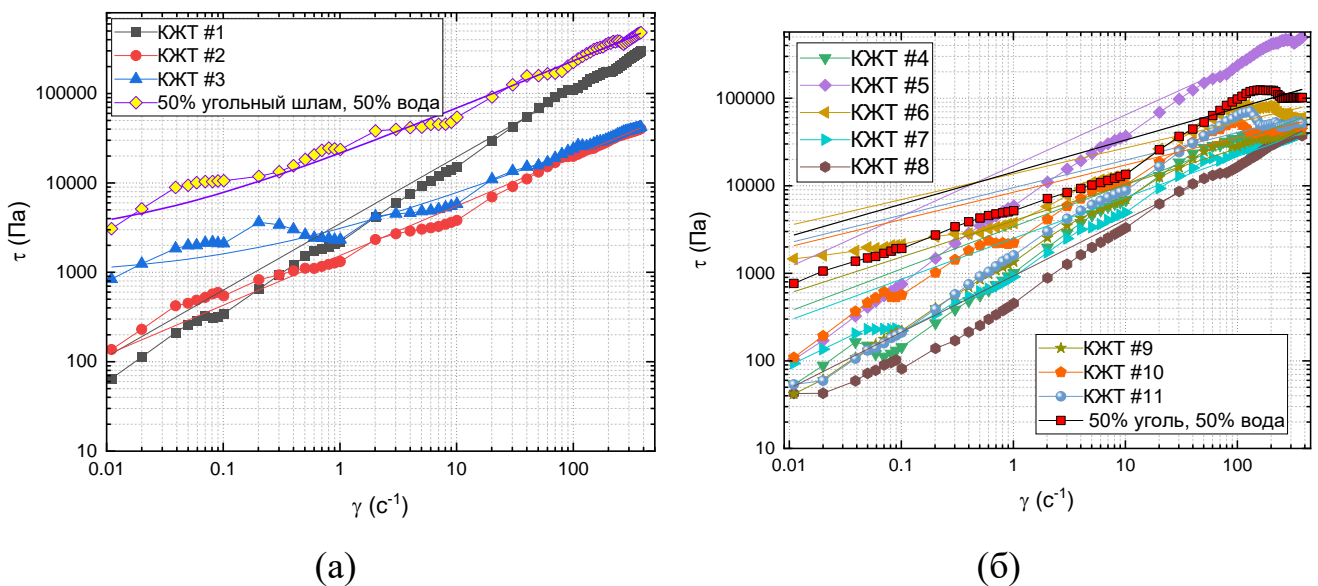


Рисунок 2.11 – Кривые течения для композиционных жидких топлив на основе угольного шлама (а) и угля (б) с подмешанными добавками-регуляторами физико-химических свойств и ПАВ при -5°C ; сплошные линии на графике обозначают обобщение экспериментальных точек согласно реологической модели Гершеля-Балкли: #1: 50% угольный шлам, 48% вода, 1% ЛП, 1% АФ 9-12; #2: 50% угольный шлам, 48% вода, 1% ПН, 1% АФ 9-12; #3: 50% угольный шлам, 48% вода, 1% ПН, 1% ОП7; #4: 50% уголь, 49.4% вода, 0.1% УФР, 0.5% ОП7; #5: 50% уголь, 49.4% вода, 0.1% ЛП, 0.5% ОП7; #6: 50% уголь, 49.4% вода, 0.1% ПН, 0.5% ОП7; #7: 50% уголь, 49.9% вода, 0.1% УФР; #8: 50% уголь, 49.2% вода, 0.5% ЛП, 0.3% АФ 9-12; #9: 50% уголь, 49.1% вода, 0.6% ПН, 0.3% АФ 9-12; #10: 50% уголь, 48.6% вода, 0.4% УФР, 1% ОП7; #11: 50% уголь, 48.4% вода, 0.6% ЛП, 1% ОП7 [59].

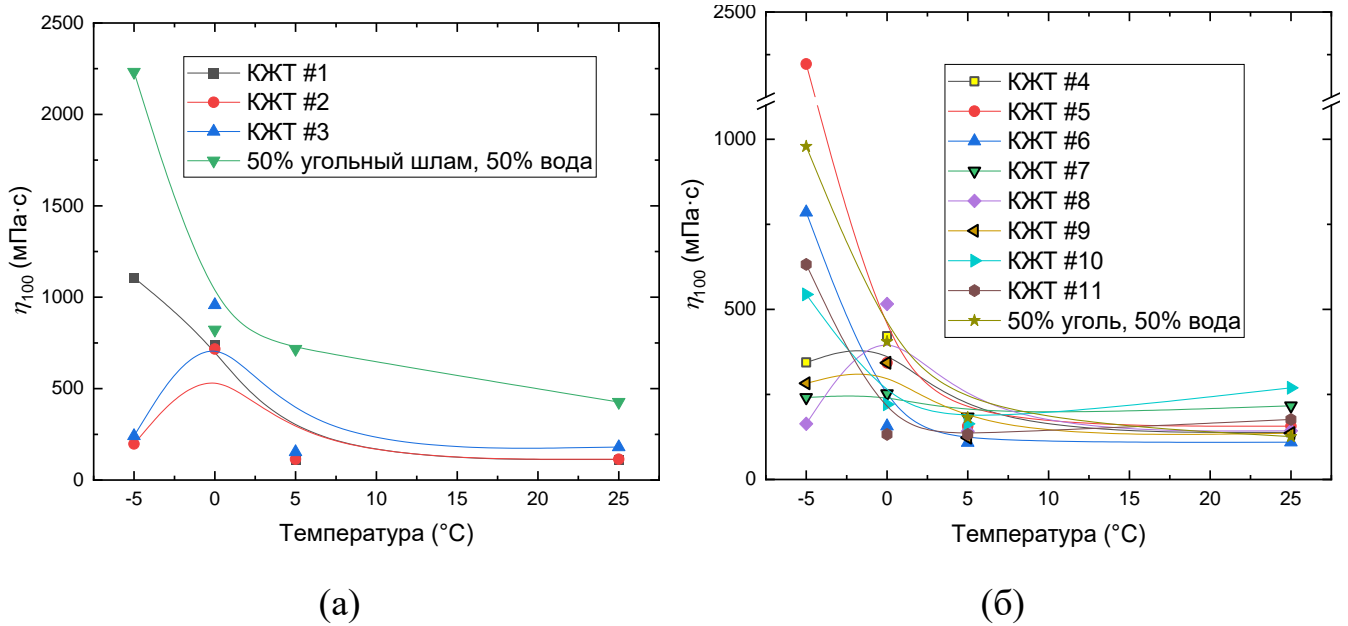


Рисунок 2.12 – Зависимости эффективной вязкости при $\gamma=100 \text{ s}^{-1}$ η_{100} от температуры для топливных смесей на основе угольного шлама (а) и угля (б); ряды точек, обведенные черным, показывают образцы, для которых не наблюдалось изменение значений η_{100} с варьированием температуры: #1: 50% угольный шлам, 48% вода, 1% ЛП, 1% АФ 9-12; #2: 50% угольный шлам, 48% вода, 1% ПН, 1% АФ 9-12; #3: 50% угольный шлам, 48% вода, 1% ПН, 1% ОП7; #4: 50% уголь, 49.4% вода, 0.1% УФР, 0.5% ОП7; #5: 50% уголь, 49.4% вода, 0.1% ЛП, 0.5% ОП7; #6: 50% уголь, 49.4% вода, 0.1% ПН, 0.5% ОП7; #7: 50% уголь, 49.9% вода, 0.1% УФР; #8: 50% уголь, 49.2% вода, 0.5% ЛП, 0.3% АФ 9-12; #9: 50% уголь, 49.1% вода, 0.6% ПН, 0.3% АФ 9-12; #10: 50% уголь, 48.6% вода, 0.4% УФР, 1% ОП7; #11: 50% уголь, 48.4% вода, 0.6% ЛП, 1% ОП7 [59].

При анализе рисунка 2.12 сформулированы несколько выводов. Во-первых, использование вспомогательных функциональных агентов позволило понизить η_{100} относительно значений для базовых составов без агентов, причем все значения η_{100} оказались ниже предела 1–1.2 Па·с. Это обосновывает перспективность подхода. Исключением является состав #5 – при -5 °C значение η_{100} почти в 2.5 раза выше, чем для базового состава без добавок, и составляет около 2.4 Па·с. Во-вторых, важно выделить составы # 4, # 7 и # 9, для которых при изменении температуры, показатель η_{100} практически оставался неизменным (рисунок 2.12б, ряды точек, обведенных черным). Эти образцы в отношении вязкости, с практической точки зрения, наиболее перспективны. Зарегистрировано успешное выполнение синергетических функций смешанными добавками. Предполагается, что тренды

существенного снижения значений η_{100} при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ для некоторых составов обусловлены, как и в случае с п, использованием водного раствора глицерина. Применение раствора глицерина позволило понизить значения η_{100} до уровня значений, характерных положительным температурам.

По результатам изучения фазового поведения и реологии суспензионных топлив (таблица 2.2) при пониженных и даже отрицательных температурах выделены оптимальные по компонентному составу топливные образцы и, соответственно, те функциональные добавки, которые одновременно повлияли на поддержание высокой стабильности, приемлемой с практической точки зрения текучести (не ниже класса В) и понижение относительной эффективной вязкости или ослабление неньютоновского поведения. Анализ данных на рисунках 2.6–2.10 показал, что топливные образцы #2, #4, #7 и #9 являются наиболее оптимальными по компонентному составу и эффективными в отношении исследуемых характеристик.

2.2. Механизм движения топливной смеси с разной температурой по трубопроводу

При изучении вязкости и стабильности топливных композиций проанализировано поведение смесей в статических условиях (процесс хранения). Актуально изучение параметров транспортировки топливной композиции по трубопроводу при варьировании температуры топлива. Для большинства добывающих регионов актуальны исследования параметров транспортировки охлажденного топлива по трубопроводу малого сечения (миниканалу).

Измерения, выполненные в [60] с использованием разработанного трубчатого реометра, показывают, что на примере нестабильной двухфазной смеси (вода-масло) использование стандартных ротационных реометров не могло обеспечить аналогичные возможности измерения. Разработанный трубчатый реометр позволяет определить реологические характеристики и непостоянство вязкости в условиях реального течения. Данный пример демонстрирует важность контроля реологии непосредственно в трубопроводе. Реология двухфазных зачастую неньютоновских

[61,62] систем (например, углеродсодержащих КЖТ) является сложной. Влияющие факторы разделяются на две категории [63]. Первая включает физические и химические характеристики материала, в том числе удельный вес твердого вещества, его кажущуюся вязкость, размеры частиц. Вторая категория в основном включает концентрацию твердых частиц, кислотно-щелочной баланс, температуру топлива и добавки к нему. В рамках первой категории в [63] предложен метод определения коэффициента вязкости и объемной доли твердых веществ в КЖТ на основе обратной теории теплообмена. Оптимальная оценка кажущейся вязкости суспензии получается по соотношению между температурным профилем и кажущейся вязкостью. Объемная доля твердых частиц в трубопроводе определяется с помощью соотношения между содержанием твердой фазы и вязкостью. Все входящие во вторую категорию факторы являются варьируемыми (регулируемыми). Влияние температуры топлива, размеров частиц и их концентрации на скользящее течение и реологию высококонцентрированных КЖТ в трубопроводе зарегистрировано в [64]. Показано, что скорость скольжения по стенке увеличивается с ростом температуры (вследствие уменьшения вязкости жидкой фазы) или размеров частиц. Критическое пристеночное напряжение сдвига и предел текучести увеличивались с ростом объемной концентрации и уменьшались с ростом температуры топлива или размеров частиц. Данные о том, что скорость скольжения КЖТ по стенке повышается при росте температуры топлива, также приведены в [65]. В [66] и [67] исследовано видимое скольжение по стенке и реология пищевых суспензий. Установлено, что низкий расход жидкости и высокая температура топлива обычно приводят к большим и значительным эффектам проскальзывания. В [68] продемонстрировано для статических условий, что эффективная вязкость суспензий на основе угольной золы дизельного топлива, и воды снижается с ростом температуры вследствие понижения вязкости вододизельной эмульсии и повышения объемной доли свободной влаги. В [69] также отмечено, что повышенные температуры (до 70 °С) являлись причиной снижения вязкости суспензий на основе растительного масла и угля.

Таблица 2.4 – Компонентный состав исследуемых образцов КЖТ.

Образец	Компоненты топлив						
	Угольный шлам $D_{50} \approx 54$ μm	Уголь $D_{50} \approx$ 48 μm	Вода	Лигнитовый полимер	Пирофосфат натрия	Неонол АФ 9-12	ОП7
	масс. %	масс. %	масс. %	масс. %	масс. %	масс. %	масс. %
№1	50	–	48	1	–	1	–
№2	50	–	48	–	1	–	1
№3	–	50	48.4	0.6	–	–	1
№4	–	50	49.1	–	0.6	0.3	–

Основной причиной выбора топливных композиций является их высокая стабильность и текучесть в статических условиях при варьировании температуры окружающей среды в диапазоне от $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (таблица 2.5). Расслаивание и ухудшение класса текучести данных КЖТ начинает проявляться только при температурах $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.е. переход класса текучести от А к В и в целом наличие фазового разделения (таблица 2.5). Данная особенность обусловлена проявлением действия функциональных добавок в отношении седиментационной устойчивости и текучести КЖТ, которая начинает снижаться (ослабевать) при уменьшении температуры до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже. Для сравнения при температурах $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ КЖТ без добавок уже склонны к заметному фазовому разделению и имеют более низкий класс текучести по сравнению с КЖТ с добавками (таблица 2.5). Кроме того, КЖТ без добавок формируют поток при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ уже весьма условно вследствие частичной кристаллизации несущей среды (класс текучести С). В связи с кристаллизацией водной фазы при пониженных температурах $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ для исследуемых КЖТ#1–4 и КЖТ без добавок в качестве жидкой составляющей суспензии использовался 20-% водный раствор глицерина с целью предотвращения образования «пробок» в трубопроводе и регулирования скольжения потока по стенке. Измерение температуры и расхода топлива происходило после 10 минут

работы модельного трубопровода. Данный временной интервал позволял достичь требуемых для топливной смеси значений температуры после начала перекачки по трубопроводу. В таких условиях сравнение результатов по скорости и вязкости потока КЖТ без добавок с аналогичными результатами для КЖТ с функциональными добавками представляется нецелесообразным. Поэтому далее приведены результаты для КЖТ с добавками.

Таблица 2.5 – Результаты измерений WSR и оценки класса текучести для обоснования выбора исследуемых КЖТ.

Образец	WSR при 25°C	Класс текучест и при 25°C	WSR при 5°C	Класс текучест и при 5°C	WSR при 0°C	Класс текучест и при 0°C	WSR при -5°C	Класс текучест и при -5°C
КЖТ№1	0	А	0	А	0	А	13.3	В
КЖТ№2	0	А	0	А	0	А	0	В
КЖТ№3	0	А	0	А	0	В	0	В
КЖТ№4	0	А	0	А	2.75	А	13.7	В
50% уголь, 50% вода	6.89	В	12.23	В	38.62	С	44.56	С
50% шлам, 50% вода	6.28	В	10.55	В	34.51	С	42.35	С

В таблице 2.5 приведены значения коэффициентов отделения воды (WSR) и показатели класса текучести для КЖТ#1–4 и КЖТ без добавок. Значения WSR вычислялись для определения статической стабильности топливных смесей [70]. Поскольку диссертационное исследование направлено на изучение поведения топливной смеси в процессе транспортировки, одним из основных факторов, влияющих на параметры КЖТ, является его текучесть. Определение класса текучести топливной композиции происходило визуально согласно методу представленному в [71]. Класс текучести «А» будет в том случае, когда при переливании суспензии из одной емкости в другую формируется непрерывный поток. Классу текучести «В» характерен прерывистый поток, а для класса текучести «С» формирование потока отсутствует.

2.2.1. Экспериментальный стенд

На рисунке 2.13 изображены схема и внешний вид экспериментального стенда для определения параметров транспортировки композиционных жидких топлив в трубопроводе малого сечения. Варьирование температуры образцов суспензий осуществлялось при помощи криостат КРИО-ВИС-Т-06-01 ($T = -30$ до $+100$ °С, обеспечиваемый за счет использования теплоносителя – смеси пропиленгликоля и воды в соотношении 50/50, отклонение температуры в рабочей емкости ± 0.01 °С). Перекачка топлива по трубопроводу осуществлялась с использованием перистальтического насоса ВТ100-1F (производительность 0,0002 – 600 мл/мин, диапазон скоростей вращения 0,1–100 об/мин). Измерение температуры топлива до и после теплообменника осуществлялось термоэлектрическими преобразователями ХК (диапазон измерения -20 – $+300$ °С), которые подключались к показывающим измерителям-регуляторам 2ТРМ1. Использование верхнеприводной мешалки ДС-1200RM (частота вращения, 120–1200 об/мин, крутящий момент 147 Н·м) позволило обеспечить однородность топливной смеси в буферном баке. Исследование параметров текучести топливных смесей проводилось при температурах суспензии от -50 °С до 25 °С. Буферный бак заполнялся исследуемым топливом, объемом около 1.5 литра, после чего перистальтический насос начинал перекачивать топливо по трубопроводу. Измерение расхода композиционных топлив осуществлялось после установления температуры суспензии на заданном уровне.

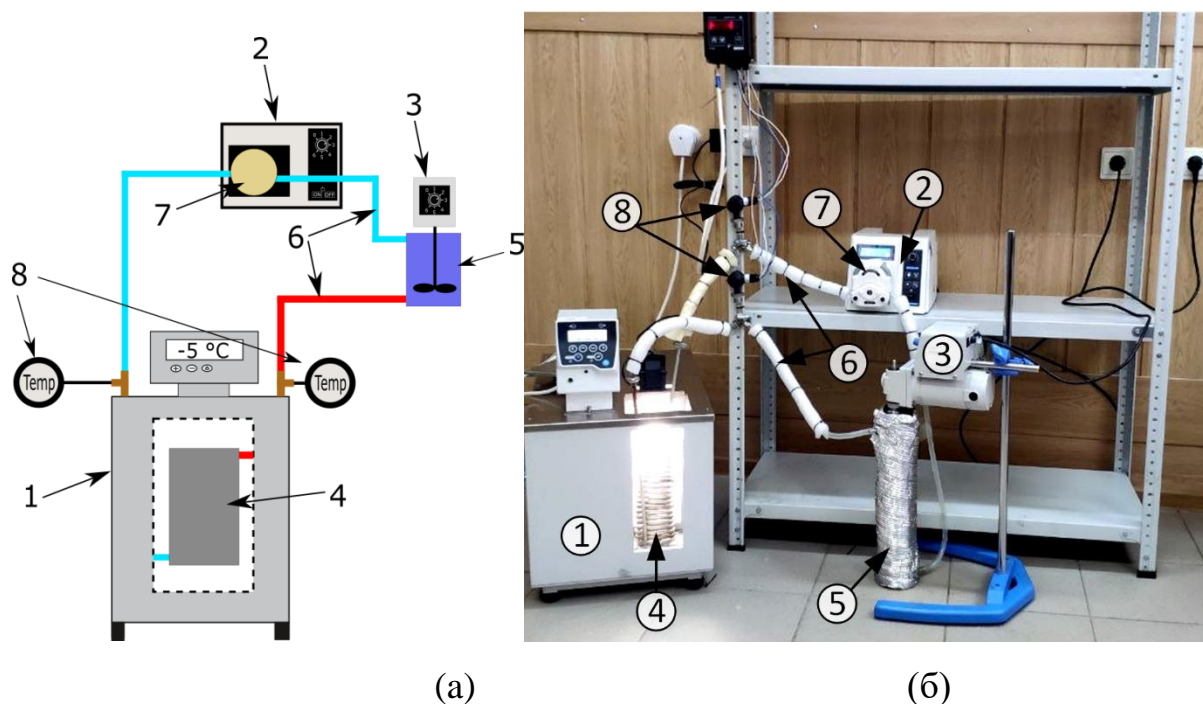


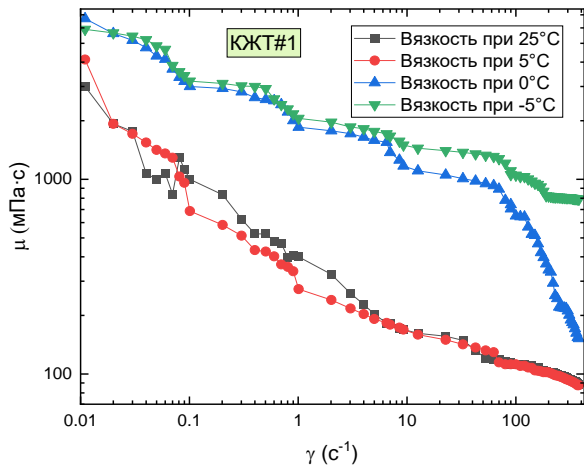
Рисунок 2.13 – Схема (а) и внешний вид (б) стенда [72]: 1 – низкотемпературный термостат; 2 – перистальтический насос; 3 – верхнеприводная мешалка; 4 – погружной теплообменник; 5 – резервуар (буферный бак) для КЖТ; 6 – тракты движения КЖТ для воспроизведения движения по трубопроводам; 7 – головка перистальтического насоса; 8 – температурные датчики.

Отдельный этап исследования включал установление влияния расхода движущей среды на вязкость КЖТ при его температуре $T_{\text{топлива}} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T_{\text{топлива}} = -5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ после теплообменника. При $T_{\text{топлива}} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ расход на насосе $G_{\text{насоса}}$ варьировался в диапазоне 200–500 мл/мин. При $T_{\text{топлива}} = -5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ расход $G_{\text{насоса}}$ составлял 400–500 мл/мин.

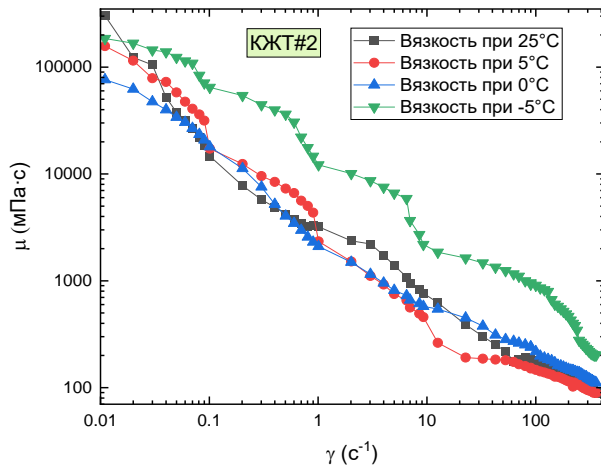
2.2.2. Методика измерений

Методом ротационной вискозиметрии определены кривые вязкости для КЖТ#1–4 (рисунок 2.14а-г) и КЖТ без добавок (рисунок 2.14д,е) при температурах 25 °С, 5 °С, 0 °С и -5 °С. Для измерения вязкости КЖТ использовался ротационный вискозиметр Brookfield DV3T (диапазон измерения $1 \dots 6 \cdot 10^6$ мПа·с, точность $\pm 1 \%$, воспроизводимость $\pm 0.2 \%$). Использовались шпиндель LV-2 (диапазон измерения вязкости 200 – 400000 мПа·с), работающий совместно с теплоизолированным цилиндрическим кожухом (высота кожуха 150 мм, с отверстием диаметром 20 мм

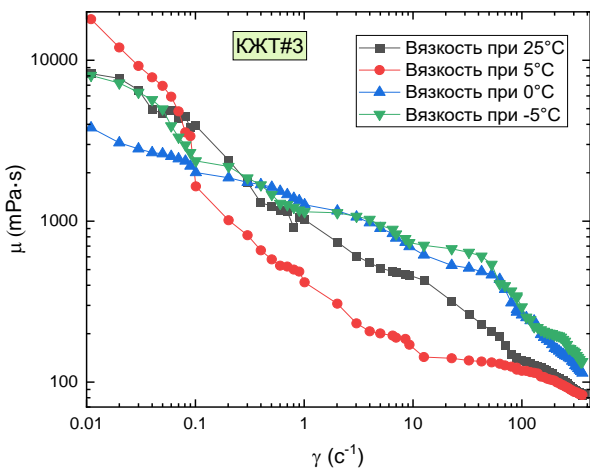
для размещения пробирки до 50 мл), и шпindel SC4-34 (диапазон измерений 24–600·10³ мПа·с, точность ±1 %, воспроизводимость ±0.2 %), работающий совместно с SSA адаптером (теплоизолированным цилиндрическим кожухом со встроенной камерой для образцов объемом до 16 мл). Измерения в диапазоне скоростей сдвига 0.01–70 с⁻¹ проводились с использованием шпинделя SC4-34, а в диапазоне 70–380 с⁻¹ – с применением шпинделя LV-3. Для варьирования температуры КЖТ использовался криостат Kiss К6 (температурный диапазон от -25 °С до 200 °С, обеспечиваемый за счет использования теплоносителя – смеси пропиленгликоля и воды в соотношении 50/50, отклонение температуры в рабочей емкости ±0.05 °С).



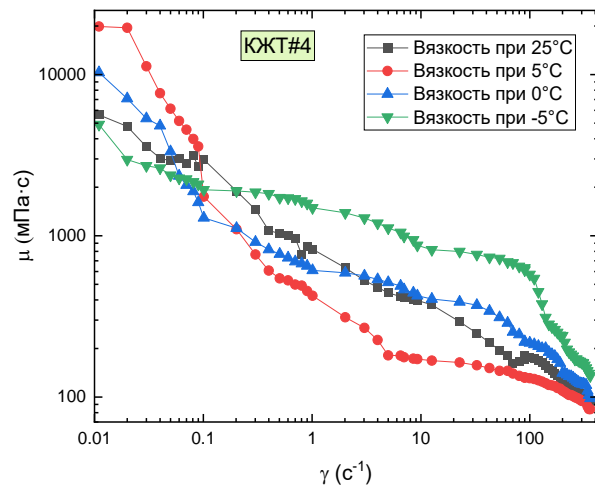
(а)



(б)



(в)



(г)

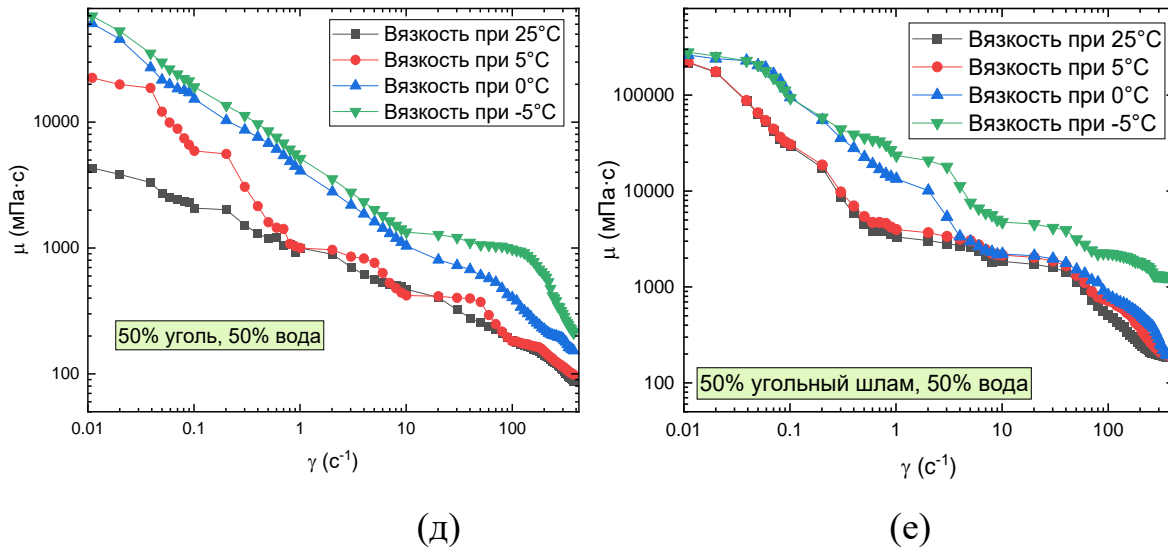


Рисунок 2.14 – Кривые сдвиговой вязкости для топливных образцов при исследуемых температурах [72]: (а) КЖТ#1; (б) КЖТ#2; (в) КЖТ#3; (г) КЖТ#4; (д) 50% уголь, 50% вода; (е) 50% угольный шлам, 50% вода.

Анализ кривых течения $\tau=f(\gamma)$, где τ – напряжение сдвига, Па, γ – скорость сдвига, с^{-1} , определяет КЖТ как объекта, подчиняющегося обобщенной модели неньютоновской жидкости (модели Гершеля-Балкли – $\tau = \tau_0 + k\gamma^n$, где τ_0 – предельное напряжение сдвига, Па, k – индекс консистенции, n – индекс потока). Жидкости демонстрируют сдвиговое разжижение, т.е. псевдопластичное поведение ($n < 1$). Данные на рисунке 2.14 позволяют утверждать о том, что при понижении температуры вязкость всех исследуемых суспензий заметно увеличивается. Кроме того, рост вязкости для КЖТ без добавок является более существенным по сравнению с КЖТ#1–4. Довольно неоднозначное поведение вязкости характерно для КЖТ#1–4 при отдельном рассмотрении данных при каждой температуре и при сравнении с данными для КЖТ без добавок. Обосновано проявление функциональных особенностей добавок при разных температурах и при наличии разных по природе твердых частиц. Количественные и качественные оценки соответствующих особенностей при течении потока КЖТ в трубопроводе при рассматриваемых температурах приведены далее.

Для определения динамической вязкости топливных смесей требуется сначала определить характерную скорость сдвига ($\gamma_{хар}$) при заданной температуре топлива ($T_{топлива}$). Характерная скорость сдвига определялась по формуле (4):

$$\gamma_{хар} = \frac{\partial u_r}{\partial r} \sim \frac{U_{КЖТ}}{D} \quad (4)$$

где u_r – радиальная скорость, м/с; r – радиус трубопровода, м; U – скорость течения КЖТ, определяемая по формуле (5), м/с; D – внутренний диаметр трубопровода, м.

$$U_{КЖТ} = \frac{G}{S} \quad (5)$$

где G – фактический расход топлива, м³/с; S – площадь сечения трубопровода, м².

Для определения параметров течения потока КЖТ в трубопроводе рассчитывались значения чисел Рейнольдса (Re) по формуле:

$$Re = \frac{\rho U_{КЖТ} D}{\mu_{КЖТ(\gamma_{хар})}} \quad (6)$$

где ρ – плотность КЖТ, кг/м³; $\mu_{КЖТ(\gamma_{хар})}$ – динамическая вязкость КЖТ при $\gamma_{хар}$.

При определении влияния температуры топлива на поведение вязкости потока КЖТ в трубопроводе температура ($T_{топлива}$) была нормирована через температуру окружающей среды (T_{oc}), т.е. температуру в помещении, равную 23.5 ± 0.5 °С.

Для получения безразмерных выражений определяющих поведение КЖТ при трубопроводном транспортировании, введен критерий относительной динамической вязкости. В исследовании использовались два подхода для расчета относительной динамической вязкости: 1) через динамическую вязкость растворителя (воды) μ_{water} при 25 °С [73,74] (формулы (7) и (8)); 2) через динамическую вязкость КЖТ при 25 °С $\{\mu_{CLF(\gamma_{char})}\}_{25^\circ C}$, $G_{насоса} = 500$ мл/мин и соответствующих $\gamma_{хар}$ (формула (9)).

$$[\mu_{rel}]_1 = \frac{\mu_{CLF(\gamma_{char})}^{before}}{\mu_{water}}; \quad (7)$$

$$[\mu_{rel}]_2 = \frac{\mu_{CLF(\gamma_{char})}^{after}}{\mu_{water}}; \quad (8)$$

$$[\mu_{rel}]_3 = \frac{\mu_{CLF(\gamma char)}^{before}}{\{\mu_{CLF(\gamma char)}^{before}\}_{25^\circ C}}; [\mu_{rel}]_4 = \frac{\mu_{CLF}^{after}}{\{\mu_{CLF}^{after}\}_{25^\circ C}}. \quad (9)$$

где нижние индексы 1, 3 и верхний индекс ^{до} обозначают измерения / вычисления, выполненные перед прохождением потока КЖТ теплообменника; нижние индексы 2, 4 и верхний индекс ^{после} – после прохождения потока КЖТ теплообменника.

В составе экспериментального стенда (рисунок 2.12) имеются два температурных датчика, которые регистрировали температуру КЖТ до (T_{fuel}^{before}) и после (T_{fuel}^{after}) теплообменника. Значения температуры, устанавливаемые на криостате $T_{крио}$, существенно отличались, особенно при переходе к отрицательным температурам (рисунок 2.14). Для получения требуемой температуры КЖТ после теплообменника, например, $T_{fuel}^{after} = 0$ °С, необходимо установить на криостате температуру $T_{крио}$, равную -14 °С. При этом же значении $T_{крио}$ температура топлива до теплообменника T_{fuel}^{before} существенно выше и составляет около 5 °С. Такие отличия (рисунок 2.15) обусловлены несовершенством выполненной теплоизоляции и особенностями теплообмена при циркуляции КЖТ. После теплообменника температура топлива должна была строго соответствовать требуемым значениям в исследовании, т.е. -5 °С, 0 °С, 5 °С и 25 °С. До теплообменника образец КЖТ успевал охладиться при течении в трубопроводе за теплообменником (рисунок 2.15).

Аналогично данным на рисунке 2.15 по температурам топлива, на рисунке 2.16а приведена динамика изменения скоростей потока КЖТ до и после теплообменника. В случае после теплообменника значения скорости потока U_{CLF}^{after} при всех рассматриваемых температурах заметно ниже. Показанные на рисунке 2.16а отличия обусловлены разными температурами топлива (рисунок 2.15) и, соответственно, значениями вязкости (рисунок 2.16б).

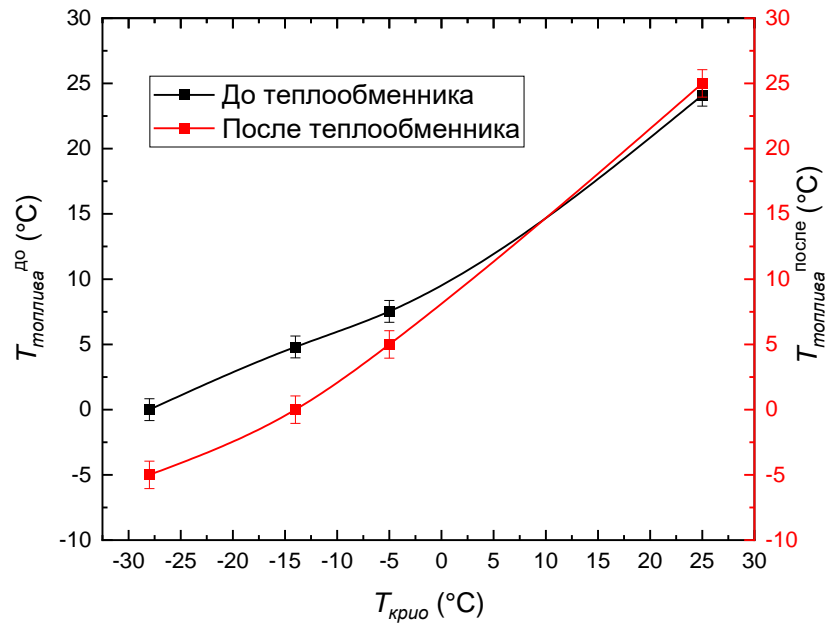
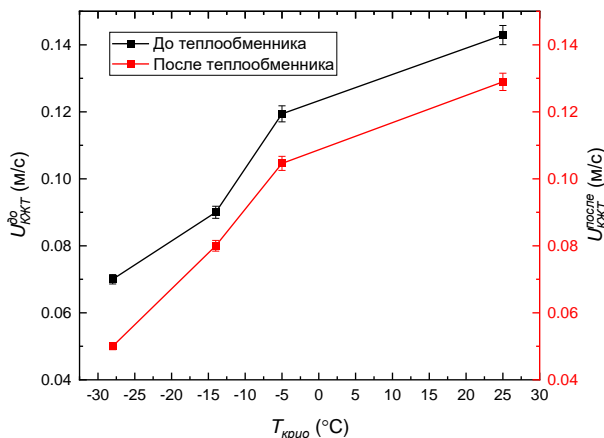
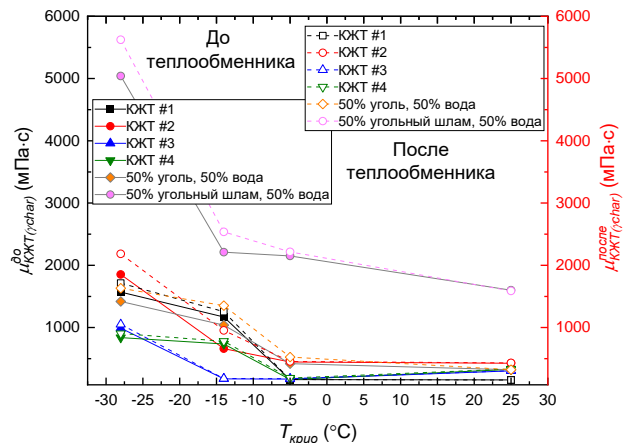


Рисунок 2.15 – Значения температуры топлива в трубопроводе до и после теплообменника $T_{\text{топлива}}^{\text{до}}$ и $T_{\text{топлива}}^{\text{после}}$ [72] при заданных на криостате температурах $T_{\text{крио}}$.



(a)



(б)

Рисунок 2.16 – Значения скоростей U_{CLF}^{before} и U_{CLF}^{after} (а) и динамической вязкости (б) потока топлива в трубопроводе $\mu_{CLF}^{\text{before}}$ и μ_{CLF}^{after} до и после теплообменника [72] при заданных на криостате температурах $T_{\text{крио}}$.

На рисунке 2.16б показано, что при снижении температуры $T_{\text{крио}}$ существенно увеличивается динамическая вязкость КЖТ как до, так и после теплообменника. Можно также отметить, что при отрицательных $T_{\text{крио}}$ КЖТ на основе угля и при наличии функциональных добавок имеют значительно более низкую вязкость по

сравнению с КЖТ на основе ССС. При $T_{крит} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ значения вязкости довольно близки. Вязкость суспензий на основе угольного шлама без добавок при всех рассматриваемых температурах в несколько раз выше, чем вязкость всех остальных КЖТ, включая составы на основе угля без добавок. На основе представленных на рисунке 2.15б данных по вязкости вычислялись значения относительной динамической вязкости потока КЖТ в трубопроводе.

2.2.3. Обобщение результатов

В условиях постоянства установленного на насосе расхода жидкости (максимальное значение составило около 500 мл/мин) и локального изменения скорости ее движения в контрольных точках до и после теплообменника (рисунок 2.16а) при варьировании температуры топлива получены результаты по относительным вязкостям в зависимости от числа Рейнольдса. Рисунок 2.17 отражает характер поведения динамической вязкости суспензий при течении в миниканале для температуры в диапазоне $-5\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$, нормализованной относительно вязкости воды при $25 \text{ }^\circ\text{C}$, как функции от Re . Видно, что при росте Re в диапазоне $0.2\text{--}9$, общем для случаев до и после теплообменника, значения вязкостей ($[\mu_{rel}]_1$ и $[\mu_{rel}]_2$) снижаются существенно, на порядок согласно степенным функциям, см. формулы (10) и (11), с весьма высокой степенью достоверности аппроксимации R^2 не менее 0.97. При этом, наклон функции для случая после теплообменника ($[\mu_{rel}]_2$) становится заметно меньше, что обусловлено ростом вязкости топлива при более низкой температуре и снижением скорости движения потока в миниканале (рисунок 2.15, 2.16а), что в конечном итоге отражается на пониженных значениях Re . Полученный результат иллюстрирует, что влияние температуры топлива в миниканале на его вязкость является весьма существенным. При снижении температуры топлива до $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ и ниже возможен кратный рост вязкости при относительно небольшом изменении Re . Нагрев же суспензии выше комнатной температуры существенно снизит вязкость и увеличит скорость движения потока (рисунок 2.16а). На рисунке 2.17 приведенные экспериментальные значения, которые аппроксимированы соответствующими функциями:

$$[\mu_{rel}]_1 = \frac{939}{Re^{0.8}}; \quad (10)$$

$$[\mu_{rel}]_2 = \frac{822}{Re^{0.7}}. \quad (11)$$

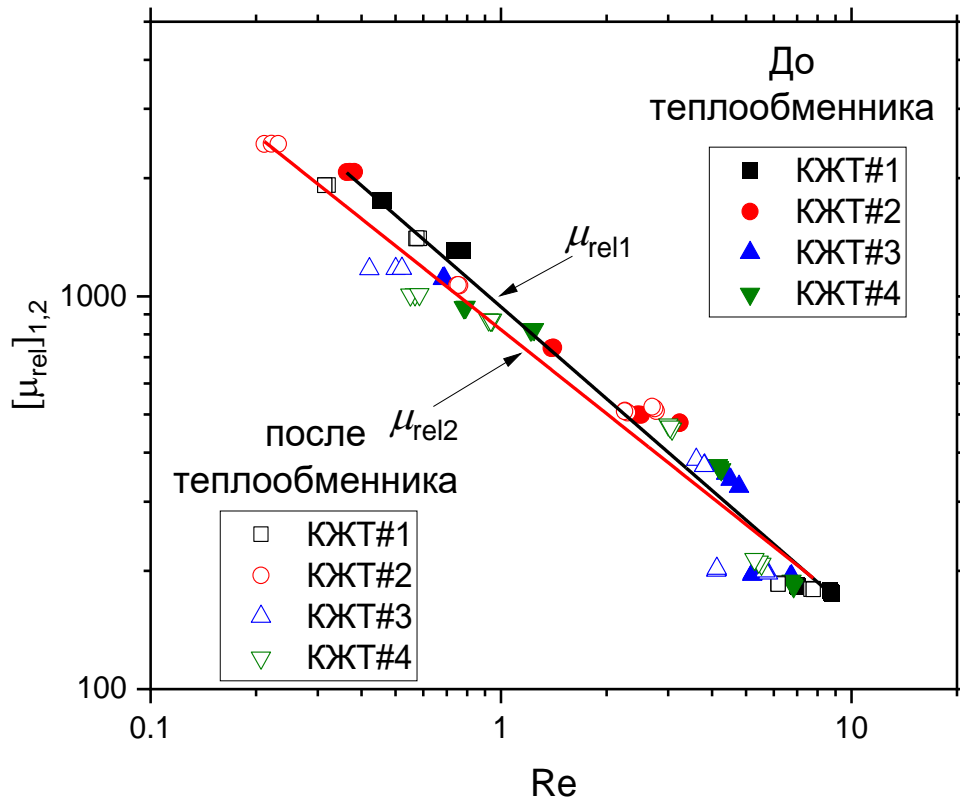


Рисунок 2.17 – Значения относительной вязкости до и после теплообменника [72], рассчитанные через динамическую вязкость растворителя (воды) при 25 °С (а), в зависимости от значений числа Re; расход жидкости, заданный на насосе $G_n = 500$ мл/мин.

Выражения (10)-(11) в заданном интервале температуры (от -5 °С до 25 °С) позволяют прогнозировать, что при более существенном преобладании инерционных сил ($Re > 100$) динамическая вязкость всех исследуемых составов при течении в микканале будет превышать вязкость воды при 25 °С не более чем в 10 раз. Таким образом, транспортировка КЖТ по трубопроводу в межсезонных и зимних условиях возможна при заданном расходе только в случае проведения предварительных расчетов (пример на рисунке 2.15), основным результатом которых будет являться значение расхода жидкости на насосе с необходимым запасом. Последний должен соответствовать условиям, при которых относительная вязкость при отрицательных температурах будет обеспечивать скорость движения

потока, приемлемую для потребителя. Целесообразно регулировать критическое соотношение между числом Рейнольдса, рассчитанным при фактическом расходе жидкости у потребителя при заданных температурных условиях (Re_{ϕ}^T), и числом Рейнольдса при установленном на насосе расходе жидкости (Re_n^T). Это отношение всегда будет меньше 1, и в зависимости от требований потребителя критическое отношение, ниже которого в трубопроводе заданного размера не будет обеспечиваться приемлемая скорость движения потока КЖТ, может варьироваться. На рисунке 2.18 продемонстрирован пример такого регулирования при разных температурах топлива $T_{топлива}$. В частности, предположим, что по условиям потребителя скорость потока КЖТ в конечной точке не должна быть ниже 0.1 м/с при температурах от -5 °С до 25 °С. Этому условию для каждой жидкости удовлетворяют четыре критических отношения $[Re_{\phi}^T / Re_n^T]^{крит}$ по количеству рассматриваемых температур T_m (рисунок 2.18а). Более низкие значения $[Re_{\phi}^T / Re_n^T]^{крит}$ проявляются при понижении T_m . Поэтому на карте значений Re_{ϕ}^T / Re_n^T , соответствующих всем рассматриваемым в исследовании случаям, выделены пороговые (минимальные) значения $[Re_{\phi}^T / Re_n^T]^{крит}$ для каждой жидкости. Для удовлетворения условий потребителя по конечной скорости перекачивания КЖТ значения $[Re_{\phi}^T / Re_n^T]^{крит}$ должны быть не ниже 0.51, 0.34, 0.43 и 0.41 для КЖТ #1, КЖТ #2, КЖТ #3 и КЖТ #4, соответственно (рисунок 2.18б). Предложенный метод позволяет учитывать внешние температурные условия при транспортировке КЖТ по трубопроводу путем постоянного регулирования задаваемого на насосе расхода жидкости в зависимости от текущей температуры топлива.

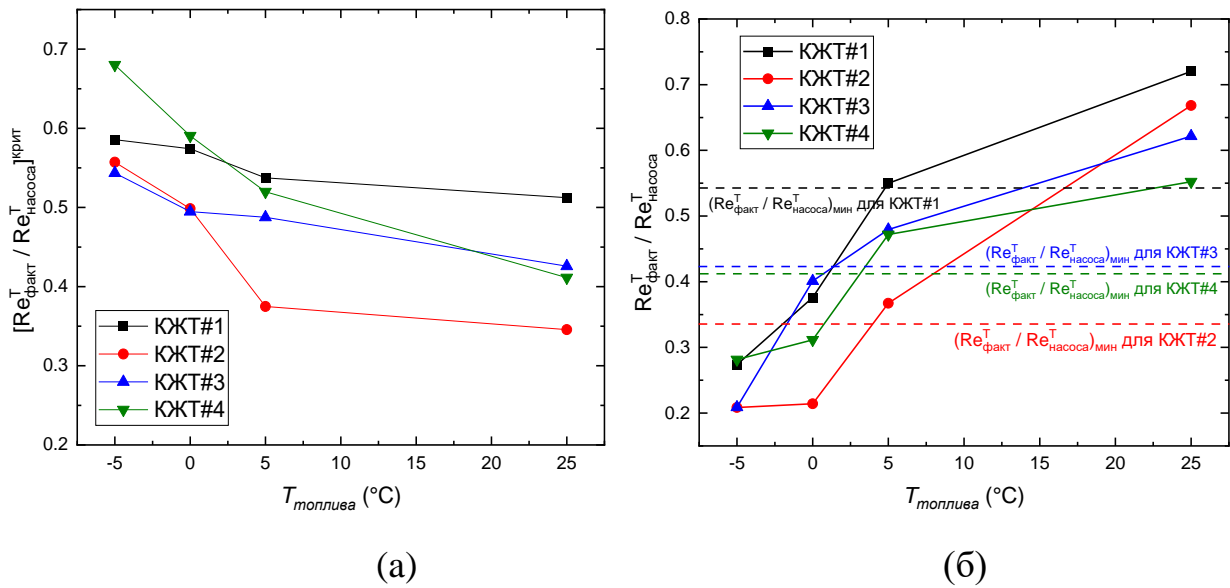


Рисунок 2.18 – Критические соотношения $[\text{Re}_{\text{ф}}^T / \text{Re}_{\text{н}}^T]^{\text{crit}}$ при рассматриваемых температурах T_m (а); карта значений $\text{Re}_{\text{ф}}^T / \text{Re}_{\text{н}}^T$ для всех исследуемых образцов КЖТ при рассматриваемых температурах T_m с выделенными пороговыми (минимальными) значениями $[\text{Re}_{\text{ф}}^T / \text{Re}_{\text{н}}^T]^{\text{crit}}$ для каждой жидкости (б) [72].

2.2.4. Температура топлива

При тех же условиях, которые соответствуют рисунку 2.17, получены значения относительных вязкостей $[\mu_{\text{rel}}]_1$ и $[\mu_{\text{rel}}]_2$ и представлены на рисунке 2.19 в виде функции от температуры топлива T_m , отнесенной к комнатной температуре T_{oc} . Относительная температура топлива T_m / T_{oc} варьируется в пределах 1. В исследовании рассматривались температуры топлива, пониженные относительно комнатной. Показано, что увеличение значений T_m / T_{oc} приводит к более чем трехкратному снижению вязкостей $[\mu_{\text{rel}}]_1$ и $[\mu_{\text{rel}}]_2$. Наиболее резкое падение значений $[\mu_{\text{rel}}]_1$ и $[\mu_{\text{rel}}]_2$ происходит до $T_m = 5$ °С. При дальнейшем росте температуры топлива снижение этих значений носит весьма умеренный характер. Снижение значений $[\mu_{\text{rel}}]_1$ и $[\mu_{\text{rel}}]_2$ в зависимости от относительной температуры топлива удовлетворительно (качественно, т.к. значения R^2 около 0.6) описываются экспоненциальными асимптотическими функциями:

$$[\mu_{\text{rel}}]_1 = 274 - 397 \cdot 0.007^{\frac{T_{\text{fuel}}}{T_{\text{env}}}}; \quad (12)$$

$$[\mu_{\text{rel}}]_2 = 300 - 1359 \cdot 0.003^{\frac{T_{\text{fuel}}}{T_{\text{env}}}}. \quad (13)$$

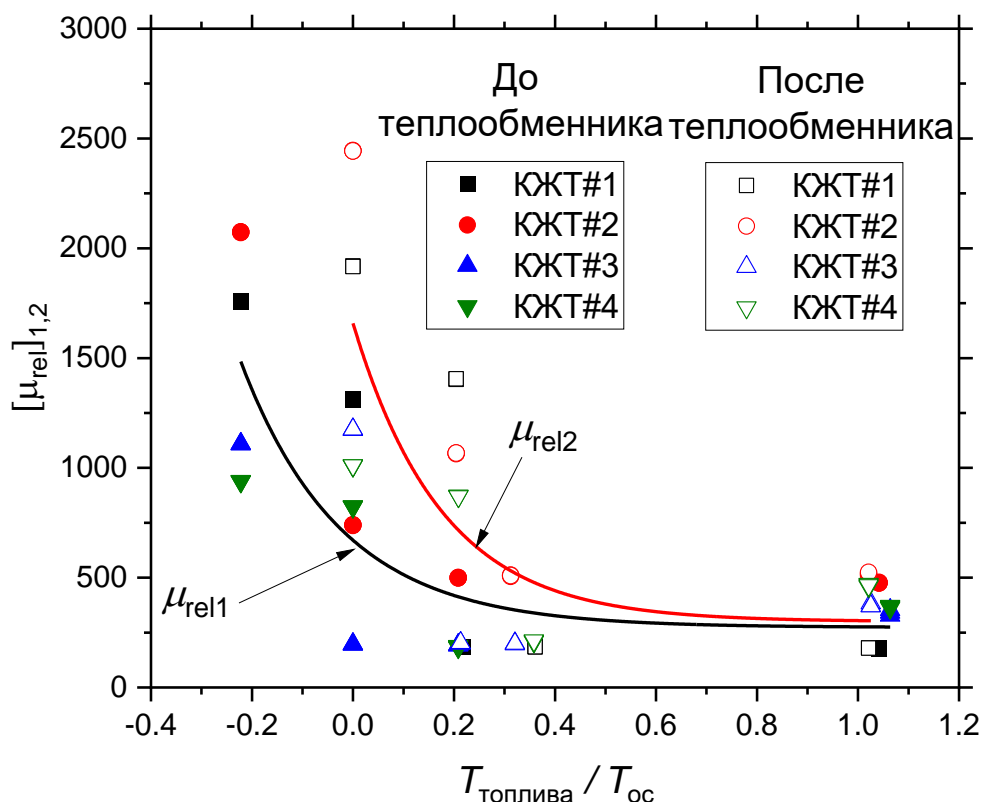


Рисунок 2.19 – Значения вязкости до и после теплообменника [72], рассчитанные через динамическую вязкость растворителя (воды) при 25 °С (а), в зависимости от безразмерной температуры топлива $T_m / T_{ос}$; расход жидкости, заданный на насосе $G_n = 500$ мл/мин.

Значения $[\mu_{\text{rel}}]_1$ (до теплообменника) закономерно ниже, чем после ($[\mu_{\text{rel}}]_2$), поскольку до теплообменника температура топлива $T_m^{до}$ всегда выше, чем после него T_m^n (рисунок 2.15), за исключением сильной близости этих значений при $T_{\text{крио}} = 25$ °С. В свою очередь, более низкие температуры топлива определяют тенденцию к росту вязкости при повышении значений скоростей сдвига (рисунок 2.14).

2.2.5. Критериальные карты при отрицательной температуре

В условиях понижения заданного на насосе расхода жидкости $G_{\text{насоса}}$ при $T_{\text{топлива}} = 25$ °С от 500 до 200 мл/мин (с шагом 100 мл/мин) и $T_{\text{топлива}} = -5$ °С от 500 мл/мин до 450, 430 и 400 мл/мин получены результаты по локальным скоростям движения потока КЖТ до и после теплообменника (рисунок 2.20). Показано, что в случае после теплообменника скорости U_m^n ниже. Это обусловлено увеличением вязкости топлива (рисунок 2.16б), особенно заметного при понижении его

температуры. Кроме того, на рисунке 2.20 показано, насколько низкие значения принимает скорость движения потока КЖТ U_m^n при $T_m = -5\text{ }^\circ\text{C}$, и какое значительное (в 5-6 раз) понижение U_m^n обеспечивается при довольно умеренном уменьшении G_n .

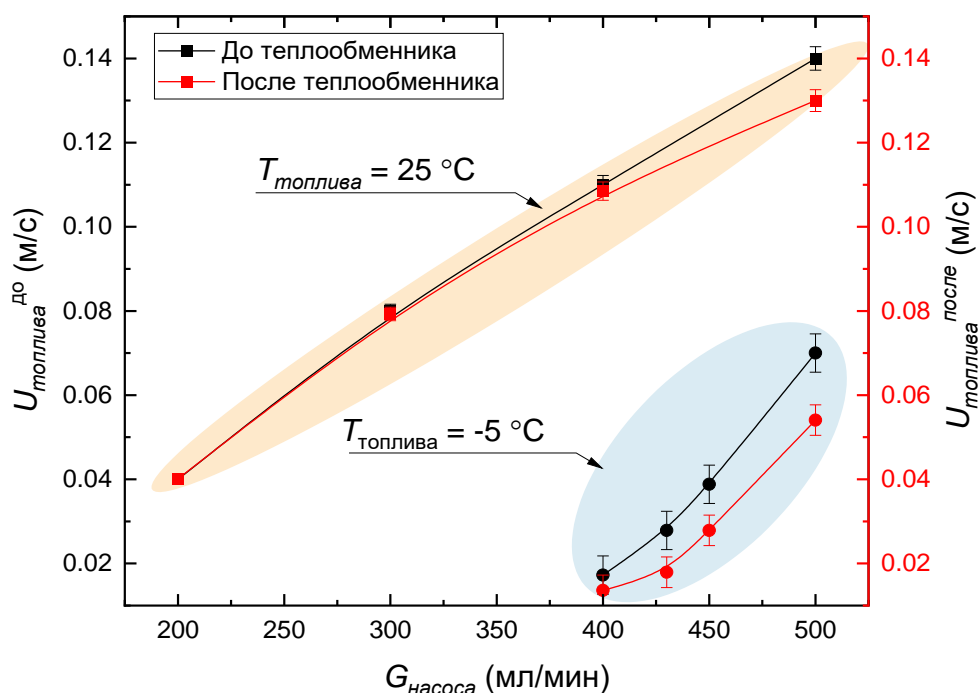


Рисунок 2.20 – Значения скорости движения потока КЖТ в трубопроводе до и после теплообменника $U_m^{до}$ и U_m^n [72] при изменении расхода жидкости, заданного на насосе $G_{насоса}$.

В случае $T_m \approx 25\text{ }^\circ\text{C}$ (используется знак « \approx », поскольку до теплообменника температура ниже на 3-4% относительно $25\text{ }^\circ\text{C}$) скорости движения потока КЖТ как до, так и после теплообменника значительно выше по сравнению с отрицательной температурой топлива, что обусловлено существенным (в 3–6 раз) снижением вязкости с ростом температуры (рисунок 2.16б).

Для установления влияния понижения значений T_m и G_n на показатели относительной динамической вязкости построены зависимости от Re (рисунок 2.21). Во-первых, при анализе рисунков 2.21а и 2.21б, построенных в условиях расчета значений μ_{rel} через динамическую вязкость растворителя (воды) при $25\text{ }^\circ\text{C}$, начинают сильно проявляться различия в функциональном воздействии используемых регуляторов и ПАВ на вязкость топлива при значительном понижении его температуры. Здесь важно отметить кратный скачок динамической

вязкости для состава КЖТ#1 на основе угольного шлама (рисунок 2.21а и 2.21б). Характер поведения значений относительной динамической вязкости для этого состава при понижении расхода G_H и, соответственно, чисел Re с высокой достоверностью (R^2 не ниже 0.97) описывается степенной функцией, см. формулы (14) и (15) при $T_m = 25$ °С и $T_m = -5$ °С, соответственно. При этом, показатель степени (наклон кривой) остается неизменным в рамках варьируемых диапазонов $G_{насоса}$. Таким образом, можно предположить, что в установленном эмпирическом законе влияние температуры T_m на вязкость КЖТ в условиях варьирования расхода жидкости на насосе управляется во многом значением константы (в числителе). Однако, такой вывод будет справедлив только для КЖТ#1, поскольку для других составов при выведении аналогичных эмпирических выражений наблюдается изменение показателей степени числа Re , см. формулы (16) и (17) для КЖТ#2 при $T_m = 25$ °С и $T_m = -5$ °С, соответственно, и формулы (18) и (19) для КЖТ#3 и КЖТ#4 при тех же температурах, соответственно. Причем, показатель степени может как снижаться, так и повышаться при значительном понижении температуры топлива. Иначе говоря, начинают проявляться оба фактора: T_m и G_H . Кроме того, этот результат также свидетельствует о том, что функциональное воздействие регуляторов вязкости и ПАВ на вязкость топлива отличается и зависит от обоих взаимосвязанных факторов (T_m и G_H):

$$\left[\mu_{rel}^{CLF \#1} \right]_{1,2}^{T_{fuel}=25^{\circ}C} = \frac{251}{Re^{1/5}}; \quad (14)$$

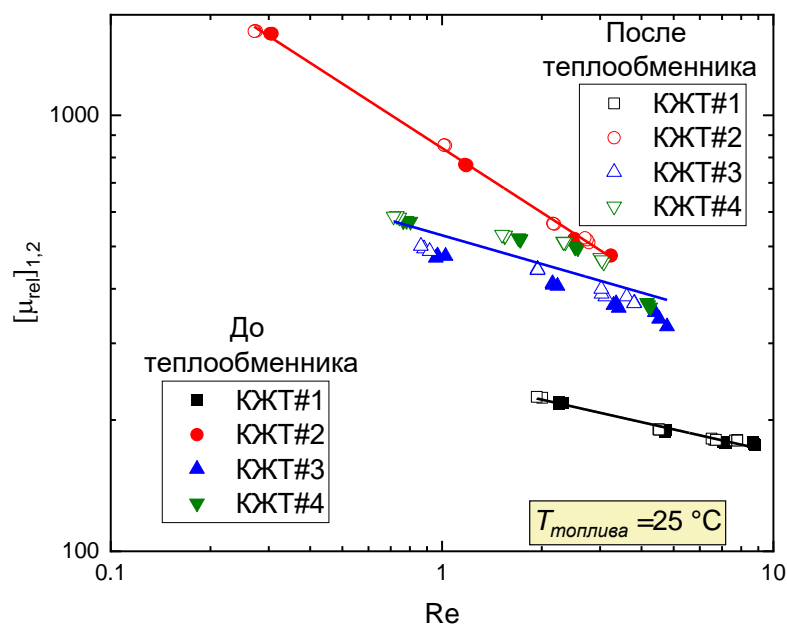
$$\left[\mu_{rel}^{CLF \#1} \right]_{1,2}^{T_{fuel}=-5^{\circ}C} = \frac{1585}{Re^{1/5}}; \quad (15)$$

$$\left[\mu_{rel}^{CLF \#2} \right]_{1,2}^{T_{fuel}=25^{\circ}C} = \frac{841}{Re^{1/2}}; \quad (16)$$

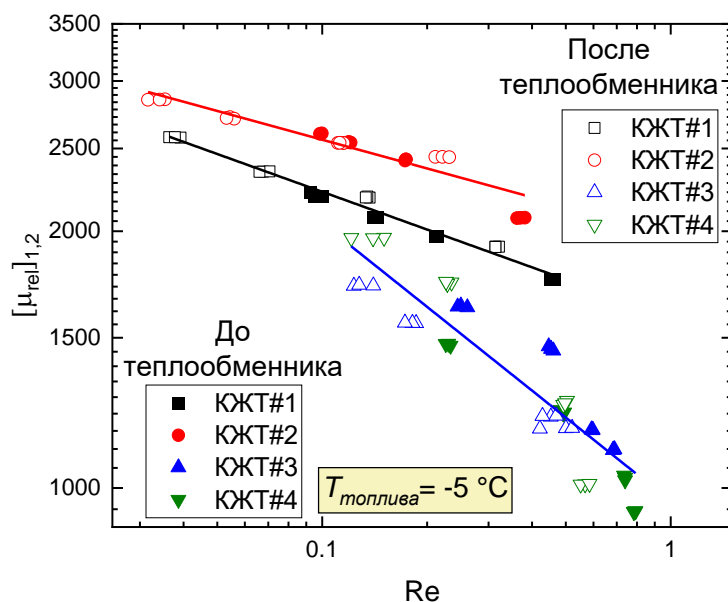
$$\left[\mu_{rel}^{CLF \#2} \right]_{1,2}^{T_{fuel}=-5^{\circ}C} = \frac{1978}{Re^{1/10}}; \quad (17)$$

$$\left[\mu_{rel}^{CLF \#3,4} \right]_{1,2}^{T_{fuel}=25^{\circ}C} = \frac{531}{Re^{1/5}}; \quad (18)$$

$$\left[\mu_{rel}^{CLF \#3,4} \right]_{1,2}^{T_{fuel}=-5^{\circ}C} = \frac{965}{Re^{1/3}}. \quad (19)$$



(а)



(б)

Рисунок 2.21 – Относительные вязкости до и после теплообменника [72] при температуре топлива около $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ (а) и около $-5 \text{ } ^\circ\text{C}$ (б), рассчитанные через динамическую вязкость растворителя (воды) при $25 \text{ } ^\circ\text{C}$, в условиях варьирования скорости потока жидкости в трубопроводе за счет изменения расхода жидкости, заданного на насосе; температуры топлива указаны как примерные, потому что в случае до теплообменника значения T_m отличаются (рисунок 2.15).

Относительные вязкости составов на основе угля проявляют весьма близкое поведение (R^2 около 0.7) при значительном понижении температуры топлива (рисунок 2.20а и 2.20б, формулы (18) и (19)). Поскольку абсолютные значения

динамической вязкости после теплообменника для суспензий на основе угля при $T_{\text{топлива}} = -5 \text{ }^\circ\text{C}$ примерно в два раза ниже, чем в случае составов на основе угольного шлама, то и рост значений относительной динамической вязкости при значительном понижении температуры топлива является сравнительным низким. Этот результат позволяет утверждать об эффективности функционирования выбранной комбинации «регулятор вязкости – ПАВ» даже в случае отрицательных температур топлива.

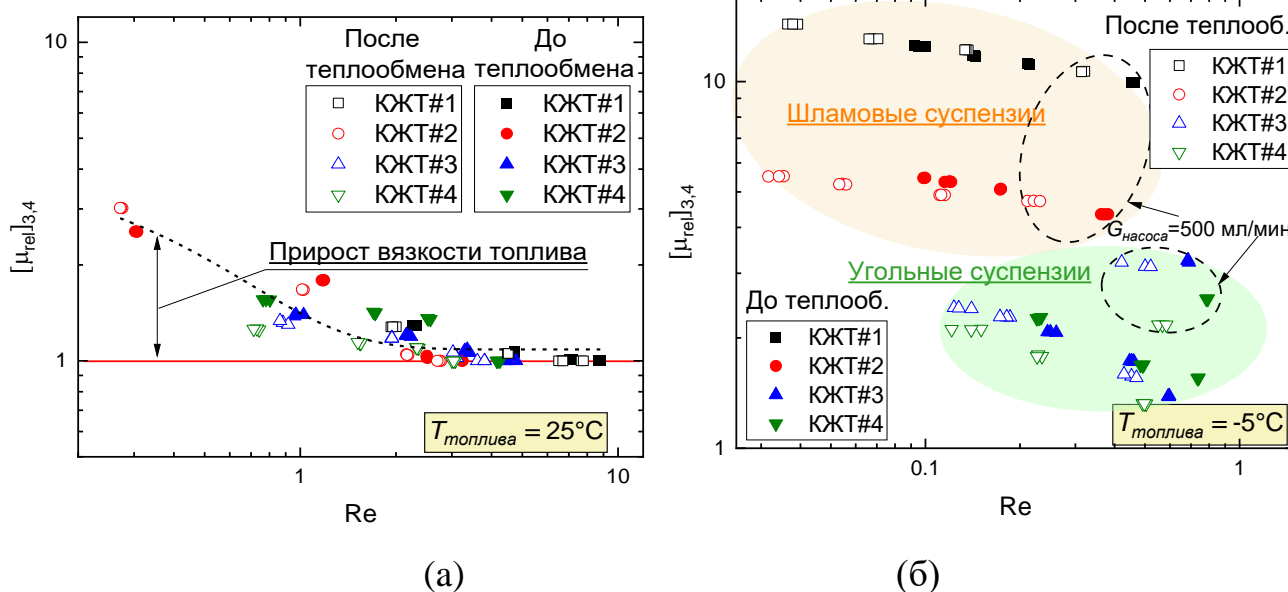


Рисунок 2.22 – Относительные вязкости до и после теплообменника [72] при температуре топлива около $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (а) и около $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ (б), рассчитанные через динамическую вязкость топливного образца при $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $G_{\text{H}} = 500 \text{ мл/мин}$ и $\gamma_{\text{char}}^{\text{before}}$ и $\gamma_{\text{char}}^{\text{after}}$, соответственно, в условиях варьирования скорости движения потока жидкости в трубопроводе за счет изменения расхода жидкости, заданного на насосе; температуры топлива указаны как примерные, потому что в случае до теплообменника значения T_m отличаются (рисунок 2.15):

$$[\mu_{rel}]_{3,4} = 1.1 + 3.2 \cdot 0.1^{\text{Re}} \quad (20)$$

Функциональность добавок к КЖТ при существенном понижении температуры выделена на рисунке 2.22. Показано, как возрастают значения динамической вязкости КЖТ (при $T_m \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$) в условиях снижения характерной скорости сдвига γ_{char} , оцененной по формуле (3), вследствие уменьшения скорости движения потока в трубопроводе (рисунок 2.20). Чем больше (ближе к 2) значения $[\mu_{rel}]_{3,4}$, тем значительно увеличивается вязкость КЖТ. Масштабное поведение

значений $[\mu_{rel}]_{3,4}$ как функции от Re удовлетворительно описывается экспоненциальным асимптотическим законом согласно формула (20) с достоверностью $R^2=0.87$. Таким образом, при $T_m \approx 25$ °С вязкость КЖТ зависит прежде всего от значений G_n и прогнозируется довольно хорошо (формула (20)), не проявляя признаков влияния природы твердых частиц и действия дисперсантов.

Существенно меняются результаты при понижении температуры топлива примерно на 30 °С (рисунок 2.22б). В первую очередь, значения $[\mu_{rel}]_{3,4}$ для КЖТ на основе угля и шлама существенно отличаются, что позволяет заключить о разном проявлении действия дисперсантов при отрицательной температуре. КЖТ#1 и КЖТ#2 на основе шлама показали многократный рост вязкости и местами даже увеличение на порядок (см. значения для КЖТ#1 На рисунке 2.22а и рисунок 2.22б). Такое существенное повышение вязкости для составов на основе угольного шлама происходит в условиях сравнительно небольшого понижения расхода жидкости, заданного на насосе G_n (рисунок 2.20). Рассматриваемые составы на основе угольного шлама можно охарактеризовать как менее склонные к транспортировке трубопроводным транспортом в исследуемом диапазоне Re . Более важный, с практической точки зрения, результат демонстрируют данные по составам на основе угля. Их динамическая вязкость в условиях сильного снижения температуры и скорости движения потока жидкости (из-за падения расхода жидкости) может оставаться сопоставимой с вязкостью при комнатной температуре. Однако, это возможно при учете точной настройки расходов жидкости, задаваемых на насосе (рисунок 2.20). Адаптивное регулирование расхода жидкости на насосе может быть обеспечено, например, за счет использования предложенного выше подхода с определением критического отношения между числами Рейнольдса (рисунок 2.18).

Представленные обобщенные результаты по транспортировке КЖТ трубопроводным транспортом в лабораторных условиях позволяют констатировать, что выбор дисперсантов при приготовлении КЖТ следует проводить с адаптивным учетом варьирования температуры топлива. Установление механизма действия различных дисперсантов при понижении температуры остается задачей будущих исследований. Известные механизмы, как правило, основаны на расчетах энергии

взаимодействия с применением классической [75,76] и общей [77,78] теории Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека (DLVO). Основные движущие силы (электростатического отталкивания, притяжения Ван-дер-Ваальса), определяющие диспергирование суспензий, а вместе с тем и их реологию, учитываются при комнатной температуре. Данное экспериментальное исследование показывает необходимость в измерениях, по крайней мере, дзета-потенциала частиц при адсорбции диспергирующих и смачивающих добавок на их поверхности в условиях пониженных и отрицательных температур топлива, как основного слагаемого при определении общей энергии взаимодействия между частицами в суспензии.

2.3. Седиментационная устойчивость композиционных жидких топлив при воспроизведении условий их транспортировки

Использованы три установки [79], схемы которых представлены на рисунке 2.23. Первая включала лабораторную центрифугу «ПЭ-6900» (максимальная скорость вращения 4000 об/мин) (рисунок 2.23а). Вторая базировалась на применении шейкера «ЭКРОС-6500» (диапазон частот горизонтальных колебаний платформы 20-200 кол/мин) (рисунок 2.23б). В качестве третьей использовалась малогабаритная лабораторная виброплощадка «СМЖ-539» (амплитуда колебаний 0.35–0.5 мм, частота колебаний 10–70 Гц) (рисунок 2.23в). Использование трех агрегатов позволило приблизить условия протекания основных процессов к перевозке суспензионных топлив различными видами транспорта (автомобильный, водный, железнодорожный).

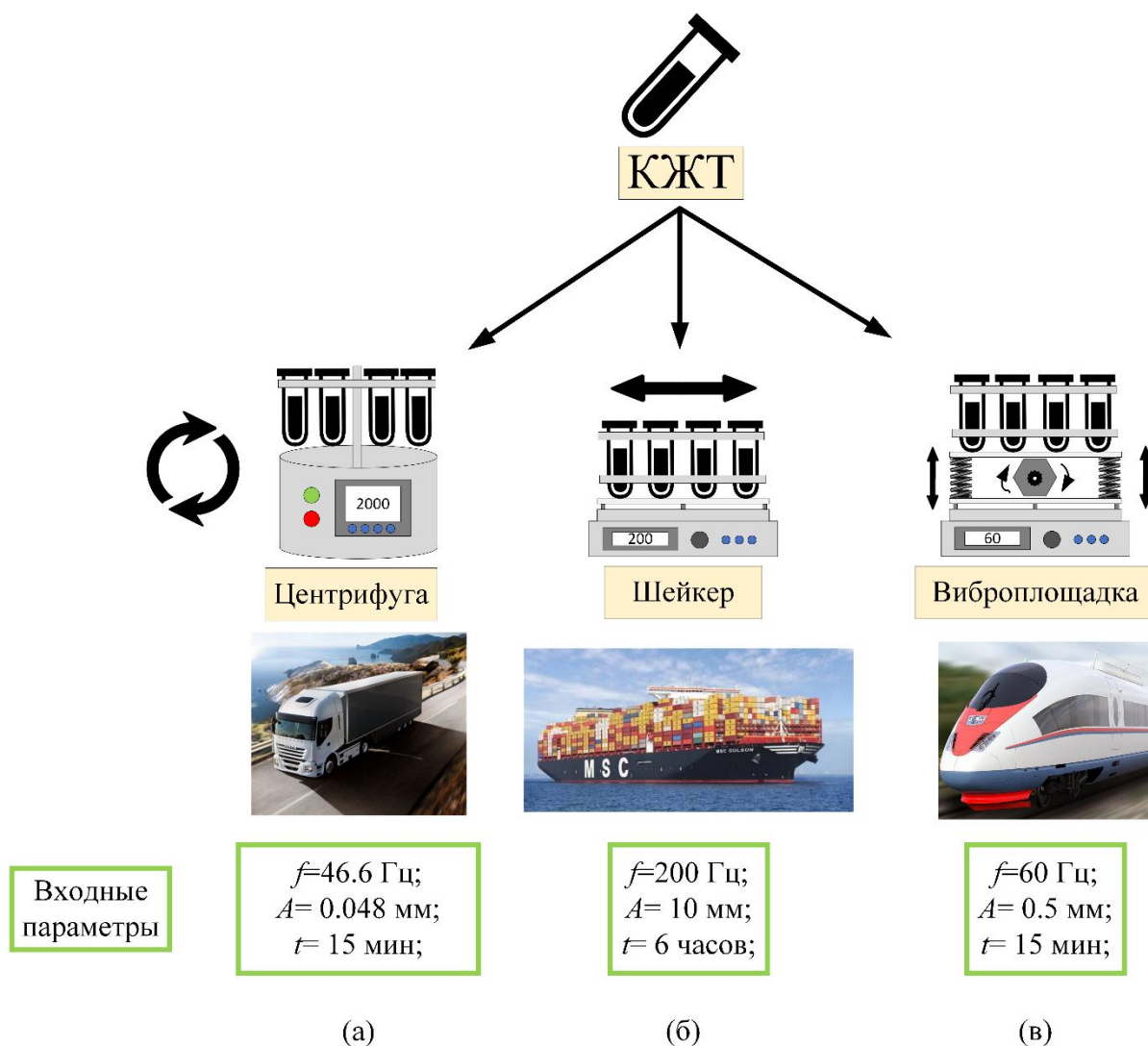


Рисунок 2.23 – Установки для определения влияния внешних воздействий на седиментацию топливных суспензий [79]: (а) центробежные силы; (б) горизонтальные колебания; (в) вертикальные колебания.

2.3.1. Стабильность КЖТ после воздействия центробежных сил

На первом этапе оценки влияния внешних сил опыты проводились с помощью центрифуги. Пробирки (диаметр 12 мм, объем 10 мл) заполнялись приготовленными топливными смесями (5 мл) и плотно закрывались крышками. Контроль массы образцов осуществлялся на аналитических весах. После определения массы топливной смеси пробирки помещались в барабан центрифуги. Скорость вращения и время эксперимента варьировались в диапазонах 200–2000 об/мин и 7–15 минут. После остановки центрифуги с применением контрольной линейки регистрировалось фазовое разделение образцов топливных смесей (рисунок 2.24). Отделившаяся вода в верхней части пробирки собиралась с помощью шприца

объемом 1 мл с иглой-соплом размером 0.3×8 мм. Взвешивалась модельная емкость с КЖТ и определялась масса отделившейся воды.

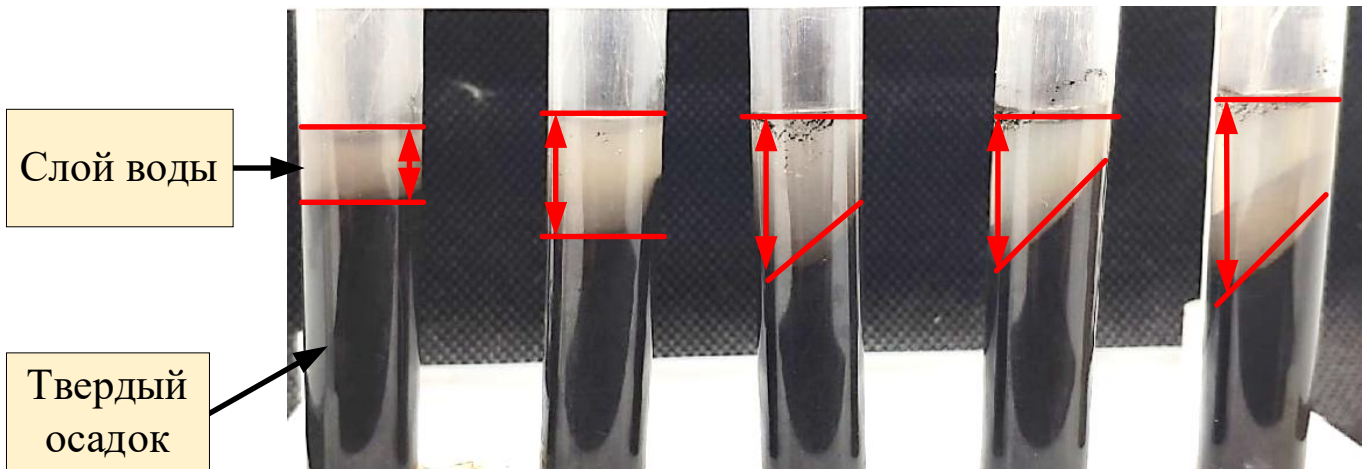


Рисунок 2.24 – Демонстрация фазового разделения топливной композиции КЖТ#1 при центрифугировании (скорость вращения 2000 об/мин, время эксперимента 15 мин) [79].

Седиментация твердых частиц в суспензиях является естественным процессом и приводит к их фазовому разделению [80]. Седиментационная устойчивость суспензий в данном случае оценивалась с использованием коэффициента отделения воды (WSR) [81], который определялся как массовое отношение отделившейся вследствие фазового разделения воды (M_s) к общему количеству воды в образце суспензии (M_0):

$$WSR = \frac{M_s}{M_0} \times 100\% . \quad (21)$$

Повышенные значения WSR означали более существенное фазовое разделение и характеризовали менее стабильные суспензии.

2.3.2. Стабильность КЖТ после воздействия вертикальных и горизонтальных колебаний

Генерация вертикальных колебаний происходила с использованием виброплощадки (амплитуда колебаний 0.35–0.5 мм, частота колебаний 10–70 Гц), оснащенной частотным преобразователем и таймером. Пробирки (диаметр 12 мм, объем 10 мл) с топливными композициями помещались в штатив, закрепленный на

вибростоле. С использованием частотного преобразователя устанавливались требуемые значения частоты и времени вертикальных колебаний. Варьирование частоты и времени колебаний осуществлялось в диапазонах 15-60 Гц и 5-15 мин, соответственно.

Поскольку определение параметра WSR позволяло по существу оценить последствия процесса седиментационной неустойчивости – фазовое разделение, для оценки стабильности в аспекте именно образования твердого осадка из частиц угля или угольного шлама в объеме суспензии применялся метод проникающего стержня [81–83]. В пробирку с КЖТ после вибрационного воздействия опускался стеклянный стержень длиной 100 мм, массой 15 г и диаметром 5 мм. При наличии твердого осадка в пробирке стержень погружался в КЖТ до него. Седиментационная устойчивость топливной композиции при данном методе (т.е. толщина отделившегося слоя жидкости L) определялась по формуле:

$$L = 1 - (l_R - l). \quad (22)$$

В случае формирования горизонтальных колебаний использовался шейкер. Пробирки (диаметр 12 мм, объем 10 мл), заполненные 5 мл КЖТ, подвергались обработке в диапазоне времени колебаний 1-6 ч при постоянной частоте 200 кол/мин. Выбор такой частоты колебаний обусловлен максимально возможной уставкой частоты на используемом оборудовании для моделирования процесса транспортировки топлива при максимальном воздействии. Седиментационная устойчивость КЖТ оценивалась также с помощью метода проникающего стержня.

2.3.3. Характеристика внешнего воздействия

Для определения сил внешнего воздействия в безразмерном виде (Δ) использовалось выражение [84,85]:

$$\Delta = \frac{A(2\pi f)^2}{g}. \quad (23)$$

Данное выражение позволяло оценить интенсивность вибрации при изучении стабильности и эффективности осаждения водоугольной суспензии. В таблице 2.6 приведены экспериментальные данные, которые использовались для расчета

значений Δ . Выбор таких значений выполнялся в соответствии с ISO 16750-3:2023. Environmental conditions and testing for electrical and electronic equipment. Обеспечивалось соответствие реальным внешним воздействиям при транспортировке топлив. В случае центрифугирования в качестве значений A принимался показатель D_{50} , как наиболее близкий с физической точки зрения линейный параметр в системе. Другие типы внешнего воздействия охарактеризованы в соответствии с паспортными данными устройств, на которых они генерировались.

Таблица 2.6 – Данные, использованные в исследовании в соответствии с ГОСТ Р 57211.4-2016 (аналог ISO 16750-3:2023), для расчета сил рассматриваемых типов внешнего воздействия Δ [79].

Центрифуга		Вибрация		Шейкер		$g, \text{ м}^2/\text{с}$
$A, \text{ м}$	$f, \text{ Гц}$	$A, \text{ м}$	$f, \text{ Гц}$	$A, \text{ м}$	$f, \text{ Гц}$	
0.000048	46.4	0.0005	60	0.01	200	9.82

При обобщении результатов исследования седиментационной устойчивости КЖТ в безразмерном виде и разработке эмпирического подхода к прогнозированию седиментации твердых частиц в водных растворах ПАВ и диспергирующих агентов с учетом фактора внешнего воздействия выполнена модификация критерия подобия – число Бонда (Bo):

$$Bo = \left(\frac{L}{\lambda_c} \right)^2 = \frac{gL^2 \Delta \rho}{\sigma}, \quad (24)$$

где λ_c – капиллярная длина, (мм), $\Delta \rho$ – разница между плотностью суспензии ρ_{slurry} и плотностью воды (997 кг/м^3 при $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Модифицированный критерий подобия в данном исследовании необходим для характеристики процесса движения (седиментации) твердых частиц в объеме водных растворов ПАВ и диспергирующих агентов. Модификация осуществлялась за счет приравнивания характеристической длины (L , м, см. рисунок 2.25), используемой при расчете Bo , к длине пути, который проходили частицы при

внешнем воздействии. Значения L характеризовали перемещение твердых частиц в водных растворах в процессе седиментации. Чем больше значения L , тем меньше твердого осадка в контролируемой емкости, и тем более стабильным считался образец суспензии. Оценка длины L в случае определения седиментационной устойчивости методом WSR требовала перехода от значений WSR в % к линейному размеру в метрах. Поскольку определение WSR предполагает измерение массы отделившейся воды в конце процесса седиментации M_s , можно установить объем жидкости (V). Зная внутренний радиус тестовой пробирки (R), можно определить толщину отделившегося объема воды (h) по формуле для объема цилиндра. Принималось допущение о том, что длина пути твердых частиц в процессе седиментации (L) соответствует значению толщины h (рисунок 2.25).

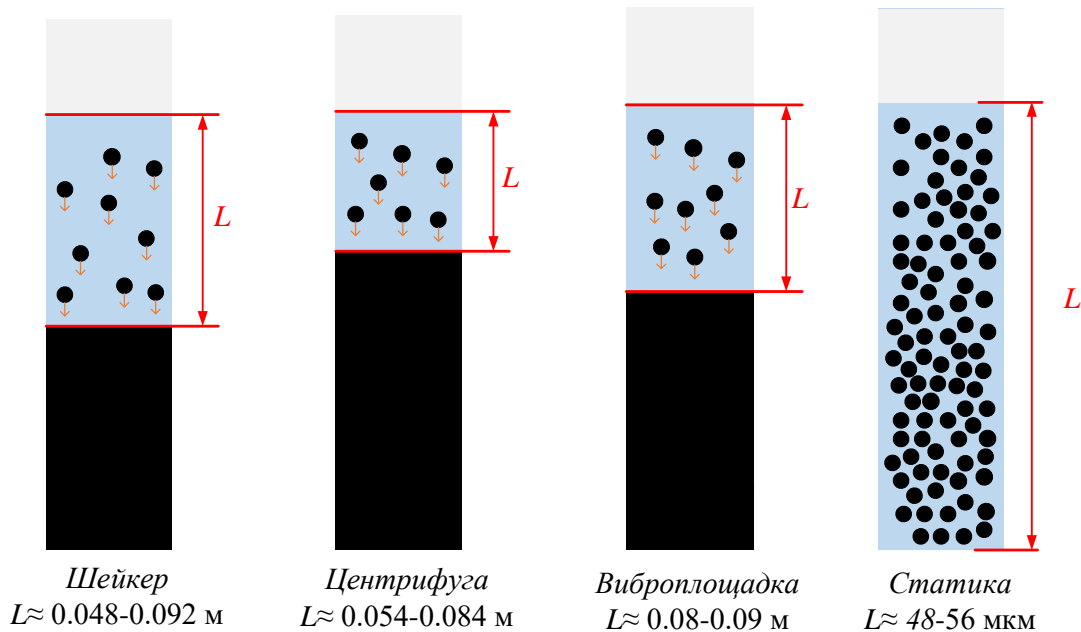


Рисунок 2.25 – Характеристические длины L , используемые при расчете модифицированного числа Бонда Bo . Заливка черным цветом отражает твердый осадок на дне модельной емкости [79].

При применении метода проникающего стержня длина погруженной в пробирку с КЖТ части стержня l принималась за некоторую среднюю длину пути твердых частиц L при расчете чисел Bo и Ar . Поскольку в статических условиях рассматриваемые образцы КЖТ оставались устойчивыми к фазовому разделению (не регистрировалась заметная седиментация в течение нескольких суток при

нормальных условиях [86]), то в качестве характеристической длины L использовалась высота столба жидкости, т.е. от границы раздела воздух/КЖТ до дна модельной емкости (рисунок 2.25).

2.3.4. Влияние центробежных сил

На рисунке 2.26 представлены результаты определения значений WSR для исследуемых топливных образцов при варьировании скорости вращения ротора центрифуги (U) [79]. При воздействии центробежных сил топливные смеси на основе углей (КЖТ#1 и КЖТ#3), а также смесь на основе угольного шлама (КЖТ#5) более подвержены фазовому разделению по сравнению с остальными топливами. При увеличении U регистрировалось снижение значений WSR для КЖТ#1 и КЖТ#2 на 15–20%. Аналогичный эффект зарегистрирован при увеличении времени внешнего воздействия. Значения WSR для КЖТ#3 и КЖТ#4 изменялись слабее. Наиболее стабильной к воздействию центробежных сил оказалась топливная композиция КЖТ#1. Значение WSR составило около 40% при $U = 2000$ rpm. В данном исследовании на этапе подготовки образца формировался порошок с диаметром частиц угля и шлама $D_{50} \approx 48$ μm , который предполагает наличие как более крупных агломератов частиц, так и мелких, осаждаемых при воздействии центробежных сил с разной скоростью. Когда твердые частицы в КЖТ обладают полидисперсностью, сложнее установить фазовое разделение. Крупные частицы оседают быстрее, а мелкие остаются в виде взвеси во всем объеме суспензии. При малом времени внешнего воздействия топливные смеси характеризуются более высоким показателем WSR , поскольку осаждение крупных агломератов частиц происходит на много быстрее, а при увеличении времени внешнего воздействия скорости осаждения крупных и мелких частиц сопоставимы.

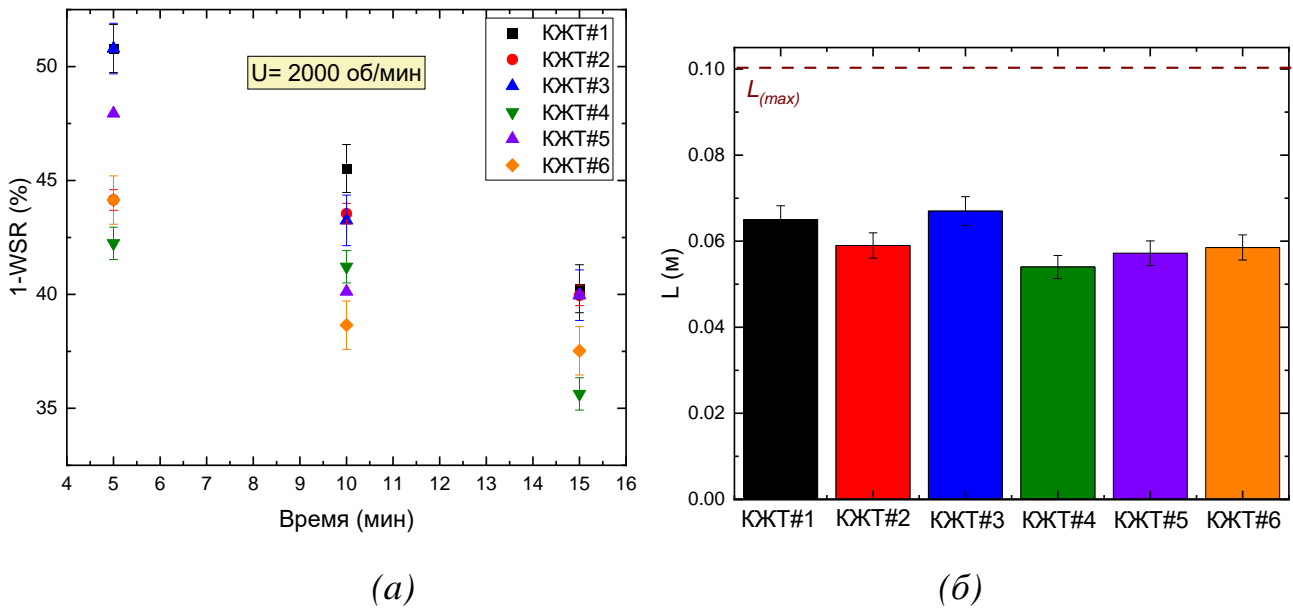


Рисунок 2.26 – Значения коэффициента WSR (а) и толщины отделившегося слоя воды (L) при максимальном внешнем воздействии ($U=2000$ об/мин; $t=15$ мин) (б) при различных скоростях вращения центрифуги U [79].

При варьировании скорости вращения центрифуги (U) в диапазоне 500–2000 об/мин зарегистрировано существенное снижение стабильности топливных смесей. При меньших скоростях вращения барабана центрифуги и меньшем времени внешнего воздействия, в первую очередь, начинают осаждаться крупные агломераты, присутствующие в составе топливной композиции. Это обусловлено влиянием не только силы тяжести частиц, но и центробежной силой, возникающей при вращении пробирки с образцами топлива. Поэтому при пониженных скоростях вращения и малом времени внешнего воздействия топливные смеси характеризуются меньшим фазовым разделением и пониженными значениями WSR .

В качестве практической рекомендации по приведенным результатам с фазовым разделением КЖТ целесообразно отметить важность учета свойств поверхности твердых частиц (гидрофильность и гидрофобность), с точки зрения их склонности к образованию агломератов. Поверхность частиц угольного шлама гидрофильная за счет адсорбированного на поверхности частиц слоя молекул ПАВ входящих в состав флотационного агента на углеобогатительной фабрике. Поверхность частиц угля гидрофобная. Смешивание мелкодисперсного порошка угля и раствора поверхностно-активных веществ занимает больше времени, чем при

использовании частиц угольного шлама. Агломерация твердых частиц нарушает гомогенность КЖТ и делает прогнозирование его седиментационной устойчивости более сложным ввиду фактора случайности.

2.3.5. Влияние вертикальных колебаний

Результаты исследования седиментационной устойчивости КЖТ при вибрационном воздействии с варьированием частоты ($f = 15-60$ Гц) и времени (5-15 мин) колебаний приведены на рисунке 2.28. Для КЖТ#1 и КЖТ#3 при $f = 15, 30$ и 45 Гц в широком диапазоне варьирования времени внешнего воздействия показатель толщины слоя отделившейся жидкости L ниже аналогичного показателя для всех других КЖТ. Это обусловлено воздействием вибрации не на твердые частицы из различных материалов или на атомы/молекулы используемых диспергирующих агентов как в [84], а на молекулы добавляемых ПАВ. В частности, образцы КЖТ с неионогенным ПАВ Неонол АФ 9-12 менее склонны к седиментации в сравнении с составами с добавлением другого неионогенного ПАВ ОП-7. Особенно это заметно при $f=15$ Гц и $f=30$ Гц. При $f=45$ Гц значения L для КЖТ#5 уменьшились. При взаимодействии неионогенного ПАВ с частицами угольного шлама происходит обратный процесс. Менее устойчивыми к седиментации являются топливные смеси с добавлением ОР7 (КЖТ#1, #3, #6). При $f=60$ Гц количественно седиментация отличается уже менее заметно, за исключением образца КЖТ#3 с пониженными значениями L при всех t . Поверхность частиц угольного шлама характеризуется большей смачиваемостью, чем поверхность частиц угля, за счет входящих в состав угольного шлама флотационных агентов, которые вносят дополнительные непрогнозируемые эффекты в присутствии внешней нагрузки. Поэтому регистрировался обратный эффект при сравнении смесей на основе угольного шлама со смесями на основе угля. Оба ПАВ должны усиливать смачивание поверхности твердых углеродных частиц, в дополнении с используемыми диспергирующими агентами обеспечивать высокую гомогенность объема суспензии (рисунок 2.28).

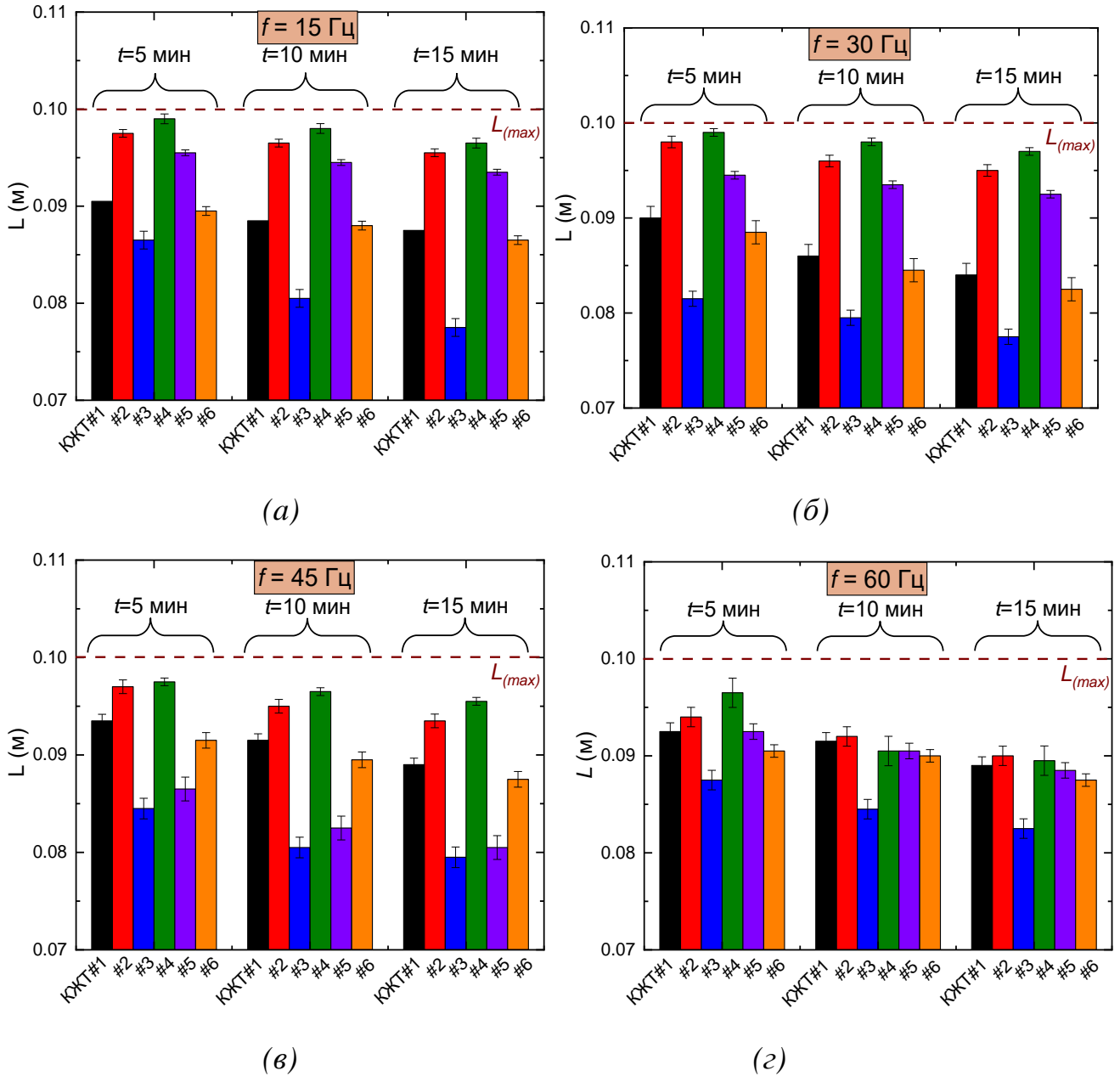


Рисунок 2.27 – Толщина отделившегося слоя воды при варьировании частоты вибрации: (а) 15 Гц; (б) 30 Гц; (в) 45 Гц; (г) 60 Гц [79].

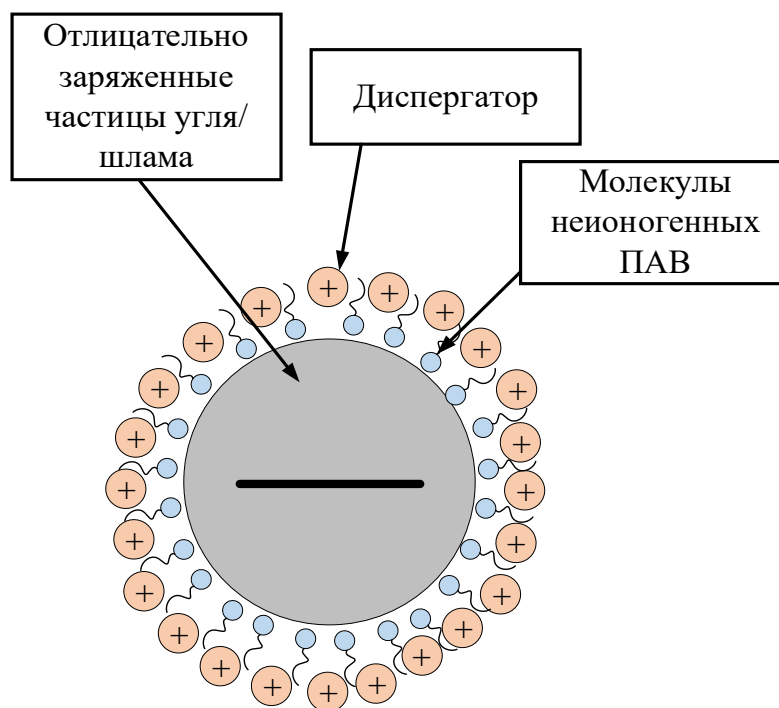


Рисунок 2.28 – Схема функционального воздействия диспергирующих агентов и ПАВ, используемых в исследовании для обеспечения седиментационной устойчивости образцов КЖТ; головные группы неионогенного поверхностно-активного вещества ориентированы к отрицательно заряженной частице угольного шлама/угля, в то время как хвостовые – к полярной водной фазе; положительно заряженные ионы диспергирующих агентов ориентированы к поверхности частиц; такой тип ориентации компонентов рассматриваемой системы способствует достижению высокой гомогенности в объеме суспензии [79].

Внешнее вибрационное воздействие нарушает функцию ОП-7 в рассматриваемой системе (рисунок 2.28). Это приводит к интенсивной и объемной седиментации. Вибрация способствует дезориентации молекул ПАВ, а именно их голов и хвостов, т.е. расположение молекул ПАВ становится неупорядоченным. Данный эффект влияет на смачивание поверхности твердых частиц – значительно ухудшает его характеристики. Это сводит функцию диспергирующих агентов к минимуму, негативно влияя на их адсорбцию и снижая энергию взаимодействия между твердыми частицами, поскольку ионы диспергаторов «отодвинутся» от твердых частиц. По существу, такая система превращается в суспензию «частицы-вода без добавок», которую можно обозначить как сильно неустойчивую при рассматриваемых размерах частиц D_{50} . Описанная схема потенциального влияния вынужденного внешнего воздействия на функционирование диспергаторов и ПАВ

является общей, вне зависимости от типа воздействия. Важную роль имеют его интенсивность и временной период.

Во всех случаях (рисунок 2.27а-г) увеличение времени вибрационного воздействия на образцы КЖТ оказывало негативный эффект на их седиментационную устойчивость – регистрировалось увеличение толщины слоя отделившейся воды L . Во многих случаях изменения L с t на выбранном масштабе времени можно охарактеризовать как несущественные с учетом доверительных интервалов.

При производстве устойчивых к седиментации КЖТ, в котором используются диспергирующие агенты и неионогенные ПАВ, важно проводить предварительное тестирование выбранного ПАВ при вибрационном воздействии на целевой КЖТ, воспроизводя условия железнодорожной транспортировки КЖТ. Соответствующие предварительные испытания позволят избежать проблемы нарушения нормальной функции ПАВ при характерных транспортировке частотах внешнего воздействия и, как следствие, преждевременной масштабной потери седиментационной устойчивости КЖТ.

2.3.6. Влияние горизонтальных колебаний

Полученные результаты экспериментального определения влияния горизонтальных колебаний на седиментационную устойчивость КЖТ отражены на рисунке 2.29. Не для всех рассматриваемых образцов КЖТ характерна седиментация твердых частиц при проведении эксперимента в условиях тряски при рассматриваемых диапазонах нагрузки. Стоит отметить, что характерный пройденный путь для частиц L является ключевым фактором при определении влияния внешних воздействий на устойчивость топлив. На КЖТ#3 соответствующее внешнее воздействие не оказывало существенное влияние – осадок твердых частиц не формировался даже по истечении 5 часов. Это характерно максимальному расстоянию L , используемому при расчете числа Бонда и Архимеда. Для КЖТ#2 установлен порог по времени внешнего воздействия, при котором начиналось формирование осадка из твердых частиц. По истечении 4 часов воздействия

регистрировалось начало изменения значения показателя L и его последующее незначительное снижение с ростом времени взаимодействия. Это свидетельствовало об увеличении скорости седиментации частиц в суспензии. Для всех остальных исследуемых топливных смесей осадок из твердых частиц формировался уже в течение первого часа внешнего воздействия. Отличия значений L с учетом времени взаимодействия для смеси КЖТ#4 относительно других композиций достигали 50–70%. Важно отметить, что для КЖТ#1, #4, #5 и #6 седиментация частиц критически быстротечна – происходила в течение первого часа внешнего воздействия. Снижение показателя в течение последующих часов практически не происходило – изменения не превышали погрешности измерений (рисунок 2.29). Сравнительный анализ значений L показал, что выделенные суспензии (КЖТ#1, #6) являлись наиболее склонными к потере седиментационной устойчивости и при горизонтальных колебаниях (тряске). Основной причиной является дезориентация молекул ПАВ при длительной тряске. Также стоит отметить, что вертикальные колебания вносят больший эффект на дезориентацию молекул, чем горизонтальные, поскольку образец КЖТ#3 характеризовался меньшей стабильностью, при изменении сил внешнего воздействия стал наиболее стабильным. Обратный эффект наблюдался для КЖТ#4, стабильность при вертикальной нагрузке для данной смеси выше, чем при горизонтальной.

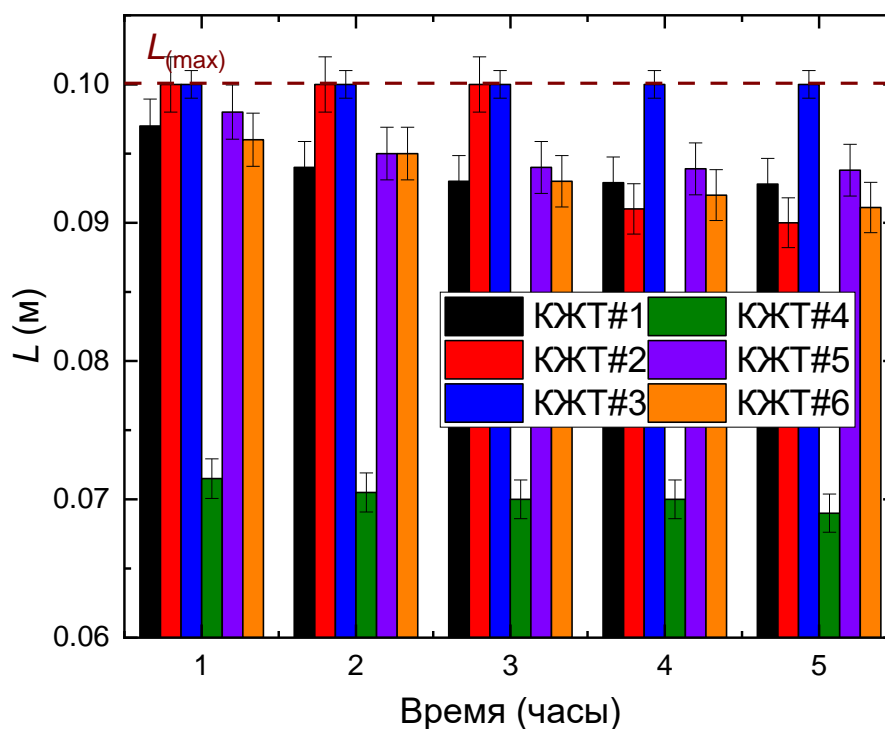


Рисунок 2.29 – Толщина отделившегося слоя воды L при максимальном времени воздействия горизонтальных колебаний [79].

Состав КЖТ#5 имел значительно более высокую вязкость среди используемых (таблица 2.6) и, как следствие, повышенную плавучесть твердых частиц. Этот фактор позволил данному составу КЖТ сохранять устойчивость к седиментации в течение всего времени внешнего воздействия. Значения вязкости в данном случае не являются определяющими. Для смесей с вязкостью на 30–40% ниже, чем у КЖТ#5 (КЖТ#1, #2, #3, #6) зарегистрировано аналогичное поведение. Для таких жидкостей могут проявляться тиксотропные свойства, которые присущи типу рассматриваемых жидкостей [68,87], приводя к разжижению и седиментации.

Результаты, приведенные в данном разделе, обосновывали сформулированное предположение о нарушении нормальной функции ПАВ при внешнем воздействии и практическую рекомендацию. Целесообразно проведение испытаний КЖТ по проверке сохранения функции ПАВ при тряске, характерной другим видам транспорта, например, с применением водного, как более близкого по условиям воздействия. Экспериментальные результаты позволили отметить необходимость одновременного учета нескольких влияющих факторов (вязкости КЖТ, эффекта

нарушения функции ПАВ при внешнем воздействии, материала твердых частиц в отношении их склонности к агломерации) для обеспечения возможности прогнозирования седиментации КЖТ при внешнем воздействии. Выполнено обобщение результатов исследования за счет разработки эмпирического «гидродинамического» подхода к прогнозированию передвижения (седиментации) твердых частиц в объеме водных растворов ПАВ и диспергаторов при внешнем воздействии путем одновременной адаптации в модифицированном числе Bo совокупности основных влияющих факторов.

2.3.7. Обобщение результатов

Перед расчетом Bo по формуле (24) оценены значения длины капиллярности λ_c для рассматриваемых жидкостей до и после внешнего воздействия (рисунок 2.30).

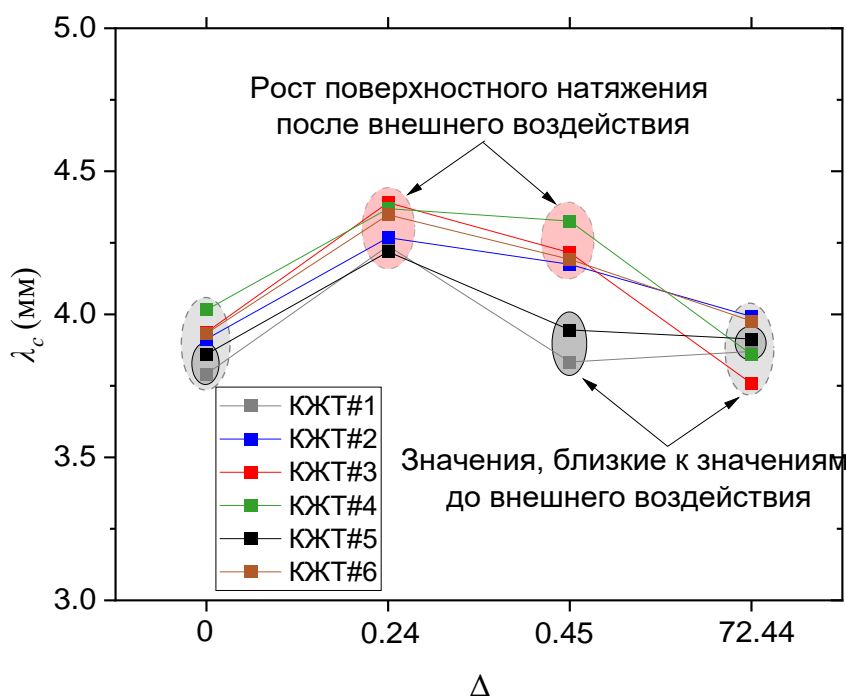


Рисунок 2.30 – Значения капиллярной длины при варьировании безразмерной силы внешнего воздействия [79].

Значения λ_c характеризуют рост поверхностного натяжения на интерфейсе *КЖТ-воздух* σ после прикладывания центробежного воздействия ($\Delta=0.24$) и горизонтальных ($\Delta=0.45$) колебаний для всех рассматриваемых образцов КЖТ,

кроме КЖТ#1 и КЖТ#5 при $\Delta=0.45$. Такое поведение σ свидетельствует об отклонениях в нормальном функционировании диспергирующих и смачивающих агентов в приповерхностном слое твердых частиц. В частности, реализуется десорбция диспергаторов или нейтрализация их действия на поверхности частиц при дезориентации молекул ПАВ. Если данный первичный индикатор “сработал”, т.е. значения σ стали выше после прикладывания внешнего воздействия. Целесообразно оценить седиментацию твердых частиц в суспензиях и соотнести ее с изменившейся капиллярной силой в рамках модифицированного числа Bo .

Для суспензий рассчитаны значения модифицированного числа Bo , учитывающие передвижение твердых частиц в водных растворах ПАВ, и вклад диспергирующих агентов под влиянием силы внешнего воздействия (рисунок 2.31а) и без (рисунок 2.31б). Эти значения представлены при максимально возможных временах, рассмотренных для каждого из типов внешнего воздействия. В случае без внешней нагрузки седиментационная устойчивость КЖТ оценена в течение 72 часов. При вычислении числа Bo использованы значения коэффициента поверхностного натяжения σ , измеренные после прикладывания внешней нагрузки (таблица 2.6). Учтены определенные установленные различия в значениях поверхностного натяжения при сравнении со случаем без внешней нагрузки, что в целом согласуется с выводами о десорбции диспергирующих агентов с поверхности твердых частиц при внешнем воздействии [84]. Эти выводы, в свою очередь, соответствуют сформулированному выше предположению о нарушении функции ПАВ в рассматриваемой коллоидной системе при внешнем воздействии.

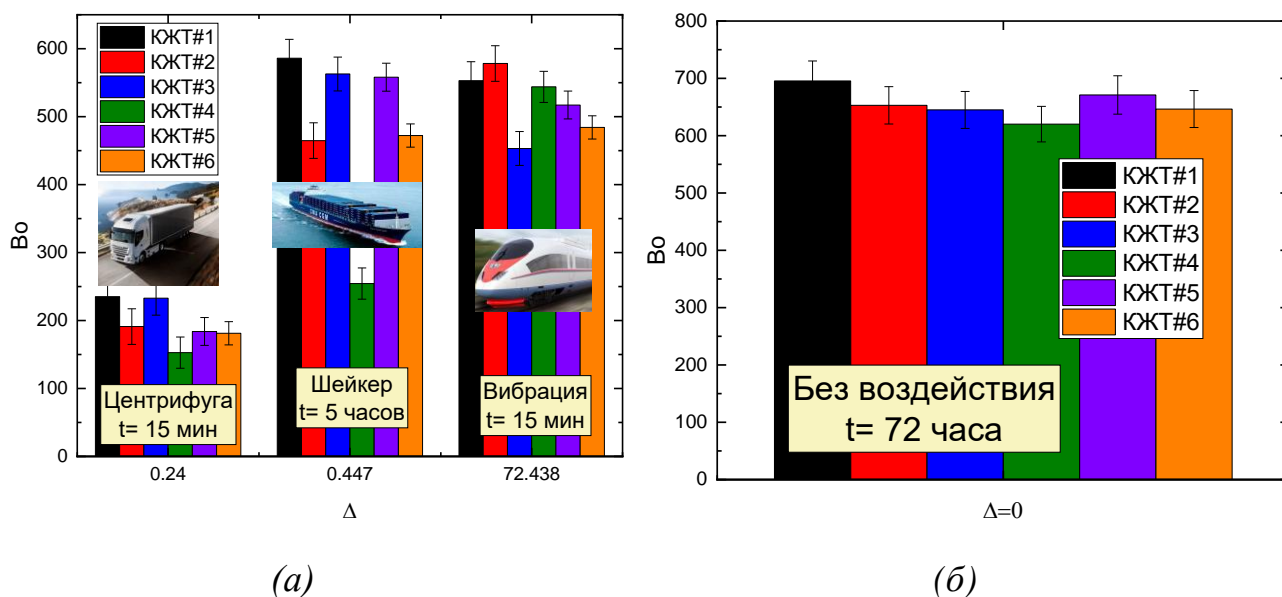


Рисунок 2.31 – Значения числа Bo при прикладывании максимальной силы внешнего воздействия в зависимости от его типа: (а) центрифуга ($f \approx 2000$ об/мин), шейкер ($f \approx 200$ кол/мин), виброплощадка ($f \approx 60$ Гц); значения числа Bo для образцов, не подвергающихся внешнему воздействию (б) [79].

Результаты исследований показали, что чем выше значения модифицированного числа Bo , тем устойчивее образцы КЖТ к седиментации при соотнесении с силой поверхностного натяжения. Значения числа Bo приведены в зависимости от нормированной силы внешнего воздействия, определяющей интенсивность нагрузки. Так, за счет взаимосвязанного учета сил внешнего воздействия и поверхностного натяжения появляется возможность объективно охарактеризовать седиментационную устойчивость КЖТ с учетом явлений, которые происходят на межфазной границе. При наименее интенсивном воздействии в тестах с центрифугой менее устойчивым является КЖТ#4, а наиболее устойчивым КЖТ#1; числа Bo для составов отличаются примерно в 1.5 раза. Показатель устойчивости КЖТ#3 довольно близок к показателю КЖТ#1. С учетом погрешности определения Bo отличия составляют несколько процентов. Аналогичный результат наблюдается для композиций КЖТ#5 и КЖТ#6.

При сравнительно несущественном увеличении интенсивности внешней нагрузки до 0.44 картина практически не меняется, за исключением заметного (около 10%) снижения числа Bo для КЖТ#6 относительно КЖТ#5 и практически

двукратном увеличении абсолютных значений числа Vo для остальных образцов КЖТ. Этот эффект позволяет утверждать, что относительный показатель седиментационной устойчивости не снижается. Однако, при многократном увеличении интенсивности внешнего воздействия до 72.44 (вибрация) зарегистрирован иной эффект. Отмечен заметный рост значений Vo для КЖТ#2 and КЖТ#4. Данная особенность связана с тем, что внешнее вибрационное воздействие нарушает функцию ОП-7 в рассматриваемой системе, а Неонол АФ-9-12 продолжает функционировать без нарушений структурированности молекул в суспензии. Значение Vo для КЖТ#3 заметно ниже, чем при других силах внешнего воздействия. Это позволяет утверждать о дезориентации молекул при вибрационном воздействии и снижении сил взаимодействия между молекулами. Значения Vo для остальных КЖТ (КЖТ#1, #3, #5) даже немного снижаются. При такой интенсивности нагрузки и ее влиянии на поверхностное натяжение показатели Vo в целом выравниваются для всех образцов КЖТ. Интересно, что устойчивость всех исследуемых смесей при разных интенсивностях внешней нагрузки изменяется не одинаково. Это наблюдение позволяет в практическом плане сравнивать между собой типы внешнего воздействия в отношении времени, т.е., по существу, типы транспорта, на котором возможна длительная перевозка КЖТ, и типы, на которых длительная перевозка нежелательна ввиду преждевременной потери седиментационной устойчивости. Экспериментальные данные, представленные на рисунке 2.31б, и результаты [86] позволяют в явном виде оценить, насколько ухудшится устойчивость КЖТ при кратковременном внешнем воздействии с учетом его типа в сравнении с технологически обоснованным [81] 72-часовым статическим выдерживанием тех же самых образцов.

Дезориентация молекул ПАВ при определенной интенсивности внешнего воздействия и, как следствие, десорбция молекул диспергатора, а также снижение энергии взаимодействия между твердыми частицами могут оказывать влияние на вязкость КЖТ при транспортировке. Масштаб этого влияния должен быть сопоставим с масштабом, характеризующим вязкость КЖТ до внешнего воздействия (т.е. для синтезированных образцов). Для оценки вклада вязкостных

сил в седиментацию твердых частиц в изучаемых составах КЖТ при наличии и отсутствии внешнего воздействия мы воспользовались определением обобщенного числа Бонда, Bo^* ($Bo^* = Bo - Ca$, где Ca капиллярный номер детерминации $Ca = \mu U_s / \sigma$). В нашем исследовании Bo^* учитывает все три силы, которые действуют на движущиеся твердые частицы в фазе водного раствора, а именно вязкую, капиллярную и вынужденную ударную силу. В качестве характерной скорости при расчете числа Ca использовалась скорость седиментации твердых частиц, U_s , которая рассчитывалась как отношение между толщиной отделившегося слоя жидкости L и временем проведения опыта при наличии / отсутствии внешнего воздействия. Выполненные оценки показали, что порядок значений числа Ca составляет 10^{-3} . При сопоставлении с полученными значениями числа Bo (рисунок 2.31) это позволяет сделать вывод о том, что вклад вязкости в седиментацию твердых частиц при любых рассматриваемых условиях пренебрежимо мал. Кроме того, по аналогии с движением жидкости сквозь пористые среды [88] значения характеризуют равномерное по скорости осаждение твердых частиц с узким диапазоном их распределения по размерам, т.е. монодисперсных частиц.

Обеспечение нормального функционирования ПАВ при заданном внешнем воздействии является критически важной задачей в вопросах транспортировки такого типа топлива вследствие его определяющего влияния на макро- и микроуровне на свойства КЖТ (преимущественно на поверхностное натяжение) и передвижение твердых частиц в объеме водного раствора ПАВ и диспергирующих агентов, соответственно. За пределами решения рассмотренной задачи “гидродинамическим” подходом к масштабированию седиментации суспензий последнее предполагает дополнительно учет общей энергии взаимодействия между частицами и окружающей их средой (межмолекулярные связи, электростатика). Возможно, такой синергетический подход позволит разработать более сложную, но универсальную модель для прогнозирования седиментации в КЖТ. Будущие направления исследований также могут включать определение функций ПАВ и диспергаторов, а также механизма изменения вязкости КЖТ в условиях внешнего воздействия.

Выводы по второй главе

1. Выполнено экспериментальное исследование процессов фазового разделения, седиментационной устойчивости, текучести и реологии КЖТ на основе каменного угля и угольного шлама (сухого углесодержащего отхода флотации каменного угля марки К) с добавлением диспергирующих агентов, разжижителей, понизителей вязкости и водоотдачи в условиях длительного термостатирования образцов (в течение 72 часов) и измерений при температурах от $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выделены 11 образцов КЖТ с отсутствующим фазовым разделением при термостатировании образцов в течение 72 часов при температурах 5 и $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Из них 9 образцов устойчивы к фазовому разделению (с отслоением воды не более 10 %) при более низкой ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) температуре только и при отрицательной температуре ($-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) только 8 композиций.
2. Проведенные измерения реологических свойств 11 образцов в тех же температурных условиях позволили выделить 3 фактора, определяющих совместное воздействие диспергирующих агентов и регуляторов физико-химических свойств: ослабление неньютоновского поведения, снижение значений эффективной вязкости во всем диапазоне скоростей сдвига, гибридный фактор.
3. Влияние температуры топлива в миниканале на его вязкость является существенным. При $Re=0.2-9$ относительная динамическая вязкость снижается значительно – на порядок согласно выведенному эмпирическому выражению в виде степенной функции. Полученное выражение в ограниченном интервале температуры (от $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) позволяет прогнозировать, что при более существенном преобладании инерционных сил ($Re > 100$) вязкость исследуемых КЖТ при течении в миниканале будет превышать вязкость воды при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ не более чем в 10 раз.
4. Снижение температуры топлива от $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ является причиной более чем трехкратного повышения динамической вязкости потока КЖТ в трубопроводе. Существенное увеличение вязкости происходит при температуре топлива около $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже.

5. При отрицательной температуре КЖТ ($-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) и в условиях контролируемого понижения расхода жидкости на насосе продемонстрирована возможность транспортировки КЖТ трубопроводным транспортом; оценены характерные скорости потоков КЖТ и их относительные динамические вязкости.
6. Проведенные эксперименты позволили впервые выделить комплексное влияние основных внешних нагрузок при транспортировке композиционных жидких топлив различными видами транспорта (автомобильный, железнодорожный, водный) на их седиментацию и расслоение.
7. Определены типичные диапазоны изменения коэффициентов отделения воды и значений толщины отделившегося слоя жидкости для составов КЖТ с отличающимися значениями вязкости ($258\text{--}426\text{ мПа}\cdot\text{с}$) и в условиях постоянства поверхностного натяжения ($0.035\text{--}0.037\text{ Н/м}$) при варьировании таких входных параметров транспортировки как амплитуда, частота и время внешнего воздействия в диапазонах $A=0.000048\text{--}0.1\text{ м}$, $f=46.4\text{--}200\text{ Гц}$ и $t=5\text{--}300\text{ мин}$.
8. Полученные результаты позволили рекомендовать железнодорожный транспорт топлив наиболее предпочтительным для перевозки КЖТ. Вибрация позволяет дополнительно перемешивать суспензии при транспортировке. Наименее пригодным для перевозки представляется автомобильный транспорт, так как значения W_0 для него являются наименьшими.
9. С применением модифицированного числа Бонда, представляющего основу разработанного «гидродинамического» подхода к оценке седиментации суспензий, обобщено влияние исследованных эффектов, проявляющихся при транспортировке КЖТ, на седиментацию твердых частиц. Определены диапазоны изменения W_0 ($150\text{--}600$), при которых суспензионные топлива сохраняли стабильность в течение регламентных периодов времени ($3\text{--}5$ суток).
10. Показано, что значения длины капиллярности являются индикатором роста поверхностного натяжения на границе раздела КЖТ-воздух после прикладывания внешнего воздействия на КЖТ, характеризующим отклонения в нормальном функционировании диспергирующих и смачивающих агентов в приповерхностном слое твердых частиц (т.е. десорбцию диспергаторов или

нейтрализацию их действия на поверхности частиц при дезориентации молекул ПАВ).

Глава 3. Термическая конверсия смесевых топлив на основе низкосортных твердых топлив и угольных отходов. Энергетические и экологические характеристики

3.1. Характеристики горения композиционных топлив на основе отходов углеобогащения с жидкими стабилизирующими добавками

В качестве основной твердой составляющей суспензии использован шлам (сухой, обогатительная фабрика «Северная», Кемеровская область, Россия), получаемый в процессе обогащения коксующегося угля. В качестве жидкой составляющей суспензии использована водопроводная вода. Основными добавками композиционного топлива являлись соевый лецитин [8] (фосфолипид+ природный амфотерный ПАВ, E 322, Unitechem Co., Ltd., Китай), рапсовое масло [89], дизельное топливо [90] и лигносульфонат натрия [91] как один из распространенных полимерных стабилизаторов. На сегодняшний день существует широкий выбор поверхностно-активных веществ и стабилизаторов. Выбор \добавок обусловлен интересом к компонентам разного происхождения. В частности, дизельное топливо и турбинное масло имеют нефтехимическую природу, соевый лецитин является продуктом переработки соевого масла, лигносульфонат натрия – продукт переработки древесного сырья. Также обязательным критерием была доступность добавки и низкая зольность. Характеристики твердых и жидких компонентов представлены в таблицах 3.1 и 3.2.

Угольный шлам представляет полидисперсный материал, в котором имеются не только частицы со средним размером 20–30 мкм, но и крупные агломераты размерами 180–200 мкм. Для определения характеристик горения, а также реологических свойств суспензий требовалось получить дисперсность, варьируемую в более узком диапазоне. Поэтому угольный шлам предварительно высушивался в печи при температуре 105 °С в течение 2.5 часов. После этого высушенный компонент измельчался в быстроходной роторной мельнице Pulverisette 14 (конечная степень измельчения 0.08–6 мм; число оборотов ротора 6000–20000 об/мин). Для получения необходимой дисперсности измельченные компоненты просеивались в вибрационном грохоте «ANALYSETTE 3 SPARTAN» (время отсева

3–20 мин, диапазон измерения дисперсности 20–140 мкм, в зависимости от используемых сит). После подготовки твердого компонента размер частиц не превышал 90 мкм.

Таблица 3.1 – Результаты элементного и технического анализа твердых компонентов.

Образец	W ^a , %	A ^d , %	V ^{daf} , %	Q, МДж/кг	C ^{daf} , %	H ^{daf} , %	N ^{daf} , %	S _t ^d , %	O ^{daf} , %
Угольный шлам	–	26.46	23.08	24.83	87.20	5.090	2.05	1.022	4.46

Приготовление композиционных топлив проводилось в следующем порядке. Вода смешивалась с добавками и перемешивалась при помощи магнитной мешалки AIBOTE ZNCLBS-2500 (скорость вращения магнитного якоря 1500 об/мин, время перемешивания ≈10 мин). После чего в емкость засыпался твердый компонент, и суспензия перемешивалась в течение ≈15 мин для получения гомогенной структуры. Угольный шлам постепенно засыпался в емкость для перемешивания, т.к. требовалось избежать образования агломератов. Для определения необходимой массовой доли компонентов использовались аналитические весы Vibra AF 225DRCE (дискретность 10⁻⁶). Используемые в экспериментах топливные смеси перечислены в таблице 3.3.

Таблица 3.2 – Свойства жидких компонентов.

	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Зола, %	Температура вспышки, °С	Температура зажигания, °С	Теплота сгорания, МДж/кг
Рапсовое масло	911	0.03	242	–	39.52
Дизельное топливо	820	–	40–85	200	42.4
Отработанное турбинное масло	868	0.03	175	193	44.99

На рисунке 3.1 представлена схема стенда для определения характеристик зажигания и горения топливных смесей. Трубчатая муфельная печь R50/250/13 Nabertherm GmbH (максимальная температура нагрева до 1100 °С, внутренний

диаметр муфельной трубы 30 мм) использовалась в качестве камеры сгорания; высокоскоростная видеокамера Phantom Miro C110 (частота записи не менее 400 fps при разрешении 768×768 пикселей, минимальная возможная межкадровая задержка 198.4 мкс, систематическая погрешность видеокамеры ограничена максимальной возможной частотой записи, которая составляет 5040 fps при разрешении 896×720), применялась для регистрации и визуализации процессов зажигания и горения; тепловизор Testo 885-2 (инфракрасное разрешение 320x240 пикселей, рабочие диапазоны: -30–100 °С; 0–350 °С; 0–650 °С; 350–1200 °С, систематическая погрешность измерения температуры ±2 °С) использовался для определения максимальной температуры горения образцов. Для определения концентраций антропогенных выбросов использовался газоанализатор Testo-340. Устройство линейного перемещения использовалось для транспортировки топливных образцов в камеру сгорания. Управление процессами видеофиксации и транспортировки осуществлялось при помощи ПК с предустановленным ПО.

Таблица 3.3 – Состав топлив (указаны массовые доли).

№	Наименование
1	50% угольный шлам, 49% вода, 1% лигносульфонат натрия
2	50% угольный шлам, 49% вода, 1% дизельное топливо
3	50% угольный шлам, 49% вода, 1% рапсовое масло
4	50% угольный шлам, 49% вода, 1% соевый лецитин
5	50% угольный шлам, 50% вода

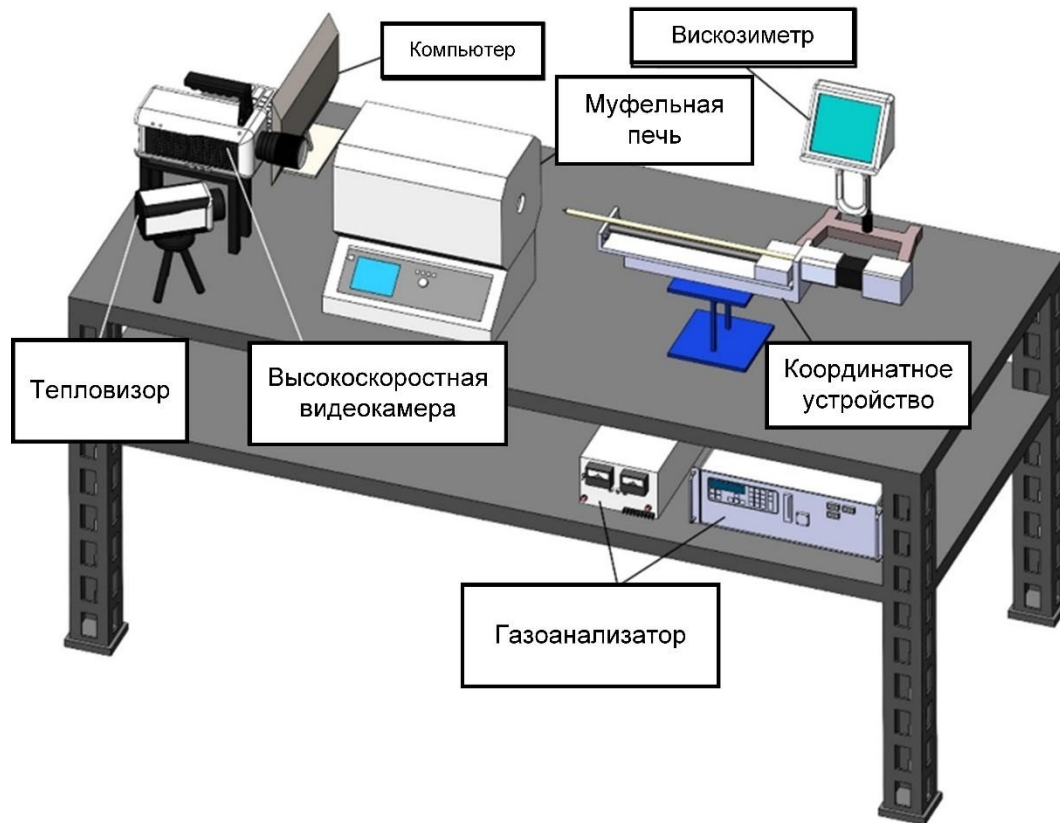
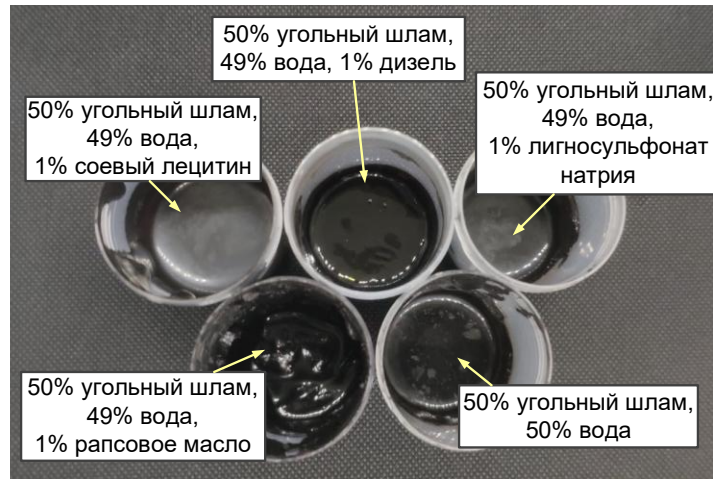


Рисунок 3.1 – Схема экспериментального стенда для определения характеристик зажигания и горения композиционных жидких топлив [92].

На рисунке 3.2 представлен внешний вид используемых топливных композиций. При варьировании концентрации добавок даже в малых диапазонах наблюдается изменение внешнего вида суспензий. В некоторых случаях за счет высокой вязкости, суспензия больше похожа на пасту, которая характеризуется низкой текучестью и высокой стабильностью. Также могут появляться пленки на поверхности топливной смеси.



(a)



(б)

Рисунок 3.2 – Внешний вид добавок (а) и приготовленных суспензий (б) [92].

3.2. Вязкость и стабильность суспензий на основе угольного шлама

Для приемлемого использования суспензии в технологическом процессе необходимо сохранение стабильности ее свойств и структуры при хранении, перекачивании и распылении. Последнее особенно актуально при использовании вихревых топок, паровых и водогрейных котлов с форсунками для распыления суспензии. Рисунок 3.3 иллюстрирует установленные зависимости вязкости топливных композиций от скорости сдвига, а также данные о значениях индекса отделения воды при хранении суспензий. Все изученные смеси являлись неньютоновскими жидкостями с ярко выраженным псевдопластичным поведением – вязкость уменьшалась при увеличении скорости сдвига. Исследования [93–95] установили, что для удовлетворительной транспортировки и распыления необходимо, чтобы вязкость суспензии при скорости сдвига 100 с^{-1} не превышала $1000\text{--}1200 \text{ мПа}\cdot\text{с}$. Экспериментальные данные (рисунок 3.3а) показывают, что все исследуемые смеси соответствуют этому условию. Можно сделать вывод, что наименьшая нагрузка на насосное оборудование будет при использовании КЖТ без добавок и с добавкой отработанного турбинного масла (5% масс.) и лигносульфоната натрия (1%). Эти суспензии наименее вязкие в широком диапазоне изменения скорости сдвига.

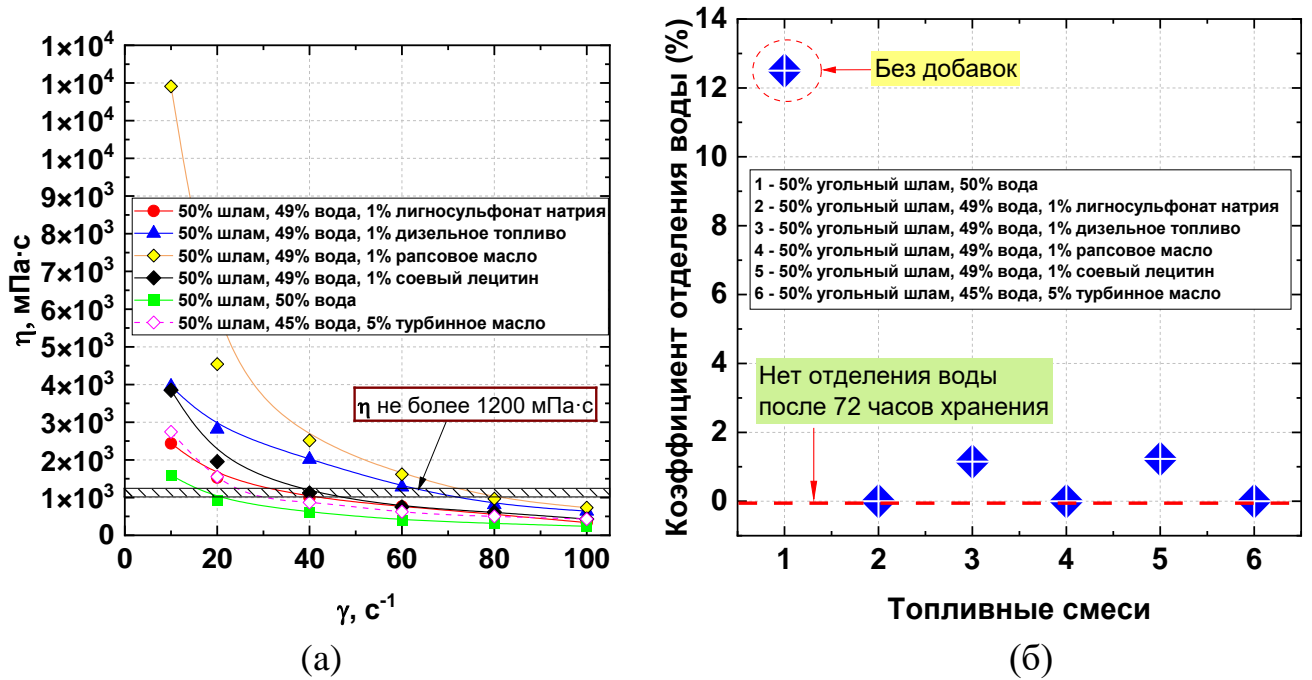


Рисунок 3.3 – Зависимости вязкости топлив от скорости сдвига (а) и коэффициент отделения воды (б) [92].

Суспензия на основе угольного шлама без вспомогательных добавок имела самую низкую вязкость (рисунок 3.3а) и была наименее стабильной (рисунок 3.3 б). С точки зрения практического использования, существенная неоднородность сжигаемого топлива может приводить к дисбалансу показателей работы котла – например, угасанию пламени, резким колебаниям температуры горения, снижению или, наоборот, росту тепловыделения. Поэтому низкостабильные суспензии нуждаются в дополнительных веществах, способных приостановить седиментацию. В целом, смеси на основе угольного шлама более стабильны, чем суспензии на основе каменного угля с идентичной загрузкой твердого компонента. Вероятнее всего, этому способствует наличие в угольном шламе некоторого количества флотационных агентов, которые применяют в технологическом процессе обогащения сырого угля. Используемый в данном исследовании угольный шлам гидрофилен, суспензии на его основе не образуют при хранении агрегированного осадка. Осадок рыхлый и неплотный, что позволяет с помощью вторичного перемешивания восстановить гомогенность смеси.

Скорость седиментации частиц суспензии эффективно снижалась при добавлении эмульгатора, масел и поверхностно-активного вещества. Масляные

суспензии оказались более стабильными по сравнению с водными. При использовании масла стабильность высокая за счет образования устойчивых структур, в которых частицы угля сцеплены с молекулами воды и каплями масла. Однако рапсовое масло, оказывая стабилизирующий эффект, приводило к сильному росту вязкости суспензии в диапазоне скорости сдвига $10\text{--}60\text{ с}^{-1}$. Добавка отработанного турбинного масла увеличивала вязкость, но в достаточно ограниченном масштабе (рисунок 3.2а). Использование соевого лецитина и дизельного топлива в качестве дополнительных компонентов суспензии ведет к улучшению седиментационной устойчивости, но с меньшей по сравнению с маслами эффективностью. Отдельно можно выделить лигносульфонат натрия. Данное вещество имеет большой потенциал в качестве эффективной присадки к низкосортным топливным суспензиям. В проведенных экспериментах топливо с добавкой лигносульфоната натрия не расслаивалось в течение длительного времени ($WSR=0\%$), т.е. его стабилизирующий эффект аналогичен маслам. При этом вязкость полученной суспензии превышала вязкость суспензии без добавки только при малых скоростях сдвига (разница около 60% при скорости сдвига 10^{-1} с). Срок хранения суспензии с добавкой масел или лигносульфоната натрия может быть очень продолжительным – более 10 суток. Это позволит создать большие объемы резервных запасов топливных суспензий, которые могут сразу использоваться для сжигания в котле без применения смесителей.

3.3 Горение стабилизированных суспензий на основе угольного шлама

На рисунке 3.4 представлены видеокadres процесса горения композиционного жидкого топлива. На первом этапе в приповерхностном слое капли происходили интенсивный прогрев, испарение жидких компонентов и выход горючих газов из твердых частиц. На втором этапе регистрировалось гомогенное горение летучих и горючих газов вокруг капли суспензии. Третий этап характеризовался зажиганием коксового остатка и его гетерогенным горением. Эксперименты показали, что температура устойчивого газофазного зажигания (с последующим гетерогенным

горением) топливной смеси «50% угольный шлам, 49% вода, 1% дизель» составила около 370 °С. Инициирование горения для всех остальных суспензий происходило при температуре около 400 °С.

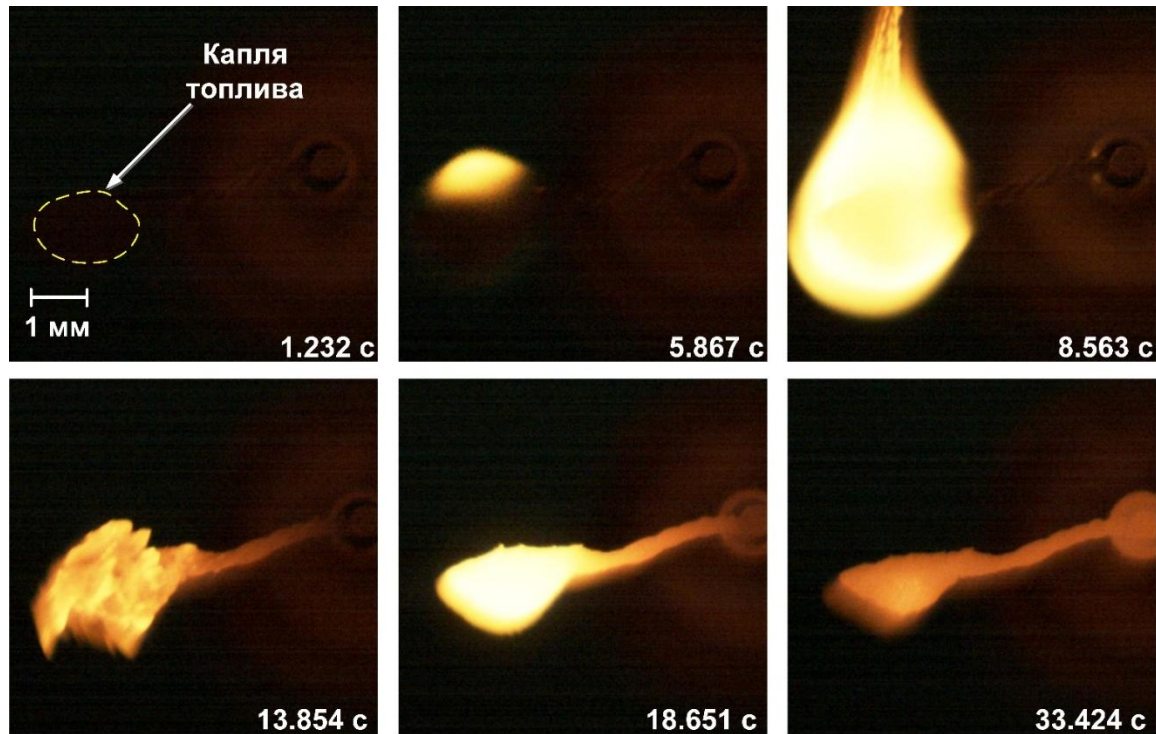


Рисунок 3.4 – Видеокадры горения капли топливной смеси «50% угольный шлам, 49% вода, 1% дизельное топливо» при $\approx 900^{\circ}\text{C}$ [92].

На рисунке 3.5 представлены установленные зависимости времени задержки газофазного и гетерогенного зажигания капель топлив от температуры в камере. Данные показатели особенно важны при определении расходов топлива в камеру сгорания и времени нахождения топлива до полного выгорания. В случае неправильной настройки котельного агрегата возникает большая вероятность срыва пламени и затухания котла, что приводит к прекращению процесса генерации тепловой энергии. Заметное ускорение (на 15–20%) как газофазного, так и гетерогенного зажигания было возможно за счет использования в составе суспензии лигносульфоната натрия и отработанного турбинного масла. Последнее наиболее эффективно интенсифицировало зажигание за счет высокой концентрации (5% масс.), наиболее низкой температуры воспламенения, высокой теплотворной

способности. Большое тепловыделение на этапе газофазного горения паров масла и летучих компонентов приводит к росту скоростей всех эндо- и экзотермических реакций, что ускоряет выполнение условий зажигания коксового остатка. Рапсовое масло, лигносульфонат натрия и дизельное топливо в меньшей степени влияли на газофазное и гетерогенное зажигание суспензии на основе угольного шлама. Суспензия с добавлением соевого лецитина характеризовалась наибольшими значениями задержки газофазного и гетерогенного зажигания (рисунок 3.5). Соевый лецитин как таковой не является высокореперативным компонентом (в отличие, например, от турбинного масла), поэтому не дает эффекта ускорения зажигания. Эксперименты показали, что лецитин, по природе являясь эмульгирующим агентом, действуют как стабилизаторы суспензии. Поэтому вероятно за счет этих свойств и невысокой термической реактивности лецитин может тормозить испарение воды на начальной стадии нагрева топлива (рисунок 3.5а). Все исследуемые смеси проявляли близкую чувствительность к изменению температуры в печи – наблюдалось снижение τ_{d1} и τ_{d2} , в среднем, в 1.5–1.6 раза при увеличении температуры от 700 °С до 900 °С.

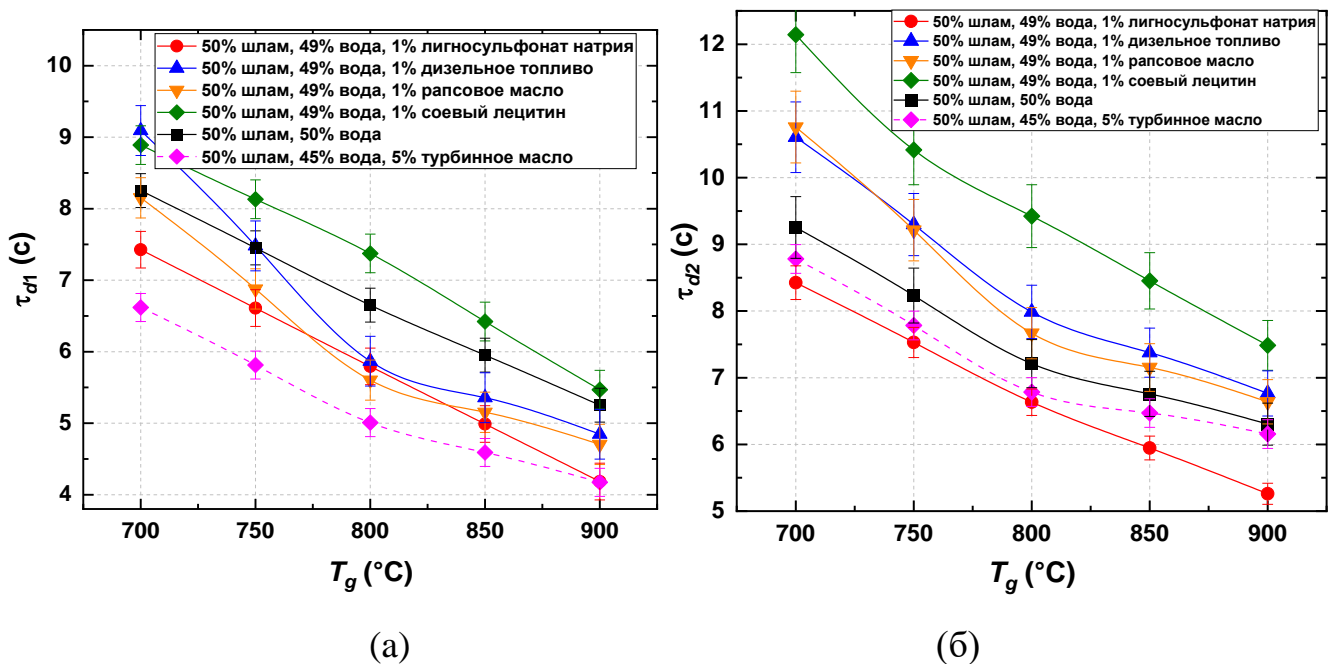


Рисунок 3.5 – Зависимости времен задержки газофазного зажигания (а) и гетерогенного зажигания (б) от температуры в камере сгорания для топливных смесей на основе угольного шлама с различными добавками [92].

Зарегистрированные в экспериментах времена горения капель суспензий и максимальные температуры горения коксового остатка представлены на рисунке 3.6. Параметр τ_b представляет совместную продолжительность газофазного и гетерогенного горения топлива. Время горения имеет сложную зависимость от температуры в печи. Факторами, определяющими значения τ_b , являются: свойства топлива (особенно зольность и углеродосодержание), скорость теплообмена между газом и компонентами топлива, теплотворная способность топлива, температура в зоне горения. Эти факторы также являются во многом связанными друг с другом. Для суспензии без добавок и топлив с добавками рапсового масла, дизельного топлива, соевого лецитина, лигносульфоната натрия зарегистрирован близкий характер изменения времени горения при увеличении температуры (рисунок 3.6а). Для этих топлив времена горения при 800 °С больше, чем при пониженной температуре в печи. Увеличение теплового потока привело к тому, что большее количество горючего участвовало в реакции. Соответственно, длительность процесса возрастала. Температура в печи, равная 700 °С, является недостаточной для выгорания топлива. В промышленной практике такая температура используется достаточно редко, но полученные данные указывают на то, что рабочая температура в топке должна быть не меньше 800 °С для предотвращения процесса затухания котельного агрегата. Дальнейшее повышение температуры в лабораторной камере сгорания до 900 °С снижало время горения топлива за счет увеличения скорости окисления. В целом время горения капель достаточно большое – превышает в 2–3.5 раза длительность эндотермической стадии. На этапе пуска котельного агрегата длительный период горения при недостаточно высокой температуре может быть причиной затухания пламени, значительных отклонений контрольных показателей от уставок, засорения золонакопителей.

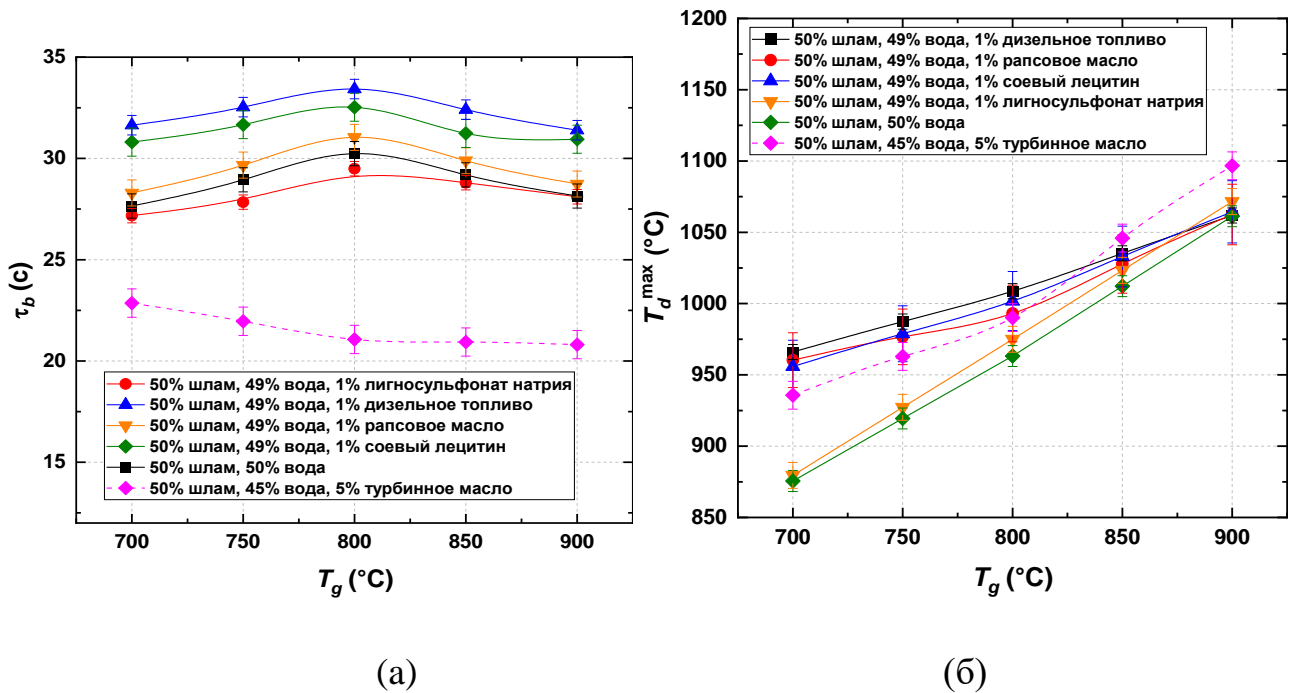


Рисунок 3.6 – Длительности горения топливных суспензий на основе угольного шлама (а) и максимальные температуры выгорания (б) при разных температурах в камере сгорания [92].

Согласно полученным данным, наименьшая длительность горения наблюдалась у топлива с добавлением отработанного турбинного масла. Время горения капли этой суспензии не превышало 23 с при 700 °С и с увеличением температуры в муфельной печи снижалось. Использование турбинного масла снижает время горения, в среднем, на 30% относительно суспензии без добавок. Максимальная температура горения коксового остатка зарегистрирована для суспензии с добавкой турбинного масла – около 1100 °С при температуре в печи около 900 °С. Калорийные добавки-стабилизаторы (дизельное топливо, рапсовое масло) также способствовали увеличению пиковой температуры поверхности коксового остатка на 60–90 °С (рисунок 3.6б).

Результат связан со снижением доли несгоревшей части топливной смеси при увеличении температуры в камере сгорания. Эмиссия диоксида серы определяется исходным серосодержанием смеси. Соответственно, рост выбросов обусловлен, в основном, более полным выгоранием топлива при увеличении интенсивности теплового потока. Аналогичный принцип обуславливает рост NO при увеличении температуры в камере (рисунок 3.7б). Условия эксперимента не позволяют

образовываться термическим оксидам азота из-за недостаточно высокой температуры. Поэтому концентрации NO в дымовых газах лимитируются, в основном, исходным азотосодержанием топлива. Серо- и азотосодержание всех исследуемых суспензий определяется преимущественно угольным шламом. Используемые добавки вносят малый вклад вследствие низкой концентрации. Несмотря на это, для разных составов регистрировалась разница в выбросах SO₂ и NO в диапазоне 20–35 ppm. Эта разница достаточно мала. Для промышленных объектов ее можно считать незначительной. Отличие обусловлено тем, что добавки оказывают влияние на степень выгорания топлива и температуру в зоне горения. Это, в свою очередь, приводит к интенсификации окисления соединений азота и серы в топливе. Суспензия без добавок характеризовалась минимальными выбросами. Пиковыми значениями SO₂ (около 100 ppm при 900 °C) характеризовалась смесь с добавкой дизельного топлива. Суспензии с добавкой соевого лецитина и отработанного турбинного масла имели максимальные выбросы NO при горении (около 160 ppm при 900 °C).

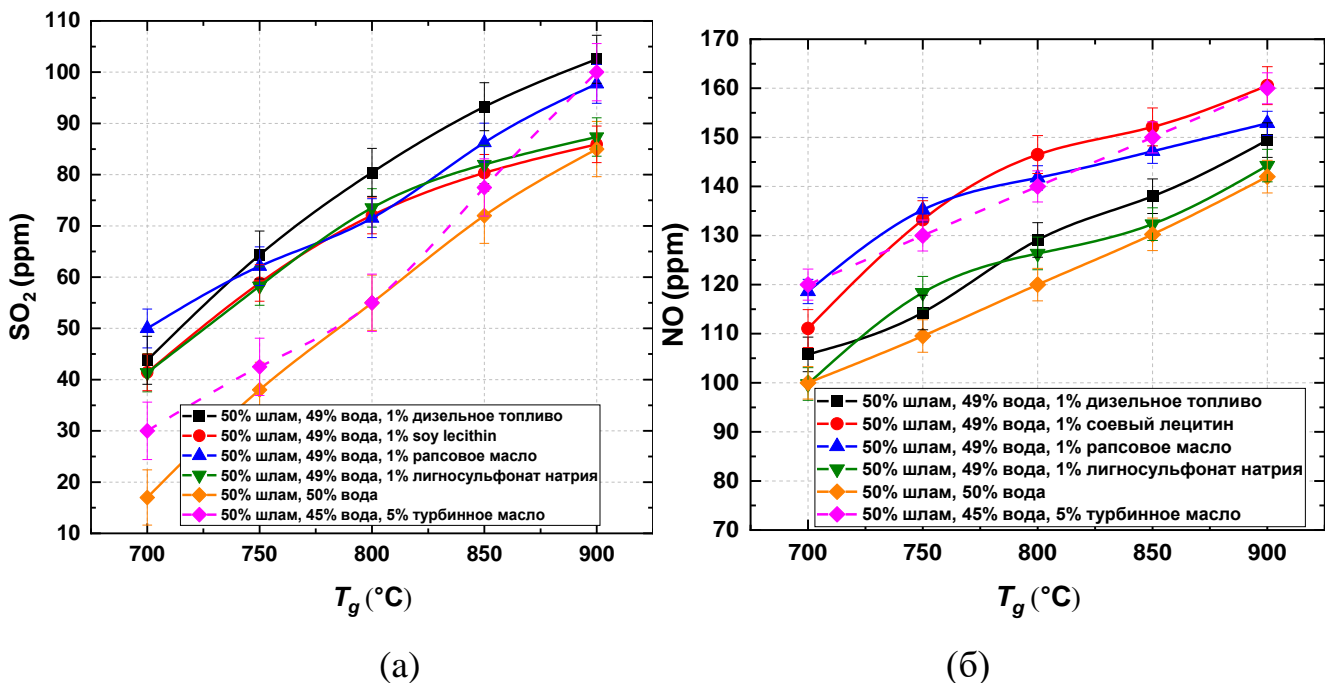


Рисунок 3.7 – Влияние температуры в печи на выбросы SO₂ (а) и NO (б) при горении топливных суспензий [92].

3.4. Относительная эффективность суспензий на основе угольного шлама

На основе экспериментальных данных вычислены относительные показатели, характеризующие определенные приоритеты использования суспензий на основе угольного шлама. Рассчитаны показатели по следующим категориям: (а) вязкость и стабильность; (б) горение; (в) эмиссия (учтены NO, SO₂, CO и CO₂). Итоговая эффективность топлива оценивалась на основе всех рассмотренных показателей, а также себестоимости. Расчет относительных показателей основан на использовании многокритериальной оценки, а именно метода средневзвешенных сумм. На рисунке 3.8 представлена диаграмма показателей эффективности топливных смесей по каждой группе выбранных критериев, а также итоговый относительный показатель, рассчитанный на основе всех характеристик и себестоимости топлива. Несмотря на вариации отдельных составляющих, итоговый показатель эффективности все суспензий был достаточно близким и менялся в ограниченном диапазоне 0.76–0.91. Это обусловлено тем, что факторы разной природы могут взаимно друг друга компенсировать. Так, например, суспензия на основе угольного шлама без добавок, имея низкий относительный показатель по вязкости и стабильности, имеет достаточно высокий итоговый показатель (0.860) за счет низкой стоимости и низких выбросов. Суспензия с составом «50% угольный шлам, 45% вода, 5% турбинное масло» получила максимальный рейтинг практически по всем составляющим, а также в финальной оценке ($A_n \approx 0.906$). Если рассмотреть оставшиеся топлива, то наиболее перспективной по комплексу характеристик является смесь с добавлением лигносульфоната натрия ($A_n \approx 0.865$). Наименьшая итоговая эффективность ($A_n \approx 0.763$) характерна суспензии с добавлением соевого лецитина.

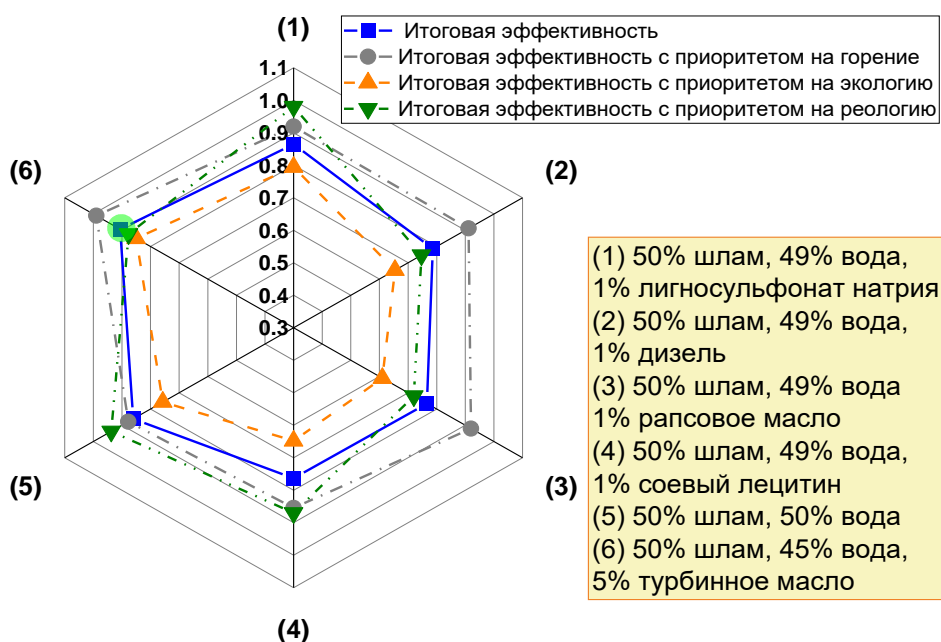


Рисунок 3.8 – Итоговые относительные показатели суспензий [92].

Выводы по третьей главе

- Используемые стабилизирующие добавки (соевый лецитин, рапсовое масло, лигносульфонат натрия) оказывали ограниченное влияние на характеристики горения суспензий из угольного шлама. Дизельное топливо в количестве 1% снижало температуру зажигания суспензии из угольного шлама на 30 °С и ускоряло газофазное зажигание в среднем на 10–12%. Выраженный комплексный эффект (реология, зажигание, горение, выбросы) наблюдался только при использовании добавки с большей концентрацией, что зарегистрировано для суспензии с добавлением 5% отработанного турбинного масла. Использование реакционноспособных стабилизирующих добавок способно уменьшить проблему неполного выгорания низкосортных суспензий. Температура в камере должна быть не менее 800 °С для улучшения выгорания. Используемые добавки вносят малый вклад в выбросы SO_2 и NO вследствие малой концентрации.
- Использование добавки с долей 1% позволило ограничить седиментацию. Наиболее эффективными были рапсовое и турбинное масла, а также лигносульфонат натрия. Дизельное топливо и соевый лецитин также хорошо

стабилизировали суспензию, снижая индекс отделения воды в 6 раз относительно случая без добавки. Также использование добавок привело к увеличению вязкости топлив примерно в 1.5–2 раза. Однако это выражено в большей степени при скорости сдвига менее 60 с^{-1} .

3. Значение итогового относительного показателя эффективности для рассмотренных топливных смесей варьировалось в диапазоне $A_n \approx 0.763–0.906$. Наиболее эффективными оказались суспензии с добавками отработанного турбинного масла и лигносульфоната натрия. Их показатель эффективности по комплексу значимых характеристик составлял 0.906 и 0.865, соответственно. Смесь с добавкой соевого лецитина является наименее перспективной как, по многокритериальной оценке, так и на основе технико-экономического анализа. Затраты на полный цикл приготовления такого топлива будут выше на 7.5%, чем при использовании угля. Для остальных топлив срок окупаемости капитальных вложений составит около 1 года.
4. Наибольшая эффективность снижения концентраций оксидов серы (на 65%) и азота зарегистрирована при использовании 10% карбоната кальция в составе топливной смеси совместно с каменным углем. Использование одновременной подачи диспергированного угля и карбоната кальция в камеру сгорания является наиболее эффективным способом снижения концентраций основных антропогенных оксидов (на 40–60% относительно однородного каменного угля) по сравнению с методом перекачивания дымовых газов через трубку с адсорбентом.
5. При использовании углей и отходов углеобогащения совместно с добавкой карбоната кальция, необходимо контролировать температурные режимы работы установок, т.к. наибольшая эффективность секвестрирования SO_2 в золе для каменного угля достигнута при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, для бурого угля при $800 \text{ }^\circ\text{C}$, а для угольного шлама при $900 \text{ }^\circ\text{C}$.
6. Применение карбоната кальция в составе топливной смеси приводит к увеличению зольности топлива на 7–10% по отношению к углю. Однако снижение концентраций основных антропогенных оксидов для углей и

угольного шлама может варьироваться в диапазоне 20–65%. Содержание сульфата кальция, оксида кальция и оксида серы в зольном остатке при использовании карбоната кальция увеличивается на 0.5–17.5%.

Глава 4. Термическая конверсия композиционных топлив на основе углеводородного топлива и отходов нефтедобычи с добавкой технических жидкостей и компонентов растительного происхождения

4.1. Характеристики и свойства композиционных топлив на основе отходов нефтедобычи

Нефтепродукты являются одним из ключевых и стратегически важных ресурсов для всех видов промышленности и транспорта [96]. Однако добыча нефти и ее дальнейшая переработка сопровождаются образованием и накоплением нефтешламов, представляющих смеси легких и тяжелых фракций сырой нефти, воды и твердых примесей (преимущественно глины, песка, щелочноземельных металлов) [97,98]. Термическая утилизация нефтешламов является одним из перспективных направлений для энергогенерации вследствие больших накопленных объемов и высоких скоростей формирования [99]. Только на нефтеперерабатывающих предприятиях выход нефтешламов составляет, как правило, не менее 0.1% от массы сырья. Например, нефтяная промышленность Индии ежегодно производит около 20 000 т нефтесодержащих шламов [100]. В Китае производство нефтешламов превысило 12 000 000 т в год, что привело к негативному экологическому воздействию [101]. В среднем по миру один типичный нефтеперерабатывающий завод производительностью около 12 000 м³/день ежегодно производит не менее 30 000 т нефтесодержащих отходов [102]. В мире накапливается не менее 10 000 млн т нефтешлама в год [103]. На сегодняшний день наиболее распространенным методом обращения с нефтешламами является их складирование в хранилищах-накопителях на территориях предприятий нефтедобычи и топливно-энергетического комплекса [104]. По мере их накопления повышается риск неконтролируемых разливов нефтешламовых отложений, приводящих к токсичному загрязнению почв и близлежащих водоемов, что наносит значительный вред не только биосфере, но и напрямую населению. Шламонакопители представляют высокую пожароопасность и требуют непрерывного контроля и технического обслуживания. На сегодняшний день

существует устойчивая тенденция, направленная на поиск и разработку новых методов обращения с нефтешламами [105–108]. В данной главе исследованы смеси на основе нефтяного шлама и ряда компонентов нефтяного и растительного происхождения – дизельного топлива, метилового спирта, метиловых эфиров жирных кислот растительных масел, а также технической воды. Для смесевых топлив на основе нефтешламов выполнена расширенная апробация на лабораторной установке и испытательном стенде, количественная и качественная оценка на этапах приготовления, хранения, распыления, горения топлива. Вычислен интегральный показатель, объединяющий ключевые характеристики топлив с последующим выявлением наиболее перспективных топливных композиций.

Выполненный раздел диссертации направлен на комплексное изучение особенностей технологического использования новых топливных смесей, совокупных показателей, общего технико-экономического потенциала вовлечения компонентов ископаемого и биологического происхождения в совместную утилизацию. Целесообразно сделать существующие подходы к сжиганию нефтешламов более безопасными, эффективными и экономически выгодными. Полученные результаты представляют интерес для развития технологий вторичного использования отходов и маловостребованных топлив в теплоэнергетике, включая пиролиз и газификацию. Результаты имеют важное значение при планировании и проведении промышленных испытаний установок для энергетической утилизации нефтяных шламов и невостребованных продуктов нефтепереработки. Полученные результаты и база данных являются основой для проектирования систем и технологических циклов, адаптированных для прямого сжигания многокомпонентных топлив, а также для развития технологий термической конверсии композиционных смесей с получением вторичных продуктов и тепловой энергии.

4.1.1. Компонентный состав топлив

Исходным компонентом являлся нефтешлам с месторождения Томской области, Россия. Его фракционный состав: 48.4% нефтепродуктов, 38.4% воды и 13.2% зольных примесей (здесь и далее указаны массовые доли). Тяжелая и легкая фракции нефти составляли 78% и 22%, соответственно. Неорганическая часть представлена карбонатными минералами и песком (41% и 59%, соответственно). Размер твердых включений не превышал 500 мкм. В качестве добавок использовались: масла растительного (рапсовое, рыжиковое, отработанное кулинарное подсолнечное масло) и древесного происхождения (масло талловое дистиллированное); метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) этих масел; спирт метиловый; дизельное топливо; вода техническая.

Компоненты имели разное происхождение. В частности, дизельное топливо, спирт метиловый, растительные масла и дистиллированное талловое масло получены от коммерческих поставщиков. Кулинарное подсолнечное масло получено от предприятия пищевой отрасли. Вода техническая получена при техническом обслуживании тепловых сетей. Все метиловые эфиры жирных кислот получены в лаборатории методом переэтерификации исходных масел. Процесс осуществлялся при атмосферном давлении и температуре 50 °С в присутствии катализатора гидроксида калия. Вязкость кинематическая измерялась с применением реометра Brookfield DV3T (диапазон измерений 1–6·10⁶ мПа·с, точность ±1%).

Доля добавки варьировалась от 0% до 15%. Масса компонентов определялась с использованием аналитических весов Vibra AF 225DRCE (дискретность 10⁻⁵ г). Компоненты смешивались при помощи магнитной мешалки AIBOTE ZNCLBS-2500 (температура при перемешивании 20±2 °С, скорость вращения магнитного якоря 1500 об/мин, длительность перемешивания 10 мин). Добавки к нефтяному шламу выбирались с целью представления достаточно полного спектра горючих компонентов как растительного, так и ископаемого происхождения. Большинство добавок характеризуется высокой доступностью в регионах накопления нефтешламов. Метиловые эфиры масел являются одним из наиболее перспективных

видов биотоплива, сырье для их изготовления является возобновляемым ресурсом, а выбросы диоксида углерода – углероднейтральными ввиду растительного происхождения сырья. Отработанные кулинарные масла являются наиболее распространенными в густонаселенных регионах. Непищевое рыжиковое масло представляет интерес, поскольку оно производится из рыжика посевного – перспективной энергетической культуры [109], пригодной для культивации во многих регионах, в том числе северных. Рапс также рассматривается как сырье для получения биотоплива [110].

4.1.2. Стенд и методика

Для исследования закономерностей реагирования при нагреве капель жидких композиционных топлив на основе нефтешламов использован стенд, схема которого приведена на рисунке 3.1. Стенд базировался на методе сжигания неподвижной капли топлива в камере сгорания, представленной лабораторной электрической печью с цилиндрическим муфелем. Камера сгорания в виде керамической трубки (LOIP LF-50/500-1200, максимальная температура нагрева до 1200 °С, внутренний диаметр муфельной трубы 50 мм) применялась для обеспечения нагрева топливного образца. После прогрева камеры сгорания до необходимой температуры подготовленная капля топлива помещалась на нихромовую проволоку толщиной 0.2 мм, зафиксированную в автоматизированном податчике. В момент ввода образца в камеру включалась видеозапись, обеспечиваемая высокоскоростной камерой Phantom MIRO C110 (тип изображения – монохромное; максимальное разрешение 1280×800 пикс; минимальное время экспозиции – 1 мкс; максимальная разрядность изображения – 12 бит) с объективом SIGMA 50 мм 1:2.8D MACRO EX. Синхронизация подачи топлива, включения аппаратного обеспечения и измерительного оборудования выполнялась на ПК. Трансляция видеозаписи в реальном времени выполнялась программой Phantom Camera Controls.

В экспериментах регистрировались значения времени задержки зажигания и длительности горения капель, минимальной температуры воздуха, необходимой для зажигания. Под временем задержки зажигания понимался интервал от начала

теплового воздействия на образец до момента регистрации первого признака горения топлива – вспышки парогазовой смеси. Длительность горения характеризует временной интервал от момента регистрации пламенного горения до завершения горения, сопровождаемого исчезновением пламени. Такой подход широко используется при детализации быстропротекающих процессов (с масштабом временных изменений в секундах или десятках секунд). В экспериментах использовались капли фиксированного среднего размера 2 ± 0.1 мм. Контроль размера капель выполнялся по их начальным изображениям, получаемым с помощью видеокамеры и опции Measurement в программе Phantom Camera Control. Предварительно выполнялась калибровка с применением трех термопар с малым временем отклика (тип К, диапазон измерений 0–1600 °С, погрешность ± 1 °С, время отклика не более 0.5 с). Снимались температурные тренды вблизи капли и совмещались с видеозаписью. Критерием зажигания являлся локальный рост температуры (выше температуры в камере сгорания) и соответствующее появление видимой вспышки. Эксперименты выполнялись многократно (не менее 7 измерений при идентичных условиях после исключения грубых ошибок). Систематическая погрешность определения времен процесса не превышала 0.0016 с (исходя из минимальной устанавливаемой скорости записи 600 кадров/с). Результаты многократных измерений обрабатывались в соответствии с протоколами [111]. Исключались грубые ошибки, вычислялся доверительный интервал для каждой серии измерений.

Для определения концентраций основных компонентов дымовых газов использовался лабораторный газоанализатор Тест–1. Образец топлива массой 0.1 ± 0.01 г подавался в камеру сгорания с помощью автоматического податчика. С противоположной стороны устанавливался зонд газоанализатора (рисунок 4.1). После размещения образца отверстия камеры сгорания закрывались крышками с уплотнениями для предотвращения попадания воздуха в камеру сгорания. Отбор пробы дымовых газов выполнялся встроенным насосом и зондом газоанализатора, находящегося в камере сгорания. Фильтр и влагоотделитель использовались для осушения дымовых газов и задержки крупных частиц сажи и летучей золы.

Для изучения характеристик горения индивидуальных компонентов и приготовленных топливных смесей использовался TG анализатор METTLER-TOLEDO TGA/DSC 3+. Образец массой 40 мг помещался в тигель и нагревался от 25 до 1100 °С. Скорость нагрева составляла 20 °С/мин. Процесс протекал в атмосферном воздухе, подаваемом с постоянным расходом 60 мл/мин. Систематическая погрешность измерения температуры составляла ± 0.5 °С, погрешность измерения массы ± 5 мкг. Анализатор подключался к персональному компьютеру и управлялся при помощи ПО STARe. Регистрировались потеря массы образца и величина теплового потока при реагировании.

На рисунке 4.1 представлен испытательный стенд для изучения характеристик горения композиционных жидких топлив на основе нефтешламов и других компонентов. Установка позволяла выполнить первый этап масштабирования данных, полученных при лабораторных исследованиях, на условия повышенного объема сжигаемого топлива. Основным элементом стенда являлась стальная камера размерами 250×250×400 мм с внешней теплоизоляцией и с отверстием для форсунки и газовой горелки. Также стенд включал дымоход; топливный насос; газоанализатор Тест-1; термоэлектрический преобразователь для определения температуры в зоне горения и температуры уходящих газов; ПК; воздушный компрессор для подачи топлива в камеру сгорания; газовую горелку для прогрева топлива при старте распыления. Прогрев камеры выполнялся за счет сжигания древесных отходов. При достижении температуры 700 °С в камеру сгорания подавалось топливо на основе нефтешлама с постоянным объемом 100 мл. Регистрируемыми параметрами являлись температура в камере сгорания и состав дымовых газов. Варьируемыми параметрами являлись состав композиционных топлив, способ их подачи и схема сжигания (слоевая и в распыленном виде).

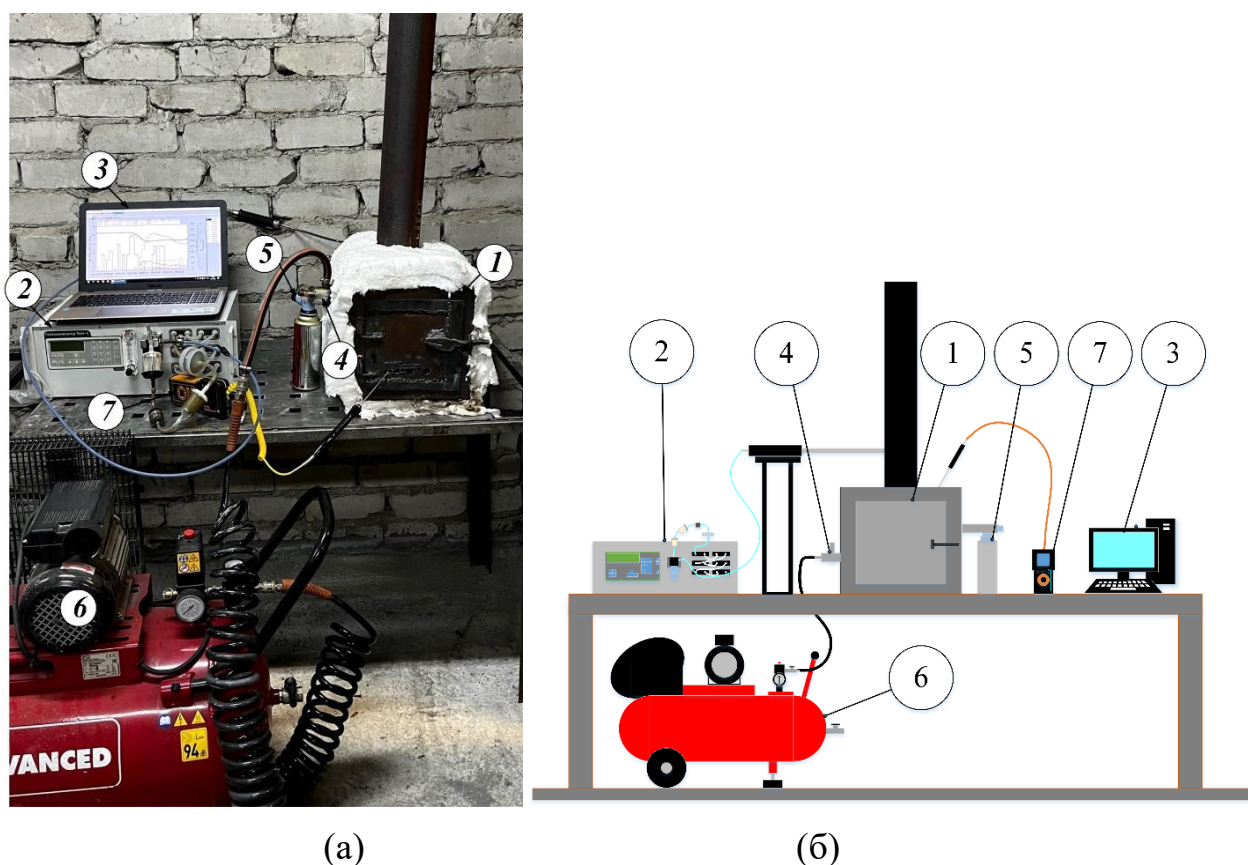


Рисунок 4.1 – Внешний вид (а) и схема (б) испытательного стенда для сжигания топлив в виде слоя или распыленных капель: 1 – печь; 2 – газоанализатор; 3 – ПК; 4 – форсунка; 5 – газовая горелка; 6 – компрессор; 7 – измеритель температуры [112].

4.1.3. Вязкость и стабильность

На рисунке 4.2 представлен внешний вид топливных образцов на основе нефтешлама с добавками дизельного топлива, спирта и МЭЖК рапсового и дистиллированного таллового масла. Поскольку нефтешлам является многокомпонентным отходом, включающим не только разные фракции нефти, но также примеси воды и твердых частиц, смеси на его основе седиментируют. Топливные смеси статически выдерживались в закрытых емкостях при нормальных условиях в течение 7 суток согласно методике [113]. В настоящем исследовании срок хранения обусловлен средним регламентным временем хранения топлив на объектах энергогенерации (до 7 суток) [114], а также возможности логистических поставок дополнительных компонентов к удаленным объектам, расположенным в труднодоступных районах вблизи нефтеперерабатывающих заводов и нефтяных

месторождений. При хранении формировались три слоя разной плотности. Твердые примеси формировали наиболее плотный нижний слой, тяжелые фракции нефти (парафины, нафтены, смолы, асфальтены) формировали средний слой и смесь легких углеводородных фракций, и воды формировали верхний слой.



Рисунок 4.2 – Внешний вид топливных смесей на основе нефтешлама после статического хранения в течение 7 суток [112].

На рисунке 4.3 представлены значения вязкости исследованных топливных композиций. Приемлемой вязкостью с точки зрения транспорта и распыления смесевых топлив считается значение не более 1200 мПа·с при скорости сдвига 100 с^{-1} [115]. Вязкость нефтешлама без добавок составляла около 1875 мПа·с при скорости сдвига 100 с^{-1} , что делает невозможным его перекачивание и распыление без дополнительных мер (например, предварительного нагрева). Использование спирта и технической воды в составе нефтешлама было малоэффективным, с точки зрения снижения вязкости смеси (рисунок 4.4а). Наиболее выраженный эффект зарегистрирован при добавлении 5–15% дизельного топлива – вязкость полученных смесей снижалась до 153–336 мПа·с при скорости сдвига 100 с^{-1} . На рисунке 4.4б представлены значения вязкости композиционных топлив с добавками МЭЖК масел с массовыми долями 5–15% при скорости сдвига 100 с^{-1} . Использование добавок МЭЖК позволяло в 3–3.4 раза снизить вязкость топлива по сравнению с исходным нефтешламом. Зарегистрированная вязкость композиционных топлив с добавками МЭЖК составила 545–635 мПа·с при скорости сдвига 100 с^{-1} .

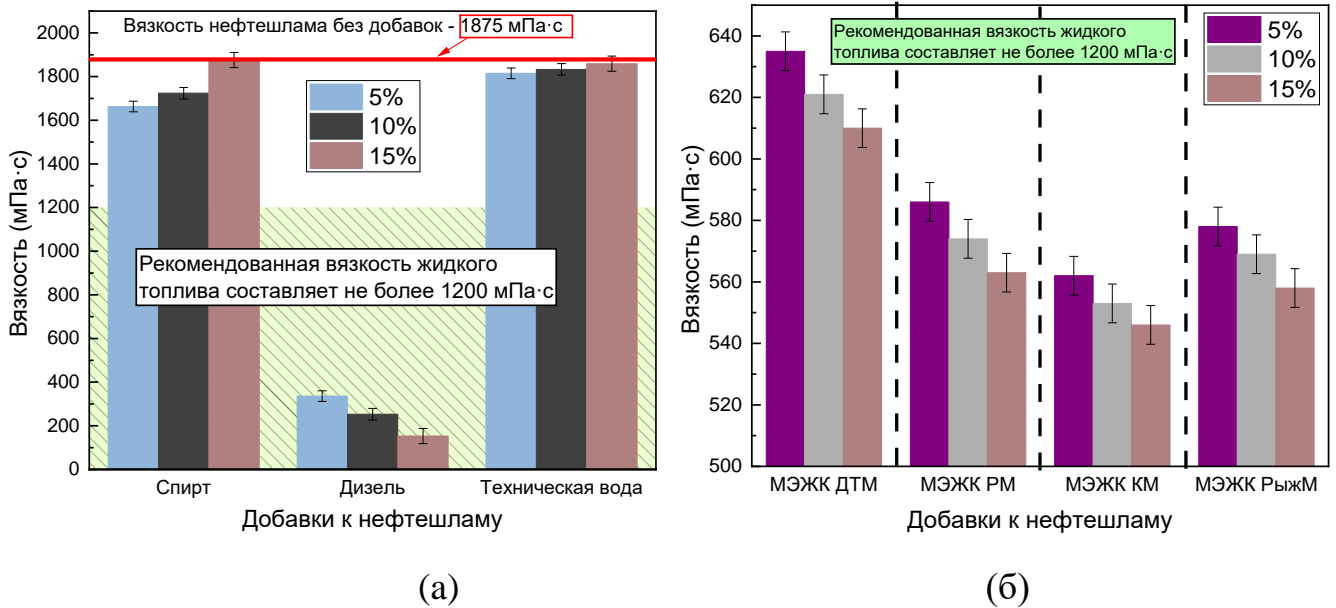


Рисунок 4.3 – Вязкость композиций на основе нефтешлама с добавками спирта, дизельного топлива и технической воды (а), а также добавками МЭЖК масел (б) [112].

4.1.4. Характеристики горения капель топлив

В экспериментах с нагревом капель (с применением стенда, рисунок 3.1) регистрировалась стадийность процесса, характерная многим смесевым топливам, а также частицам твердых [116] и каплям жидких [117,118] топлив. При нагреве выделены два периода: эндотермический и экзотермический. Оба периода могут сопровождаться эффектами микро-фрагментации и микровзрыва в зависимости от состава топлива и внешних условий. Фрагментация капли – самопроизвольное разделение исходной капли топлива на более мелкие капли – частичное или полное. Полное дробление исходной капли также называется микро-взрывом [119]. Микровзрыв и частичная фрагментация в режиме puffing обусловлены многокомпонентностью состава топлива, и, как следствие, разницей в летучести, плотности, температурах кипения компонентов, возникновением центров нуклеации, инициирующих в совокупности локальные вскипания компонентов, рост внутреннего давления и последующую фрагментацию капли. Данные эффекты представляют большой интерес в связи с тем, что они обеспечивают рост скорости окислительных реакций при зажигании и горении топлива, лучшее перемешивание с

окислителем и, как следствие, повышение качества выгорания. В настоящем исследовании для капли нефтешлама без добавок выделены характерные температурные границы отдельных режимов (рисунок 4.4). В частности, общей границей выполнения условий зажигания капель топлив на основе нефтешлама (как с добавками, так и без) являлась температура около 600 °С. При пониженной температуре зажигание капель не реализовывалось в условиях эксперимента. Равномерное зажигание и выгорание реализовывалось в диапазоне температур 600–680 °С. Зажигание капли с последующим микро-взрывным выгоранием регистрировалось при температуре в камере 680–720 °С. При температурах в камере сгорания выше 720 °С процессы вскипания происходили очень быстро и интенсивно. В этом диапазоне еще до зажигания регистрировались puffing и поверхностная фрагментация капли. Микрокапли заполняли объем камеры сгорания с быстрым испарением. Затем реализовывалось зажигание паров и выгорание всего топлива, сопровождающееся микровзрывами капель.

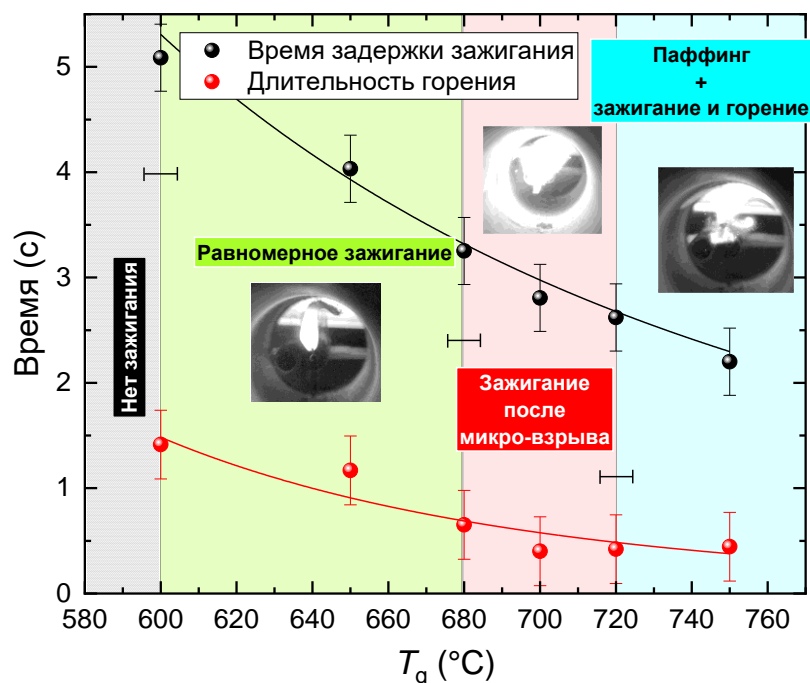
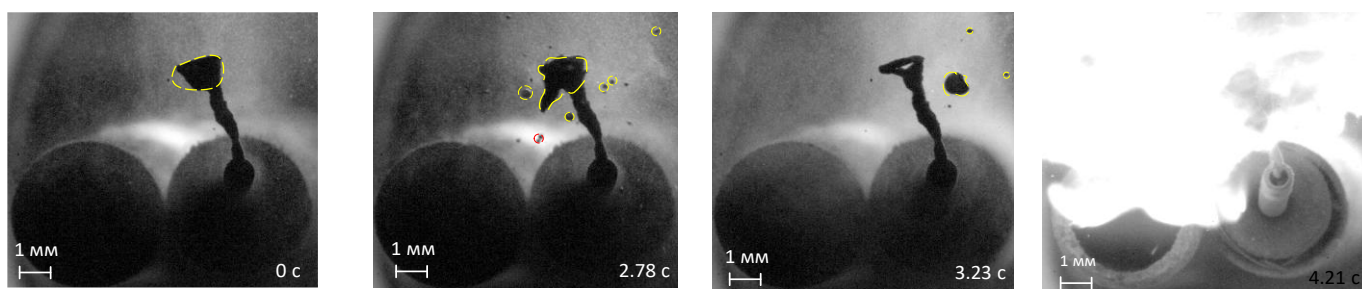
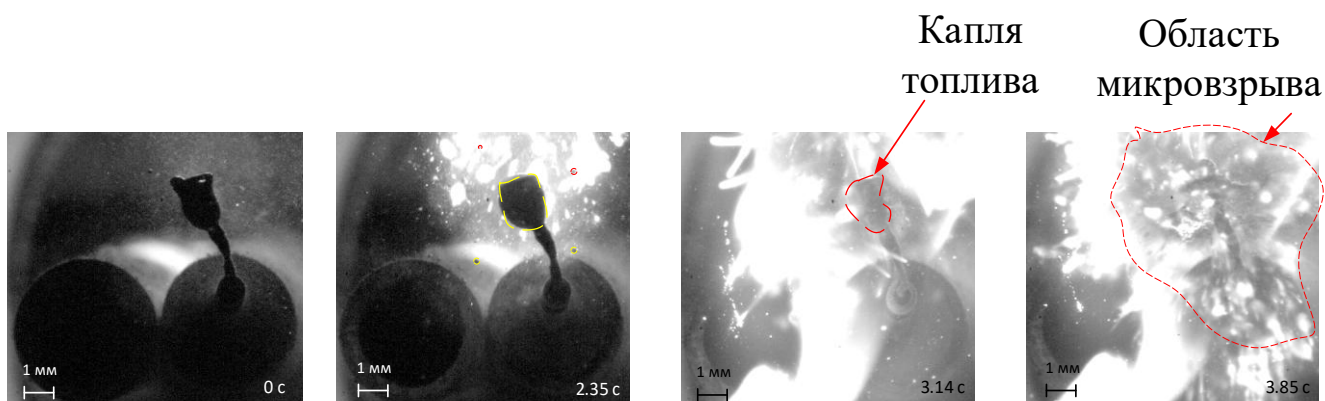


Рисунок 4.4 – Зависимости времени задержки зажигания и длительности горения капель нефтешлама от температуры в камере сгорания [112].

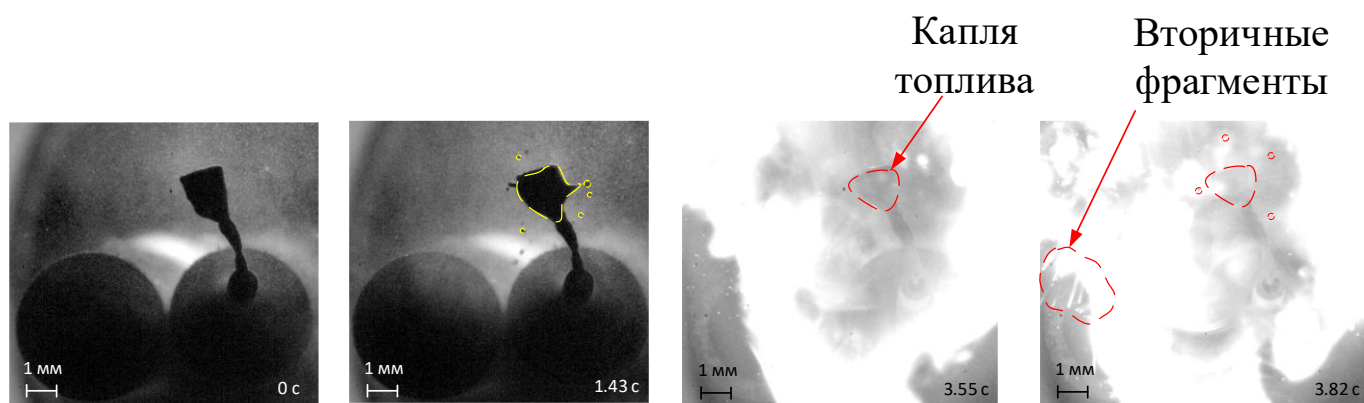
Эксперименты показали, что каждая из используемых добавок меняет температурные границы регистрируемых эффектов. В частности, при нагреве топлив с добавками режим так называемого равномерного выгорания капли не реализовывался, т.е. паффинг и поверхностная фрагментация происходили уже при минимальных температурах, обеспечивающих последующее стабильное зажигание и выгорание образца. В диапазоне 600–670 °С реализовывался режим «микрофрагментация с последующим зажиганием» (рисунок 4.5а), диапазон 670–730 °С обеспечивал режим «микрофрагментация с зажиганием с последующим микровзрывным выгоранием» (рисунок 4.5б) и температура выше 730 °С обеспечивала реализацию режима «микровзрыв и последующее зажигание и выгорание» (рисунок 4.6в). При этом концентрация и тип добавки слабо влияли на температурные границы регистрируемой последовательности эффектов при нагреве.



(а)



(б)



(в)

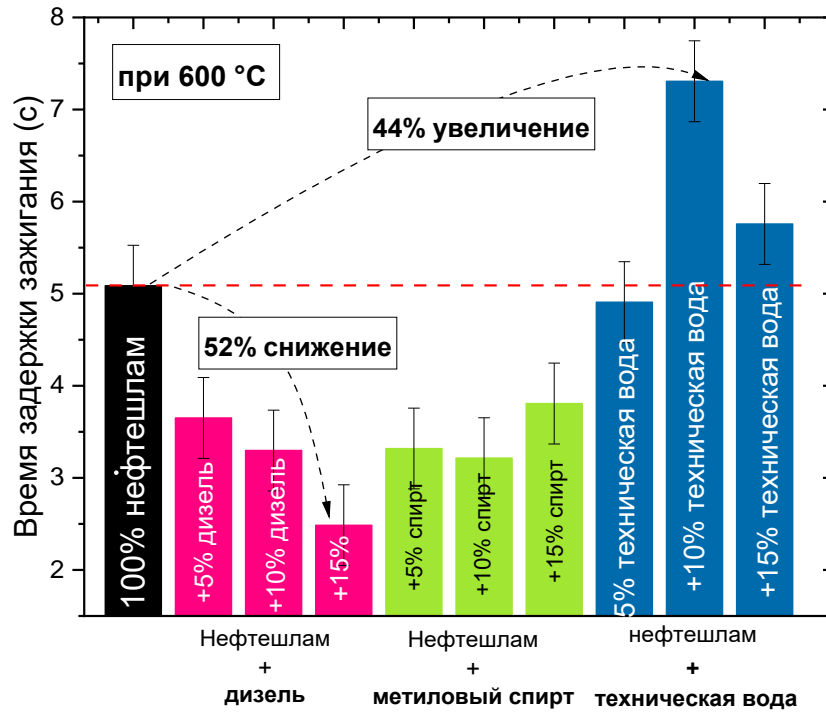
Рисунок 4.5 – Видеокadres горения капли топлива (90% нефтешлам, 10% МЭЖК дистиллированного таллового масла) [112]: (а) при $T_g \approx 600$ °С; (б) при $T_g \approx 700$ °С; (в) при $T_g \approx 750$ °С.

Время задержки зажигания и длительность горения являются одними из ключевых характеристик процесса, с точки зрения выбора конструкции и размеров топki, способа подачи спрея в камеру сгорания, включая размещение форсунки в камере сгорания и прогнозирования расхода топлива. На рисунке 4.6 представлены диаграммы для времени задержки зажигания капле топлива на основе нефтешлама с разными добавками при минимальной температуре окислительной среды в камере сгорания. В таких условиях достаточно наглядно выражено влияние эффекта добавления компонентов на длительность эндотермической стадии при нагреве капли нефтешлама. В частности, смеси с дизельным топливом и метанолом характеризуются минимальными временами зажигания. В зависимости от доли этих добавок (5–15%), снижение времени задержки зажигания капле составляло 20–50% относительно нефтешлама без добавок (рисунок 4.6а). Дополнительное обводнение нефтешлама технической водой свыше 5% приводило к достаточно существенному росту инерционности зажигания капли топлива – до 44%, что обусловлено значительной теплоемкостью воды и дополнительным потреблением теплоты на ее парообразование. При этом регистрировалось снижение времени задержки зажигания при увеличении доли дополнительной воды в смеси от 10% до 15%. В данном случае рост доли воды усиливал поверхностную микро-фрагментацию капли

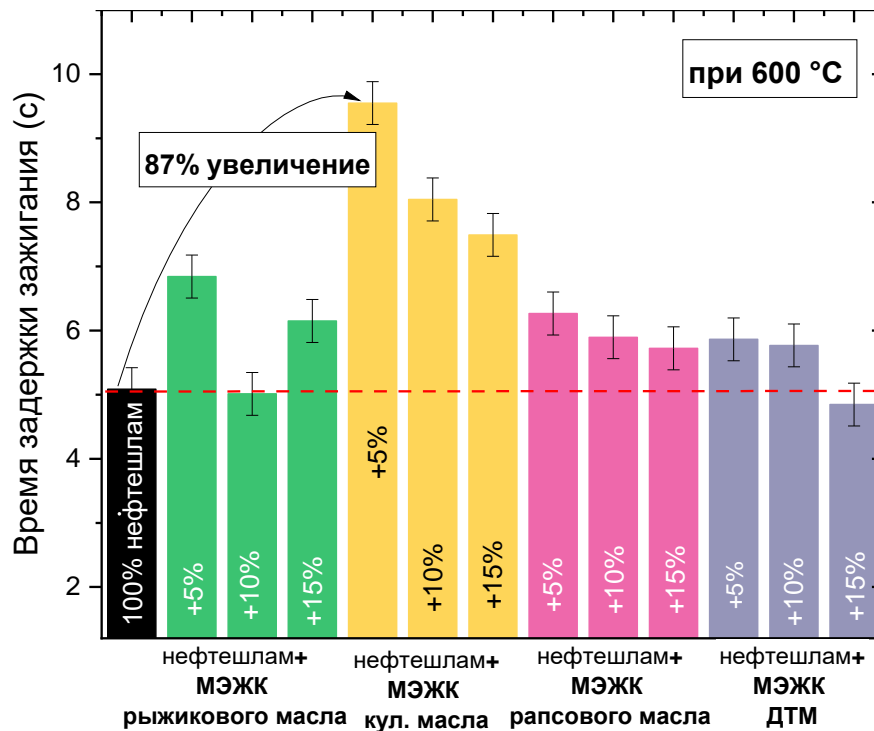
и, как следствие, приводил к более быстрому отделению мелких капель топлива. Благодаря интенсивной микро-фрагментации капель концентрация горючих веществ в ограниченном слое вокруг капли, необходимая для зажигания, достигалась быстрее, что позволяло снизить время задержки зажигания паров с последующим выгоранием всего образца. Также увеличение доли не растворимых в нефтешламе компонентов приводило к возникновению дополнительных границ раздела фаз, что создавало условия для более интенсивного выхода легких нефтяных фракций, и, как следствие, интенсифицирует зажигание топлива.

Использование биоконпонентов в сочетании с нефтешламом ухудшило динамику зажигания капли топлива. В частности, при невысокой температуре воздуха (600 °С) времена задержки зажигания капель с метиловыми эфирами жирных кислот различных масел увеличивались на 16–87% (рисунок 4.6б). Особенно выраженный эффект замедления зажигания зарегистрирован при нагреве капель на основе нефтешлама и МЭЖК отработанного кулинарного масла. Остальные биоконпоненты оказали сопоставимое влияние на скорости окислительных реакций на этапе зажигания капли топлива.

Общей тенденцией при нагреве капель топлив разных составов являлось нелинейное снижение времени задержки зажигания с ростом температуры воздуха. Регистрировалось снижение на 40–60% с изменением температуры от 600 °С до 750 °С в зависимости от компонентного состава топлива.



(a)



(б)

Рисунок 4.6 – Времена задержки зажигания капель топливных смесей на основе нефтешлама с добавками дизельного топлива, спирта и воды (а) и метиловых эфиров жирных кислот масел (б) при температуре в камере сгорания 600 °С [112].

В отличие от спирта и дизельного топлива, метиловые эфиры, полученные из растительных масел, являются более сложными по составу с преобладанием двух–трех метиловых эфиров основных кислот того или иного масла. Их компоненты характеризуются разной летучестью и теплофизическими свойствами, и углеводородной структурой, что влияет на длительность эндотермической стадии, количество энергии, потребляемое на деструкцию связей и переход веществ из жидкого в газообразное состояние. Это согласуется с результатами термогравиметрии образцов отдельных компонентов, использованных в исследовании (рисунок 4.7). При постепенном нагреве с постоянной скоростью дизельное топливо интенсивно теряет массу начиная с температуры около 110 °С, а для образцов МЭЖК различных масел деструкция ускорялась с температуры около 210 °С, что также требует более длительного подвода тепла.

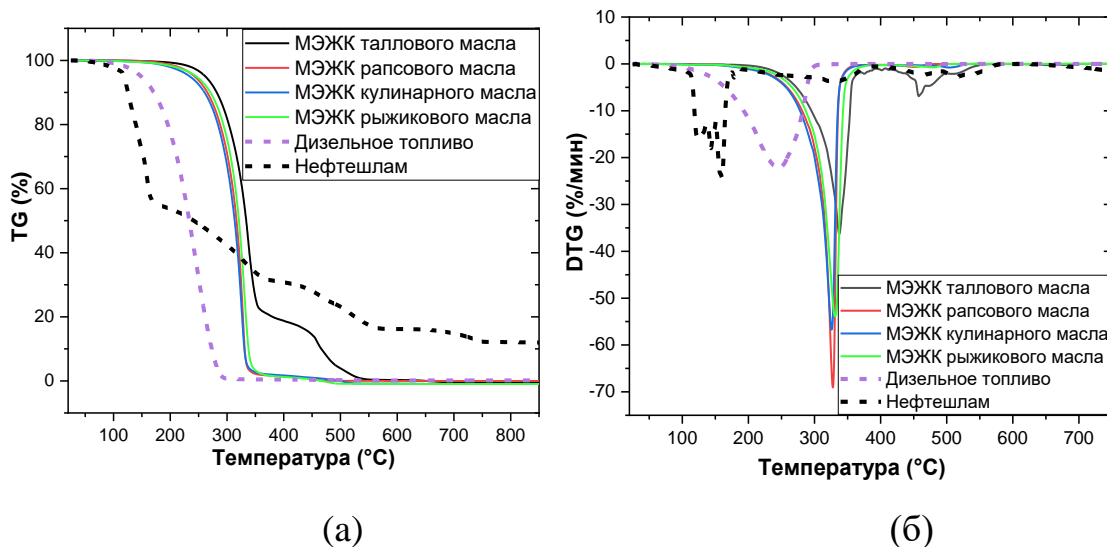
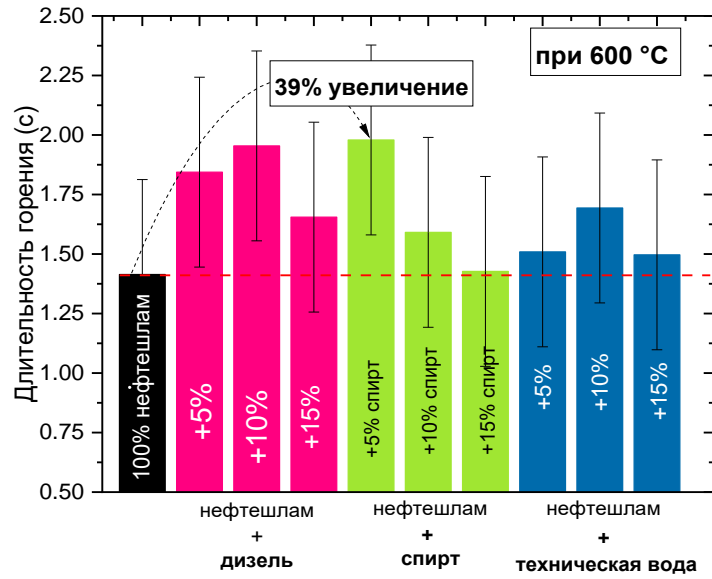


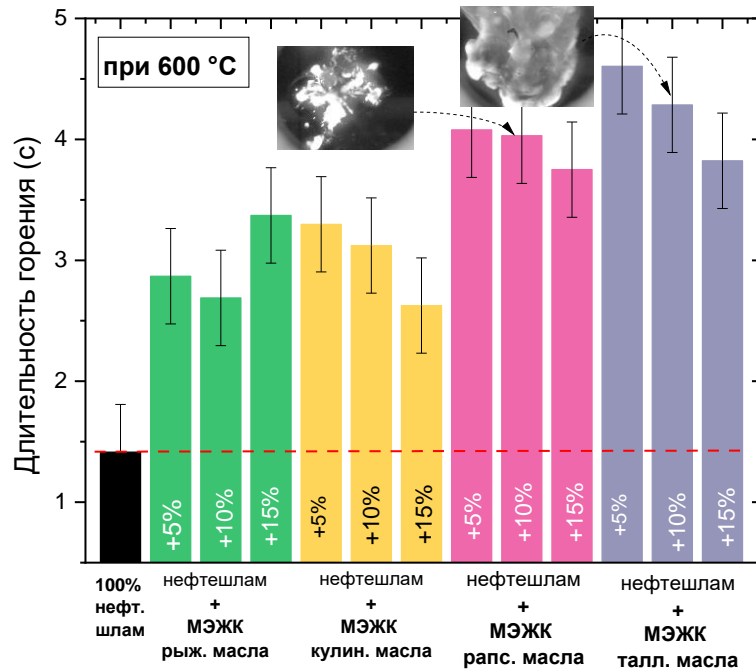
Рисунок 4.7 – Тренды относительной потери массы (а) и скорости потери массы (б) для нефтешлама, метиловых эфиров жирных кислот масел и дизельного топлива (скорость нагрева 20 °С/мин) [112].

На рисунке 4.8 показаны значения длительности горения капель топлив при температуре воздуха 600 °С. Основной тенденцией, зарегистрированной в экспериментах, являлось увеличение длительности горения смесевых топлив относительно нефтешлама без добавок. Время горения капли топлива является комплексным параметром, с точки зрения совокупных процессов

теплопереноса и химических реакций. Достаточно сложно выделить доминирующий фактор для всех диапазонов температуры в камере сгорания. В проведенных экспериментах показано, что использование добавок усиливало микро-взрывной режим выгорания топлива. Этот режим характерен и для нефтешлама без добавок, поскольку он содержит воду, твердые примеси, что также вызывает фрагментацию. Использование дополнительных компонентов интенсифицировало этот процесс на стадии выгорания. В частности, для топливной композиции «85% нефтешлам, 15% вода» дробление в процессе зажигания наблюдалось при температуре 650 °С, при всех остальных температурах воспламенение происходило без фрагментации. Однако при увеличении температуры наблюдается эффект puffing уже в процессе горения т.е. после зажигания капли топлива. Добавки дизельного топлива, спирта, а также технической воды вызывали рост времени горения (рисунок 4.8а), но в значительно меньшем масштабе по сравнению с добавками МЭЖК масел (рисунок 4.8б). Помимо того, что добавки замещают часть нефтешлама, т.е. увеличивают удельную органическую массу, способную выгорать, они также имеют разную скорость реакции и разное тепловыделение. Дизельное топливо и метанол характеризуются более быстрым окислением с высоким тепловыделением в сравнении с метиловыми эфирами масел. Термогравиметрия показала, что данные компоненты реагируют при повышенных температурах и, в частности, МЭЖК дистиллированного таллового масла имеет усложненный характер выгорания – с несколькими экстремумами скорости потери массы.



(a)



(б)

Рисунок 4.8 – Времена горения капле топливных смесей на основе нефтешлама с добавками дизеля, спирта и воды (а) и метиловых эфиров жирных кислот масел (б) при температуре в камере сгорания 600 °С [112].

На рисунках 4.9 и 4.10 представлены термогравиметрические профили исследуемых смесевых топлив. Среди используемых добавок наибольшей скоростью выгорания характеризовалось смесевое топливо с добавкой спирта,

поскольку техническая вода в своем составе содержит минеральные примеси, не улетучивающиеся из тигля вместе с водяным паром, а дизельное топливо формирует отложения сажи при термическом разложении. Полученные термограммы отражают несколько этапов, соответствующих испарению воды (пик DTG-профиля в диапазоне 90–170 °С), выходу нефтяных фракций (широкий пик DTG-профиля в диапазоне 210–615 °С) и разложению твердых примесей (585–730 °С). Аналитические испытания смесей (рисунок 4.9, 4.10) согласуются с результатами по сжиганию капель топлив (рисунок 4.6, 4.7). В частности, DTG- профили подтверждают, что выгорание легких горючих фракций для нефтешлама без добавок реализуется при более низких температурах, по сравнению со смесями на его основе.

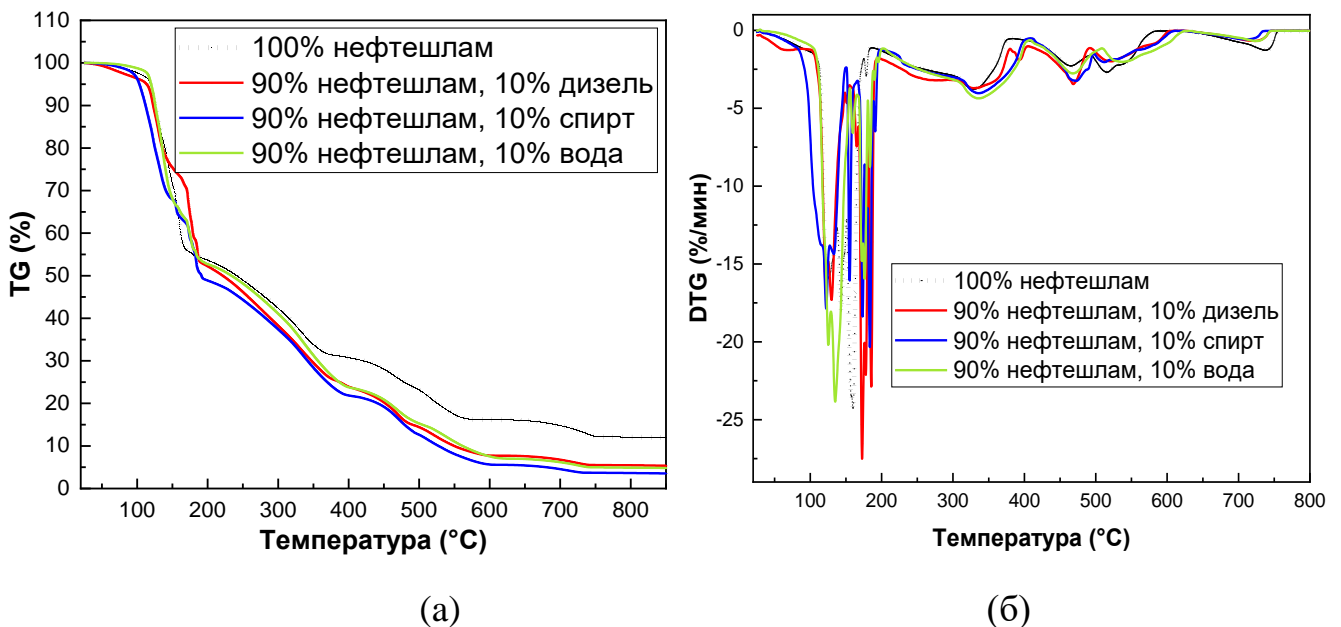


Рисунок 4.9 –Тренды относительной потери массы (а) и скорости этого процесса (б) для нефтешлама и композиционных топлив на его основе с добавками дизельного топлива, спирта и технической воды (скорость нагрева 20 °С/мин) [112].

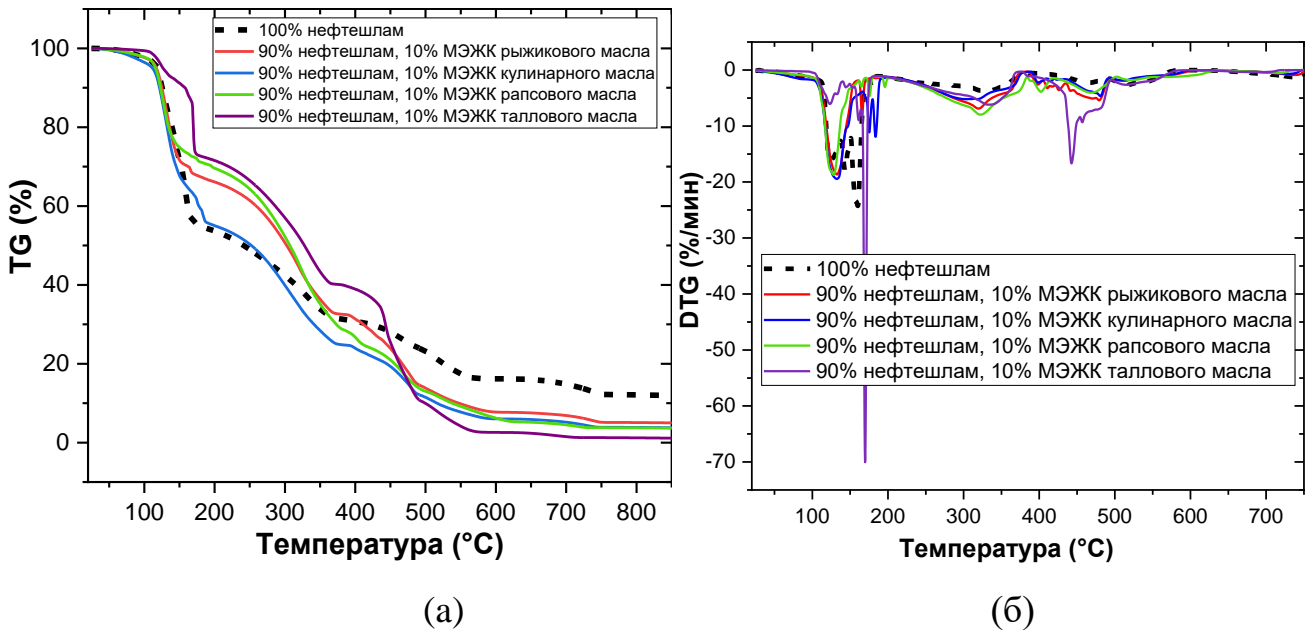


Рисунок 4.10 – Тренды относительной потери массы (а) и скорости потери массы (б) образцов нефтешлама и композиционных топлив на его основе с добавками МЭЖК масел (скорость нагрева 20 °С/мин) [112].

На рисунке 4.11 представлены отношения концентраций углекислого и угарного газов в составе продуктов сгорания топлив на основе нефтешлама с разными добавками. Значения концентраций CO_2 и CO , принятые для вычисления указанного соотношения, представляли средние концентрации соответствующих продуктов сгорания за весь период горения образцов. Полученное безразмерное значение показывает (рисунок 4.11), насколько полно происходит выгорание топлива. CO_2 является продуктом полного выгорания, а CO в составе дымовых газов свидетельствует о неполном выгорании образца. Соответственно, чем выше отношение CO_2/CO в дымовых газах, тем эффективнее происходит выгорание топлива. Причинами более качественного выгорания образца топлива является увеличение эффективной поверхности реагирования и рост температуры в зоне реакции с достаточным подводом кислорода, т.е. при улучшении смешивания. Результаты, полученные при сжигании капель, а также зарегистрированные выбросы оксидов углерода подтверждают, что добавление нового компонента в нефтешлам способствует этим эффектам. При этом масштаб влияния может варьировать. В выполненных экспериментах даже при ограниченной температуре (600 °С) использование добавок способствовало росту соотношения CO_2/CO

(рисунок 4.11) в 1.1–1.4 раз, то есть эти компоненты улучшили процесс полного окисления углерода. Исключением являлась добавка дизельного топлива. В данном случае соотношение CO_2/CO снижалось на 7% относительно нефтешлама без добавок (рисунок 4.11) при температуре 600 °С. Несмотря на это, при увеличении температуры окислительной среды до 650 °С уже регистрировался положительный эффект от использования добавки дизельного топлива – соотношение CO_2/CO возросло на 15% относительно нефтешлама без добавок. Соотношение CO_2/CO при использовании добавок МЭЖК увеличилось на 12–41% по сравнению со сжиганием нефтешлама. Также можно отметить, что увеличение температуры в камере сгорания приводило к росту соотношения CO_2/CO в составе дымовых газов. Увеличение температуры от 600 °С до 750 °С привело к повышению соотношения CO_2/CO на 5–29%.

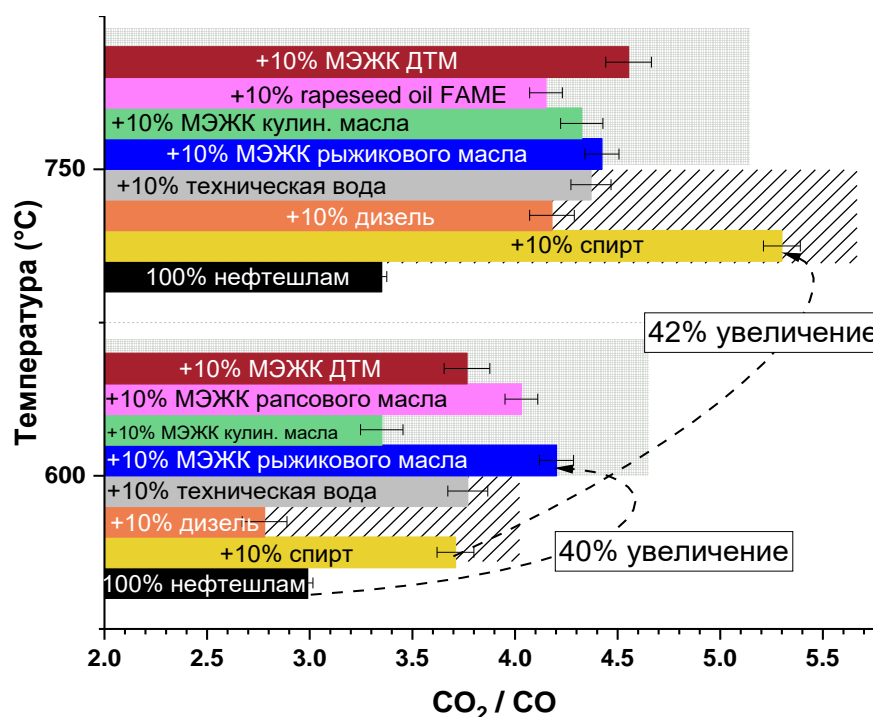


Рисунок 4.11 – Отношение концентраций оксидов углерода при сжигании смесей на основе нефтешлама с 10%-й добавкой при температурах в камере сгорания 600 °С и 750 °С [112].

4.1.5. Сжигание топлив в испытательном стенде

Для масштабирования результатов по сжиганию топлив на основе нефтешламов выполнены эксперименты с использованием пилотной установки,

обеспечивающей возможность воспроизведения горения при слоевой подаче топлива и при распылении жидкого топлива с помощью форсунки. Данные эксперименты выполнены с топливами на основе нефтешлама, а также топливами из других видов доступного низкосортного сырья. В частности, для сравнения использованы древесные сосновые опилки и отработанное трансформаторное масло. Отработанное трансформаторное масло является широко распространенным отходом, особенно на объектах энергетики и добывающих предприятиях [120]. Опилки являются одним из самых типовых и доступных отходов, используемых для растопки [121].

В таблице 4.1 представлены максимальные температуры, зарегистрированные в центральной части камеры. При сжигании в виде спрея температура в камере выше, чем при слоевом сжигании, на 50–80 °С. Это обусловлено тем, что топлива с эффективными характеристиками распыления имели, в целом, более высокие теплоты сгорания, чем топлива, пригодные для сжигания только в виде слоя.

Таблица 4.1 – Максимальные температуры горения при сжигании в пилотной установке.

Топливо	Способ сжигания	Максимальная температура горения, °С
100% нефтешлам	слой	710±10
100% опилки	слой	620±10
90% опилки, 10% нефтешлам	слой	650±10
100% отработанное трансформаторное масло	распыление	790±10
90% нефтешлам, 10% МЭЖК ДТМ	распыление	740±10
90% нефтешлам, 10% дизель	распыление	750±10

Кроме того, важнейшими параметрами являлись времена задержки зажигания и длительность горения, которые меньше при распылении топливной смеси. Для слоя выгорание топлива более монотонное и, соответственно, такой же характер имеет тепловыделение. Использование добавок дизельного топлива и МЭЖК дистиллированного таллового масла к нефтешламу увеличило температуру в камере

сгорания на 40 °С и 25 °С, соответственно, относительно слоевого сжигания нефтешлама без добавок. Более качественное горение многокомпонентных топлив также подтверждалось соотношением оксидов углерода, зарегистрированных в экспериментах. Соответствующие результаты представлены в таблице 4.2. Для сравнения приведены также данные, полученные при капельном сжигании топлив в лабораторной камере сгорания.

Таблица 4.2 – Соотношение концентраций CO_2/CO , зарегистрированных в дымовых газах при сжигании топлив разными способами.

Топливо	Слоевое сжигание	Сжигание капель в модельной камере сгорания	Распыление топлив в камеру пилотной установки
100% нефтешлам	10.4	3.3	–
100% опилки	35.8	–	–
90% опилки, 10% нефтешлам	17.7	–	–
100% отработанное трансформаторное масло	–	–	32.5
90% нефтешлам, 10% МЭЖК ДТМ	–	4.5	11.9
90% нефтешлам, 10% дизель	–	4.2	10.6

Наибольшие значения отношения CO_2/CO соответствовали топливам, сгорающим достаточно быстро, в частности, опилкам и отработанному трансформаторному маслу. Установлено также, что отношение CO_2/CO имело близкие значения при сжигании нефтешлама в виде слоя без добавок и при сжигании в виде спрея после добавления дизельного топлива. Существенное увеличение CO_2/CO , т.е. улучшение качества горения, зарегистрировано для топлива на основе нефтешлама и МЭЖК дистиллированного таллового масла. Также при анализе результатов для смесей на основе нефтешлама хорошо видно, что при переходе от лабораторной установки к испытательному стенду бóльшим объемом сжигаемого топлива качество выгорания существенно улучшилось. Соотношение CO_2/CO возросло в 2.5–2.6 раз, т.е. распыление топлива оказало положительный

эффект на скорость и полноту реагирования. Можно предположить, что увеличение расхода топлива на форсунку и объема топки позволит достичь еще более качественного горения.

4.2. Процессы горения композиционных топлив с добавками МЭЖК и индустриальных масел

Прогнозы в мировом топливно-энергетическом секторе, связанные с повышением доли использования компонентов растительного происхождения, существенно разнятся [122–124]. Это обусловлено значительными противоречиями в мире по отношению к энергетическим, экологическим, экономическим и иным аспектам. Основные надежды связываются со снижением концентраций антропогенных выбросов, а также сажистых частиц при переводе двигательных и энергетических установок с нефтяных топлив на альтернативные [124,125]. Компонентный состав последних формируется с учетом применения масел и эфиров растительного происхождения. В частности, широко изучаемыми компонентами являются: рапсовое и талловое масла [126,127], спирты [128], масло ятрофы [129], сахарный тростник [130], пальмовое масло [131], отходы пищевой промышленности [132], водоросли [124,133] и др.

В области использования смесевых топлив с растительными компонентами сформировались определенные направления (таблица 4.3). Многие компоненты, несмотря на доступность и высокую теплотворную способность, в исходном виде практически непригодны для использования в различных установках. Для обеспечения жизнеспособности оборудования, безопасной и надежной эксплуатации необходимо проведение исследований с широким спектром компонентных составов топливных смесей. Такие исследования представляют интерес для диверсификации топливной базы, сохранения нефтяного ресурса, снижения антропогенной нагрузки и углеродного следа.

Таблица 4.3 – Проблемы в области смесевых топлив с добавками растительного происхождения и соответствующие им исследования.

Проблемы и ограничения	Требуемые исследования
Широкая номенклатура компонентов с существенно отличающимися свойствами	Формирование базы данных свойств компонентов. Оценка степени влияния колебаний свойств на ключевые характеристики
Некоторые компоненты сложно смешивать. Некоторые топливные композиции плохо хранятся и перекачиваются	Исследование реологии топлива, седиментационной устойчивости и вязкости, кристаллизации топлив
Трудности с распылением	
Инертное зажигание. Неполное выгорание	Эксперименты по зажиганию и горению в различных условиях. Термический анализ
Возможное неблагоприятное воздействие на металлы и покрытия	Исследование скорости коррозии и химического состава топлива
Высокие выбросы	Газоаналитические испытания. Обнаружение неорганических и органических продуктов сгорания
Неясная экономическая целесообразность	Многокритериальный анализ. Проведение более полного анализа эффективности от сырья до конечной точки использования

Таким образом, в данном разделе диссертации отражено определение рациональных компонентных составов альтернативных жидких топлив на основе растительных масел и эфиров их жирных кислот для двигательных и энергетических установок с учетом основных энергетических и экологических характеристик, стоимости, эксплуатационных индикаторов, а также физико-химических свойств композиций. Известны результаты экспериментов [92,134] с композиционными жидкими топливами на основе отходов углеобогащения и нефтепереработки, низкосортных твердых топлив, коммунальных отходов, сточных и технологических вод, обосновывающие перспективы применения таких энергоресурсов. В [135] показано, что при применении мультикритериального подхода можно обоснованно выбрать топливный состав, удовлетворяющий по совокупности критериев ключевым требованиям. С жидкими углеводородами в качестве основных компонентов смесевых топлив такие задачи не решены в полной мере.

4.2.1 Методика исследования

Для исследования процессов горения неподвижных капель композиционных жидких топлив или их совокупности разработан экспериментальный стенд, схема которого показана на рисунке 3.1. Он обеспечивал стационарный нагрев капли топлива, визуализацию процесса, возможность термопарных измерений и газоанализа (последнее – при сжигании совокупности капель для обеспечения срабатывания сенсоров газоанализаторов). Основными определяемыми характеристиками являлись следующие: времена задержки зажигания (τ_{d1}), длительность горения (τ_b), концентрации основных компонентов дымового газа (CO , CO_2 , SO_2 , NO). Под временем задержки зажигания понимается временной интервал от начала теплового воздействия на образец до регистрации факельного горения в окрестности капли. Длительность горения характеризует временной интервал от момента зажигания до окончания горения, критерием которого являлось исчезновение пламени. Регистрация характеристик горения капель топлив по светимости в связи с появлением и угасанием пламени является известным подходом [136,137]. Адекватность критериев зажигания и окончания горения по светимости в зоне регистрации подтверждалась калибровками с применением термопарных измерений (тип К, диапазон измерений 0–1600 °С, погрешность измерений ± 1 °С, инерционность 0.5 с). Зажигание сопровождалось повышением температуры газов вблизи капли до значения, превышающего температуру в камере. При завершении горения, температура газов снижалась до температуры в камере сгорания. В силу малого количества сжигаемого топлива, инерционность теплопереноса была незначительной (менее 0.1 с между регистрируемым изменением температуры и появлением или исчезновением пламени), поэтому ей пренебрегали. Систематическая ошибка определения временных характеристик процесса по видеозаписи обуславливалась межкадровой задержкой. Частота съемки составляла не менее 600 кадр/с. Соответствующая точность вычисления времени задержки зажигания и времени горения капель топлив составила не более ± 0.0016 с. Средний размер капель для сжигания в лабораторной установке (рисунок 3.1) составлял 2 ± 0.1 мм. Размер капли контролировался по ее начальным изображениям,

полученным с помощью видеокамеры, с использованием опции Measurement в ПО Phantom Camera Control. Диаметр каплей топлива определялся в трех сечениях, после чего вычислялся средний начальный размер капли. В экспериментах с одиночными каплями выполнялось не менее 7 измерений при одинаковых условиях. При обработке результатов исключались грубые ошибки и промахи, а также рассчитывались доверительные интервалы для каждой серии эксперимента [111] с доверительной вероятностью 95%.

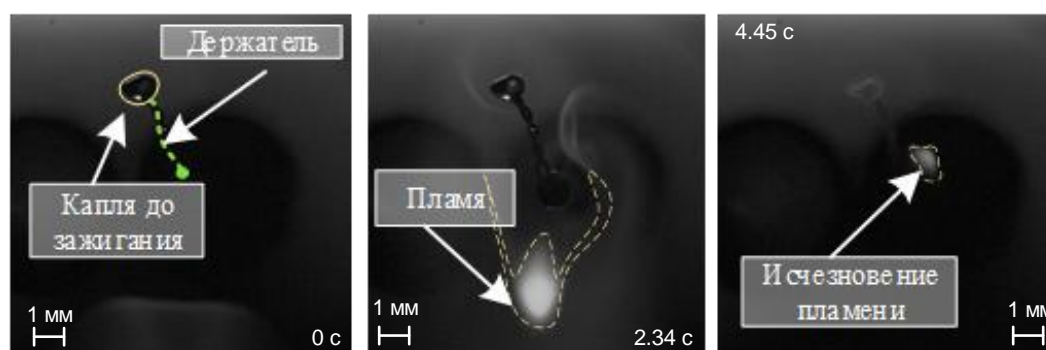


Рисунок 4.12 – Кадры с выполнением критерия зажигания и последующим горением капли топлива [138].

На рисунке 4.13 представлен экспериментальный стенд для изучения характеристик работы ДВС при сжигании композиционных топлив на основе дизельного топлива. Использовался одноцилиндровый дизельный двигатель с воздушным охлаждением Lifan 178 FD (рабочий объем 300 см^3 ; максимальная мощность 7 л.с.; максимальный крутящий момент $13.6 \text{ Н}\cdot\text{м}$ при 2500 об/мин). Основными элементами являются дизельный двигатель Lifan 178 FD; емкость для приготовления и хранения композиционного топлива с верхнеприводной мешалкой; топливный насос; газоанализатор Тест-1 для определения состава продуктов сгорания; термоэлектрический преобразователь (тип К, диапазон измерений $0\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$) для определения температуры уходящих дымовых газов; компьютер для сбора и обработки данных. Варьируемыми параметрами являлись состав композиционных топлив и режим работы ДВС. Установка использовалась с целью проверки работоспособности двигателя на смесевом топливе, анализе показателей выгорания и оценки возможности масштабирования экспериментов.

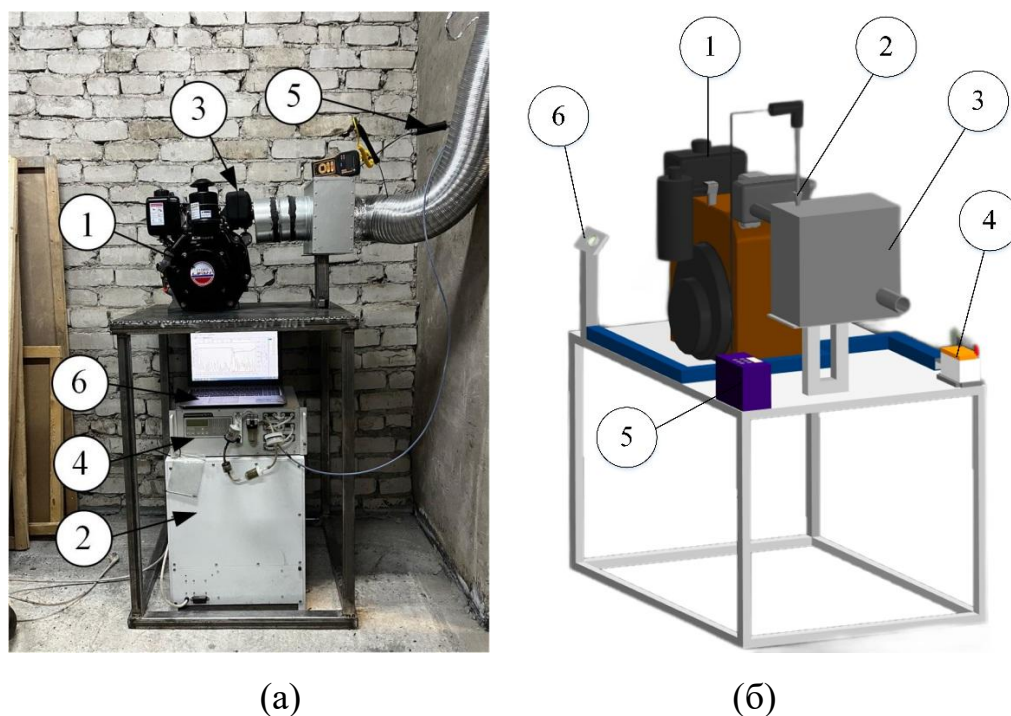


Рисунок 4.13 – Внешний вид (а) и схема (б) экспериментального стенда с дизельным двигателем: 1 – двигатель внутреннего сгорания; 2 – емкость для приготовления и хранения топливных смесей; 3 – топливный насос; 4 – газоанализатор; 5 – термоэлектрический преобразователь; 6 – ПК [138].

4.2.2. Материалы и методика получения МЭЖК масел

Основой для приготовления смесей являлось коммерческое дизельное топливо. К нему добавлялись следующие компоненты растительного происхождения: рапсовое масло, рыжиковое масло, дистиллированное талловое масло, отработанное кулинарное (подсолнечное) масло, метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) этих масел. Массовая доля добавки составляла 0, 5, 10 и 15%. Решение об ограничении доли добавки принято на основе результатов ранних исследований, которые обосновывают необходимость варьирования доли биодизелей в пределах 5–15% [139–141]. В таблица 4.4 представлены основные физико-химические свойства используемых компонентов топливных смесей и дизельного топлива. Для измерений вязкости применялся ротационный вискозиметр Brookfield DV3T (диапазон измерения $1-6 \cdot 10^6$ мПа·с, точность ± 1 %, воспроизводимость ± 0.2 %), шпindelь SC4-18 (диапазон измерения вязкости $1.2-3 \cdot 10^4$ мПа·с). Коэффициент поверхностного натяжения на границе «воздух-

жидкость» определялся методом Вильгельми с использованием тензиометра Kruss K20 (погрешность $\pm 1\%$, диапазон измерений 1-999 мН/м). Измерение плотности производилось пикнометрическим методом с использованием высокоточных весов Vibra AF 225DRCE (дискретность 10^{-6} г). Для определения высшей теплоты сгорания компонентов применялся адиабатический бомбовый калориметр. Температуры помутнения и кристаллизации определялись согласно методике, описанной в стандарте ISO 3013-1997 [142]. Давление насыщенных паров жидкости определялось согласно ISO 3007:1999 [143].

Для производства метиловых эфиров жирных кислот из растительных масел использовались: рафинированное рапсовое масло, рафинированное рыжиковое масло, отработанное рафинированное кулинарное (подсолнечное) масло, метанол химически чистый CH_3OH , едкий калий KOH химически чистый. В качестве катализатора применялся едкий калий, так как основные катализаторы предпочтительнее кислотных из-за более высокой активности и низких температур проведения процесса. Выбор метанола вместо этанола обусловлен тем, что метиловые эфиры, в отличие от этиловых, показывают более высокую мощность и крутящий момент при испытаниях двигателя [144–146]. Для производства МЭЖК из рапсового, рыжикового и отработанного кулинарного масел массовая доля метанола составляла 25%, KOH – 1%, масла – 74%.

Для приготовления МЭЖК из дистиллированного таллового масла использовались метанол химически чистый CH_3OH и серная кислота H_2SO_4 . В качестве катализатора выбрана серная кислота, поскольку кислотные катализаторы менее чувствительны к свободным жирным кислотам, что предотвращает образование мыла и воды в составе получаемого топлива. Массовая доля дистиллированного таллового масла при производстве МЭЖК составляла 65.4%, метанола – 32.7%, серной кислоты – 1.9%. Во избежание мылообразования в щелочной переэтерификации масла обезвоживались (доля воды не более 0.06%). Масло наливалось в стеклянную емкость и прогревалось в сушильном шкафу при температуре 110 °С. При данной температуре происходит выпаривание воды, которая могла остаться при изготовлении масла на производстве.

Таблица 4.4 – Физико-химические свойства используемых компонентов.

Компонент	Кинематическая вязкость, мм ² /с*	Температура кристаллизации, °С	Температура помутнения, °С	Температура вспышки, °С	Поверхностное натяжение, мН/м	Давление насыщенных паров, кПа	Теплота сгорания, МДж/кг
Дизельное топливо	3.24	-53	-25	47	24.42	2.82	42.50
Рыжиковое масло	63.01	-21	-14	225	29.46	1.41	36.52
Рапсовое масло	77.19	-20.5	-16	136	30.50	0.84	35.62
Дистиллированное талловое масло	57.70	-23.5	-16	137	30.08	1.35	40.52
Отработанное кулинарное масло (подсолнечное)	78.69	-19.5	-15	225	32.51	0.62	39.26
МЭЖК таллового масла	86.05	-44.2	-23.5	215	33.21	7.84	38.11
МЭЖК рапсового масла	7.78	-47.3	-20.1	125	28.25	6.37	37.17
МЭЖК рыжикового масла	6.62	-57.4	-29.3	65	29.54	16.47	37.27
МЭЖК отработанного кулинарного масла	12.35	-43.2	-15.5	85	31.25	12.21	36.87

* при скорости сдвига 100 с⁻¹

Смешивание дизельного топлива и растительного масла (или его МЭЖК) выполнялось в отдельной емкости с применением магнитной мешалки AIBOTE ZNCLBS-2500 (температура при перемешивании 22±2 °С, скорость вращения магнитного якоря 1500 об/мин, длительность перемешивания 5 мин). Все используемые компоненты являлись неполярными жидкостями и при смешивании образовывали однородную смесь. В качестве примера на рисунке 4.14 представлен внешний вид смесевых топлив на основе дизельного топлива, МЭЖК рапсового

масла и дистиллированного таллового масла. Полученные топлива характеризовались высокой седиментационной стабильностью. В течение 10 суток статического хранения топлив граница раздела сред не регистрировалась.

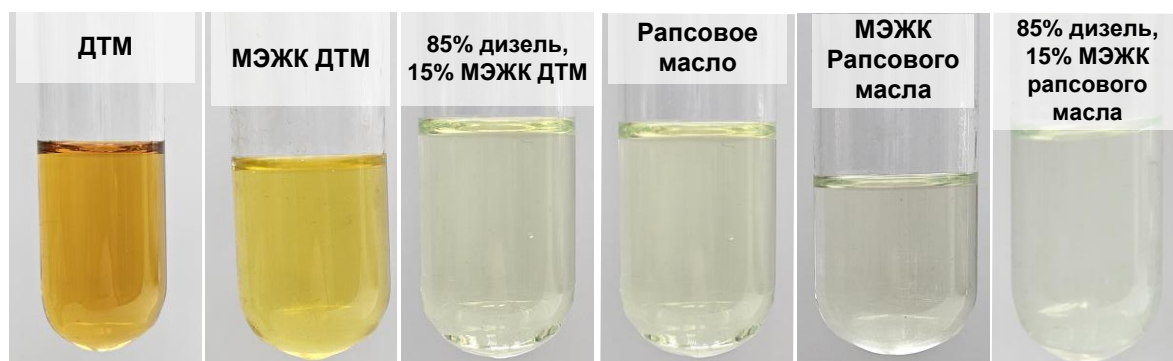


Рисунок 4.14 – Образцы сырья и полученных метиловых эфиров жирных кислот, а также топливные смеси на основе дизеля с добавками [138].

Отдельные компоненты, а также двухкомпонентные смеси анализировались с применением METTLER-TOLEDO TGA/DSC 3+. Подготовленный образец массой 0.04 г помещался в жаропрочный тигель. Нагрев образца осуществлялся с постоянной скоростью 20 °С/мин от 25 до 1000 °С. Эксперимент выполнялся в среде атмосферного воздуха при его постоянном расходе 60 мл/мин. Систематическая погрешность измерения температуры составляла ± 0.5 °С, погрешность измерения массы ± 5 мкг. Режим нагрева устанавливался и контролировался через программу STARe. Регистрировались потеря массы образца, скорость снижения массы и величина теплового потока при реагировании.

4.2.3. Реологические свойства

В данном разделе приведены базовые характеристики, имеющие важное практическое значение для эксплуатации топлив на этапах до сжигания, а также определяющих в той или иной степени эффективность воспламенения и выгорания каплей жидкого топлива в камере сгорания двигателя или энергоустановки. На рисунке 4.15а приведены кривые вязкости для индивидуальных компонентов, а также смесей. Кривые приведены для иллюстрации вязкостного поведения при варьировании скорости сдвига, а также масштаба отличия между компонентами.

Хорошо видно, что дизель является наименее вязким, а растительное масло, наоборот, характеризуется повышенной вязкостью, демонстрируя также псевдопластичные свойства, что не характерно для других компонентов и смесей (рисунок 4.15а), имеющих свойства ньютоновской жидкости. Важно отметить, что вязкость МЭЖК рапсового масла существенно (в 10 раз) ниже, чем у исходного сырья. Использование 10% МЭЖК рапсового масла привело к росту вязкости смеси на 60% относительно дизель без добавок. Использование добавки рапсового масла приводило к росту вязкости в 2.9 раз, что можно рассматривать как существенное ограничение для эффективного нагнетания такого топлива и распыления в камере сгорания. Однако вязкость этой смеси (9.4 мм²/с или 7.8 мПа·с) не является ограничением для использования в котлах, что в перспективе расширяет диапазон добавок, применяемых к жидким топливам (рекомендованная вязкость суспензий и жидких топлив для котлов не должна превышать 1200 мПа·с [115]). Как показали измерения, смешивание дизтоплива с 15% растительного масла разных типов приводила к росту вязкости в 3.7–4.8 раз. Смешивание с МЭЖК тех же масел увеличивала вязкость в 1.6–1.8. Данные для составов с отработанным кулинарным маслом и его МЭЖК представлены на рисунке 4.15б.

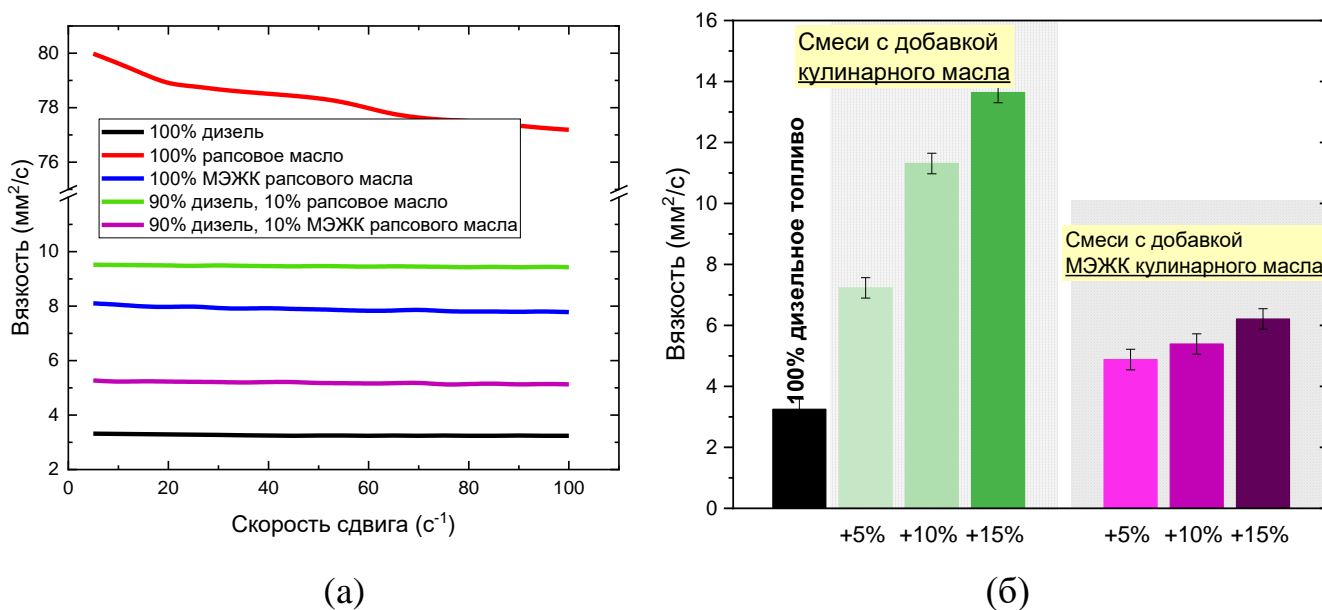


Рисунок 4.15 – Зависимости кинематической вязкости топлив и их компонентов от скорости сдвига (а) и влияние доли добавляемого отработанного кулинарного масла или его МЭЖК на вязкость дизельной смеси (б) [138].

4.2.4. Горение капель топлив

Все исследуемые смеси в виде капель протестированы с применением стенда (рисунок 3.1) для установления особенностей процессов зажигания и выгорания. Рисунок 4.16 представляет видеокadres горения капли смеси на основе дизельного топлива и дистиллированного таллового масла с массовой долей 10%. При попадании капли в нагретую среду, скорость испарения с поверхности капли увеличивалась, интенсифицировались естественные конвективные течения внутри капли. Это приводило к формированию горючей парогазовой смеси в окрестности образца. При выполнении условий зажигания по концентрации горючих веществ регистрировалась вспышка и последующее выгорание топлива. Для капель исследуемых двойных смесей не зарегистрированы эффекты диспергирования и микро-взрывного дробления [147]. Парогазовая смесь выгорала достаточно равномерно. Отсутствие микро-взрывного дробления обусловлено тем, что компоненты не формировали гетерогенной смеси по типу «капли в капле» – топливо было однородным (рисунок 4.16). Нагрев капли смесевоего топлива в камере вызывал быстрое испарение легких фракций Дизельного топлива. Как при малой доле добавки масла/МЭЖК, так и при увеличении ее до 15% характер и стадийность горения смесей не изменялись. Полученный результат согласуется с данными и заключениями других исследований.

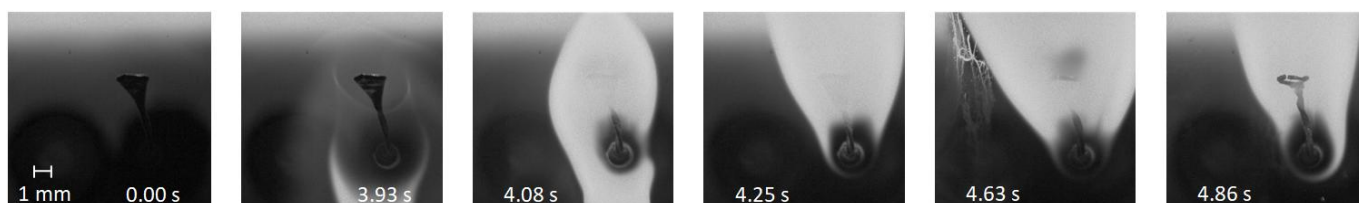


Рисунок 4.16 – Видеокadres горения капель смеси «90% дизельное топливо, 10% дистиллированное талловое масло» при температуре в камере около 650 °С [138].

Несмотря на то, что доля биокомпонента не влияла на стадийность процесса, его динамика существенно зависела от соотношения компонентов. Рисунок 4.17 иллюстрирует влияние доли масла или его МЭЖК на время задержки зажигания капли. Результаты приведены для низкотемпературных условий, обеспечивающих

стабильное горение топливных смесей. Использование МЭЖК всех видов приводило к росту задержки зажигания капли относительно Дизельного топлива без добавок. Рост при температуре 550 °С был достаточно значительный. В частности, добавление 5% МЭЖК масла любого типа к дизелю увеличивало τ_d на 30–50%. Дальнейший рост доли масла незначительно замедлял зажигание капли. Обратный результат получен при использовании масел – зарегистрирована тенденция снижения времени задержки зажигания при их добавлении в дизельное топливо. Масштаб снижения варьировал в диапазоне 16–40% относительно топлива без добавки. Время задержки зажигания изменялось не так существенно при варьировании доли масла от 5% до 15% в составе смеси. Полученные результаты обусловлены изменением теплофизических и, как следствие, кинетических характеристик смеси. Выполненный анализ TG-DTG показал, что добавка масел смещала стадию интенсивной потери массы и горения образца топлива в область повышенных температур, а добавка МЭЖК масел, наоборот, смещала реагирование в область пониженных температур относительно дизельного топлива без добавок. Особенно это выражено для МЭЖК дистиллированного таллового масла, и в меньшей степени характерно для МЭЖК из растительных жирных масел. С одной стороны, это противоречит влиянию данных добавок на динамику зажигания (рисунок 4.17), но с другой стороны, подтверждает полученные результаты. При нагреве капли в камере сгорания важен эффект накопления горючих паров в окрестности капли для выполнения условий их зажигания. Добавка масла делает смесь более инерционной с точки зрения испарения на первых этапах нагрева после попадания капли в печь. Это может сдерживать динамику испарения, но, в то же время, в дальнейшем делает газо-воздушную смесь в окрестности капли более концентрированной, что способствует выполнению условий зажигания. Интенсификация испарения смеси дизельного топлива и МЭЖК масел происходило при более низкой температуре относительно топлива без добавок, согласно данным термогравиметрии. При переносе этого результата на эксперимент с нагревом капли топлива можно предположить, что такая смесь быстрее прогревается и испаряется. Соответственно, есть диффузионная утечка молекул горючих веществ в

направлении от капли. Концентрация паров недостаточна. В случае такой капли потребуется дополнительное время для выполнения условий зажигания.

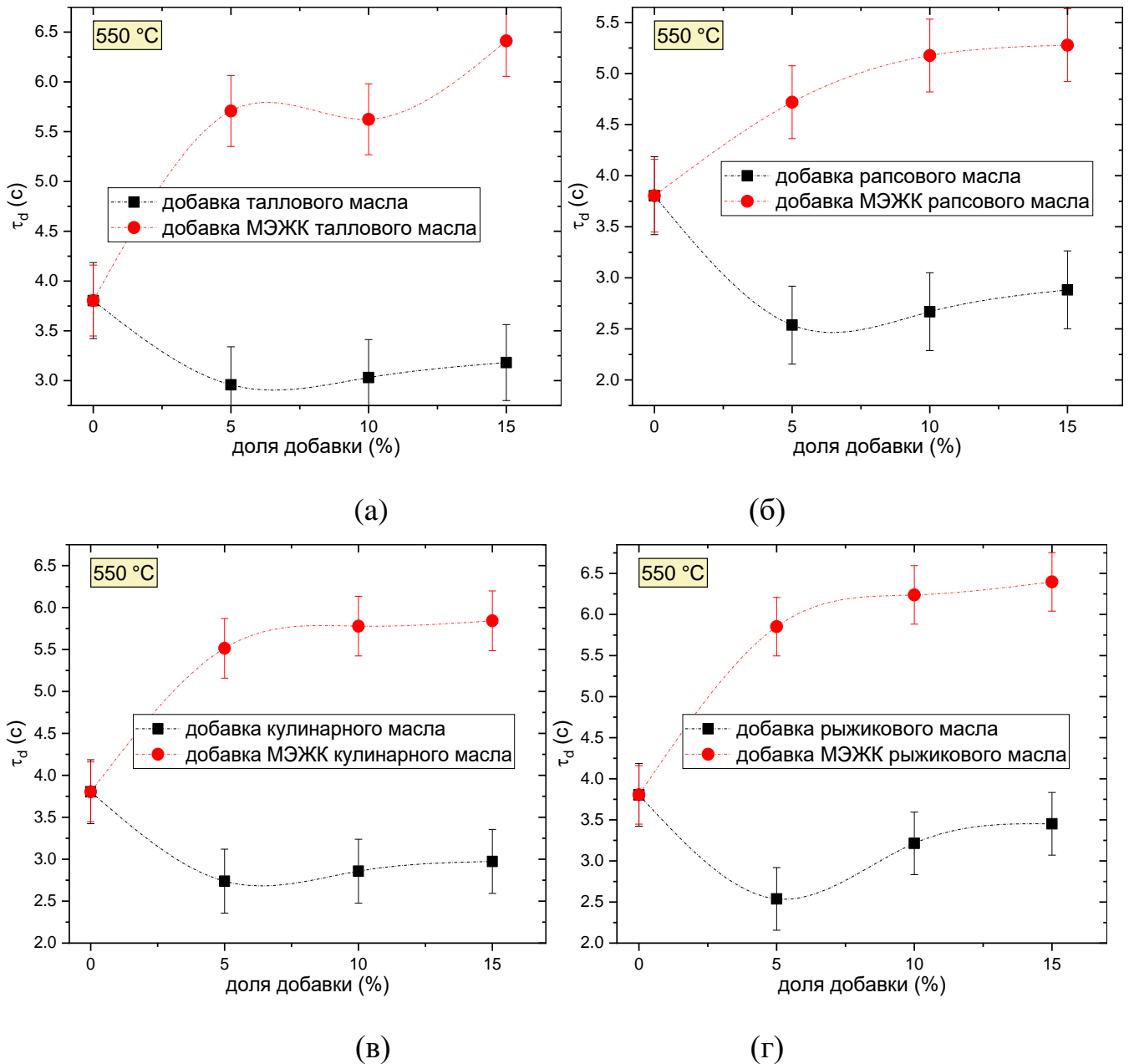


Рисунок 4.17 – Времена задержки зажигания капле смесевых топлив в зависимости от концентрации дополнительного компонента (при 550 °С): дистиллированное талловое масло и его МЭЖК (а); рапсовое масло и его МЭЖК (б); отработанное кулинарное масло и его МЭЖК (в); рыжиковое масло и его МЭЖК (г) [138].

Результаты, иллюстрирующие изменение инерционности зажигания капле при варьировании внешней температуры, показаны на рисунках 4.18 и 4.19. С ростом температуры в камере сгорания свыше 600 °С времена задержки зажигания дизельного топлива и композиционных топлив с биодобавками практически не

отличались. При относительно низких температурах в камере сгорания влияние использованных добавок проявляется значительно, чем при высоких. Похожий эффект зарегистрирован в [148] при исследовании горения эмульгированных топливных смесей на основе дизеля, биодизеля и этанола в дизельном двигателе при различном уровне нагрузок. При всех нагрузках на двигатель трехтопливные эмульсии показали небольшое снижение температуры в цилиндрах после зажигания топлива из-за большей теплоты испарения компонентов топливной смеси. Влияние нагрузки двигателя на сокращение времени задержки зажигания топлива обосновывалось тем [148], что высокая температура в камере сгорания и высокой плотности тепловой энергии в цилиндре приводит к снижению периода испарения и зажигания впрыскиваемого топлива. Соответственно, чем больше нагрузка на двигатель, тем больший расход топлива необходим, и тем существеннее влияние эффекта снижения температуры в цилиндрах при использовании топливных эмульсий. В настоящем исследовании использование добавки масел в смеси с дизельным топливом приводило к снижению τ_d на 25–77% относительно капли дизтоплива при варьировании температуры в диапазоне 500–550 °С. Это снижение обеспечивалось во всех экспериментах при применении всех типов масел. В высокотемпературном диапазоне капли воспламенялись с аналогичной задержкой, как и капли дизельного топлива. Для капель с добавкой МЭЖК масел время задержки зажигания в 1.3–2.8 раз выше, чем у дизельного топлива при варьировании температуры в камере от 550 °С до 700 °С. Влияние варьирования доли МЭЖК было относительно малым. Зарегистрирована тенденция к дополнительному увеличению τ_d при росте концентрации биодизеля – рост составлял от 10% до 40% при росте концентрации МЭЖК в диапазоне 5–15%. Наибольший эффект (рост τ_d на 40%) зарегистрирован для смеси с МЭЖК дистиллированного таллового масла. Для смесей с другими типами МЭЖК увеличение времени задержки зажигания капли было не таким значительным и составило не более 10% при варьировании доли добавки от 5% до 15%.

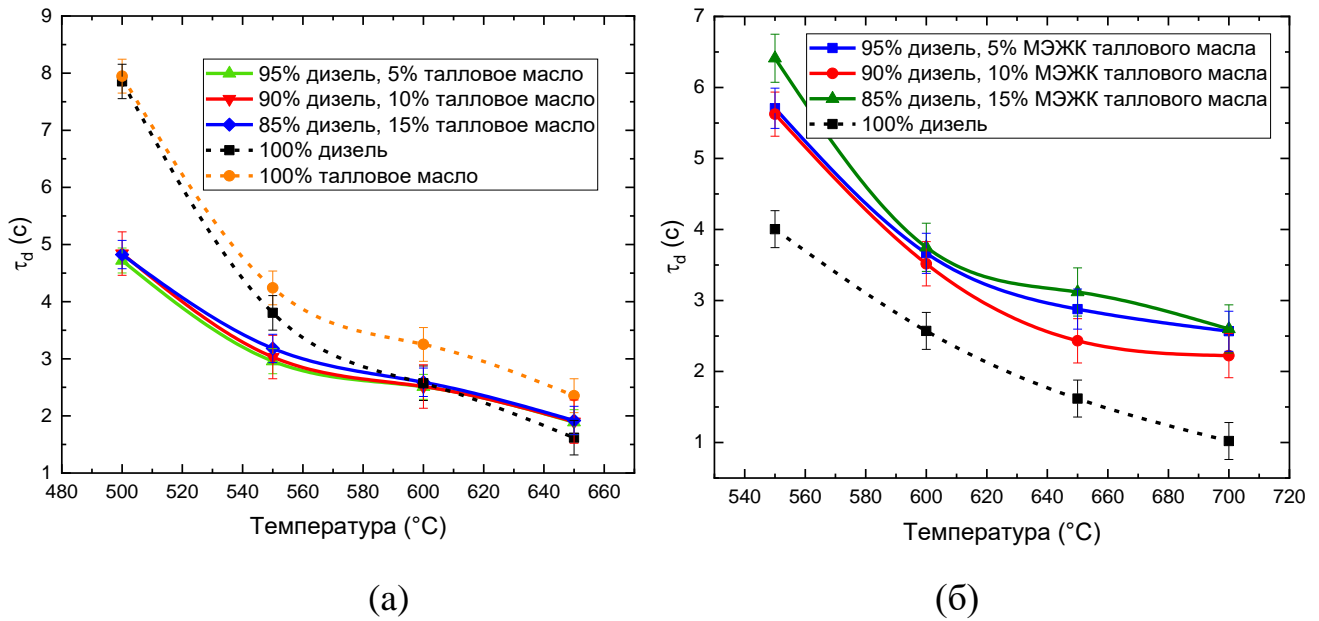


Рисунок 4.18 – Влияние температуры в камере сгорания на задержки зажигания капель дизельного топлива и смесей на его основе с добавкой дистиллированного таллового масла (а) и МЭЖК дистиллированного таллового масла (б).

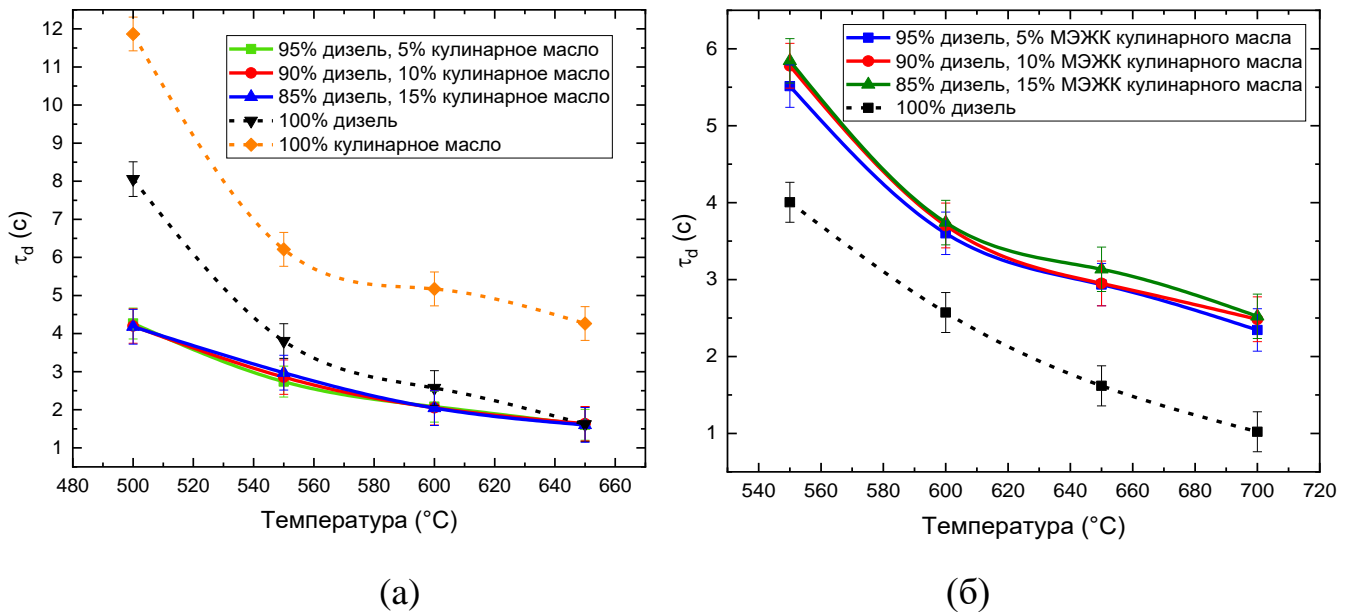


Рисунок 4.19 – Влияние температуры в камере сгорания на задержки зажигания капель дизельного топлива и смесей на его основе с добавкой отработанного кулинарного масла (а) и МЭЖК отработанного кулинарного масла (б) [138].

Результаты выполненных экспериментов показали, что инерционность зажигания смесевых топлив на основе дизельного топлива, растительных масел или их МЭЖК достаточно сильно отличается от топлива без добавок. Даже относительно небольшие концентрации добавок (5–15%) оказывали влияние. В условиях проведенных экспериментов добавление масел ускоряло зажигание

топлива, а биодизели оказывало обратный эффект. Масштаб влияния достаточно сильно варьировался в зависимости от конкретной температуры окислительной среды и концентрации добавки. Характеристики процессов зажигания капель смесевых топлив определяются совокупностью физических (нагрев капель, испарение, молекулярная диффузия и смешивание с воздухом) и химических (химическая реакция в газовой фазе между топливом и кислородом) процессов. На предпламенной стадии наибольший вклад вносят процессы прогрева и испарения капли. Это важно для масштабирования исследования и переноса полученных результатов на промышленные условия. При сжигании топлива в двигателе или энергетической установке диффузия горючих паров будет ограничена объемом камеры, эффекты взаимного влияния капель в потоке будут усиливаться и процессы прогрева будут ускоряться.

4.2.5. Выбросы оксидов углерода в модельной камере сгорания

На рисунке 4.20–4.22 представлены отношения концентраций углекислого и угарного газов в составе дымового газа при сжигании индивидуальных компонентов и смесей в лабораторной установке (рисунок 3.1). Соотношение оксидов углерода в составе дымовых газов показывает, насколько полно происходит выгорание топлива. CO_2 является продуктом полного окисления топлива, а CO в составе дымовых газов говорит о неполном сгорании. Соответственно, чем выше отношение CO_2/CO в дымовых газах, тем более полно происходит выгорание топлива. Для расчета безразмерного соотношения брались значения CO_2 и CO , усредненные по всему времени выгорания образца топлива. Рисунок 4.20 иллюстрирует значения CO_2/CO при варьировании вида масла и температуры в печи. Основная тенденция заключалась в увеличении выхода CO_2 при росте температуры, т.е. улучшении степени выгорания топлива. Дизельное топливо и смесь с талловым маслом менее чувствительны к росту температуры, в отличие от смесей с рапсовым и рыжиковым маслом. Это указывает на то, что кинетические и теплофизические параметры последних, а также условия нагрева и смешивания с воздухом не обеспечивали полное окисление горючих компонентов. С ростом температуры показатель

выгорания CO_2/CO для этих смесей демонстрировал экспоненциальное увеличение и приближался к показателю дизеля (рисунок 4.20).

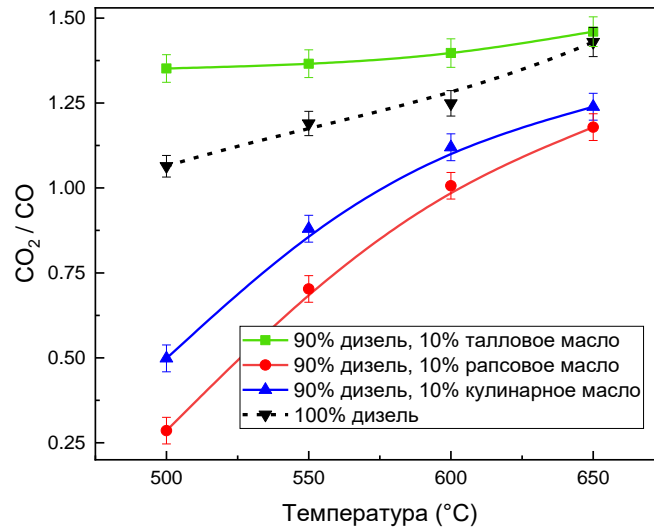


Рисунок 4.20 – Отношение концентраций оксидов углерода в составе дымовых газов при сжигании смесей дизельного топлива и масел при варьировании температуры в камере сгорания (доля масла 10%) [138].

На рисунке 4.21 представлены отношения оксидов углерода в составе дымовых газов при различном содержании дистиллированного таллового масла в Дизельном топливе. Для топлива без добавок, а также для смеси с наименьшей дозировкой масла (5%) зарегистрирована выраженная тенденция роста полноты выгорания смесевое топлива по мере увеличения температуры в камере сгорания – показатель CO_2/CO возрос на 30% при варьировании температуры от 500 до 650 °C. Отношение CO_2/CO при сжигании смесевое топлива с долей дистиллированного таллового масла в 10% и 15% изменялось умеренно при росте температуры – не более чем на 10%. Высокий выход CO при горении Дизельного топлива и смеси с малой долей масла связан с тем, что данные топлива испаряются быстрее и при относительно невысоких температурах пары могут выгорать с недостатком окислителя.

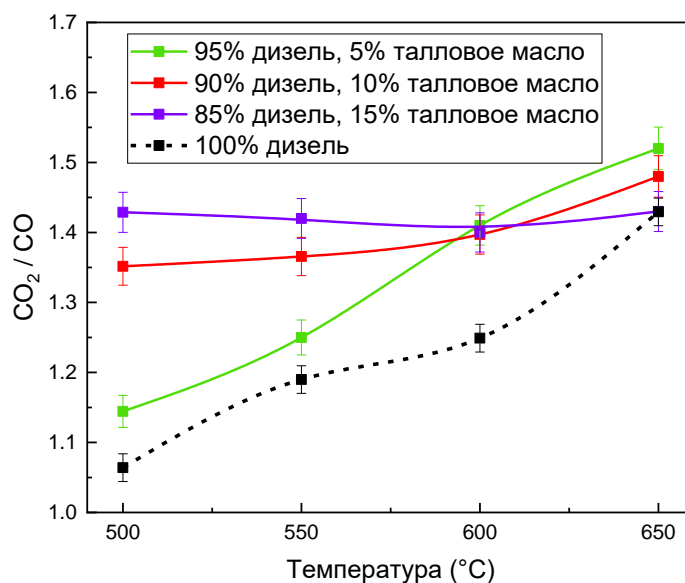


Рисунок 4.21 – Отношение концентраций оксидов углерода в составе дымовых газов при сжигании смесей дизельного топлива и дистиллированного масла при варьировании температуры в камере сгорания [138].

На рисунке 4.22 представлены отношения оксидов углерода в составе дымовых газов при сжигании композиционных топлив на основе исследуемых масел и их МЭЖК при температуре окислительной среды 550 °С. Использование топлив с добавлением МЭЖК масел характеризовалось более высокими значениями CO_2/CO в сравнении с дизельным топливом без добавок, а также топливами с добавлением масел. Наилучшими показателями по выгоранию образца характеризовались смеси с добавками МЭЖК дистиллированного таллового масла и рапсового масла. В частности, использование 10% МЭЖК дистиллированного таллового масла обеспечило рост отношения CO_2/CO в 2.6 раз в сравнении с дизельным топливом. Использование добавок МЭЖК рапсового и рыжикового масел приводило к росту отношения CO_2/CO в составе дымовых газов. При увеличении доли МЭЖК рапсового масла от 5% до 15% отношение CO_2/CO увеличивалось на 8%, а при использовании МЭЖК рыжикового масла – на 21%. По сравнению со сжиганием дизеля, использование МЭЖК рапсового масла способствовало росту отношения CO_2/CO до 2 раз, а МЭЖК рыжикового масла – до 1.4 раз.

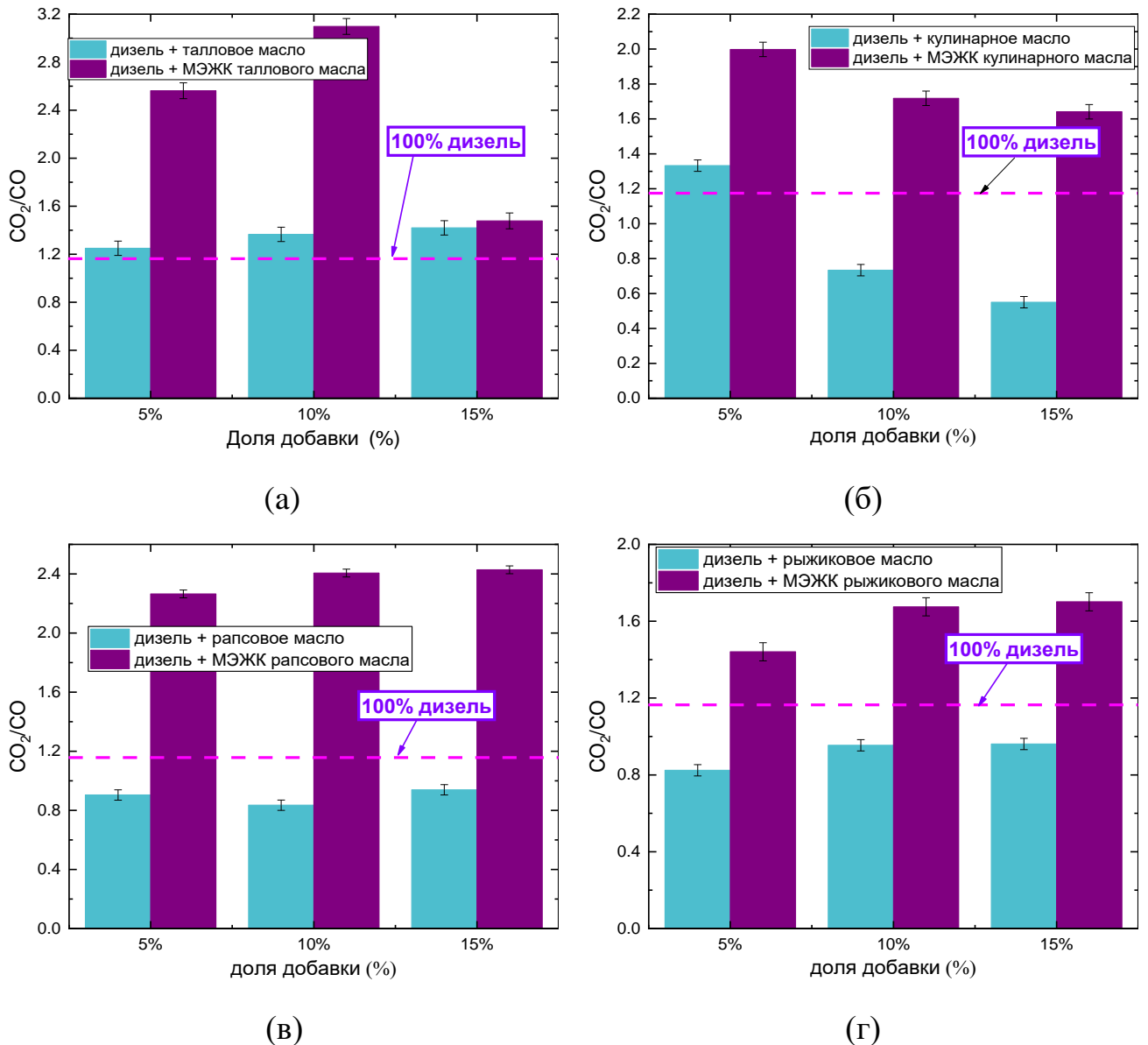


Рисунок 4.22 – Отношения оксидов углерода в составе дымовых газов при сжигании смесевых топлив в модельной камере сгорания при 550°C при варьировании доли добавки: с дистиллированным талловым маслом и его МЭЖК (а); с отработанным кулинарным маслом и его МЭЖК (б); с рапсовым маслом и его МЭЖК (в); с рыжиковым маслом и его МЭЖК (г) [138].

Данные, полученные при более высокой температуре в лабораторной камере сгорания указывают на то, что качество выгорания для всех смесевых топлив, а также дизельного топлива возрастает с ростом температуры. Например, отношение CO_2/CO возросло в 1.6 раз для смеси «95% дизельное топливо, 5% рыжиковое масло» при росте температуры в камере от 500 °C до 650 °C. Учитывая результаты, полученные при разных условиях нагрева, можно сделать заключение о том, что

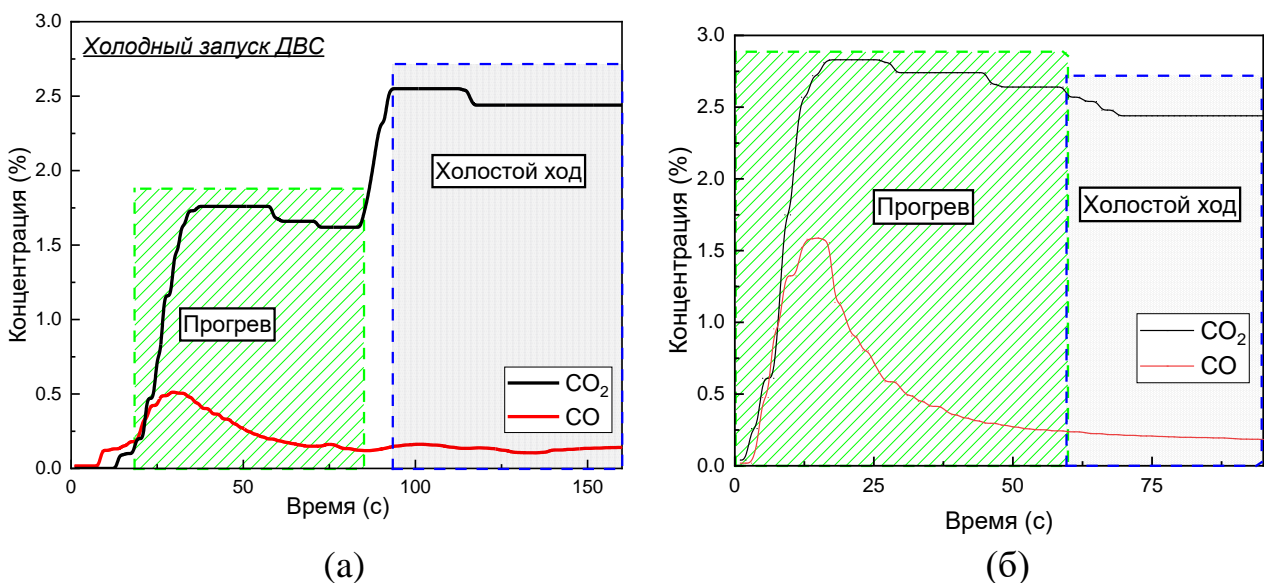
добавки МЭЖК дистиллированного таллового масла и МЭЖК рапсового масла с долей 10% к Дизельному топливу являются наиболее перспективными, с точки зрения обеспечения более высокой полноты выгорания композиционного топлива.

4.2.6. Сжигание смесевых топлив в двигателе внутреннего сгорания

Четыре состава композиционных топлив испытаны с применением стенда на основе коммерческого дизельного двигателя внутреннего сгорания (рисунок 4.13). Испытания на дизельном двигателе проводились в двух режимах его работы. Первый (режим прогрева) – от запуска двигателя до достижения его нормативного режима работы (режим холостого хода). В режиме прогрева двигатель характеризуется большим расходом топлива, необходимым для достижения рабочего температурного режима. В режиме холостого хода двигатель поддерживает собственную работу на минимально допустимых оборотах, необходимых для поддержания рабочих процессов и привод вспомогательных механизмов. На рисунке 4.23а представлены тренды концентраций CO_2 и CO в составе продуктов сгорания в ходе холодного запуска двигателя на Дизельном топливе без добавок. Выделено два участка, соответствующих работе двигателя при прогреве и в режиме холостого хода. Режим прогрева характеризовался экстремальными значениями концентрации монооксида углерода (около 0.52%) в составе дымовых газов в интервале времени 25–35 с. После содержание CO в составе продуктов сгорания снижалось. В свою очередь, содержание CO_2 в составе продуктов сгорания варьировалось в диапазоне 1.37–1.76% в режиме прогрева. После того, как достигалась рабочая температура, двигатель начинал работать в устоявшемся режиме холостого хода. Содержание CO_2 устанавливалось в диапазоне 2.40–2.55%, а содержание CO составляло 0.11–0.14%. Длительность прогрева составила около 1 мин. На рисунке 4.23б представлены тренды концентраций CO_2 и CO в составе продуктов сгорания в ходе холодного запуска двигателя на смеси «95% дизель, 5% дистиллированное талловое масло». Как и в случае работы на дизельном топливе, длительность прогрева составила около 1 мин. Однако в

отличие от работы двигателя на дизельном топливе, режим прогрева характеризовался наибольшим содержанием в составе продуктов сгорания CO_2 (до 2.83%) и CO (до 1.53%), а после установления режима холостого хода выбросы ди- и монооксида углерода снизились до 2.44% и 0.17%. Можно сделать заключение о том, что использование добавки дистиллированного таллового масла приводит к изменению режима прогрева двигателя и увеличению выбросов оксидов углерода на этом этапе. В режиме холостого хода выбросы оксидов углерода при работе на дизельном и смесевом топливе практически одинаковы.

На рисунке 4.23в представлены тренды концентраций CO_2 и CO в составе продуктов сгорания в ходе горячего запуска двигателя на смеси “95% дизель, 5% дистиллированное талловое масло”. В данном случае двигатель запускался после 2-ух минутной остановки. Время прогрева составило около 50 с. Как и в предыдущем случае, максимальное содержание CO регистрировалось на этапе прогрева (порядка 0.56%), после чего содержание CO в составе продуктов сгорания снижалось до 0.16%. В свою очередь, концентрации CO_2 в ходе эксперимента не превышали 2.15%, достигающиеся в режиме холостого хода. Можно сделать заключение, что при горячем запуске двигателя при использовании смесевого топлива содержание оксидов углерода в составе продуктов сгорания сопоставимо с результатами, полученными при холодном пуске двигателя на дизельном топливе.



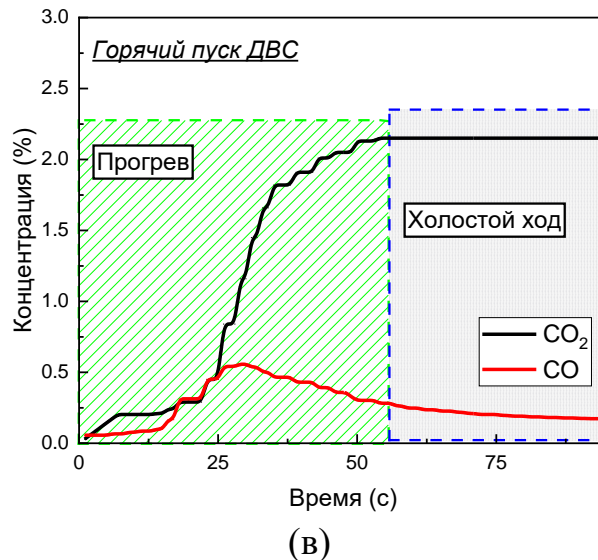


Рисунок 4.23 – Тренды концентраций оксидов углерода в ходе работы двигателя: (а) дизель; (б) 95% дизель, 5% ДТМ ; (в) 95% дизель, 5% ДТМ [138].

На рисунке 4.24 представлены средние значения концентрации CO_2 , CO , а также отношение CO_2/CO в составе дымовых газов, регистрируемые в циклах работы дизельного двигателя при прогреве и в режиме холостого хода. Использование композиционных топлив с добавками масел и МЭЖК масел приводило к достаточно существенному увеличению содержания CO_2 (в 1.6 раз) и CO (в 3.2 раз) в составе дымовых газов в режиме прогрева относительно дизельного топлива без добавок. Данный результат обусловлен тем, что при холодном пуске двигатель потребляет больше топлива для увеличения скорости прогрева. Для эффективного зажигания смесового топлива требуется большая температура в цилиндре, что и приводит к увеличению выбросов монооксида углерода. Аналогичный результат получен в исследовании [149] – добавка биодизеля к дизелю привела к увеличению содержания CO в составе дымовых газов. Авторы [149] связывают этот эффект с тем, что для выгорания смесового топлива не хватает времени между инъекциями, что приводит к неполному выгоранию топлива. В режиме холостого хода разница в концентрациях оксидов углерода снижалась, концентрации CO_2 в составе дымовых газов, по сравнению с дизелем, снизились на величину до 10%, а содержание CO увеличилось на величину до 56%. Соотношение CO_2/CO в составе дымовых газов (рисунок 4.29в) при использовании Дизельного топлива составило в режиме прогрева 3.35, а в режиме холостого хода – 15.94. При

использовании композиционных топлив максимальными отношениями CO_2/CO характеризовалась смесь “95% дизель, 5% МЭЖК дистиллированного таллового масла” (1.85 и 14.35 в режимах прогрева и холостого хода), а наименьшими – “95% Дизельное топливо, 5% дистиллированное талловое масло” (1.58 и 9.28 в режимах прогрева и холостого хода). На основании этого можно сделать заключение, что при использовании смесевых топлив целесообразнее использовать добавки МЭЖК вместо исходных масел для обеспечения лучшего выгорания топлива. Согласно полученным данным, МЭЖК дистиллированного таллового масла является одним из наиболее перспективных компонентов для подготовки бинарных смесей для ДВС, поскольку его показатели наиболее приближены к коммерческому дизельному топливу.

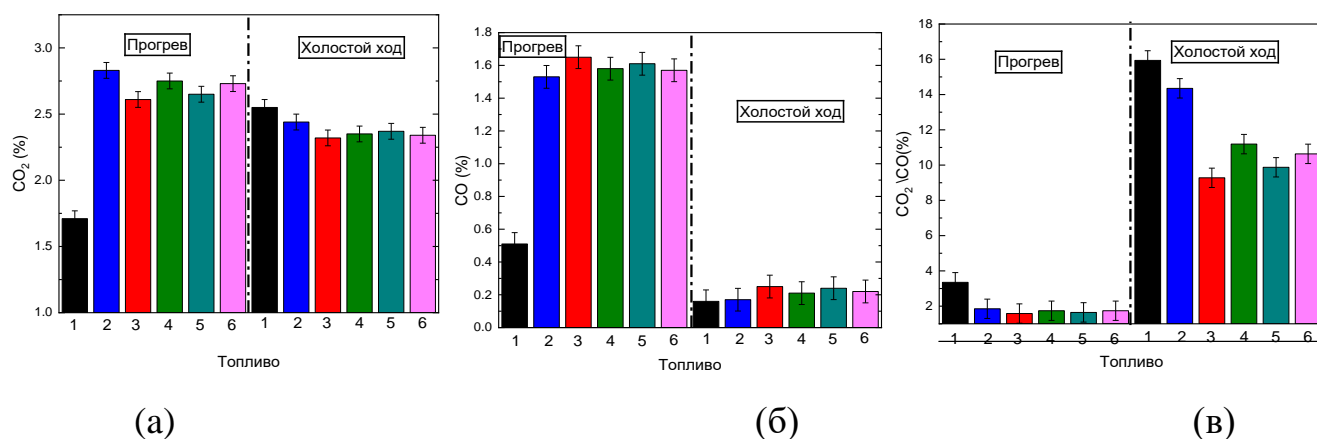


Рисунок 4.24 – Содержание CO_2 (а), CO (б) и CO_2/CO (в) в составе дымовых газов в режиме прогрева и холостого хода двигателя: 1 – 100% дизельное топливо; 2 – 95% дизельное топливо, 5% МЭЖК дистиллированного таллового масла; 3 – 95% дизельное топливо, 5% дистиллированное талловое масло; 4 – 95% дизельное топливо, 5% МЭЖК рапсового масла; 5 – 95% дизельное топливо, 5% МЭЖК отработанного кулинарного масла; 6 – 95% дизельное топливо, 5% отработанное кулинарное масло [138].

Представленные результаты обосновывают возможность перехода с лабораторных испытаний на полноразмерные дизель-генераторы и котлы для сжигания жидких топлив, используемые на месторождениях и удаленных объектах нефтедобычи. Чаще всего используемые дизель-генераторы оснащаются двигателями мощностью до 15 л.с. с номинальной мощностью выработки электроэнергии 6.5–7.5 кВт. Расходы топлива для таких установок варьируются в

диапазоне 2.5–4.5 л/ч, что совпадает с расходами жидкотопливных котлов, которые так же могут использоваться на удаленных объектах. Жидкотопливные котлы предназначены в первую очередь для сжигания отходов или некондиционных углеводородов с получением тепловой энергии. Для малых объектов чаще всего используются котлы с мощностью до 15–20 кВт, поскольку такой мощности вполне хватает для отопления 150–200 м². Однако полноценное использование таких топлив требует прежде всего предварительную оценку не только эффективности топлив, но и технико-экономическую оценку. Такой подход позволит заранее определять, будет ли такое топливо уступать традиционным источникам энергии, и какое время потребуется для окупаемости предлагаемого решения.

Выводы по четвертой главе

1. Обоснована перспективность комплексного использования нефтешламов в качестве базового компонента жидких энергетических топлив в сочетании с широким перечнем добавок. Установлена возможность применения нефтешламовых топлив в распылительных системах, что позволит существенно расширить диапазон технологического применения такого низкосортного сырья. Смеси с добавками дизеля, МЭЖК масел разного происхождения удовлетворили вязкостным требованиям к распылению, что невозможно было достичь без использования добавки.
2. Использование дизельного топлива и МЭЖК различных масел (доля в смеси 5–15%) существенно снизили вязкость нефтешлама (в 3–12 раз). В частности, добавка 15% масс. дизельного топлива позволила получить смесь с вязкостью около 153 мПа·с при скорости сдвига 100 с⁻¹.
3. Использование добавок (независимо от типа и концентрации) усиливает тенденцию к поверхностной микро-фрагментации в низкотемпературном диапазоне (600–700 °С) и тенденцию к микровзрыву при более высоких температурах (выше 700 °С). Добавление метанола и дизельного топлива к нефтешламу (концентрация добавок 5–15%) позволяло получить смесь с

улучшенными эксплуатационными и энергетическими характеристиками относительно исходного компонента.

4. Интегральный показатель эффективности смесей, в среднем, на 5–25% выше по сравнению с нефтешламом без добавок. Добавление МЭЖК растительных масел к нефтешламу также улучшало его эксплуатационные и энергетические характеристики. Однако высокая стоимость МЭЖК приводила к снижению интегральной эффективности смесей на 3–15% относительно нефтешлама без добавок.
5. При переходе от лабораторной установки к испытательной камере сгорания с бóльшим объемом сжигаемого топлива качество выгорания существенно улучшилось. Соотношение CO_2/CO возросло в 2.5–2.6 раз, что подтвердило положительный синергетический эффект при переносе лабораторных решений на полноразмерные стенды.
6. Для более чем 20 составов смесевых топлив на основе дизельного топлива и компонентов растительного происхождения выполнено комплексное исследование для обоснования их мультикритериальных преимуществ в сравнении с коммерческим дизельным топливом. В частности, обосновано, что добавление масел в концентрации 5–15% приводило к росту вязкости топлива в 2–4.8 раза относительно дизельного топлива без добавок. Более умеренный рост вязкости (в 1.3–3 раза) характерен при смешивании дизеля и МЭЖК этих масел. Использование добавки масел в смеси с дизельным топливом приводило к снижению задержки зажигания на 25–77% относительно капли дизельного топлива при варьировании температуры в диапазоне 500–550 °С. В диапазоне 600–650 °С разница нивелировалась. При использовании МЭЖК масел задержка зажигания возрастала в 1.3–2.8 раз. По качеству выгорания в лабораторной камере, оцениваемом через отношение CO_2/CO в составе дымовых газов, смеси с биодизелями были наилучшими. По сравнению со сжиганием дизеля, использование МЭЖК рапсового масла способствовало росту отношения CO_2/CO до 2 раз, а МЭЖК рыжикового масла – до 1.4 раз. Наибольший эффект зарегистрирован при использовании МЭЖК

дистиллированного таллового масла – отношение увеличивалось в 2.6 раз в сравнении с дизельным топливом при температуре в камере 550 °С. Испытания на ДВС не подтвердили аналогичное качество выгорания, как в лабораторной камере. Соотношение CO_2/CO для дизельного топлива выше, чем у всех других топлив независимо от режима работы. Топливо с добавкой МЭЖК дистиллированного таллового масла характеризовалось показателем CO_2/CO , наиболее приближенным к коммерческому дизельному топливу.

Глава 5. Анализ потенциала перевода типичной энергетической установки с традиционного на композиционные жидкие топлива

Анализ потенциала использования композиционных жидких топлив на объектах энергогенерации является одним из наиболее эффективных методов определения наилучшего решения. Ранее выполненные расчеты Курганкиной М.А. в ее диссертации подтвердили, что композиционные жидкие топлива целесообразно использовать для выработки тепловой энергии взамен традиционным высокосортным углям. Также в ее работе был обоснован переход от традиционных топлив к альтернативным с точки зрения экономической и энергетической частей. Однако, остались не решенными проблемы, связанные с технологическими параметрами котла, которые требуют нормативных расчетов с использованием известных методик. В данной главе представлен технологический расчет котельного агрегата с использованием нормативного метода.

Потенциальной сферой применения топливных суспензий можно считать объекты малой энергетики – котельные установки, предназначенные для выработки горячей воды или пара средних параметров. В качестве типичного котельного агрегата для выработки пара на технологические нужды выбран котел марки ДЕ-10-14-225: производительность по насыщенному пару ($t_s = 194$ °С) 10 т/ч, давление пара 1.37 бар, температура перегретого пара 250 °С. В паровых котлах этой серии, предназначенных для сжигания газа и мазута, применена нестандартная компоновка топки. Она располагается справа от поверхности нагрева конвективных пучков (при виде с фронта) и имеет глубину, равную длине котла. Топочная камера отделена от конвективного пучка глухой мембранной стенкой, выполненной из труб с вваренными между ними стальными полосками. Диаметр верхнего и нижнего барабанов котлоагрегата 1000 мм. Ширина топочной камеры составляет 1830 мм. Продукты сгорания из топочной камеры через проход, расположенный с левой стороны, направляются в конвективную поверхность нагрева. Она образована трубами, соединяющими верхний и нижний барабаны. Отвод продуктов сгорания

выполняется со стороны задней стенки через канал, к которому присоединяется газоход, направляющий их в водяной экономайзер. Основные геометрические характеристики топочной камеры котла марки представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Геометрические характеристики топки котла.

№	Характеристика	Значение
1	Площадь поверхности стен топки	41.47 м ²
2	Диаметр экранных труб	51×2.5 мм
3	Шаг труб боковых экранов	55 мм
4	Площадь лучевоспринимающей поверхности нагрева	38.96 м ²
5	Объем топки	17.14 м ³
6	Площадь поверхности нагрева конвективных пучков	117.69 м ²
7	Диаметр труб конвективных пучков	51×2.5 мм
8	Расположение экранных труб	коридорное
9	Поперечный шаг труб	110 мм
10	Продольный шаг труб	110 мм
11	Площадь живого сечения для прохода продуктов сгорания	0.41 м ²
12	Число рядов труб по ходу продуктов сгорания в одном газоходе	41

5.1. Композиционные жидкие топлива

Рецептуры композиционных топлив могут быть очень разнообразными, что во многом определяется сырьевой базой региона, в котором расположена установка по производству энергии. В расчетах рассмотрен следующий вариант состава суспензии: 50% угольный шлам, 45% вода, 5% отработанное турбинное масло(указаны массовые доли). На основании результатов ранних исследований данная композиция выделена как одна из наиболее перспективных за счет оптимального сочетания реологических, энергетических и экологических свойств [150]. Угольный шлам – горючий компонент, являющийся побочным продуктом обогатительных угольных фабрик. Рапсовое масло – распространенный сельскохозяйственный продукт с невысокой стоимостью, который в данном случае используется как естественный эмульгатор для улучшения стабильности топливной смеси, т.е. для снижения расслаиваемости на отдельные компоненты при хранении, а также для повышения теплотворной способности топливной смеси. Турбинное

масло – отход индустриальной промышленности. Средняя исходная влажность угольного шлама составляет 43.5 масс.% [151]. В расчетах подразумевалось, что входящий в состав топливной композиции угольный шлам был предварительно высушен. В качестве влаги топлива (W^a) при расчёте теоретических объёмов воздуха и продуктов сгорания учитывается массовая доля воды в топливной композиции. В таблицах 5.2 и 5.3 представлены свойства компонентов суспензии.

Таблица 5.2 – Элементный и технический анализ угольного шлама [152].

W^a , %	A^d , %	V^{daf} , %	Q , MJ/kg	C^{daf} , %	H^{daf} , %	N^{daf} , %	S_t^d , %	O^{daf} , %
3.8	26.5	23.1	24.8	87.20	5.09	2.05	1.02	4.46

Таблица 5.3 – Свойства используемого для расчета масла [92].

Плотность при 20 °С, кг/м ³	Зольность, %	Температура вспышки, °С	Теплота сгорания, МДж/кг
911	0.03	258	42.34

5.2. Тепловой расчет топочной камеры

Целью теплового расчета является оценка возможности сжигания непроектного топлива в топке котла заданной конструкции с обеспечением необходимого количества произведенного теплоносителя с заданными параметрами. Для этого необходимо выполнить достаточно большой объем вычислений. Главной сложностью здесь является отсутствие данных о температуре продуктов сгорания на выходе из топочной камеры (ϑ''). Значение ϑ'' необходимо для нахождения ключевых параметров, характеризующих теплообмен в топке: адиабатическая температура горения T_a , критерий поглощательной способности, характеризующий радиационные свойства продуктов сгорания Bu (критерий Бугера), средняя суммарная теплоемкость продуктов сгорания Vc [153]. Тепловой расчет топлив котла будет выполняться пошагово, то есть итерационным методом. В начале расчета необходимо задаться ориентировочным значением температуры продуктов сгорания на выходе из топки ϑ'' согласно практическим рекомендациям,

сформулированным для разных типов топочных камер и видов топлива. Затем необходимо уточнить температуру уходящих из топки дымовых газов. В случае, если значение уточненной температуры газов отличается от заданного в начале расчета менее, чем на 100 °С, расчет считается корректным. Если отличие значений температуры больше, то расчет необходимо повторить, задавшись вычисленным значением температуры ϑ' [153]. Далее представлены результаты расчета для оценки возможности перевода газомазутного котла на непроектный вид топлива – топливные суспензии с составом «50% угольный шлам, 45% вода, 5% отработанное турбинное масло»; «50% угольный шлам, 49% вода, 1% лигносульфонат натрия»; «85% нефтешлам, 15% дизельное топливо». В качестве примера представим расчет для топливной смеси «50% угольный шлам, 45% вода, 5% отработанное турбинное масло».

5.2.1. Расчёт объема воздуха для горения, теплосодержания и состава продуктов сгорания

Информация о составе, объеме и энтальпии газовой среды в различных точках радиационных и конвективных поверхностей нагрева необходима для оценки эффективности работы котла. Методика расчёта аналогична представленной в [153]. Все полученные значения относятся к нормальным физическим условиям. В [151,154] обоснована аддитивность свойств топливных композиций в соответствии со свойствами компонентов.

Теоретическое количество сухого воздуха, необходимого для полного сгорания 1 кг топлива (при значении коэффициента избытка воздуха $\alpha=1$):

$$V^0 = 0.0889(C^{\text{daf}} + 0.375 \cdot S_t^{\text{d}}) + 0.265 \cdot H^{\text{daf}} - 0.0333 \cdot O^{\text{daf}} = 8.999 \text{ м}^3/\text{кг}. \quad (1)$$

Теоретический объем двухатомных газов в продуктах сгорания:

$$V_{\text{N}_2}^0 = 0.79 \cdot V^0 + 0.8 \frac{N^{\text{daf}}}{100} = 7.1245 \text{ м}^3/\text{кг}. \quad (2)$$

Объем сухих трехатомных газов в продуктах сгорания:

$$V_{\text{RO}_2}^0 = 1.866 \left(\frac{C^{\text{daf}} + 0.375 \cdot S_t^{\text{d}}}{100} \right) = 1.631 \text{ м}^3/\text{кг}. \quad (3)$$

Теоретический объем водяных паров в продуктах сгорания:

$$V_{H_2O}^0 = 0.11 \cdot H^{daf} + 0.0124 \cdot W^a + 0.016 \cdot V^0 = 1.324 \text{ м}^3/\text{кг}. \quad (4)$$

Рассмотренный паровой котел оснащен камерной газоплотной топкой. Для этого случая при сжигании отходов углеобогащения коэффициент избытка воздуха на выходе из топки принимаем $\alpha=1.1$. Объем водяных паров при коэффициенте избытка воздуха $\alpha>1$ ($\text{м}^3/\text{кг}$) составляет:

$$V_{H_2O} = V_{H_2O}^0 + 0.0161(\alpha-1)V^0 = 1.34 \text{ м}^3/\text{кг}. \quad (5)$$

Суммарный объем дымовых газов:

$$V_g = V_{RO_2} + V_{N_2}^0 + V_{H_2O} + (\alpha-1)V^0 = 11.45 \text{ м}^3/\text{кг}. \quad (6)$$

Объемная доля сухих трехатомных газов:

$$r_{RO_2} = \frac{V_{RO_2}}{V_g} = 0.1427. \quad (7)$$

Объемная доля водяных паров:

$$r_{H_2O} = \frac{V_{H_2O}}{V_g} = 0.1175. \quad (8)$$

Суммарная объемная доля трехатомных газов:

$$r_r = r_{RO_2} + r_{H_2O} = 0.2602. \quad (9)$$

Температура конденсации водяных паров:

$$t_k = 19.48 \ln(r_{H_2O}) + 91.48 = 49.77 \text{ }^\circ\text{C}. \quad (10)$$

Данные о типичном значении a_{yH} для угольных шламов в справочных изданиях отсутствуют. Принимаем $a_{yH}=0.07$ (соответствует сжиганию каменного угля при наличии системы возврата уноса).

Концентрация золы в продуктах сгорания:

$$\mu_{зл} = \frac{A^d a_{yH}}{100G_r} = 0.00145 \text{ кг/кг}. \quad (11)$$

Масса продуктов сгорания:

$$G_r = 1 - \frac{A^d}{100} + 1.306 \cdot V^0 = 12.493 \text{ кг/кг}. \quad (12)$$

Расчёт теплосодержания продуктов сгорания необходим для вычисления тепловых потоков в различных точках газового тракта котла и оценки возможности выработки теплоносителя номинальных параметров [153].

Энтальпия дымовых газов на 1 кг топлива (кДж/кг):

$$H = H_{0г} + (\alpha - 1)H_{0в}. \quad (13)$$

Энтальпия газов при коэффициенте избытка воздуха $\alpha=1$ и температуре ϑ , °C (kJ/kg) определяется выражением:

$$H_{0г} = V_{RO_2}^0 (c\vartheta)_{CO_2} + V_{N_2}^0 (c\vartheta)_{N_2} + V_{H_2O}^0 (c\vartheta)_{H_2O}. \quad (14)$$

Энтальпия воздуха (кДж/кг):

$$H_{в}^0 = V^0 (c\vartheta)_{в}. \quad (15)$$

где $(c\vartheta)_{CO_2}$, $(c\vartheta)_{N_2}$, $(c\vartheta)_{H_2O}$, $(c\vartheta)_{в}$ – энтальпии 1 м³ соответствующих газов, которые принимаются согласно справочным данным при расчётных температурах.

Для каждого конструктивного элемента котельного агрегата задается диапазон значений температуры дымовых газов, по которым проводится расчёт теплосодержания. Типичный диапазон для топочной камеры составляет 800–2000 °C; для конвективной части 400–1000 °C; перед хвостовыми поверхностями нагрева 200–500 200 °C; для уходящих газов 100–300 °C [153]. Результаты расчёта значений энтальпии продуктов сгорания представлены в таблице 5.4. Эти значения использованы на последующих этапах расчета.

Таблица 5.4 – Теплосодержание продуктов сгорания при сжигании топливной суспензии.

α	ϑ , °C	V_{RO_2} , м ³ /кг	$(c\vartheta)_{CO_2}$, кДж/м ³	$V_{N_2}^0$, м ³ /кг	$(c\vartheta)_{N_2}$, кДж/м ³	V_{H_2O} , м ³ /кг	$(c\vartheta)_{H_2O}$, кДж/м ³	V^0 , м ³ /кг	$(c\vartheta)_{в}$, кДж/м ³	H , кДж/кг
1.15	2000	1.631	4844	7.125	4844	1.324	4402	8.999	3066	52380.95
1.15	800	1.631	1712	7.125	1098	1.324	1334	8.999	1129	13905.72
1.45	1000	1.631	2213	7.125	1398	1.324	1723	8.999	1438	21674.66
1.45	400	1.631	776	7.125	529	1.324	626	8.999	542	8058.46
1.46	500	1.631	999	7.125	667	1.324	795	8.999	685	10269.91
1.46	200	1.631	360	7.125	261	1.324	304	8.999	267	3954.54

5.2.2. Тепловой баланс котла

Тепловой баланс котла представляет соответствие располагаемой теплоты Q_p^p (энергии, полученной в результате сгорания топлива) сумме полезно используемой теплоты Q_1 и потерь энергии Q_2-Q_6 при стационарном режиме работы котла. Общее уравнение теплового баланса имеет вид [153]:

$$Q_p^p = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6, \quad (16)$$

где Q_p^p – располагаемая теплота на 1 кг твердого, жидкого топлива или на 1 м³ газообразного топлива, кДж/кг; Q_1 – полезно используемая теплота (нагрев, испарение воды и перегрев пара в паровом котле, нагрев воды в водогрейном котле), кДж/кг; Q_2 – потери теплоты с уходящими газами, кДж/кг; Q_3 – потери теплоты от химической неполноты сгорания, кДж/кг; Q_4 – потери теплоты от механической неполноты сгорания, кДж/кг; Q_5 – потеря теплоты от наружного охлаждения, кДж/кг; Q_6 – потери с физической теплотой шлаков, кДж/кг.

При делении обеих частей уравнения на $Q_{s,v}^a$ и умножении на 100% получаем:

$$100\% = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_6 \text{ или } 100\% = \eta_{br} + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_6.$$

Располагаемая теплота топлива:

$$Q_p^p = Q_{s,v}^a. \quad (17)$$

Потери теплоты от механической неполноты сгорания определяются справочно. Согласно данным [153], при сжигании отходов углеобогащения с приведенной зольностью $A^n \geq 1.4$ кг/МДж значение q_4 принимают равным 3%.

Значение температуры уходящих газов принимаем согласно рекомендациям [153] $\vartheta_{yx} = 120$ °С. Потери теплоты с уходящими газами определяются по выражению:

$$q_2 = \frac{(h_{yx} - \alpha_{yx} h_{x,6}^0)(100 - q_4)}{Q_p^p}, \quad (18)$$

где h_{yx} – энтальпия уходящих газов, определяемая по значению температуры.

$$q_2 = 0.097 = 9.7\%. \quad (19)$$

Потери теплоты от химической неполноты сгорания q_3 в камерных топках котлов принимались равными нулю.

Потери теплоты от наружного охлаждения q_5 определяются по эмпирическим данным в зависимости от паропроизводительности котла. При номинальной паропроизводительности котла $D=10$ t/h (2.78 кг/с) потери теплоты от наружного охлаждения составляют 1.85% [153].

Потери теплоты со шлаком q_6 определяются по формуле:

$$q_6 = \frac{a_{\text{шл}} (c_{\mathcal{D}})_{\text{шл}} A^r}{Q_p} = 2.95\% . \quad (20)$$

Коэффициент полезного действия котла брутто составил:

$$\eta_g = 100 - \sum_2^6 q_i = 100 - (9.7 + 3 + 1.85 + 2.95) = 82.5\% . \quad (21)$$

Полный расход топлива, подаваемого в топку, определяется по формуле:

$$B = \frac{Q_k}{\frac{Q_p \cdot \eta_k}{100} + Q_{\text{в.вн}} + Q_{\text{ф}}} , \quad (22)$$

где $Q_{\text{в.вн}}$ – тепло, вносимое в топку с воздухом, подогреваемым вне котла (в настоящем расчете эта величина равна 0); $Q_{\text{ф}}$ – тепло, вносимое в топку паровым дутьем (принимается, что паровое дутье отсутствует).

Мощность котла определяется с учетом полного количества тепла, расходуемого на нагрев воды, ее испарение, перегрев пара, а также на выработку тепла для других нужд:

$$Q_k = (D_{\text{пе}} - D_{\text{обв}})(h_{\text{пе}} - h_{\text{п.в}}) + D_{\text{обв}}(h_{\text{пе}} - h_{\text{обв}}) + \sum D_{\text{впр}}^{\text{ст}}(h_{\text{п.в}} - h_{\text{впр}}) + D_{\text{н.п}}(h_s'' - h_{\text{п.в}}) + \\ + D_{\text{пр}}(h_s' - h_{\text{п.в}}) + \sum D_{\text{ип}}(h_{\text{ип}}'' - h_{\text{ип}}') + \sum D_{\text{впр}}^{\text{ин}}(h_{\text{ип}}'' - h_{\text{впр}}^{\text{ин}}) + Q_{\text{от.в}} + Q_{\text{изб}} , \quad (23)$$

где $D_{\text{пе}}$ – количество вырабатываемого перегретого пара, кг/с; $D_{\text{обв}}$ – расход питательной воды, кг/с, подаваемой в котел мимо регенеративных подогревателей с энтальпией $h_{\text{обв}}$, кДж/кг; $h_{\text{пе}}$ – энтальпия перегретого пара, кДж/кг, определяемая по давлению и температуре перед главной паровой задвижкой; $h_{\text{п.в}}$ – энтальпия питательной воды, кДж/кг, определяемая по давлению и температуре воды на входе в первую поверхность нагрева котла; $D_{\text{впр}}^{\text{ст}}$ – расход впрысков в первичный тракт сторонней воды, кг/с, с энтальпией $h_{\text{впр}}$, отличной от $h_{\text{п.в}}$; $D_{\text{н.п}}$ – расход насыщенного пара, отдаваемого до пароперегревателя, кг/с, с энтальпией насыщенного пара h_s'' ,

определяемой по давлению в барабане котла; $D_{\text{пр}}$ – расход воды на непрерывную продувку котла, кг/с, с энтальпией кипящей воды h'_s , определяемой по давлению в барабане; при величине продувки менее 2% тепло продувочной воды может не учитываться; $D_{\text{пп}}$ – расходы пара на входе в промежуточные пароперегреватели, кг/с, с начальной энтальпией $h'_{\text{пп}}$ и конечной $h''_{\text{пп}}$; $D^{\text{пп}}_{\text{впр}}$ – расходы впрысков в промежуточные пароперегреватели, кг/с, включая впрыски питательной воды, с энтальпией $h^{\text{пп}}_{\text{впр}}$; $Q_{\text{от.в}}$ – тепло воды, нагреваемой в котле и отводимой для внешних нужд, кВт; $Q_{\text{изб}} = \beta_{\text{изб}}(h_{0\text{изб}} - h'_{0\text{вп}})B_p$ – тепло избыточного воздуха с энтальпией $h_{0\text{изб}}$, КВт; $h'_{0\text{вп}}$ – энтальпия теоретически необходимого количества воздуха на входе в воздухоподогреватель (котел), кДж/кг.

Для выбранного типа котла расход питательной воды $D_{\text{обв}}$ отсутствует, впрысков сторонней воды в первичный тракт котла также нет ($D^{\text{ст}}_{\text{впр}}=0$), впрыски в промежуточные пароперегреватели не предусмотрены ($D^{\text{пп}}_{\text{впр}}=0$), отбор насыщенного пара не выполняется ($D_{\text{н.п}}=0$), подогретая вода из котла не отбирается ($Q_{\text{от.в}}=0$), избыточный воздух не подогревается ($Q_{\text{изб}}=0$). Величину непрерывной продувки принимаем 3%. С учетом этих особенностей эксплуатации формула для вычисления тепловой нагрузки котла упрощается:

$$Q_{\text{к}} = D_{\text{пс}}(h_{\text{пс}} - h_{\text{п.в}}) + D_{\text{пр}}(h'_s - h_{\text{п.в}}) = 6549.7 \text{ кВт.} \quad (24)$$

Полный расход топлива, подаваемого в топку, составляет:

$$B = \frac{Q_{\text{к}}}{\frac{Q_{\text{р}} \cdot \eta_{\text{к}}}{100}} = 0.316 \text{ кг/с.} \quad (25)$$

5.3.2. Расчет теплообмена в топке

Расчет теплообмена в топке направлен на определение температуры газов на выходе из топки $\vartheta''_{\text{т}}$, °С, и количества тепла $Q_{\text{л.т}}$, кДж/кг, воспринимаемого в топке излучением. Расчет базируется на приложении теории подобия к топочному процессу [153] и его последовательность описана алгоритмом, представленным на рисунке 5.2.

Основными параметрами, определяющими величину температуры газов на выходе из топки в безразмерном виде θ''_T , являются критерий поглощательной способности Бугера (Bu) и критерий радиационного воздействия Больцмана (Bo).

В безразмерном виде функциональная зависимость, связывающая между собой эти параметры, установлена на основании опытных данных по исследованию теплообмена в топках котлов и представляется соотношением [153]:

$$\theta''_T = \frac{T''_T}{T_a} = \frac{Bo^{0.6}}{M \cdot \tilde{Bu}^{0.3} + Bo^{0.6}}, \quad (26)$$

где T_a – адиабатическая температура горения в топке, К; T''_T – температура газов на выходе из топки, К; M – параметр, определяющий влияние на интенсивность теплообмена относительного уровня расположения горелок, степени забалластированности топочных газов и других факторов.

Температура газов на выходе из топки в размерном виде определяется выражением:

$$t''_T = \frac{T_a}{1 + M \cdot \tilde{Bu}^{0.5} \left[\frac{5.67 \cdot 10^{-11} \cdot \psi_{cp} \cdot F_{ст} \cdot T_a^3}{\varphi \cdot B_p \cdot (V \cdot c)_{cp}} \right]^{0.6}} - 273, \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (27)$$

Критерий Больцмана, определяющий теплообмен в топочной камере, рассчитывался по формуле:

$$Bo = \frac{\varphi \cdot B_p \cdot (Vc)_{cp}}{\sigma_0 \cdot F_{ст} \cdot T_a^3}, \quad (28)$$

где φ – коэффициент сохранения тепла; B_p – расчетный расход топлива, кг/с; $(Vc)_{cp}$ – средняя суммарная теплоемкость продуктов сгорания топлива в интервале температур $(T_a - T''_T)$, кДж/(кг·К); σ_0 – степень черноты абсолютно черного тела, $\sigma_0 = 5.67 \cdot 10^{11}$ кВт/(м²·К⁴); ψ_{cp} – среднее значение коэффициента тепловой эффективности экранов топки; $F_{ст}$ – полная площадь стен топки, м²; T_a – адиабатическая температура горения в топке, К.

Эффективное значение критерия Бугера, учитывающее влияние на теплообмен неизотермичности температурного поля топки и эффекта рассеяния излучения, определяется выражением:

$$\tilde{B}u = 1.6 \cdot \ln \left(\frac{1.4 \cdot Bu^2 + Bu + 2}{1.4 \cdot Bu^2 - Bu + 2} \right). \quad (29)$$

Параметр M для камерных топок определяется выражением:

$$M = M_0 \cdot (1 - 0.4 \cdot x_r) \cdot \sqrt[3]{r_v}. \quad (30)$$

Параметр забалластиванности топочных газов определяется выражением:

$$r_v = \frac{V_r^H (1+r)}{V_{O_{N_2}}^H + V_{RO_2}^H}, \quad (31)$$

где $r = V_{rc}^H / V_{г.отб}^H$ – коэффициент рециркуляции газов топки; V_{rc}^H , $V_{г.отб}^H$ – объемы газов, отбираемых на рециркуляцию, и в сечении газохода за местом отбора.

Адиабатическая (теоретическая) температура горения T_a , К (ϑ_a , °С) – это температура, соответствующая полному протеканию всех возможных при окислении кислородом данного вида топлива химических реакций при отсутствии теплообмена в камере сгорания. При таком предположении всё выделяющееся тепло расходовалось бы только на нагрев дымовых газов, и их энтальпия была бы равна полезному тепловыделению в топке. Следовательно, теоретическую температуру горения можно определять по величине полезного тепловыделения, используя данные таблицы энтальпий.

Полезное тепловыделение в топке рассчитывалось с применением выражения:

$$Q_r = Q_p \frac{100 - q_3 - q_4 - q_6}{100 - q_4} + Q_b, \text{ кДж/кг}, \quad (32)$$

где Q_p – располагаемое тепло топлива, кДж/кг; Q_b – тепло, вносимое в топку горячим и холодным воздухом, кДж/кг.

Тепло, вносимое в топку с горячим и холодным воздухом, определялось по формуле:

$$Q_b = \beta'_T \cdot H_{0гв} + (\Delta\alpha_T + \Delta\alpha_{пл}) \cdot H_{0прс}, \text{ кДж/кг}, \quad (33)$$

где β'_T – отношение количества воздуха, подаваемого в топку из воздухоподогревателя, к теоретически необходимому его количеству; $H_{0гв}$, $H_{0прс}$ – энтальпии теоретически необходимого горячего и присасываемого холодного воздуха, кДж/кг; $\Delta\alpha_T$ и $\Delta\alpha_{пл}$ – присосы воздуха в топке и системе пылеприготовления.

Средняя суммарная теплоемкость продуктов сгорания рассчитывалась с применением формулы:

$$(Vc)_{\text{cp}} = \frac{Q_{\text{T}} - H_{\text{T}}''}{g_{\text{a}} - g_{\text{T}}''}, \text{ кДж/кг}, \quad (34)$$

где Q_{T} – полезное тепловыделение в топке, кДж/кг; H_{T}'' – энтальпия газов на выходе из топки, кДж/кг, определяется по температуре газов на выходе из топки; g_{a} – теоретическая температура горения, °С; g_{T}'' – температура газов на выходе из топки, °С.

Коэффициент тепловой эффективности экранов топки $\psi_{\text{э}}$ определялся как произведение углового коэффициента экрана $x_{\text{э}}$ на коэффициент $\zeta_{\text{э}}$, учитывающий тепловое сопротивление слоя загрязнений экранов или их изоляционного покрытия:

$$\psi_{\text{э}} = x_{\text{э}} \cdot \zeta_{\text{э}}. \quad (35)$$

Расчет теплообмена в топке выполнен с учетом среднего коэффициента тепловой эффективности ее экранов:

$$\Psi_{\text{cp}} = \frac{\psi_{\text{э}} \cdot F_{\text{ст,э}} + \psi_{\text{вых}} \cdot F_{\text{вых}}}{F_{\text{ст}}}, \quad (36)$$

где $F_{\text{ст},i}$ – площадь каждого участка топочной поверхности, м², с коэффициентом тепловой эффективности $\psi_{\text{э},i}$; $F_{\text{вых}}$ – площадь выходного сечения топки, м², с коэффициентом тепловой эффективности $\psi_{\text{вых}}$; $F_{\text{ст}}$ – полная поверхность стен топки, м².

Количество тепла, воспринимаемое в топке излучением, определялось с применением выражения:

$$Q_{\text{л.т}} = \varphi(Q_{\text{T}} - H_{\text{T}}''), \text{ кДж/кг}, \quad (37)$$

здесь φ – коэффициент сохранения тепла.

Удельное восприятие выходного сечения топки рассчитывалось по формуле:

$$q_{\text{вых}} = y_{\text{в.вых}} \cdot \frac{B_{\text{p}} \cdot Q_{\text{л.т}} \cdot \psi_{\text{вых}}}{F_{\text{ст}} \cdot \Psi_{\text{cp}}}, \text{ кВт/м}^2, \quad (38)$$

где $y_{\text{в.вых}}$ – коэффициент распределения тепловосприятия по высоте топки для выходного сечения.

Тепловое напряжение топочного объема вычислялось по формуле:

$$q_v = \frac{B_p \cdot Q_p}{V_T}, \text{ кВт/м}^3. \quad (39)$$

Тепловое напряжение сечения топочной камеры вычислялось по формуле:

$$q_{F_T} = \frac{B_p \cdot Q_p}{F_T}, \text{ кВт/м}^2. \quad (40)$$

Тепловое напряжение лучевоспринимающей поверхности вычислялось по формуле:

$$q_{F_L} = \frac{B_p \cdot Q_p}{H_L}, \text{ кВт/м}^2. \quad (41)$$

5.3.3. Поверочный расчёт топки

Тепло, вносимое в топку с горячим и холодным воздухом, составило:

$$Q_b = \beta'_T \cdot H_{0ГВ} + (\Delta\alpha_T + \Delta\alpha_{пл}) \cdot H_{0прс} = 4072 \text{ кДж/кг}. \quad (42)$$

Полезное тепловыделение в топке составило:

$$Q_T = Q_p \frac{100 - q_3 - q_4 - q_6}{100 - q_4} + Q_b = 25984 \text{ кДж/кг}. \quad (43)$$

Адиабатическая температура в топке по результатам интерполяции данных [153] при полезном тепловыделении Q_T составила $\vartheta_a = 1176.7 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_a = 1449.86 \text{ K}$).

Параметр M составил:

$$M = M_0 \cdot (1 - 0.4 \cdot x_T) \cdot \sqrt[3]{r_v} = 0.301. \quad (44)$$

Средний коэффициент тепловой эффективности экранов топки составил:

$$\Psi_{cp} = \frac{\Psi_{э} \cdot F_{ст,э} + \Psi_{вых} \cdot F_{вых}}{F_{ст}} = 0.16. \quad (45)$$

Эффективная толщина излучающего слоя составила $s = 1.76 \text{ м}$.

Исследования процессов горения различных топливных композиций на базе низкосортных угольных составляющих, в том числе добавлением различных масел, показывают [152,155,156] среднюю температуру пламени капель таких топлив около $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Учитывая, что при сжигании совокупности капель в составе потока, распыленного форсункой суспензии, температура пламенного факела будет выше. Учитывая эти факторы, в первом приближении примем температуру продуктов

сгорания на выходе из топки $\vartheta''_{\tau}=900$ °С. Энтальпия газов на выходе из топки при $\vartheta''_{\tau}=1000$ °С составила $H''_{\tau}=17112$ кДж/кг.

Средняя суммарная теплоемкость продуктов сгорания составила:

$$(Vc)_{\text{cp}} = \frac{Q_{\tau} - H''_{\tau}}{g_a - g''_{\tau}} = 32.06 \text{ кДж/кг.} \quad (46)$$

Критерий Бугера:

$$Bu = kps = 11.87. \quad (47)$$

Эффективное значение критерия Бугера, учитывающее влияние на теплообмен неизоотермичности температурного поля топки и эффекта рассеяния излучения, составило:

$$\tilde{Bu} = 1.6 \cdot \ln \left(\frac{1.4 \cdot Bu^2 + Bu + 2}{1.4 \cdot Bu^2 - Bu + 2} \right) = 0.191. \quad (48)$$

Уточненная температура газов на выходе из топки составила:

$$g''_{\tau} = \frac{T_a}{1 + M \cdot \tilde{Bu}^{0.5} \left[\frac{5.67 \cdot 10^{-11} \cdot \Psi_{\text{cp}} \cdot F_{\text{ст}} \cdot T_a^3}{\varphi \cdot B_p \cdot (V \cdot c)_{\text{cp}}} \right]^{0.6}} - 273 = 994 \text{ °С.} \quad (49)$$

Поскольку разница значений предварительно заданной и вычисленной температуры продуктов сгорания на выходе из топочной камеры составляет менее 100 °С, расчёт можно считать завершённым. Уточненная энтальпия газов на выходе из топки составила $H''_{\tau}=21985.5$ кДж/кг.

Количество тепла, воспринимаемое в топке излучением, составило:

$$Q_{\text{л.т}} = \varphi(Q_{\tau} - H''_{\tau}) = 3910.5 \text{ кДж/кг.} \quad (50)$$

Тепловое напряжение топочного объема составило:

$$q_v = \frac{B_p \cdot Q_{\text{л.т}}}{V_{\tau}} = 200.4 \text{ кВт/м}^3. \quad (51)$$

Удельное тепловое напряжение выходного сечения топки составило:

$$q_f = y_{\text{в.вых}} \cdot \frac{B_p \cdot Q_{\text{л.т}} \cdot \Psi_{\text{вых}}}{F_{\text{ст}} \cdot \Psi_{\text{cp}}} = 6.33 \text{ кВт/м}^2. \quad (52)$$

Ввиду того, что все топливные суспензии на основе низкосортных угольных компонентов относятся к шлакующим топливам, допустимое удельное тепловое

напряжение в сечении топки должно быть не более 100 кВт/м^2 [153]. Это условие соблюдено. Таким образом, выполненный поверочный расчет позволяет сделать вывод о возможности работы газомазутного котла в номинальном режиме на топливной суспензии «50% угольный шлам, 45% вода, 5% отработанное турбинное масло» без внесения конструктивных изменений.

В [157] показано, насколько эффективность работы котла изменится при замене угольного топлива на совместное сжигание с биомассой (рассматривались как растительные и древесные, так и отходы животного происхождения). Учитывался широкий комплекс показателей, включая изменение расхода воздуха для горения, а также вариации теплотворной способности. Установлено, что при неизменном расходе топлива затраты расход воздуха на котел уменьшались при добавлении биомассы. Соответственно, снижалась эффективность, и выходная мощность уже не соответствовала требуемой. Снижение эффективности было незначительным, если доля биомассы к углю была невысокой (5–10%). В случае, когда производство пара являлось фиксированной величиной, сжигание смесей с биомассой также приводило к снижению эффективности, так как возрастали энергозатраты на удаление влаги из смеси угля и биомассы, а также потери с золой [157].

Также, как и в настоящей диссертационной работе, исследователи в [31] предложили рассмотреть угольные шламы в качестве топливного ресурса. Исследование [31] продемонстрировало, что шламы целесообразно сжигать в котлах с кипящим слоем, которые являются мощными установками и способны работать с широкой номенклатурой топлив. Перевод установок на влажные отходы или суспензии, может быть, в высокой степени оправдан экологическими преимуществами и экономической выгодой. Однако исследователи в [31] утверждают, что при использовании угольных отходов вопрос обеспечения стабильности и экономичности работы котла имеет важнейшее значение. Несмотря на сложности перевода на новое топливо, есть определенные стратегии, улучшающие эффективность. Также в [31] предложили специальные алгоритмы автоматического

управления нагрузкой котла мощностью 300 МВт и установили, что это может снизить затраты на топливо на 1.097×10^6 долларов в год.

В [8] на основе экспериментальных данных обосновано, что переход камеры сгорания с промышленными горелками с суммарной мощностью 1.2 МВт с традиционного топлива на низкокалорийную смесь технически осуществим. Тестировались эмульсия на основе воды и топочного мазута; суспензия на основе воды и пиролизической сажи. Температура дымовых газов поднималась выше 1100 °С, и рабочая температура достигала 1430 °С. Однако условия сжигания не совсем типичные для энергоустановок – атмосфера в камере была насыщена кислородом (50–100%), а доля воды в топливе достигала 75%. Кислородное сжигание представляет основу дорогостоящей технологии. В [8] отмечено, что кислород можно подавать только для распыления, но эффективность установки будет снижена.

В [158] исследованы изменения эффективности тепловой станции мощностью 300 МВт при переходе на совместное сжигание древесных пеллет и угля. Электрический КПД станции составил около 44%, и стремился к увеличению при росте доли биомассы в топливе. Несмотря на это, высокая стоимость биомассы может делать процесс экономически неоправданным (стоимость электроэнергии возрастает на 15.9%). Рентабельность перехода на новое топливо будет иметь место, если обеспечить высокую эффективность улавливания диоксида углерода, а также при условии, что налог на выброс углерода не превысит 30 \$/тCO₂.

Полученные в результате подтверждают целесообразность развития проектов по частичной или полной замене традиционных видов топлив, в особенности жидких (мазут, дизель), суспензиями на основе низкосортных угольных и нефтяных компонентов на объектах энергогенерации.

5.3.4. Оценка снижения финансовых издержек на топливо

Рассмотрим в качестве основного фактора уменьшения издержек на выработку тепловой энергии снижение стоимости сжигаемого в котле топлива. Проектным топливом для рассматриваемого котла является мазут (марка М-100).

Теплотворная способность этого топлива составляет около $40 \cdot 10^3$ кДж/кг. Мазут относится к высоковязкому горючему, реологические характеристики которого сходны с характеристиками топливных суспензий – это позволит использовать для впрыска последних в топочные камеры форсунки.

Выполним первичную оценку экономии финансовых средств за счет замены мазута на топливную суспензию для теплоснабжения населенного пункта с численностью населения около 50 тысяч человек. Характеристика климатических условий: среднегодовая температура воздуха -0.6 °С, средняя продолжительность отопительного периода 210 суток в год, средняя температура воздуха в отопительный период -12.4 °С. В 2022 году суммарное тепловое потребление города составило $Q=1.465 \cdot 10^6$ ГДж.

Заявленный заводом-изготовителем котла коэффициент полезного действия при сжигании проектного топлива (мазут) составляет $\eta_m=90\%$. Предполагаемый годовой расход топлива на теплоснабжение населенного пункта составит:

$$B_{\text{то}} = \frac{1.465 \cdot 10^{18}}{40 \cdot 10^3 \cdot 0.9} = 40.7 \cdot 10^6 \text{ т.} \quad (53)$$

Расчетный годовой расход топливной суспензии для теплоснабжения составит:

$$B_s = \frac{1.465 \cdot 10^{12}}{25.1 \cdot 10^3 \cdot 0.825} = 70.75 \cdot 10^3 \text{ т.} \quad (54)$$

Ориентировочная цена одной тонны мазута М-100 составляет $45.6 \cdot 10^3$ руб., а для рассматриваемой топливной суспензии – $15.7 \cdot 10^3$ руб.

Таким образом, годовые расходы на приобретение топлива составят $1892.32 \cdot 10^6$ руб. и $1656.53 \cdot 10^6$ руб. для мазута и топливной суспензии, соответственно. Разница достигает 17%.

5.3.5. Оценка капитальных и операционных затрат

Замена традиционного котельного топлива на низкосортную топливную суспензию сопряжена с адаптацией вспомогательных систем энергопредприятия даже при положительном заключении о возможности использования котла

установленной конструкции для сжигания непроектного горючего. В первую очередь, это касается систем хранения и приготовления топлива – необходимо предусмотреть емкости для исходных компонентов суспензии. Для этих целей могут быть использованы штатные емкости для проектных жидких топлив. Приготовление топлива нужно осуществлять за короткий срок до сжигания, поскольку некоторые составы топливных суспензий характеризуются относительно низкой седиментационной стабильностью. Это является одной из проблем промышленного использования топливных суспензий. Требуется настройка и отладка системы топливоподачи и форсуночных устройств. Также необходимо предусмотреть систему сбора и отвода золы. Однако перечисленные мероприятия могут быть реализованы с умеренными финансовыми вложениями и в короткие сроки. В [159] приведены укрупненные оценки капитальных и операционных затрат при переводе тепловых электрических станций трех регионов на территории Западной Сибири на сжигание смесевых топлив из отходов. Предполагалось, в качестве топлива будут использованы твердые смеси, и все энергетические объекты будут обслуживаться одним топливоподготовительным заводом [159]. Подобные централизованные системы позволяют снизить капитальные затраты на дополнительное оборудование, используемое в процессе приготовления композиционных топлив. Однако такие схемы требуют серьезной проработки вопроса надежной транспортировки приготовленного топлива к месту его сжигания, что увеличивает долю эксплуатационных затрат.

Для перевода станции на композиционное топливо, кроме стоимости его компонентов необходимо учитывать затраты на приготовление и переоборудование станции. При приготовлении композиционного топлива необходимо использовать специализированное оборудование: гомогенизаторы, резервуары для смешивания, резервуары для хранения компонентов вблизи станции и резервуары для хранения готовой смеси. Также требуется проводить строительные-монтажные работы для прокладки трубопровода или топливных трактов и пусконаладочные работы для настройки и отладки нового оборудования. В таблице 5.5 приведен перечень

оборудования, необходимого для модернизации топливного хозяйства электростанции.

Таблица 5.5 – Перечень оборудования для модернизации станции.

Наименование	Количество, шт	Цена за шт, тыс руб	Цена итог, тыс. руб
Резервуар для хранения компонентов	9	2 800	25 200
Резервуар для хранения смеси с гомогенизатором	6	3 000	18 000
Резервуар для приготовления	4	3 800	15 200
Промышленная мешалка	4	556	2 224
Пусконаладочные работы	1	15 500	15 500
Строительно-монтажные работы	1	7 000	7 000
		Итого:	83 124

В качестве основного оборудования для приготовления альтернативного топлива необходимо предусмотреть емкости для хранения компонентов композиционных топлив (от двух до четырех), а также резервуар для готовой топливной суспензии. Объем указанных емкостей должен соответствовать запасу пятидневному запасу топлива на энергетическом объекте.

Кроме экономической составляющей положительный эффект от перевода источников теплоснабжения на суспензионные топлива связан с уменьшением объема вредных газовых выбросов, а также сокращением площадей полигонов для утилизации твердых отходов угольной промышленности).

Предлагаемые технологические решения по использованию композиционных жидких топлив позволяют не только вовлекать отходы различных отраслей промышленности в энергетический сектор, но и модернизировать имеющиеся технологии топливосжигания. Разработка технических решений учитывает не только факторы связанные с процессами горения топлив (длительность горения, теплота сгорания, антропогенные выбросы), но и факторы, отвечающие за транспортировку топлив к котельным агрегатам от мест приготовления и хранения топлив. На рисунке 5.1 представлена схема полного жизненного цикла композиционных жидких топлив на основе угольного шлама с добавками отходов и

на основе дизельного топлива и нефтешлама с добавками биокомпонентов и технических жидкостей.

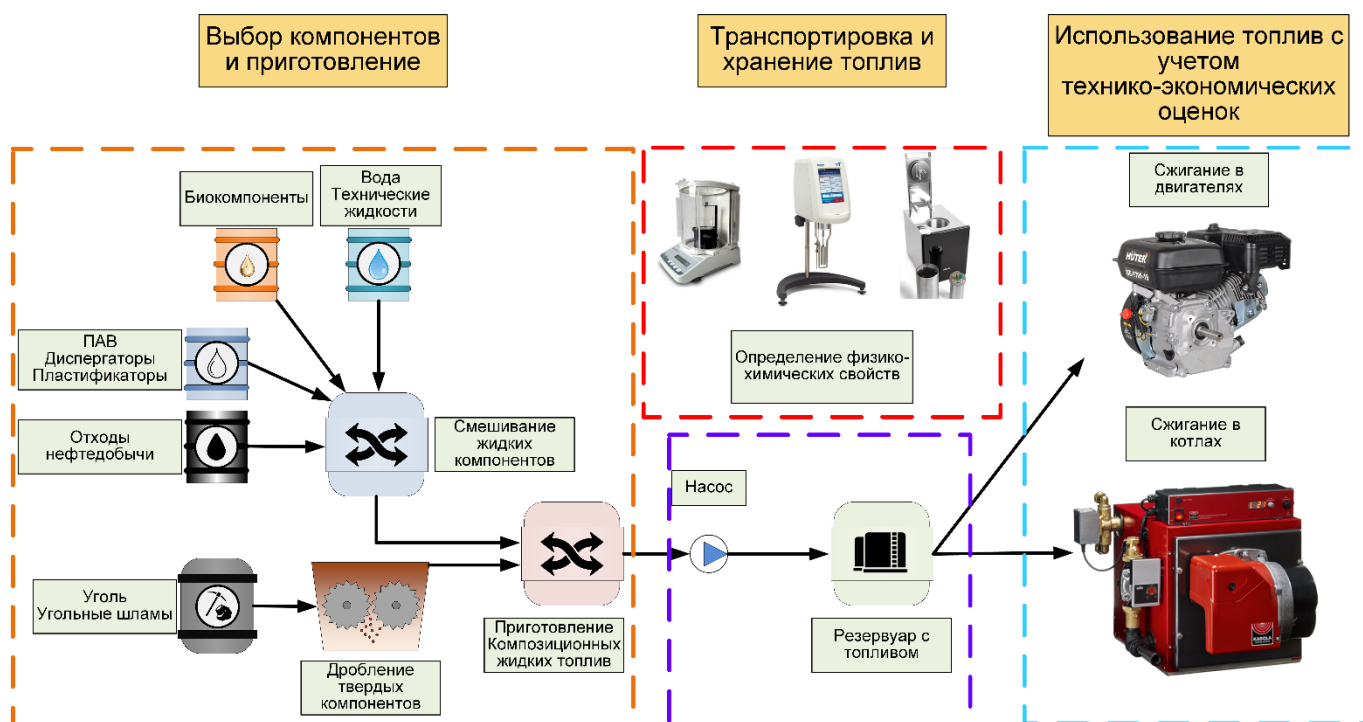


Рисунок 5.1 – Схема полного жизненного цикла композиционных жидких топлив с момента их приготовления до окончательного использования в энергоустановках.

Предложенное решение подразумевает полную модернизацию системы топливоприготовления, с использованием ПАВ, стабилизаторов, пластификаторов и дополнительных компонентов. Компоненты с заданными пропорциями смешиваются в емкости с установленным гомогенизатором. После перемешивания при помощи насоса топливная смесь перекачивается по трубопроводу в распределительный узел, при помощи которого можно выбирать как будет использовано топливо. В первом случае топливо можно использовать как основное топливо для выработки тепловой энергии на станциях, во втором же случае топливо можно использовать для двигателей и дизель-генераторов с целью получения выработки электрической энергии, а также для определения оптимальных параметров работы ДВС.

Выводы по пятой главе

1. Ранее выполненные расчеты подтвердили, что композиционные жидкие топлива целесообразно использовать для выработки тепловой энергии взамен

традиционным высокосортным углям. Также был обоснован переход от традиционных топлив к альтернативным с точки зрения экономической и энергетической частей. Однако, остались не решенными проблемы, связанные с технологическими параметрами котла, которые требуют нормативных расчетов с использованием известных методик.

2. Выполненный тепловой расчет топки газомазутного котла подтверждает возможность успешной замены проектных видов жидких топлив на топливные суспензии в котлах средней и малой мощности. Энергетические характеристики композиционных топлив на основе угольных отходов позволяют поддерживать температуру продуктов сгорания на уровне, соответствующем традиционным топливам.
3. Расчетная температура продуктов сгорания топливной суспензии «50% угольный шлам, 45% вода, 5% отработанное турбинное масло» на выходе из топки составила 1010 °С. Абсолютное и удельное тепловые напряжения топки находятся в рекомендованных для шлакующих видов топлива диапазонах (200.4 кВт/м³ и 6.33 кВт/м², соответственно).
4. Первичная оценка экономического эффекта от перевода системы производства тепла с мазута на низкосортную топливную суспензию показывает финансовую выгоду около 177% для населенного пункта с численностью населения 50 тыс. человек. Вместе с тем, вовлечение композиционных топлив на основе угля и воды в энергетическую отрасль требует формирования и постоянной актуализации базы свойств компонентов таких топлив для достоверного проведения тепловых расчётов энергетического оборудования.
5. Допустимое удельное тепловое напряжение в сечении топки должно быть не более 100 кВт/м². Это условие соблюдено. Таким образом, выполненный поверочный расчет позволяет сделать вывод о возможности работы газомазутного котла в номинальном режиме на топливной суспензии «50% угольный шлам, 45% вода, 5% отработанное турбинное масло» без внесения конструктивных изменений.

6. Выполненный расчет может быть использован как база для обоснования целесообразности технологий перехода энергетических установок на топливные суспензии из отходов угольной и нефтяной промышленности.

Заключение

1. По результатам изучения фазового поведения и реологии суспензионных топлив при пониженных и отрицательных температурах определены оптимальные по компонентному составу топливные образцы и функциональные добавки (ОП-7, Неонол АФ 9-12, пирофосфат натрия, лигнитовый полимер) к ним, которые одновременно обеспечивают высокую стабильность, приемлемую, с практической точки зрения текучести (не ниже класса В), и понижают относительную эффективную вязкость (менее 1000 мПа·с).
2. Использование стабилизирующих добавок (дизельное топливо, соевый лецитин, отработанное турбинное масло, лигносульфонат натрия, рапсовое масло) в качестве дополнительных компонентов КЖТ позволяет увеличить седиментационную устойчивость смесей на 50–70% и инициировать процесс термической конверсии в режиме горения суспензий в камере быстрее на 10–15% в зависимости от используемого компонента.
3. Обоснована возможность применения смесевых топлив на основе нефтешламов в распылительных системах, что позволит существенно расширить диапазоны их технологического применения. Использование добавок (в широком диапазоне концентраций) усиливает поверхностную микро-фрагментацию в низкотемпературном диапазоне (до 700 °С) и микровзрыв при более высоких (более 700 °С) температурах. При переходе от лабораторной установки к испытательной камере с бóльшим объемом сжигаемого топлива качество выгорания существенно улучшилось – соотношение CO_2/CO возросло в 2.5–2.6 раз. Это подтвердило положительный синергетический эффект при переносе лабораторных решений на полноразмерные стенды.
4. Обоснована целесообразность применения жидких добавок растительного происхождения в составе КЖТ вместо и дополнительно к нефтяным. В частности, использование добавки в виде растительных масел и их эфиров

в смеси с нефтяными топливами приводило к снижению задержки зажигания на 25–77% относительно исходных смесевых топлив при варьировании температуры в диапазоне 500–650 °С. По качеству выгорания, оцениваемому через отношение CO_2/CO в составе дымовых газов, смеси с добавками растительного происхождения были наилучшими. По сравнению со сжиганием топлив на основе добавок нефтяного происхождения, использование метиловых эфиров жирных кислот рапсового масла способствовало росту отношения CO_2/CO до 2 раз, а рыжикового масла – до 1.4 раз.

5. Проведенные испытания на разноразмерных стендах с энергетическими и двигательными установками позволили обосновать правомерность заключений, сделанных на основе экспериментальных исследований в лаборатории и выделить масштабные синергетические и коллективные эффекты, которые можно обеспечить при применении композиционных жидких топлив.
6. Выполнен тепловой расчет топки газомазутного котла, который подтверждает возможность использования альтернативных смесевых топлив в котлах средней и малой мощности, который обосновал целесообразность перевода энергоустановок с нефтяных топлив на смесевые из отходов угольной и нефтяной промышленности с добавками биокомпонентов, промышленных масел и технических жидкостей. Энергетические характеристики композиционных топлив на основе угольных отходов позволяют поддерживать температуру продуктов сгорания на выходе из топочного устройства на уровне (1000–1100 °С), соответствующем проектным топливам.
7. Разработаны рекомендации по использованию результатов научных исследований при развитии технологий термической конверсии композитных жидких топлив в камерах энергетических и двигательных установок (топочные устройства энергетических блоков, дизельные генераторы др.).

Список условных обозначений и символов

- A – амплитуда колебаний, м;
 A^d – зольность топлива в сухом состоянии, %;
 A_n – коэффициент эффективности топлива;
 a_{afg} – массовая доля золы уносимая дымовыми газами, %;
 a_{ash} – массовая доля золы остающейся в нижней части котла, %;
 a_0 – масса суспензии в пробирке, кг;
 a_1 – масса суспензии, вытекшей из пробирки, кг;
 B – общий расход топлива подаваемого в печь, кг/с;
 B_r – расчетный расход топлива, кг/с;
 B_{fo} – прогнозируемый годовой расход топлива, т;
 B_s – годовой расход топливной суспензии, т;
 B_o – модифицированное число Бонда;
 B_{ol} – критерий Больцмана;
 B_u – критерий Бугера;
 \tilde{B}_u – эффективные значения критерия Бугера;
 c_0 – начальная концентрация твердого компонента в суспензии, %;
 c_1 – концентрация твердого компонента в вытекшем объеме, %;
 C^{daf} – содержание углерода в топливе в сухом беззольном состоянии, %;
 $(c\vartheta)_{CO_2}$ – энтальпия диоксида углерода при температуре ϑ , кДж/м³;
 $(c\vartheta)_{N_2}$ – энтальпия азота при температуре ϑ , кДж/м³;
 $(c\vartheta)_{H_2O}$ – энтальпия водяных паров при температуре ϑ , кДж/м³;
 $(c\vartheta)_a$ – энтальпия воздуха при температуре ϑ , кДж/м³;
 $(c\vartheta)_{ash}$ – энтальпия золообразования, кДж/кг;
 D_{50} – средний диаметр частиц, мкм;
 D – плотность металлической пластины, г/см²;
 D_i – диаметр i -ой частицы, мкм;
 $D_{вн}$ – внутренний диаметр трубопровода, м;
 $D_{п}$ – расход пара, т/ч;

- $D_{s,s}$ – количество насыщенного пара отбираемого перед пароперегревателем, кг/с;
- $D_{sh,s}$ – количество генерируемого перегретого пара, кг/с;
- $D_{w,p}$ – расход воды на продувку котла, кг/с;
- $D_{b,p}$ – расход подаваемой питательной воды с энтальпией $h_{b,p}$, кг/с;
- $D_{i,sh}$ – расход пара на входе в промежуточные пароперегреватели, кг/с;
- $D_{f,w}$ – расход дополнительной воды на подачу в основной канал, кг/с;
- $D_{sh,inj}$ – расход воды на подачу в промежуточные пароперегреватели, включая подачу питательной воды, кг/с;
- f – частота колебаний, Гц;
- F_w – общая площадь стенок котла, м²;
- $F_{out w}$ – площадь поперечного сечения выходного отверстия печи, м²;
- $F_{ind w}$ – площадь отдельных участков поверхности печи, м²;
- g – ускорение свободного падения, м²/с;
- G – объемный расход топлива, м³/с;
- $G_{насоса}$ – расход жидкости, заданный на насосе, мл/мин;
- $G_{ср}$ – масса продуктов сгорания, кг/кг;
- H – энтальпия дымовых газов, кДж/кг;
- H^0 – энтальпия дымовых газов при $\alpha=1$, кДж/кг;
- H_a – энтальпия воздуха, кДж/кг;
- H_{ha}^0 – энтальпия теоретически необходимого горячего воздуха, кДж/кг;
- H_{sa}^0 – энтальпия теоретически просачиваемого холодного воздуха, кДж/кг;
- H'' – энтальпия газов на выходе из печи, кДж/кг;
- H_1 – энтальпия дымовых газов, выходящих из котла, кДж/кг;
- $h_{c,a}$ – энтальпия холодного воздуха, кДж/кг;
- $h_{sh,s}$ – энтальпия перегретого пара, кДж/кг;
- $h_{f,w}$ – энтальпия питательной воды, кДж/кг;
- $h_{b,p}$ – энтальпия питательной воды, подаваемая в котел в обход регенеративных нагревателей, кДж/кг;
- h_{inj} – энтальпия воды подаваемой в первичный контур, кДж/кг;
- h_s – энтальпия кипения воды, кДж/кг;

- $h''_{i,sh}$ – энтальпия пара на выходе из промежуточных пароперегревателей, кДж/кг;
- $h'_{i,sh}$ – энтальпия воды на входе в промежуточные пароперегреватели, кДж/кг;
- $h_{w,inj}$ – энтальпия воды, включая исходную воду для подачи в пароперегреватели, кДж/кг;
- L – толщина осадка твердых частиц, сформированного в течение заданного времени термостатирования суспензии в пробирке, мм;
- l – длина погруженной части, м;
- l_R – длина стержня, м;
- M – параметр, определяющий влияние уровня расположения горелки, балласта дымовых газов и других факторов на интенсивность теплопередачи;
- $m_{п0}$ – масса пластины до воздействия с топливом, г;
- $m_{п1}$ – масса пластины после удаления продуктов коррозии, г;
- M_0 – общая масса воды в образце суспензии, г;
- m_0 – начальная масса воды в суспензии, г;
- m_1 – масса воды, выделившаяся в течение 72 часов, г;
- M_s – масса воды, выделившейся вследствие фазового разделения образца суспензии, г;
- n – индекс потока;
- N^{daf} – содержание азота в топливе в сухом беззольном состоянии, %;
- n_i – число i -ых частиц;
- O^{daf} – содержание кислорода в топливе в сухом беззольном состоянии, %;
- Q – удельная теплота сгорания топлива, МДж/кг;
- $Q_{s,v}^a$ – высшая теплота сгорания топлива, МДж/кг;
- Q_b – мощность котла, кВт;
- Q_1, q_1 – полезная теплота, кДж/кг, %;
- Q_2, q_2 – потери котла с дымовыми газами, кДж/кг, %;
- Q_3, q_3 – теплотери при химическом недожеге, кДж/кг, %;
- Q_4, q_4 – теплотери при механическом недожеге, кДж/кг, %;
- Q_5, q_5 – теплотери от внешнего охлаждения, кДж/кг, %;
- Q_6, q_6 – теплотери от шлака, кДж/кг, %;

- $Q_{a.out}$ – тепло подаваемое в печь воздухом, нагретым снаружи котла, кВт;
- $Q_{s,j}$ – тепло, подаваемое в печь паровым дутьем, кВт;
- $Q_{f,r}$ – тепло, воспринимаемое в печи излучением, кДж/кг;
- Q_f – полезное тепловыделение в печи, кДж/кг;
- $Q_{a.s}$ – общее тепловыделение воздуха, подаваемого в печь, кДж/кг;
- q_v – интенсивность тепловыделения в печи, кВт/м³;
- q_s – интенсивность тепловыделения в поперечном сечении печи, кВт/м²;
- q_r – тепловое напряжение поверхности, нагреваемой излучением, кВт/м²;
- q_{out} – удельное теплопоглощение выходного сечения печи, кВт/м²;
- r – коэффициент рециркуляции дымовых газов;
- r_{RO_2} – объемная доля сухих трехатомных газов при избытке воздуха $\alpha > 1$;
- r_{H_2O} – объемная доля водяных паров при избытке воздуха $\alpha > 1$;
- r_t – общая объемная доля трехатомных газов при коэффициенте избытка воздуха $\alpha > 1$;
- r_v – балластный параметр дымовых газов;
- R_{sp} – радиус шпинделя, мм;
- R_c – радиус пробирки, мм;
- Re – число Рейнольдса;
- $Re_{факт}^T$ – число Рейнольдса, рассчитанное при фактическом расходе жидкости;
- $Re_{насоса}^T$ – число Рейнольдса, при установленном на насосе расходе жидкости;
- S – площадь сечения трубопровода, м²;
- s – толщина излучающего слоя, м;
- S_n – площадь поверхности пластины, см²;
- S_t^d – общее содержание серы в топливе в сухом состоянии, %;
- t – время коррозионного воздействия, ч;
- t_s – температура насыщенного пара, °С;
- t_c – температура конденсации водяных паров, °С;
- T_a – адиабатическая температура горения, К;
- T''_a – температура газа на выходе из топки, К;
- $T_{топлива}$ – температура топлива, °С;

T_{oc} – температура окружающей среды, °С;

$T_{\text{топлива}}^{\text{до}}$ – температура топлива в трубопроводе до теплообменника, °С;

$T_{\text{топлива}}^{\text{после}}$ – температура топлива в трубопроводе после теплообменника, °С;

$T_{\text{крио}}$ – заданная температура на криостате, °С;

T_g – температура печи, °С;

T_g^{min} – температура зажигания, °С;

T_d^{max} – температура горения, °С;

U – скорость вращения центрифуги, об/мин;

$U_{\text{КЖТ}}$ – мгновенная скорость течения, м/с;

$U_{\text{топлива}}^{\text{до}}$ – скорость потока в трубопроводе до теплообменника, м/с;

$U_{\text{топлива}}^{\text{после}}$ – скорость потока в трубопроводе после теплообменника, м/с;

$U_{\text{КЖТ}}^{\text{до}}$ – скорость потока в трубопроводе до теплообменника, м/с;

$U_{\text{КЖТ}}^{\text{после}}$ – скорость потока в трубопроводе до теплообменника, м/с;

u_r – компонент радиальной скорости, м/с;

V_c – средняя теплоемкость продуктов сгорания, кДж/(м³·К);

V^{daf} – содержание летучих веществ в топливе в сухом беззольном состоянии, %;

V_g – объем дымовых газов при $\alpha > 1$, м³/кг;

V_f – внутренний объем печи, м³;

V^0 – теоретическое количество сухого воздуха, необходимое для полного сгорания 1 кг топлива, м³/кг;

$V_{\text{N}_2}^0$ – теоретический объем двухатомных газов в продуктах сгорания, м³/кг;

$V_{\text{RO}_2}^0$ – объем сухих трехатомных газов в продуктах сгорания, м³/кг;

$V_{\text{H}_2\text{O}}^0$ – теоретический объем водяного пара в продуктах сгорания, м³/кг;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ – объем водяного пара при $\alpha > 1$, м³/кг;

w_i – весовой коэффициент критерия;

W^a – влажность топлива, %;

WSR – коэффициент отделения воды, %;

\bar{x}_i – нормализованные значения критерия.

Аббревиатуры

МЭЖК – метиловые эфиры жирных кислот

КЖТ – композиционные жидкие топлива;

ЛП – лигнитовый полимер;

Греческие символы

α – коэффициент избытка воздуха;

β'_f – отношение количества воздуха, подаваемого в печь из воздухоподогревателя, к теоретически необходимому количеству воздуха;

γ – скорость сдвига, с^{-1} ;

χ_s – коэффициент угла наклона экрана;

$\gamma_{a,ex}$ – коэффициент теплоглощения распределенного по высоте печи для выходного сечения.

$\gamma_{хар}$ – характерная скорость сдвига, с^{-1} ;

$\Delta\alpha_f$ – присосы воздуха в топку;

$\Delta\alpha_{d,p}$ – присосы воздуха в систему пылеулавливания;

η – эффективная вязкость, $\text{мПа}\cdot\text{с}$;

η_{fo} – КПД котла при сжигании мазута, %;

η_g – общий КПД котла, %;

η_{100} – эффективная вязкость при скорости сдвига 100 с^{-1} , $\text{мПа}\cdot\text{с}$;

θ''_f – безразмерная температура газов на выходе из печи;

μ – динамическая вязкость, $\text{мПа}\cdot\text{с}$;

$\mu_{отн}$ – относительная вязкость топлива, при течении в миниканале, $\text{мПа}\cdot\text{с}$;

$\mu_{топлива}^{до}$ – динамическая вязкость в трубопроводе до теплообменника, $\text{мПа}\cdot\text{с}$;

$\mu_{топлива}^{после}$ – динамическая вязкость в трубопроводе после теплообменника, $\text{мПа}\cdot\text{с}$;

$\mu_{КЖТ(\gamma_{хар})}$ – эффективная динамическая вязкость КЖТ;

$\mu_{КЖТ(\gamma_{хар})}^{до}$ – эффективная динамическая вязкость КЖТ до теплообменника;

$\mu_{КЖТ(\gamma_{хар})}^{после}$ – эффективная динамическая вязкость КЖТ после теплообменника;

$\mu_{вода}$ – эффективная динамическая вязкость воды;

v_d – скорость седиментации твердых частиц, %/дни.

ν – кинематическая вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$;

$v_{кор}$ – скорость коррозии, мм/год;

ζ_s – коэффициент теплового сопротивления наружного слоя стенок топки (изоляционного покрытия или загрязнений);

ρ – плотность композиционного жидкого топлива, кг/м³;

τ – напряжение сдвига, Па;

τ_0 – предельное напряжение сдвига, Па;

τ_{d1} – времена задержки газофазного зажигания, с;

τ_{d2} – времена задержки гетерогенного зажигания, с;

τ_b – длительность горения, с.

ϑ – температура газа, °С;

ϑ_a – теоретическая температура сжигания, °С;

$\vartheta_{f.g}$ – температура дымовых газов, °С;

ϑ'' – температура продуктов сгорания на выходе из топки, °С;

ϑ''_f – температура газов на выходе из печи, °С;

σ_0 – коэффициент излучения абсолютно черного тела, кВт/(м²·К⁴);

φ – коэффициент сохранения тепла;

ψ_s – коэффициент тепловой эффективности стенок печи;

ψ_{out} – коэффициент тепловой эффективности стенок печи;

ψ_{av} – средний коэффициент тепловой эффективности стенок печи.

Список использованной литературы

1. I.E.A. - International energy agency. World Energy Outlook- WEO2022 / I.E.A. - International energy agency // 2022. – 2022. – P. 524.
2. Wright V.P. World Energy Outlook. / Wright V.P. – 2023. – P. 23–28.
3. Mondal P., Samanta S., Arafat Zaman S., Ghosh S. Municipal solid waste fired combined cycle plant: Techno-economic performance optimization using response surface methodology / Mondal P., Samanta S., Arafat Zaman S., Ghosh S. // Energy Conversion and Management. – 2021. – Vol. 237. – P. 114133.
4. Wang G., Zhang J., Shao J., Liu Z., Zhang G., Xu T., Guo J., Wang H., Xu R., Lin H. Thermal behavior and kinetic analysis of co-combustion of waste biomass/low rank coal blends / Wang G., Zhang J., Shao J., Liu Z., Zhang G., Xu T., Guo J., Wang H., Xu R., Lin H. // Energy Conversion and Management. – 2016. – Vol. 124. – P. 414–426.
5. Kaza S., Yao L.C., Bhada-Tata P., Van Woerden F. What a waste 2.0: A global snapshot of solid waste management to 2050 / Kaza S., Yao L.C., Bhada-Tata P., Van Woerden F. // What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. – 2018. – 274 p.
6. Miccio F., Raganati F., Ammendola P., Okasha F., Miccio M. Fluidized Bed Combustion and Gasification of Fossil and Renewable Slurry Fuels / Miccio F., Raganati F., Ammendola P., Okasha F., Miccio M. // Energies 2021, Vol. 14, Page 7766. – 2021. – Vol. 14, № 22. – P. 7766.
7. Dorokhov V.V., Kuznetsov G.V., Nyashina G.S., Strizhak P.A. Composition of a gas and ash mixture formed during the pyrolysis and combustion of coal-water slurries containing petrochemicals / Dorokhov V.V., Kuznetsov G.V., Nyashina G.S., Strizhak P.A. // Environmental Pollution. – 2021. – Vol. 285. – P. 117390.
8. Gaber C., Wachter P., Demuth M., Hochenauer C. Experimental investigation and demonstration of pilot-scale combustion of oil-water emulsions and coal-water slurry with pronounced water contents at elevated temperatures with the use of pure oxygen / Gaber C., Wachter P., Demuth M., Hochenauer C. // Fuel. – 2020. – Vol. 282. – P.

118692.

9. Zhou L., Li X., Zhang R., Zhou W., Jin J., Wang C., Tian Y., Zhang K. New method for utilizing waste tire pyrolysis residue to prepare slurry fuel: Adsorption and slurry characteristics / Zhou L., Li X., Zhang R., Zhou W., Jin J., Wang C., Tian Y., Zhang K. // *Powder Technology*. – 2021. – Vol. 386. – P. 236–246.
10. Chu R., Li Y., Meng X., Fan L., Wu G., Li X., Jiang X., Yu S., Hu Y. Research on the slurring performance of coal and alkali-modified sludge / Chu R., Li Y., Meng X., Fan L., Wu G., Li X., Jiang X., Yu S., Hu Y. // *Fuel*. – 2021. – Vol. 294. – P. 120548.
11. Singh H., Kumar S., Mohapatra S.K., Prasad S.B., Singh J. Slurryability and flowability of coal water slurry: Effect of particle size distribution / Singh H., Kumar S., Mohapatra S.K., Prasad S.B., Singh J. // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – Vol. 323. – P. 129183.
12. Wu X., Guo Q., Gong Y., Liu J., Luo X., Wu T., Yu G. Influence of burner geometry on atomization of coal water slurry in an entrained-flow gasifier / Wu X., Guo Q., Gong Y., Liu J., Luo X., Wu T., Yu G. // *Chemical Engineering Science*. – 2022. – Vol. 247. – P. 117088.
13. Xue Z., Gong Y., Guo Q., Wang F., Yu G. Visualization study on breakup modes of coal water slurry in an impinging entrained-flow gasifier / Xue Z., Gong Y., Guo Q., Wang F., Yu G. // *Fuel*. – 2019. – Vol. 244. – P. 40–47.
14. Staroń A., Banach M., Kowalski Z., Staroń P. Impact of waste soot on properties of coal-water suspensions / Staroń A., Banach M., Kowalski Z., Staroń P. // *Journal of Cleaner Production*. – 2016. – Vol. 135. – P. 457–467.
15. Jianzhong L., Ruikun W., Jianfei X., Junhu Z., Kefa C. Pilot-scale investigation on slurring, combustion, and slagging characteristics of coal slurry fuel prepared using industrial wasteliquid / Jianzhong L., Ruikun W., Jianfei X., Junhu Z., Kefa C. // *Applied Energy*. – 2014. – Vol. 115. – P. 309–319.
16. Skoglund N., Bäfver L., Fahlström J., Holmén E., Renström C. Fuel design in co-combustion of demolition wood chips and municipal sewage sludge / Skoglund N., Bäfver L., Fahlström J., Holmén E., Renström C. // *Fuel Processing Technology*. –

2016. – Vol. 141. – P. 196–201.
17. Filippov S.P., Keiko A. V. Coal Gasification: At the Crossroad. Technological Factors / Filippov S.P., Keiko A. V. // *Thermal Engineering* . – 2021. – Vol. 68, № 3. – P. 209–220.
 18. Coal – World Energy Outlook 2019 – Analysis - IEA [Electronic resource].
 19. Saxena R.C., Seal D., Kumar S., Goyal H.B. Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review / Saxena R.C., Seal D., Kumar S., Goyal H.B. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2008. – Vol. 12, № 7. – P. 1909–1927.
 20. Zhao X., Zhu W., Huang J., Li M., Gong M. Emission characteristics of PCDD/Fs, PAHs and PCBs during the combustion of sludge-coal water slurry / Zhao X., Zhu W., Huang J., Li M., Gong M. // *Journal of the Energy Institute*. – 2015. – Vol. 88, № 2. – P. 105–111.
 21. Wang Y., Cao M., Wang Z., Wei L., Zhao S. A novel suspension-floating-circulating fluidized combustion technology for coal slurry / Wang Y., Cao M., Wang Z., Wei L., Zhao S. // *International Journal of Coal Science and Technology*. – 2016. – Vol. 3, № 1. – P. 35–46.
 22. Feng F., Li B., Yu J., Zhang Y., Lin C., Zhang Z. Study on Characteristics and Influencing Factors of Coal-Water Slurry Pyrolysis / Feng F., Li B., Yu J., Zhang Y., Lin C., Zhang Z. // *Environmental Science and Engineering*. – 2019. – P. 125–136.
 23. Wamankar A.K., Murugan S. Review on production, characterisation and utilisation of solid fuels in diesel engines / Wamankar A.K., Murugan S. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – Vol. 51. – P. 249–262.
 24. Choi G.H., Bell S.R. Investigation of coal-water slurry fuel combustion in reciprocating, internal combustion engine / Choi G.H., Bell S.R. // *KSME Journal* 1994 8:4. – 1994. – Vol. 8, № 4. – P. 356–363.
 25. Pommier L., Frankiewicz T., Weissberger W. Coal Water Slurry Fuels — An Overview / Pommier L., Frankiewicz T., Weissberger W. // *Minerals & Metallurgical Processing* 1984 1:1. – 1984. – Vol. 1, № 1. – P. 62–68.
 26. Klimpel R. Laboratory studies of the grinding and rheology of coal—water slurries /

- Klimpel R. // Powder Technology. – 1982. – Vol. 32, № 2. – P. 267–277.
27. Mchale E.T., Scheffee R.S., Rossmeissl N.P. Combustion of coal water slurry / Mchale E.T., Scheffee R.S., Rossmeissl N.P. // Combustion and Flame. – 1982. – Vol. 45, № C. – P. 121–135.
28. Liu J., Jiang X., Zhou L., Wang H., Han X. Co-firing of oil sludge with coal–water slurry in an industrial internal circulating fluidized bed boiler / Liu J., Jiang X., Zhou L., Wang H., Han X. // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 167, № 1–3. – P. 817–823.
29. Feng C., Wu H. Synergy on particulate matter emission during the combustion of bio-oil/biochar slurry (bioslurry) / Feng C., Wu H. // Fuel. – 2018. – Vol. 214. – P. 546–553.
30. Meng Z., Yang Z., Yin Z., Li Y., Song X., Zhao J., Wu W. Effects of coal slime on the slurry ability of a semi-coke water slurry / Meng Z., Yang Z., Yin Z., Li Y., Song X., Zhao J., Wu W. // Powder Technology. – 2020. – Vol. 359. – P. 261–267.
31. Hong F., Yan G., Gao M. The operation control and application of CFB boiler unit with high blending ratio of coal slurry / Hong F., Yan G., Gao M. // Control Engineering Practice. – 2019. – Vol. 85. – P. 80–89.
32. Wang J., Zhang Q., Liang K., Xu J. Micro-explosion enhanced combustion of Jatropa oil/2, 5-dimethylfuran (DMF) blended fuel droplets / Wang J., Zhang Q., Liang K., Xu J. // Fuel. – 2023. – Vol. 331. – P. 125807.
33. Nam S., Kim H. Combustion characteristics of a 1-butanol gel fuel droplet in elevated pressure conditions / Nam S., Kim H. // Fuel. – 2023. – Vol. 332. – P. 126173.
34. Jiang P., Xie C. rui, Luo C. lin, Meng W., Yang G., Yu G. suo, Gong Y., Xu M., Wu T. Distribution and modes of occurrence of heavy metals in opposed multi-burner coal-water-slurry gasification plants / Jiang P., Xie C. rui, Luo C. lin, Meng W., Yang G., Yu G. suo, Gong Y., Xu M., Wu T. // Fuel. – 2021. – Vol. 303. – P. 121163.
35. Wang J., Liu J., Wang S., Cheng J. Slurrying Property and Mechanism of Coal–Coal Gasification Wastewater–Slurry / Wang J., Liu J., Wang S., Cheng J. // Energy &

- Fuels. – 2018. – Vol. 32, № 4. – P. 4833–4840.
36. Zhao Z., Wang R., Ge L., Wu J., Yin Q., Wang C. Energy utilization of coal-coking wastes via coal slurry preparation: The characteristics of slurring, combustion, and pollutant emission / Zhao Z., Wang R., Ge L., Wu J., Yin Q., Wang C. // *Energy*. – 2019. – Vol. 168. – P. 609–618.
 37. Xu R., He Q., Cai J., Pan Y., Shen J., Hu B. Effects of chemicals and blending petroleum coke on the properties of low-rank Indonesian coal water mixtures / Xu R., He Q., Cai J., Pan Y., Shen J., Hu B. // *Fuel Processing Technology*. – 2008. – Vol. 89, № 3. – P. 249–253.
 38. Loureiro L.M.E.F., Gil P.B.F., Vieira de Campos F. V., Nunes L.J.R., Ferreira J.M.F. Development and rheological characterisation of an industrial liquid fuel consisting of charcoal dispersed in water / Loureiro L.M.E.F., Gil P.B.F., Vieira de Campos F. V., Nunes L.J.R., Ferreira J.M.F. // *Journal of the Energy Institute*. – 2018. – Vol. 91, № 4. – P. 519–526.
 39. Hu S., Li J., Yang X., Chen Y., Li F., Wang J., Wu C., Weng L., Liu K. Improvement on slurry ability and combustion dynamics of low quality coals with ultra-high ash content / Hu S., Li J., Yang X., Chen Y., Li F., Wang J., Wu C., Weng L., Liu K. // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2020. – Vol. 156. – P. 391–401.
 40. Liu P., Zhu M., Zhang Z., Leong Y.K., Zhang Y., Zhang D. Rheological behaviour and stability characteristics of biochar-water slurry fuels: Effect of biochar particle size and size distribution / Liu P., Zhu M., Zhang Z., Leong Y.K., Zhang Y., Zhang D. // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 156. – P. 27–32.
 41. Konduri M.K.R., Fatehi P. Alteration in interfacial properties and stability of coal water slurry by lignosulfonate / Konduri M.K.R., Fatehi P. // *Powder Technology*. – 2019. – Vol. 356. – P. 920–929.
 42. Singh H., Kumar S., Mohapatra S.K. Design and modelling of a self-dispersing twisted pipe to mitigate settling in coal water suspension / Singh H., Kumar S., Mohapatra S.K. // *Advanced Powder Technology*. – 2021. – Vol. 32, № 2. – P. 317–336.

43. Takao S., Ozaki H. The Effects of Agitation on the Rheology of a Coal Water Mixture / Takao S., Ozaki H. // <http://dx.doi.org/10.1080/07349349708905147>. – 2007. – Vol. 18, № 3–4. – P. 215–225.
44. Vershinina K.Y., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Influence of the preparation of organic coal–water fuel on its ignition / Vershinina K.Y., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. // *Coke and Chemistry*. – 2016. – Vol. 59, № 4.
45. Zhang Y.-M. Study on Preparation and Stability of Coal Water Slurry / Zhang Y.-M. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – Vol. 1237. – P. 042077.
46. Zhu B., Chen W., Sun Y., Guo P., Liu J. Experimental study on the evaporation and combustion characteristics of double Al/n-heptane based nanofluid fuel droplets in high temperature environment / Zhu B., Chen W., Sun Y., Guo P., Liu J. // *Thermochimica Acta*. – 2021. – Vol. 705. – P. 179049.
47. Wang T., Qiao X., Li T., Wei Y. Study on three droplet sequential burning characteristics of coal direct liquefied diesel / Wang T., Qiao X., Li T., Wei Y. // *AIP Advances*. – 2021. – Vol. 11, № 4. – P. 045034.
48. Sangiovanni J.J., Kesten A.S. Effect of droplet interaction on ignition in monodispersed droplet streams / Sangiovanni J.J., Kesten A.S. // *Symposium (International) on Combustion*. – 1977. – Vol. 16, № 1. – P. 577–592.
49. Wang J., Huang X., Qiao X., Ju D., Sun C. Experimental study on evaporation characteristics of single and multiple fuel droplets / Wang J., Huang X., Qiao X., Ju D., Sun C. // *Journal of the Energy Institute*. – 2020. – Vol. 93, № 4. – P. 1473–1480.
50. Faik A.M.D., Zhang Y. Liquid-phase dynamics during the two-droplet combustion of diesel-based fuel mixtures / Faik A.M.D., Zhang Y. // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2020. – Vol. 115. – P. 110084.
51. Glushkov D.O., Kuznetsov G. V., Strizhak P.A. Simultaneous ignition of several droplets of coal–water slurry containing petrochemicals in oxidizer flow / Glushkov D.O., Kuznetsov G. V., Strizhak P.A. // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – Vol. 152. – P. 22–33.
52. Valiullin T.R., Vershinina K.Y., Kuznetsov G. V., Strizhak P.A. An experimental

- investigation into ignition and combustion of groups of slurry fuel droplets containing high concentrations of water / Valiullin T.R., Vershinina K.Y., Kuznetsov G. V., Strizhak P.A. // *Fuel Processing Technology*. – 2020. – Vol. 210. – P. 106553.
53. Akhmetshin M.R., Nyashina G.S., Strizhak P.A. Comparative analysis of factors affecting differences in the concentrations of gaseous anthropogenic emissions from coal and slurry fuel combustion / Akhmetshin M.R., Nyashina G.S., Strizhak P.A. // *Fuel*. – 2020. – Vol. 270. – P. 117581.
54. Zhao Z., Wang R., Wu J., Yin Q., Wang C. Bottom ash characteristics and pollutant emission during the co-combustion of pulverized coal with high mass-percentage sewage sludge / Zhao Z., Wang R., Wu J., Yin Q., Wang C. // *Energy*. – 2019. – Vol. 171. – P. 809–818.
55. Staroń A., Kowalski Z., Staroń P., Banach M. Studies on CWL with glycerol for combustion process / Staroń A., Kowalski Z., Staroń P., Banach M. // *Environmental Science and Pollution Research International*. – 2019. – Vol. 26, № 3. – P. 2835.
56. Ma X.W., Li F.H., Ma M.J., Fang Y.T. Fusion characteristics of blended ash from Changzhi coal and biomass / Ma X.W., Li F.H., Ma M.J., Fang Y.T. // *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2018. – Vol. 46, № 2. – P. 129–137.
57. Nyashina G.S., Vershinina K.Y., Strizhak P.A. Impact of micro-explosive atomization of fuel droplets on relative performance indicators of their combustion / Nyashina G.S., Vershinina K.Y., Strizhak P.A. // *Fuel Processing Technology*. – 2020. – Vol. 201. – P. 106334.
58. Xiu M., Stevanovic S., Rahman M.M., Pourkhesalian A.M., Morawska L., Thai P.K. Emissions of particulate matter, carbon monoxide and nitrogen oxides from the residential burning of waste paper briquettes and other fuels / Xiu M., Stevanovic S., Rahman M.M., Pourkhesalian A.M., Morawska L., Thai P.K. // *Environmental Research*. – 2018. – Vol. 167. – P. 536–543.
59. Piskunov M., Romanov D., Strizhak P. Stability and rheology of carbon-containing composite liquid fuels under subambient temperatures / Piskunov M., Romanov D., Strizhak P. // *Energy*. – 2023. – Vol. 278. – P. 127912.

60. Hapanowicz J. Proposition of non-standard method useful for viscosity measurements of unstable two-phase systems coupled with examples of its application / Hapanowicz J. // *Measurement*. – 2020. – Vol. 164. – P. 108113.
61. Senapati P.K., Mishra B.K. Rheological characterization of concentrated jarosite waste suspensions using Couette & tube rheometry techniques / Senapati P.K., Mishra B.K. // *Powder Technology*. – 2014. – Vol. 263. – P. 58–65.
62. Lu P., Zhang M. Rheology of coal–water paste / Lu P., Zhang M. // *Powder Technology*. – 2005. – Vol. 150, № 3. – P. 189–195.
63. Zhang J., Cheng L., Yuan H., Mei N., Yan Z. Identification of viscosity and solid fraction in slurry pipeline transportation based on the inverse heat transfer theory / Zhang J., Cheng L., Yuan H., Mei N., Yan Z. // *Applied Thermal Engineering*. – 2019. – Vol. 163. – P. 114328.
64. Chen L., Duan Y., Liu M., Zhao C. Slip flow of coal water slurries in pipelines / Chen L., Duan Y., Liu M., Zhao C. // *Fuel*. – 2010. – Vol. 89, № 5. – P. 1119–1126.
65. Soltani F., Yilmazer Ü. Slip velocity and slip layer thickness in flow of concentrated suspensions / Soltani F., Yilmazer Ü. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1998. – Vol. 70, № 3. – P. 515–522.
66. Halliday P.J., Smith A.C. Estimation of the wall slip velocity in the capillary flow of potato granule pastes / Halliday P.J., Smith A.C. // *Journal of Rheology*. – 1995. – Vol. 39, № 1. – P. 139–149.
67. Chakrabandhu K., Singh R.K. Rheological properties of coarse food suspensions in tube flow at high temperatures / Chakrabandhu K., Singh R.K. // *Journal of Food Engineering*. – 2005. – Vol. 66, № 1. – P. 117–128.
68. Fan Y., Wang R., Li X., Xiang J., Shao Q., Meng S., Chen C., Yang Q., Liang P., Sun H. A high-efficiency utilization of coke-oven plant coke ash for the preparation of coke ash emulsion slurry / Fan Y., Wang R., Li X., Xiang J., Shao Q., Meng S., Chen C., Yang Q., Liang P., Sun H. // *Fuel*. – 2019. – Vol. 245. – P. 139–147.
69. Feng P., Hao L., Huo C., Wang Z., Lin W., Song W. Rheological behavior of coal bio-oil slurries / Feng P., Hao L., Huo C., Wang Z., Lin W., Song W. // *Energy*. – 2014. – Vol. 66. – P. 744–749.

70. Wang R., Liu J., Gao F., Zhou J., Cen K. The slurring properties of slurry fuels made of petroleum coke and petrochemical sludge / Wang R., Liu J., Gao F., Zhou J., Cen K. // *Fuel Processing Technology*. – 2012. – Vol. 104. – P. 57–66.
71. Zhan X., Zhou Z., Kang W., Wang F. Promoted slurryability of petroleum coke–water slurry by using black liquor as an additive / Zhan X., Zhou Z., Kang W., Wang F. // *Fuel Processing Technology*. – 2010. – Vol. 91, № 10. – P. 1256–1260.
72. Piskunov M., Romanov D., Verkhodanov D., Strizhak P. Low Reynolds number carbon-containing composite liquid fuel pipeline transportation under sub-ambient and subzero temperatures / Piskunov M., Romanov D., Verkhodanov D., Strizhak P. // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2024. – Vol. 203, № February. – P. 547–559.
73. Ashikhmin A., Andropov M., Piskunov M., Strizhak P., Yanovsky V. Effects of temperature on viscosity, stability, and microstructure of water-in-biodiesel microemulsions / Ashikhmin A., Andropov M., Piskunov M., Strizhak P., Yanovsky V. // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2021. – Vol. 0, № 0. – P. 1–13.
74. Mezger T.G. *The Rheology Handbook* / Mezger T.G. – 2011.
75. Hu S., Chen Y., Wu C., Li J., Liu K. The performance and dispersing mechanism of anionic dispersants in slurries prepared by upgraded coal / Hu S., Chen Y., Wu C., Li J., Liu K. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2020. – Vol. 606. – P. 125450.
76. Chen J., Min F., Liu L. The interactions between fine particles of coal and kaolinite in aqueous, insights from experiments and molecular simulations / Chen J., Min F., Liu L. // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 467–468. – P. 12–21.
77. Boström M., Deniz V., Franks G. V, Ninham B.W. Extended DLVO theory: Electrostatic and non-electrostatic forces in oxide suspensions / Boström M., Deniz V., Franks G. V, Ninham B.W. // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2006. – Vol. 123–126. – P. 5–15.
78. Hoek E.M. V, Agarwal G.K. Extended DLVO interactions between spherical particles and rough surfaces / Hoek E.M. V, Agarwal G.K. // *Journal of Colloid and*

Interface Science. – 2006. – Vol. 298, № 1. – P. 50–58.

79. Verkhodanov D.A., Piskunov M. V., Romanov D.S., Strizhak P.A. Sedimentation stability of fuel slurries under influence of vibration and centrifugal forces / Verkhodanov D.A., Piskunov M. V., Romanov D.S., Strizhak P.A. // Chemical Engineering Research and Design. – 2025. – Vol. 215, № January. – P. 43–53.
80. Chai Z., Ren Y., Zhang R., Feng L., Liu S., Wang Z., Zeng M. Stability and settling performance of coal water slurries under vibration conditions / Chai Z., Ren Y., Zhang R., Feng L., Liu S., Wang Z., Zeng M. // Powder Technology. – 2020. – Vol. 376. – P. 351–362.
81. Wang R., Liu J., Gao F., Zhou J., Cen K. The slurring properties of slurry fuels made of petroleum coke and petrochemical sludge / Wang R., Liu J., Gao F., Zhou J., Cen K. // Fuel Processing Technology. – 2012. – Vol. 104. – P. 57–66.
82. Lv D., Yan H., Wu H., Zheng Z., Zhang X., Li J., Gong S. Effect of modification by Gemini cationic surfactant on the properties of slurries prepared with petroleum coke: Experiments and molecular dynamics simulation / Lv D., Yan H., Wu H., Zheng Z., Zhang X., Li J., Gong S. // Fuel. – 2022. – Vol. 317, № January. – P. 123541.
83. Xu M., Liu H., Zhao H., Li W. Effect of oily sludge on the rheological characteristics of coke-water slurry / Xu M., Liu H., Zhao H., Li W. // Fuel. – 2014. – Vol. 116. – P. 261–266.
84. Chai Z., Ren Y., Zhang R., Feng L., Liu S., Wang Z., Zeng M. Stability and settling performance of coal water slurries under vibration conditions / Chai Z., Ren Y., Zhang R., Feng L., Liu S., Wang Z., Zeng M. // Powder Technology. – 2020. – Vol. 376. – P. 351–362.
85. Tatemoto Y., Mawatari Y., Noda K. Numerical simulation of cohesive particle motion in vibrated fluidized bed / Tatemoto Y., Mawatari Y., Noda K. // Chemical Engineering Science. – 2005. – Vol. 60, № 18. – P. 5010–5021.
86. Piskunov M., Romanov D., Strizhak P., Yanovsky V. Individual and synergistic effects of modifications of the carrier medium of carbon-containing slurries on the viscosity and sedimentation stability / Piskunov M., Romanov D., Strizhak P.,

- Yanovsky V. // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2022. – Vol. 184. – P. 191–206.
87. Prasad V., Pratap Mehrotra S., Thareja P. Rheological characteristics of concentrated Indian coal ash slurries and flow through pipelines / Prasad V., Pratap Mehrotra S., Thareja P. // *Construction and Building Materials*. – 2022. – Vol. 361. – P. 129624.
88. Li S., Liu M., Hanaor D., Gan Y. Dynamics of Viscous Entrapped Saturated Zones in Partially Wetted Porous Media / Li S., Liu M., Hanaor D., Gan Y. // *Transport in Porous Media*. – 2018. – Vol. 125. – P. 193–210.
89. Staroń A., Kowalski Z., Staroń P., Banach M. Analysis of the useable properties of coal-water fuel modified with chemical compounds / Staroń A., Kowalski Z., Staroń P., Banach M. // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – Vol. 152. – P. 183–191.
90. Hammerton J.M., Li H., Ross A.B. Char-diesel slurry fuels for microgeneration: Emission characteristics and engine performance / Hammerton J.M., Li H., Ross A.B. // *Energy*. – 2020. – Vol. 207. – P. 118225.
91. Zhang Y., Hu S., Yang X., Jiang F., Wu C., Li J., Liu K. Performance and mechanism of polyacrylamide stabilizers in coal water slurry / Zhang Y., Hu S., Yang X., Jiang F., Wu C., Li J., Liu K. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – Vol. 630. – P. 127544.
92. Romanov D.S., Dorokhov V. V, Verzhinina K.Y., Strizhak P.A. Stabilized fuel slurries based on fine coal slime: Rheology, combustion and feasibility study / Romanov D.S., Dorokhov V. V, Verzhinina K.Y., Strizhak P.A. // *Fuel*. – 2024. – Vol. 356. – P. 129560.
93. Liu J. zhong, Wang R. kun, Gao F. yan, Zhou J. hu, Cen K. fa. Rheology and thixotropic properties of slurry fuel prepared using municipal wastewater sludge and coal / Liu J. zhong, Wang R. kun, Gao F. yan, Zhou J. hu, Cen K. fa // *Chemical Engineering Science*. – 2012. – Vol. 76. – P. 1–8.
94. Chen R., Wilson M., Leong Y.K., Bryant P., Yang H., Zhang D.K. Preparation and rheology of biochar, lignite char and coal slurry fuels / Chen R., Wilson M., Leong Y.K., Bryant P., Yang H., Zhang D.K. // *Fuel*. – 2011. – Vol. 90, № 4. – P. 1689–1695.

95. Zhang Y., Xu Z., Liu D., Chen Y., Zhao W., Ren G. The influence of water occurrences in CWSs made of lignite and bituminous coal on slurring performances / Zhang Y., Xu Z., Liu D., Chen Y., Zhao W., Ren G. // Powder Technology. – 2022. – Vol. 398. – P. 117150.
96. Liu Z., Xu X., Cheng Y., Xie X. Geopolitical risk of oil export and import countries and oil futures volatility: Evidence from dynamic model average methods / Liu Z., Xu X., Cheng Y., Xie X. // Finance Research Letters. – 2023. – Vol. 54. – P. 103796.
97. Chu Z., Li Y., Zhang C., Fang Y., Zhao J. A review on resource utilization of oil sludge based on pyrolysis and gasification / Chu Z., Li Y., Zhang C., Fang Y., Zhao J. // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – Vol. 11, № 3. – P. 109692.
98. Dalhat M.A., Osman S.A., Dalhat Mu'azu N., Alagha O. Utilization of oil sludge as rejuvenator in hot-mix-asphalt containing reclaimed asphalt concrete / Dalhat M.A., Osman S.A., Dalhat Mu'azu N., Alagha O. // Construction and Building Materials. – 2022. – Vol. 338. – P. 127483.
99. He Y., Wang Z., Wang J. Investigation of pyrolytic characteristics of three oily sludges with focus on properties of oil product / He Y., Wang Z., Wang J. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2023. – Vol. 174. – P. 106114.
100. Menon M. Strategies and Techniques for Achieving Increased Compliance / Menon M. – 2018. – № August.
101. Li S., Chen G., Yu D., Qiu Y., Guo E., Yu Y. Novel oily sludge treatment process: Based on biological leaching / Li S., Chen G., Yu D., Qiu Y., Guo E., Yu Y. // Journal of Water Process Engineering. – 2022. – Vol. 50. – P. 103288.
102. Hu G., Feng H., He P., Li J., Hewage K., Sadiq R. Comparative life-cycle assessment of traditional and emerging oily sludge treatment approaches / Hu G., Feng H., He P., Li J., Hewage K., Sadiq R. // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 251. – P. 119594.
103. Bhattacharya A., Phukan D., Baruah S., Sarkar A., Sarkar P. Assessing pollution removal efficiencies of some selected parameters by applying different remediation

- techniques for petroleum oily sludge / Bhattacharya A., Phukan D., Baruah S., Sarkar A., Sarkar P. // *Environmental Challenges*. – 2021. – Vol. 5. – P. 100268.
104. Zuojiang K., Zhang Z., Li P., Jiang C., Liu J., Wang Y. Enhanced oil recovery and residues utilization of oil sludge through nitric acid pretreatment process / Zuojiang K., Zhang Z., Li P., Jiang C., Liu J., Wang Y. // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2019. – Vol. 7, № 3. – P. 103089.
105. Njuguna J., Siddique S., Bakah Kwroffie L., Piromrat S., Addae-Afoakwa K., Ekeh-Adegbotolu U., Oluyemi G., Yates K., Kumar Mishra A., Moller L. The fate of waste drilling fluids from oil & gas industry activities in the exploration and production operations / Njuguna J., Siddique S., Bakah Kwroffie L., Piromrat S., Addae-Afoakwa K., Ekeh-Adegbotolu U., Oluyemi G., Yates K., Kumar Mishra A., Moller L. // *Waste Management*. – 2022. – Vol. 139. – P. 362–380.
106. Hu G., Li J., Zeng G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review / Hu G., Li J., Zeng G. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2013. – Vol. 261. – P. 470–490.
107. Chen H., Wang X., Liang H., Chen B., Liu Y., Ma Z., Wang Z. Characterization and treatment of oily sludge: A systematic review / Chen H., Wang X., Liang H., Chen B., Liu Y., Ma Z., Wang Z. // *Environmental Pollution*. – 2024. – Vol. 344. – P. 123245.
108. Zhou X.-D., Wu H., Liu J.-M., Huang X.-L., Fan X., Jin L.-J., Zhu Y.-F., Ma F.-Y., Zhong M. Study on oxygen species in the products of co-liquefaction of coal and petroleum residues / Zhou X.-D., Wu H., Liu J.-M., Huang X.-L., Fan X., Jin L.-J., Zhu Y.-F., Ma F.-Y., Zhong M. // *Energy*. – 2022. – Vol. 260. – P. 124945.
109. Wang Z., Feser J.S., Lei T., Gupta A.K. Performance and emissions of camelina oil derived jet fuel blends under distributed combustion condition / Wang Z., Feser J.S., Lei T., Gupta A.K. // *Fuel*. – 2020. – Vol. 271. – P. 117685.
110. Józsa V., Kun-Balog A. Stability and emission analysis of crude rapeseed oil combustion / Józsa V., Kun-Balog A. // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 156. – P. 204–210.
111. Rabinovich S.G. Measurement errors and uncertainties: Theory and practice /

- Rabinovich S.G. // *Measurement Errors and Uncertainties: Theory and Practice*. – 2005. – 1–308 p.
112. Vershinina K., Dorokhov V., Romanov D., Strizhak P. Oil sludge fuel mixtures with additives of fossil and biomass origin: Energy and operational parameters / Vershinina K., Dorokhov V., Romanov D., Strizhak P. // *Energy*. – 2025. – Vol. 316, № December 2024. – P. 134643.
113. Jiang B., Li J., Chen D., Wang L., Yang W. Synthesis and performance of sulfonated poly(styrene-alt-maleic anhydride) for coal-water slurry: The effect of structure on slurryability and stability / Jiang B., Li J., Chen D., Wang L., Yang W. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2024. – Vol. 685. – P. 133154.
114. Wang R., Liu J., Gao F., Zhou J., Cen K. The slurring properties of slurry fuels made of petroleum coke and petrochemical sludge / Wang R., Liu J., Gao F., Zhou J., Cen K. // *Fuel Processing Technology*. – 2012. – Vol. 104. – P. 57–66.
115. Loureiro L.M.E.F., Gil P.B.F., Vieira de Campos F. V, Nunes L.J.R., Ferreira J.M.F. Dispersion and flow properties of charcoal oil slurries (ChOS) as potential renewable industrial liquid fuels / Loureiro L.M.E.F., Gil P.B.F., Vieira de Campos F. V, Nunes L.J.R., Ferreira J.M.F. // *Journal of the Energy Institute*. – 2018. – Vol. 91, № 6. – P. 978–983.
116. Xie F., Song X., Ding L., Su W., Lv P., Yang J., Ryzhkov A., Yu G. Study on the reactions and alkali metals radiation characteristics from different coal ranks of a single coal particle flame / Xie F., Song X., Ding L., Su W., Lv P., Yang J., Ryzhkov A., Yu G. // *Fuel*. – 2023. – Vol. 336. – P. 127148.
117. Kuan Y.H., Wu F.H., Chen G.B., Lin H.T., Lin T.H. Study of the combustion characteristics of sewage sludge pyrolysis oil, heavy fuel oil, and their blends / Kuan Y.H., Wu F.H., Chen G.B., Lin H.T., Lin T.H. // *Energy*. – 2020. – Vol. 201. – P. 117559.
118. Zhou H., Li Y., Li N., Cen K. Experimental investigation of ignition and combustion characteristics of single coal and biomass particles in O₂/N₂ and O₂/H₂O / Zhou H., Li Y., Li N., Cen K. // *Journal of the Energy Institute*. – 2019. – Vol. 92, № 3. – P.

502–511.

119. Lai Y.-W., Pan K.-L. Disruption and microexplosion mechanisms of burning alcohol droplets with the addition of nanoparticles / Lai Y.-W., Pan K.-L. // *Combustion and Flame*. – 2023. – Vol. 256. – P. 112958.
120. Sathish T., Surakasi R., Kishore T L., Rathinasamy S., Ağbulut Ü., Shaik S., Park S.G., Afzal A. Waste to fuel: Pyrolysis of waste transformer oil and its evaluation as alternative fuel along with different nanoparticles in CI engine with exhaust gas recirculation / Sathish T., Surakasi R., Kishore T L., Rathinasamy S., Ağbulut Ü., Shaik S., Park S.G., Afzal A. // *Energy*. – 2023. – Vol. 267. – P. 126595.
121. Kumar B., Szepesi G., Szamosi Z., Krámer G. Analysis of a Combined Solar Drying System for Wood-Chips, Sawdust, and Pellets / Kumar B., Szepesi G., Szamosi Z., Krámer G. // *Sustainability*. – 2023. – Vol. 15, № 3.
122. Singh S., Singh S. Plant-based biofuels: an overview / Singh S., Singh S. // *Green Approach to Alternative Fuel for a Sustainable Future*. – 2023. – P. 433–442.
123. Prasad S., Yadav K.K., Kumar S., Pandita P., Bhutto J.K., Alreshidi M.A., Balasubramani R., Yaseen Z.M., Osman S.M., Cabral-Pinto M.M.S. Review on biofuel production: Sustainable development scenario, environment, and climate change perspectives- A sustainable approach / Prasad S., Yadav K.K., Kumar S., Pandita P., Bhutto J.K., Alreshidi M.A., Balasubramani R., Yaseen Z.M., Osman S.M., Cabral-Pinto M.M.S. // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2024. – P. 111996.
124. Wei C., Xu Y., Li Y., Wei W., Feng Y., Li Z., Xu L. Life-cycle assessment of microalgae liquid biofuel production in biofilm cultivation system via conversion technologies of transesterification, hydrothermal liquefaction and pyrolysis / Wei C., Xu Y., Li Y., Wei W., Feng Y., Li Z., Xu L. // *Journal of Cleaner Production*. – 2024. – Vol. 436. – P. 140559.
125. Vega L.P., Bautista K.T., Campos H., Daza S., Vargas G. Biofuel production in Latin America: A review for Argentina, Brazil, Mexico, Chile, Costa Rica and Colombia / Vega L.P., Bautista K.T., Campos H., Daza S., Vargas G. // *Energy Reports*. – 2024. – Vol. 11. – P. 28–38.

126. Viccaro M., Cozzi M., Rocchi B., Romano S. Conservation agriculture to promote inland biofuel production in Italy: An economic assessment of rapeseed straight vegetable oil as a self-supply agricultural biofuel / Viccaro M., Cozzi M., Rocchi B., Romano S. // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. – Vol. 217. – P. 153–161.
127. Churchill J.G.B., Borugadda V.B., Dalai A.K. A review on the production and application of tall oil with a focus on sustainable fuels / Churchill J.G.B., Borugadda V.B., Dalai A.K. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2024. – Vol. 191. – P. 114098.
128. Ayazi M., Rasul M.G., Khan M.M.K., Hassan N.M.S. Experimental investigation of fuel consumption and emissions of diesel engine fueled with ternary fuel blends of diesel, biodiesel and bioethanol / Ayazi M., Rasul M.G., Khan M.M.K., Hassan N.M.S. // *Energy Reports*. – 2023. – Vol. 9, № S12. – P. 470–475.
129. Qenawy M., Khalaf M., Wang J., Tian J., Zuo L., Mustafa H.M.M., Esmail M.F.C. Performance and emission of extracted biodiesel from mixed *Jatropha-Castor* seeds / Qenawy M., Khalaf M., Wang J., Tian J., Zuo L., Mustafa H.M.M., Esmail M.F.C. // *Fuel*. – 2024. – Vol. 357, № PC. – P. 130060.
130. Soto F., Marques G., Soto-Izquierdo L., Torres-Jiménez E., Quaglia S., Guerrero-Villar F., Dorado-Vicente R., Abdalla J. Performance and regulated emissions of a medium-duty diesel engine fueled with biofuels from sugarcane over the European steady cycle (ESC) / Soto F., Marques G., Soto-Izquierdo L., Torres-Jiménez E., Quaglia S., Guerrero-Villar F., Dorado-Vicente R., Abdalla J. // *Fuel*. – 2021. – Vol. 292, № February.
131. Ganapathy T., Mohan Kumar K., Mohanty B.K., Bhushan S.P., Mounicka V. Influence of *Cissus quadrangularis* as biofuel additive on the performance of VCR diesel engine fueled with palm oil / Ganapathy T., Mohan Kumar K., Mohanty B.K., Bhushan S.P., Mounicka V. // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 47. – P. 6274–6280.
132. Roschat W., Phewphong S., Inthachai S., Donpamee K., Phudeetip N., Leelatam T., Moonsin P., Katekaew S., Namwongsa K., Yoosuk B., Janetaisong P., Promarak V. A highly efficient and cost-effective liquid biofuel for agricultural diesel engines

- from ternary blending of distilled Yang-Na (*Dipterocarpus alatus*) oil, waste cooking oil biodiesel, and petroleum diesel oil / Roschat W., Phewphong S., Inthachai S., Donpamee K., Phudeetip N., Leelatam T., Moonsin P., Katekaew S., Namwongsa K., Yoosuk B., Janetaisong P., Promarak V. // *Renewable Energy Focus* . – 2024. – Vol. 48, № January. – P. 100540.
133. Karthikeyan S., Periyasamy M., Prathima A., Sabariswaran K. Performance analysis of diesel engine fueled with *S. Marginatum* Macro algae biofuel - Diesel blends / Karthikeyan S., Periyasamy M., Prathima A., Sabariswaran K. // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 33. – P. 3464–3469.
134. Vershinina K.Y., Dorokhov V.V., Romanov D.S., Strizhak P.A. Combustion dynamics of droplets of aqueous slurries based on coal slime and waste oil / Vershinina K.Y., Dorokhov V.V., Romanov D.S., Strizhak P.A. // *Journal of the Energy Institute*. – 2022. – Vol. 104. – P. 98–111.
135. Dorokhov V. V., Kuznetsov G. V., Vershinina K.Y., Strizhak P.A. Relative energy efficiency indicators calculated for high-moisture waste-based fuel blends using multiple-criteria decision-making / Dorokhov V. V., Kuznetsov G. V., Vershinina K.Y., Strizhak P.A. // *Energy*. – 2021. – Vol. 234. – P. 121257.
136. Waluyo B., Arifatul Fatimah Y., Habibi I., Dyan Pertiwi F., Setiyo M., Marlina E. Enhancing Biodiesel-Methanol blends with 1-Butanol for stable and efficient fuels / Waluyo B., Arifatul Fatimah Y., Habibi I., Dyan Pertiwi F., Setiyo M., Marlina E. // *Fuel*. – 2024. – Vol. 361. – P. 130667.
137. Küçükosman R., Yontar A.A., Ocakoglu K. Experimental studies on combustion and atomization characteristics of aliphatic and aromatic hydrocarbons droplets / Küçükosman R., Yontar A.A., Ocakoglu K. // *Journal of the Energy Institute*. – 2023. – Vol. 108. – P. 101249.
138. Vershinina K., Romanov D., Dorokhov V., Khomutov N., Strizhak P. Mixtures of diesel fuel and liquid bioadditives for boilers and engines: basic operational and energy indicators / Vershinina K., Romanov D., Dorokhov V., Khomutov N., Strizhak P. // *Clean Technologies and Environmental Policy*. – 2025. – № 0123456789.

139. Rohith Renish R., Maneesha G., Jeyaraman P., Niruban Projoth T. Experimental investigation on performance and emissions of a VCR engine fuelled by biodiesel/diesel blends / Rohith Renish R., Maneesha G., Jeyaraman P., Niruban Projoth T. // *Materials Today: Proceedings.* – 2022. – Vol. 62. – P. 3689–3698.
140. Bukkarapu K.R., Krishnasamy A. Predicting engine fuel properties of biodiesel and biodiesel-diesel blends using spectroscopy based approach / Bukkarapu K.R., Krishnasamy A. // *Fuel Processing Technology.* – 2022. – Vol. 230. – P. 107227.
141. Kumar Paswan A., Kesharvani S., Gidwani Suneja K., Dwivedi G. Performance and emissions characteristics of CI engine fueled with blends of diesel and Polanga biodiesel / Kumar Paswan A., Kesharvani S., Gidwani Suneja K., Dwivedi G. // *Materials Today: Proceedings.* – 2023. – Vol. 78. – P. 647–655.
142. Standard I., Preview T.S. ISO 3013-1997 (“Petroleum products - Determination of the freezing point of aviation fuels”, IDT / Standard I., Preview T.S. – 1997. – Vol. 1997.
143. Standard I., Preview T.S. ISO 3007:1999 (“Petroleum products and crude petroleum - Determination of vapour pressure - Reid method”, MOD / Standard I., Preview T.S. – 1999. – Vol. 1999.
144. Yadav P.S., Said Z., Gautam R., Raman R., Caliskan H. Novel investigation on atomization, performance, and emission characteristics of preheated jatropha oil methyl ester and ethyl ester / Yadav P.S., Said Z., Gautam R., Raman R., Caliskan H. // *Energy.* – 2023. – Vol. 270. – P. 126870.
145. Hazrat M.A., Rasul M.G., Jahirul M.I., Sattar M.A. Homogenous Alkaline Catalyst-Based Transesterification Process for Biodiesel Production From Sunflower oil: Optimization and Kinetic Model Development / Hazrat M.A., Rasul M.G., Jahirul M.I., Sattar M.A. // *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences.* – 2024.
146. Monika, Banga S., Pathak V. V. Biodiesel production from waste cooking oil: A comprehensive review on the application of heterogenous catalysts / Monika, Banga S., Pathak V. V // *Energy Nexus.* – 2023. – Vol. 10. – P. 100209.
147. Feng P., Li X., Wang J., Li J., Wang H., He L. The mixtures of bio-oil derived from

- different biomass and coal/char as biofuels: Combustion characteristics / Feng P., Li X., Wang J., Li J., Wang H., He L. // *Energy*. – 2021. – Vol. 224. – P. 120132.
148. Mukhtar M., Hagos F.Y., Aziz A.R.A., Abdulah A.A., Karim Z.A.A. Combustion characteristics of tri-fuel (diesel-ethanol-biodiesel) emulsion fuels in CI engine with micro-explosion phenomenon attributes / Mukhtar M., Hagos F.Y., Aziz A.R.A., Abdulah A.A., Karim Z.A.A. // *Fuel*. – 2022. – Vol. 312. – P. 122933.
149. Durairaj R.B., George A., Kaushik S.G. Performance and emission characteristics of Waste cooking oil biodiesel blended with nano additives on single cylinder diesel engine / Durairaj R.B., George A., Kaushik S.G. // *Materials Today: Proceedings*. – 2023.
150. Vershinina K.Y., Dorokhov V. V., Romanov D.S., Strizhak P.A. Multiple-Criteria Analysis of Energy Utilization of Coal, Oil and Plant Waste in the Composition of Fuel Mixtures / Vershinina K.Y., Dorokhov V. V., Romanov D.S., Strizhak P.A. // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. – 2022. – Vol. 58, № 4. – P. 481–489.
151. Glushkov D.O., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Ignition of organic-water-coal fuel compositions (in Russian) / Glushkov D.O., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. – 2017. – 460 p.
152. Vershinina K.Y., Dorokhov V. V., Romanov D.S., Strizhak P.A. Combustion stages of waste-derived blends burned as pellets, layers, and droplets of slurry / Vershinina K.Y., Dorokhov V. V., Romanov D.S., Strizhak P.A. // *Energy*. – 2022. – P. 123897.
153. Thermal calculation of boilers (Normative method)/ in Russian. – 1998. – 256 p.
154. Kuznetsov G. V., Lyrshikov S.Y., Shevyrev S.A., Strizhak P.A. Ignition of the Coal–Water Slurry Containing Petrochemicals and Charcoal / Kuznetsov G. V., Lyrshikov S.Y., Shevyrev S.A., Strizhak P.A. // *Energy and Fuels*. – 2016. – Vol. 30, № 12. – P. 10886–10892.
155. Vershinina K., Nyashina G., Strizhak P. Lab-Scale Combustion of High-Moisture Fuels From Peat, Coal Waste and Milled Lignite / Vershinina K., Nyashina G., Strizhak P. // *Waste and Biomass Valorization* 2021 12:12. – 2021. – Vol. 12, № 12. – P. 6619–6634.
156. Romanov D.S., Vershinina K.Y., Strizhak P.A. Ignition and combustion of a group

of waste-derived fuel slurry droplets: Mutual influence upon low-temperature convective heating / Romanov D.S., Vershinina K.Y., Strizhak P.A. // *Fuel*. – 2023. – Vol. 348. – P. 128578.

157. Mehmood S., Reddy B. V, Rosen M.A. Energy Analysis of a Biomass Co-firing Based Pulverized Coal Power Generation System / Mehmood S., Reddy B. V, Rosen M.A. // *Sustainability*. – 2012. – Vol. 4, № 4. – P. 462–490.
158. Farajollahi H., Hossainpour S. Techno-economic assessment of biomass and coal co-fueled chemical looping combustion unit integrated with supercritical CO₂ cycle and Organic Rankine cycle / Farajollahi H., Hossainpour S. // *Energy*. – 2023. – Vol. 274. – P. 127309.
159. Glushkov D.O., Kuznetsov G.V., Paushkina K.K. Switching Coal-Fired Thermal Power Plant to Composite Fuel for Recovering Industrial and Municipal Waste: Combustion Characteristics, Emissions, and Economic Effect / Glushkov D.O., Kuznetsov G.V., Paushkina K.K. // *Energies*. – 2020. – Vol. 13, № 1. – P. 259.