

Э.Р. ЗВЕРЕВА, Т.М. ФАРАХОВ

ЭНЕРГОРЕСУРСΟΣБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И АППАРАТЫ ТЭС ПРИ РАБОТЕ НА МАЗУТАХ



Учебно – справочное пособие

Москва 2012

Э.Р. ЗВЕРЕВА, Т.М. ФАРАХОВ

ЭНЕРГОРЕСУРСΟΣБЕРЕГАЮЩИЕ
ТЕХНОЛОГИИ И АППАРАТЫ ТЭС
ПРИ РАБОТЕ НА МАЗУТАХ

Под редакцией
А.Г. Лаптева

Учебно – справочное пособие

Москва «Теплотехник»
2012

УДК 628.162.5

ББК 30.3

З-43

Рецензенты:

д.т.н., профессор Б.М. Ларин

д.т.н. Г.Р. Мингалеева

Э.Р.Зверева, Т.М. Фарахов

Энергоресурсосберегающие технологии и аппараты ТЭС при работе на мазутах. Под ред. А.Г. Лаптева – М.: «Теплотехник», 2012. – 181 с.

В монографии рассмотрены энергосберегающие технологии на тепловых электростанциях, позволяющие повысить эффективность в использовании энергоресурсов и улучшить экологическую обстановку в районах ТЭС.

Представлены экспериментальные методы изучения физико-химических показателей обезвоженного шлама водоподготовки и его влияния на эксплуатационные свойства мазута марки М 100. Приводятся результаты статистического анализа экспериментальных и промышленных испытаний присадки к топливу. Представлена схема дозирования карбонатной присадки к мазуту, выбраны режимные и конструктивные характеристики смесителя для однородного распределения присадки в нефтепродукте, а также даны рекомендации по модернизации мазутного хозяйства тепловой электростанции.

Изложены методы очистки вредных выбросов ТЭС в процессе сжигания мазутов. Произведен выбор и расчет контактных устройств абсорбера очистки газов.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, в том числе специалистов в различных областях энергетики и технологических процессов. Также может быть полезна студентам, аспирантам и преподавателям энергетических и других специальностей.

ISBN 978-5-98457-112-8

© Зверева Э.Р., Фарахов Т.М. 2012

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ПОВЫШЕНИЕ СВОЙСТВ ТОПОЧНЫХ МАЗУТОВ	10
1.1 Проблемы в мазутных хозяйствах ТЭС.....	10
1.2 Присадки к топливам.....	12
1.3. Способы утилизации карбонатного шлама электростанций.....	24
1.4 Водомазутная эмульсия – альтернативный вид котельного топлива....	27
1.5. Методы очистки дымовых газов ТЭС.....	37
ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ КАРБОНАТНОГО ШЛАМА ВОДОПОДГОТОВКИ ТЭС НА СВОЙСТВА ТОПОЧНОГО МАЗУТА	51
2.1 Результаты экспериментальных исследований состава и свойств шлама водоподготовки.....	54
2.2 Влияние присадки на эксплуатационные свойства топочного мазута.	56
2.3 Статистический анализ экспериментальных данных.....	65
2.4 Результаты промышленных испытаний присадки к топочному мазуту на ТЭС.....	76
ГЛАВА 3. ДОЗИРОВАНИЕ КАРБОНАТНОГО ШЛАМА К ТОПОЧНОМУ МАЗУТУ	79
3.1 Схема дозирования присадки к мазуту.....	79
3.2 Определение режимных и конструктивных характеристик смесителя	81
3.3 Статические смесители.....	85
3.4 Модернизация схемы мазутного хозяйства Казанской ТЭЦ-1.....	101
3.5 Техничко-экономическая оценка.....	106
ГЛАВА 4. СЖИГАНИЕ ОБВОДНЕННОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА В КОТЕЛЬНЫХ И НА ТЭС	114
4.1. Опыт применения водомазутной эмульсии (на примере Казанской ТЭЦ-1).....	114
4.2. Расчет эффективного соотношения эмульсии.....	119
ГЛАВА 5. ОЧИСТКА ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ПРИ СЖИГАНИИ МАЗУТОВ	136
5.1. Методы очистки дымовых газов.....	136
5.2. Выбор контактных устройств абсорбера.....	139
5.3. Математические модели процесса очистки.....	144
5.4. Результаты расчета абсорбера.....	148
5.5. Конструкции абсорберов.....	151
5.6. Предотвращенный экологический ущерб.....	155
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	159

ВВЕДЕНИЕ

Россия располагает значительными запасами природных энергетических ресурсов (прогнозные ресурсы нефти оцениваются в 44 млрд. т, газа – в 127 трлн. м³, углей в 4450 млрд. т) и крупным топливно-энергетическим комплексом, который является основой развития экономики, инструментом проведения политики государства. Энергетическая стратегия развития России на период до 2020 года в качестве приоритетов развития топливно-энергетического комплекса ставит вопросы снижения удельных затрат на производство и использование энергоресурсов за счет рационализации их потребления, применения ресурсо- и энергосберегающих технологий, а также снижение техногенного воздействия энергетики на окружающую среду путем совершенствования структуры производства, внедрения новых технологий, обеспечивающих рациональное производство и использование топливно-энергетических ресурсов, снижение выбросов (сбросов) загрязняющих веществ в окружающую среду, а также парниковых газов, сокращение образования отходов производства и других агентов вредного воздействия [1].

В статье 4 ФЗ РФ от 23.11.2009 г. «Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности» говорится о необходимости эффективного и рационального использования энергетических ресурсов.

Наша страна имеет огромный потенциал энергосбережения, который сопоставим с приростом производства всех первичных энергоресурсов. Потенциал России по энергосбережению способен решить проблему обеспечения экономического роста страны. Но на данный момент он недоиспользуется. Существует два наиболее вероятных способа решения проблемы по энергосбережению в России -

1. Нарращивание добычи нефти и газа, а так же строительство объектов электрогенерации – это требует больших капиталовложений.

2. Повышение эффективности применения топливно-энергетических ресурсов. Это менее затратный способ. На практике же, для достижения поставленной задачи, необходимо использовать оба способа.

Одной из проблем по повышению энергоэффективности является недостаток новых технологий. Одним из самых действенных способов сократить влияние человека на окружающую среду является повышение эффективности использования топлива. Современная энергетика основана в основном на использовании ископаемых различных видов топлива – газ, уголь, нефть, - что оказывает пагубное воздействие на природу. Именно поэтому вопрос о том чтобы постоянно разрабатывать и обязательно внедрять: новые энергосберегающие технологии освещения, транспорта, энергосберегающие технологии при добыче, переработки и сжигании топлива и др., на данный момент является одним из самых важных для всего мира, и даже для обогащенной природными ресурсами России.

Для Западной Европы энергетический кризис 70-х поставил приоритет в развитии экономики – энергосберегающие технологии стали одним из основных направлений. Новые энергосберегающие технологии – это не только очевидные экологические плюсы, это еще и экономическая выгода – значительное уменьшение расходов которые связаны с большими затратами на энергию. Данные специалистов показывают, что в России доля энергозатрат в себестоимости продукции – 30-40%, что значительно превышает показатели западноевропейских стран. Одна из причин этого - устаревшие технологии, оборудование, приборы, которые использует наше производство. Становится очевидным, что повысить конкурентоспособность можно снижая издержки производства. Энергоэффективность в промышленности поможет не только уменьшить издержки на производство продукции, но и увеличить доходы.

Согласно проектам Энергетической стратегии России, в XXI в., даже в случае самых жестких ограничений, добыча нефти в 2020 г будет на уровне 450-520 млн. т. Свыше 30% добываемой нефти в процессе ее переработки переходит в топочный мазут, основным потребителем которого являются электростанции и котельные. Анализ структуры топливно-энергетического баланса России показывает, что основой электроэнергетики остаются тепловые электростанции, удельный вес которых в структуре установленной мощности отрасли сохраняется на уровне 60-70%. Выработка электроэнергии на тепловых электростанциях к 2020 году возрастет в 1,4 раза по сравнению с 2000 годом.

Важнейшей тенденцией развития не только мировой, но и российской нефтеперерабатывающей отрасли является повышение глубины переработки нефти и рост объема выпуска высококачественных нефтепродуктов (ожидаемый рост объемов переработки нефти к 2020 году – 190-215 млн. т/год, с одновременным увеличением глубины переработки до 80-85% к 2020 году).

Однако по мере углубления переработки нефти доля прямогонного мазута в котельных топливах снижается, а доля гудрона и тяжелых остатков крекинг-процессов растет, т.е. качество топочного мазута ухудшается. По данным ВНИИ НП установлено, что замена мазута в композициях товарных мазутов на гудрон приводит к повышению содержания вредных примесей: серы – на 15-20%, азота – на 30-50%, золы – на 10-50%, ванадия – на 30-70%.

Качество мазута оказывает существенное влияние на условия его транспортировки, хранения и сжигания, на объем выбросов вредных веществ в атмосферу, а также на работу основного и вспомогательного оборудования тепловых электростанций. Потребление высокосернистых вязких мазутов в качестве котельных топлив приводит к выбросу больших количеств токсичных оксидов серы и азота, и канцерогенных полициклоаренов, в первую очередь бенз(а)пирена и пентаоксида ванадия. В результате образования оксидов серы, повышается точка росы уходящих топочных газов, что приводит к образованию серной кислоты и, как следствие, к частым ремонтам и замене хвостовых частей котельных агрегатов из-за их коррозии.

Неоднородность состава мазута (переменная вязкость и плотность перекачиваемой среды) является причиной нарушения не только гидродинамических, но и тепловых процессов, происходящих в теплообменных аппаратах мазутного хозяйства, к повышенной коксуемости мазута, к снижению качества его распыливания, ухудшению функционирования горелочных устройств, к снижению качества процесса горения топлива в топках котлов. Это в конечном итоге приводит к снижению экономичности, надежности, ухудшению экологии, к уменьшению межремонтного цикла котельного агрегата в целом.

При перегонке нефти на нефтеперерабатывающих заводах в легкие фракции переходит небольшое количество серы, а подавляющая часть сернистых соединений (70-90%) концентрируется в высококипящих фракциях и остаточных продуктах, входящих в состав мазута. Удаление серы из нефтяных топлив можно осуществить посредством гидроочистки. В этом процессе происходит взаимодействие водорода с сероорганическими соединениями и образуется сероводород, который улавливается и может использоваться для получения серы и ее соединений. Процесс протекает при температуре 300-400°C и давлении до 10 МПа в присутствии катализаторов – окислов молибдена, кобальта и никеля.

Снижение сернистости сжигаемого топлива можно осуществить, подвергая его воздействию высоких температур с использованием окислителей (газификация) или без них (пиролиз). Газификация топлив происходит при температурах 900-1300°C и ограниченном доступе кислорода. В результате этой реакции образуется газ, горючими компонентами которого являются метан и его гомологи, окись углерода и водород. Из серы топлива образуется сероводород – более активное вещество, чем SO₂, который может быть удален до поступления горючего газа в топку котла.

Получение энергетически чистого топлива возможно путем высокотемпературного пиролиза с последующей газификацией твердого продукта (нефтяного кокса). Пиролиз мазута происходит при его нагревании до температуры 700-1000°C без доступа окислителя. Пиролиз мазута осуществляется при непосредственном контакте распыленного мазута с теплоносителем (по методу ЭНИН), находящимся как в неподвижном, так и в движущемся состоянии. В качестве теплоносителя используются твердые вещества в мелкозернистом и пылевидном состоянии (кварцит, нефтяной кокс),

а также водяной пар. Образующийся горючий газ очищается от сернистых соединений и других нежелательных примесей и используется в качестве чистого энергетического топлива.

Глубокое обессеривание котельного топлива (с 2,5 до 0,5%), а также газификация и пиролиз топлива приводят к многократному увеличению его стоимости и поэтому могут оказаться целесообразными только в случаях, когда это особенно необходимо (например, для ТЭЦ отдельных крупных городов при высокой фоновой загазованности).

Достижение экономичности в сочетании с уменьшением образования токсичных продуктов горения и снижением заноса плотными отложениями поверхностей нагрева при сжигании мазутов, возможно при интенсификации топочного процесса и управления режимом горения. Однако здесь имеются и определенные недостатки, основным из которых является увеличенное аэродинамическое сопротивление топочных устройств, требующее повышенных напоров воздуха, что вызывает увеличение расхода энергии на собственные нужды и понижает КПД котлов.

Другой путь повышения интенсивности сжигания жидкого энергетического топлива связан с организацией процесса эмульгирования мазутов, а также с добавлением в топливо специальных веществ, улучшающих его эксплуатационные свойства, - многофункциональных присадок.

Развитие добывающей и энергетической отраслей народного хозяйства напрямую связано с решением экологических проблем.

К числу важнейших проблем, связанных со сжиганием органического топлива на ТЭС, в первую очередь относятся выбросы в окружающую природную среду. Энергетика сегодня поставляет в атмосферу 23,3% суммарных выбросов от стационарных источников в РФ. В соответствии с Киотским протоколом к Рамочной конвенции ООН об изменении климата Россия в случае, его ратификации берет на себя обязательство сохранить в 2008 - 2012 годах выбросы парниковых газов на уровне 1990 года. По оценкам, в топливно-энергетической сфере к 2010 году объем выбросов парниковых газов составил 75-80% от уровня 1990 года и даже в 2020 году не достигнет этого уровня, что позволит России выполнить указанное обязательство[1].

Несмотря на устойчивую тенденцию к уменьшению объемов выбросов загрязняющих веществ в атмосферу при сжигании топлива, теплоэнергетика по этому показателю по-прежнему занимает одно из лидирующих мест. Характерными для отрасли загрязняющими веществами являются диоксид серы, оксиды азота, бенз(а)пирен, углекислый и угарный газ.

Таким образом, охрана воздушного бассейна является актуальной проблемой защиты окружающей среды, тем более, что загрязненный воздух обладает наибольшей пространственной мобильностью по сравнению с другими составляющими среды.

Для очистки дымовых газов от вредных примесей в настоящее время существует большое количество технологий, основанных на различных химических и физических принципах. Применяются сухие (фильтрация, адсорбция, термическое и каталитическое окисление, электронно-лучевое

воздействие), комбинированные (адсорбционно-каталитические, абсорбционно-каталитические) и мокрые (хемосорбция, абсорбция, промывка) способы очистки.

Одним из наиболее эффективных способов очистки дымовых газов является процесс абсорбции (хемосорбции). При относительно небольших расходах дымовых газов целесообразно использовать аппараты насадочного и тарельчатого типов, которые эффективнее полых вихревых аппаратов. При больших расходах газов, что характерно для энергетики, наиболее подходят высокоскоростные вихревые аппараты и прямоточные пленочные колонны в режиме сильного взаимодействия фаз.

Спрос на энергетические ресурсы постоянно растет, вместе с тем повышаются тарифы на них, сокращаются запасы полезных ископаемых (нефть, газ, уголь), ухудшается экология страны – все это придает особенное значение энергосбережению. Многие страны ведут разработку и реализацию программ по повышению эффективности в использовании энергоресурсов. Энергосберегающий путь в развитии Российской экономики допустим только в реализации формирования и применения программ и мероприятий по энергосбережению на предприятиях и производствах. Необходимо установить на промышленных предприятиях максимально рациональное применение и использование энергоресурсов. Игнорирование мероприятий по энерго- и ресурсосбережению может привести к значительному экономическому ущербу самого предприятия и отрицательному влиянию на экологию окружающей среды.

Таким образом, энергосберегающие технологии позволяют повысить энергоэффективность предприятий, повысить экономику и улучшить экологическую обстановку в стране.

В данной монографии сделан анализ проблем, возникающих при использовании тяжелых, высокосернистых мазутов в котельных и тепловых электростанциях. Дан обзор характеристик, свойств и особенностей применения присадок к мазутам, используемых в России и за рубежом. Представлена характеристика, технологические свойства, особенности горения водомазутных эмульсий. Дан краткий обзор основных методов очистки дымовых газов в России и за рубежом.

Во втором разделе описаны экспериментальные методы изучения физико-химических показателей обезвоженного шлама водоподготовки Казанской ТЭЦ-1, методы исследования физико-химических показателей топочного мазута. Обсуждаются результаты экспериментальных исследований состава и свойств шлама водоподготовки Казанской ТЭЦ-1. Приводятся результаты статистического анализа экспериментальных данных и промышленных испытаний присадки к топочному мазуту.

В третьей главе предлагаются способы дозирования карбонатной присадки к мазутам в условиях Казанской ТЭЦ-1, представлена принципиальная схема дозирования присадки к мазуту, выбраны режимные и конструктивные характеристики смесителя для однородного распределения присадки в мазуте, а также даны рекомендации по модернизации мазутного

хозяйства Казанской ТЭЦ-1 при включении разработанной схемы в систему подготовки мазута к сжиганию. Здесь же приведена технико-экономическая оценка внедрения дозирочного комплекса присадки к топочному мазуту.

В четвертом разделе представлены расчеты эффективности использования водомазутных эмульсий. Были рассчитаны вредные выбросы, образующиеся при горении эмульсий при различных соотношениях мазут-вода в предположении полного сгорания топлива. И на основании этих расчетов выбрано оптимальное соотношение водомазутной эмульсии.

В пятой главе рассмотрена очистка дымовых газов тепловых электростанций при сжигании мазутов по данным, представленным Казанской ТЭЦ-1. Произведен выбор контактных устройств абсорбера. Представлены математические модели процесса очистки, разработаны конструктивные и режимные характеристики противоточного и высокоскоростного аппаратов.

При написании отдельных разделов монографии авторы использовали материалы диссертационной работы аспиранта Л.В. Ганиной «Улучшение эксплуатационных свойств топочного мазута карбонатсодержащей присадкой».

Авторы выражают благодарность рецензентам и научному редактору за ценные замечания и пожелания, а также сотрудникам кафедры «Технология воды и топлива на ТЭС и АЭС» Казанского Государственного Энергетического Университета за помощь при подготовке рукописи к изданию.

ГЛАВА 1

ПОВЫШЕНИЕ СВОЙСТВ ТОПОЧНЫХ МАЗУТОВ

1.1. Проблемы в мазутных хозяйствах ТЭС

Мазут представляет собой сложную по химическому составу смесь высокомолекулярных углеводородов, гетероциклических и металлоорганических соединений (металло-порфиринов), содержащих атомы ванадия, никеля, железа и других (более 40) микроэлементов. В процессе добычи, транспортировки, хранения и глубокой переработки нефти в состав высоковязких тяжелых топочных мазутов попадают твердые минеральные примеси, вместе с которыми в мазут переходят соли щелочных металлов, продукты коррозии трубопроводов, резервуаров и оборудования. В процессе крекинговой переработки нефти образуются высокорекреационные соединения непредельных углеводородов, в том числе асфальтосмолистые вещества, которые могут переходить в высокомолекулярные циклические соединения – асфальтены, которые при дальнейшем окислении образуют карбоиды (малорастворимые вещества) и карбены (нерастворимые) согласно схеме: углеводороды – смолы – асфальтены – карбоиды – карбены [2, 3].

Карбены и карбоиды, являющиеся основой грубодисперсной части асфальтосмолистых веществ, увеличивают нестабильность мазутов, вследствие их склонности к коагуляции и осаждению при отстаивании. Скорость процесса осаждения, обусловленная разностью плотностей твердых коксовых частиц и жидких компонентов мазута, в зависимости от температуры изменяется, увеличиваясь с ее ростом. Осадок накапливается в придонной части емкостей мазутохранилищ, и его прирост составляет от 0,3 до 0,7 м в год и более. При длительном хранении мазута осадок покрывает подогреватели, расположенные в мазутных емкостях, что приводит к существенному увеличению термического сопротивления и снижению эффективности их работы. Также выпадающие в осадок асфальтены, карбены и карбоиды включают в свой состав сернистые соединения, в результате чего происходит коррозия трубной системы днищевых подогревателей, что приводит к дополнительному обводнению мазута за счет образовавшихся свищей. Существующая на котельной технология подготовки мазута к сжиганию способствует повышению скорости полимеризации асфальтеносмолистых включений. Полимеризация асфальтеносмолистых включений приводит к росту коксования и появлению отложений на поверхностях нагрева подогревателей мазута, котлов. В результате появления отложений ухудшается эффективность работы подогревателей, увеличиваются потери тепла с уходящими газами, вследствие ухудшения коэффициента теплопередачи и появления дополнительного расхода топлива [4-6].

Неоднородность состава, переменная вязкость и плотность перекачиваемой среды приводят к появлению нерасчетных, предельно - допустимых нагрузок в топливных насосах, которые начинают работать в

неустойчивом пульсирующем режиме. Это приводит к снижению напорных характеристик с большими перепадами давления в топливоподающем трубопроводе и, как следствие, к снижению устойчивой надежной работы всей топливоподающей системы мазутного хозяйства котельной [7, 8].

Кроме того, неоднородность состава мазута является причиной нарушения не только гидродинамических, но и тепловых процессов, происходящих в теплообменных аппаратах мазутного хозяйства, к повышенной коксуемости мазута, к снижению качества его распыливания, ухудшению функционирования горелочных устройств, к снижению качества процесса горения топлива в топках котлов. Это в конечном итоге приводит к снижению экономичности, надежности, ухудшению экологии, к уменьшению межремонтного цикла котельного агрегата в целом [9].

При перегонке нефти на нефтеперерабатывающих заводах в легкие фракции переходит небольшое количество серы, а подавляющая часть сернистых соединений (70-90%) концентрируется в высококипящих фракциях и остаточных продуктах, входящих в состав мазута.

Удаление серы из нефтяных топлив можно осуществить посредством гидроочистки. В этом процессе происходит взаимодействие водорода с сероорганическими соединениями и образуется сероводород H_2S , который улавливается и может использоваться для получения серы и ее соединений. Процесс протекает при температуре 300-400°C и давлении до 10 МПа в присутствии катализаторов – окислов молибдена, кобальта и никеля.

Снижение сернистости сжигаемого топлива можно осуществить, подвергая его воздействию высоких температур с использованием окислителей (газификация) или без них (пиролиз). Газификация топлив, превращение твердого или жидкого топлива в горючие газы путём неполного окисления воздухом (кислородом, водяным паром) происходит при температурах 900-1300°C и ограниченном доступе кислорода. В результате этой реакции образуется газ, горючими компонентами которого являются метан и его гомологи, окись углерода и водород. Из серы топлива при этом образуется сероводород — более активное вещество, чем SO_2 , который может быть удален до поступления горючего газа в топку котла [9, 10].

Получение энергетически чистого топлива возможно путем высокотемпературного пиролиза с последующей газификацией твердого продукта (нефтяного кокса). Пиролиз мазута происходит при его нагревании до температуры 700-1000°C без доступа окислителя. Пиролиз мазута осуществляется при непосредственном контакте распыленного мазута с теплоносителем (по методу ЭНИН), находящимся как в неподвижном, так и в движущемся состоянии. В качестве теплоносителя используются твердые вещества в мелкозернистом и пылевидном состоянии (кварцит, нефтяной кокс), а также водяной пар. Образующийся горючий газ очищается от сернистых соединений и других нежелательных примесей и используется в качестве чистого энергетического топлива.

Глубокое обессеривание котельного топлива (с 2,5 до 0,5%), а также газификация и пиролиз топлива приводят к многократному увеличению его

стоимости и поэтому могут оказаться целесообразными только в случаях, когда это особенно необходимо (например, для ТЭЦ отдельных крупных городов при высокой фоновой загазованности).

1.2. Присадки к топливам

Для улучшения эксплуатационных и физико-химических свойств топлив за рубежом и в России широко применяют вещества синтетического или природного происхождения – присадки [11].

К топливу, как правило, добавляют несколько присадок, которые классифицируют по назначению: антиокислительные, антикоррозионные, вязкостные, депрессорные, защитные, катализаторы горения и т.д. Концентрация присадок в топливах обычно не превышает нескольких сотых долей процента; только некоторые присадки вводят в топлива в количестве 1-2% [12-15].

В настоящее время на рынке представлен значительный ассортимент различных присадок, в основном импортного производства [16].

В России допущены к применению как отечественные, так и импортные присадки. Присадки, допущенные к применению в России, различаются по назначению, объемам применения и практической значимости [17]. В России присадки к топливам стали применяться позже, чем в других странах, поэтому их число не так велико, а возможности используются не в полной мере. Основные присадки, используемые в настоящее время для улучшения качества и эксплуатационных свойств нефтяных топлив, представлены в табл. 1.1 [12].

В настоящее время в практике сжигания сернистых жидких топлив применяются твердые, жидкие и в некоторых случаях газообразные присадки. Все они в основном предназначены для борьбы с низкотемпературной сернокислотной коррозией, хотя, как показал опыт, применение твердых и отчасти жидких присадок одновременно способствует образованию более рыхлой структуры отложений в зоне высокотемпературных поверхностей нагрева, что благоприятствует снижению коррозии этих поверхностей [18, 19].

До 1990-х годов Россия полностью обеспечивала себя присадками к топливам. Затем, когда российские рынки полностью открылись для зарубежных фирм, ниша присадок к топливам была ими практически полностью занята. Это объясняется сильно возросшим уровнем требований к качеству топлив, которые опережают технологические возможности наших заводов-производителей, а также активной рекламой зарубежных присадок.

Зарубежные производители представили новый ассортимент присадок, которые не имелись у отечественных разработчиков (табл. 1.1) [20].

Таблица 1.1.

Основные присадки, использующиеся при производстве топлив в России
(кроме антидетонаторов)

Тип присадки	Количество наименований	
	Отечественные	Зарубежные
Промоторы воспламенения	1	5
Антиоксиданты	2	1
Противоизносные	2	5
Депрессорные или депрессорно-диспергирующие	1	14
Моющие к бензинам	1	2
Моющие к дизельным топливам	-	1
Итого	7	28

Присадки отечественного происхождения используются в редких случаях и в ограниченном объеме, сильно уступая в этом отношении импортным продуктам.

Таким образом, остро стоит задача разработки собственного отечественного ассортимента конкурентоспособных присадок. Вытеснение импорта с отечественного рынка присадок возможно конкурентным путем. Основным критерием в этом вопросе является показатель «цена-качество», причем качество присадки должно быть оценено принятыми в мировой практике методами. Кроме того, присадки должны сопровождаться информацией о безопасности их применения по международным нормам [20].

1.2.1. Назначение и принцип действия присадок к остаточным топливам

Основным видом резервного топлива на тепловых электростанциях (ТЭС) являются мазут по ГОСТ 10585 и топливо нефтяное для газотурбинных установок по ГОСТ 10433. Расчетный срок резервирования мазута составляет 8-12 месяцев, а гарантийный срок хранения топлива газотурбинного в соответствии со стандартом – 1 год. Фактическая длительность хранения резервного топлива составляет несколько лет, что приводит к снижению качества топлива. Совершенствование технологических процессов на нефтеперегонных заводах позволило существенно углубить переработку нефти, в результате чего значительно увеличилась вязкость остаточных продуктов, и в топливном балансе ТЭС появились мазуты марок М 200, М 400 и крекинг-остатки [21, 22]. С углублением переработки нефти изменяется компонентный состав мазута, и следовательно, ухудшается его качество. В результате повышается вязкость топочного мазута, увеличивается содержание смолисто-

асфальтеновых веществ, металлов, примесей. Чаще всего отклонения мазута от требований ГОСТ 10585 наблюдаются по показателям "зольность", "вязкость", "содержание механических примесей", "содержание воды". Приведенные обстоятельства усложнили эксплуатацию топливно-транспортного оборудования из-за интенсивного накопления донных отложений и засорения аппаратуры и трубопроводов продуктами старения топлива [21, 22].

Снижение качества мазута для потребителя означает ухудшение его физической стабильности и эффективности горения. При хранении мазутов увеличивается количество осадков в емкостях, при эксплуатации котлового оборудования снижается эффективность его работы, а с дымовыми газами в окружающую среду выбрасывается повышенное количество сажи.

Простым и эффективным выходом из сложившейся ситуации является использование специальных веществ – присадок. Присадки к остаточным топливам могут обладать антикоррозионным, депрессорным, нейтрализующим, диспергирующим, пептизирующим и эмульгирующим действием, а также могут улучшать реологические свойства топлива.

Механизм действия этих присадок основан на разрушении пространственной структуры смолисто-асфальтеновых веществ мазута, за счет чего улучшаются однородность топлива, его физическая стабильность и повышается качество распыливания [12]. Применение присадок для борьбы с коррозией и отложениями основано на связывании коррозионных агентов, содержащихся в мазуте или образующихся при его сжигании, с переводом их в неагрессивные и не дающие отложений соединения. Вместе с тем присадки в ряде случаев также улучшают процесс горения.

В настоящее время в практике сжигания сернистых жидких топлив применяются твердые, жидкие и в некоторых случаях газообразные присадки. Все они в основном предназначены для борьбы с низкотемпературной сернокислотной коррозией, но, как показал опыт, применение твердых и отчасти жидких присадок способствует образованию более рыхлой структуры отложений в зоне высокотемпературных поверхностей нагрева, что благоприятствует снижению коррозии этих поверхностей [23, 24].

Электростанции и котельные, сжигающие мазут, сталкиваются с проблемами высокотемпературной коррозии, причиненной наличием ванадия в топливе, низкотемпературной сернокислотной коррозии, вызванной присутствием серы, и вредными выбросами в атмосферу [25-27].

Присадки могут связывать SO_2 и SO_3 , образуя коррозионно-нейтральные соединения. Подобным действием обладают различные твердые смеси и гидроокиси кальция, магния и других порошкообразных металлов (цинк, медь и др.); жидкие присадки, например растворимые в мазуте нафтенаты металлов (цинка, магния, бария, меди); газообразные присадки, например аммиак. В качестве присадок применяются вещества, тормозящие процесс окисления SO_2 до SO_3 (сажа, кокс, угольная пыль) или восстанавливающие SO_2 до SO_3 непосредственно в зоне горения (углерод, окись углерода, углеводороды). Также используют присадки, содержащие соединения щелочноземельных металлов (магния, кальция), силикаты алюминия, окислы металлов, меняющие

структуру золы и повышающие температуру размягчения и плавления ее компонентов. В качестве присадок используются вещества, пассивирующие поверхность нагрева при температурах ниже точки росы (например, терамин). Эффективность присадок связана с наличием в них полярных молекул, способных адсорбироваться металлическими поверхностями и образовывать очень прочную гидрофобную пленку, защищающую металл от коррозии [12, 28, 29].

Использование диспергирующих присадок (диспергантов) приводит к уменьшению образования донных отложений при хранении и улучшение сгорания котельного топлива за счет повышения его распыления. Действие диспергантов связано с их поверхностно-активными и растворяющими свойствами. Механизм действия присадок заключается в диспергировании нерастворимых продуктов или удержания их в растворенном состоянии [30-32].

Присадки (дисперганты) выполняют в окисляющей системе в основном функции защитных коллоидов. Такими коллоидами для растворов в углеводородной среде могут служить поверхностно-активные вещества: спирты, жирные кислоты, фенолы, амины и др. Присадки сохраняют коллоидные частицы в растворе, адсорбируясь на их поверхности. Соединения, способные служить диспергантами в топливах, найдены среди алкиламинов, нефтяных сульфонатов, щелочноземельных металлов (Ca, Ba), жирных кислот, нафтенон, фенолятов и других [33-38].

Пептизирующие присадки способствуют улучшению процесса горения мазута. Пептизирующее вещество присадки способствует более равномерному распределению легко и трудно сгораемых частей в капле мазута, но в основном эффект его действия заключается в облегчении разрыва или разрушения ядра капли, состоящего из трудно сгораемых компонентов. Пептизатор увеличивает полноту реагирования веществ в реакции горения, что приводит к более полному сгоранию жидкого топлива и снижает его сажеобразование. Если в состав присадки входят оксиды щелочного характера, образующаяся при сжигании сернистого жидкого топлива зола приобретает свойства связывать триоксид серы SO_3 или препятствовать процессу его образования [39, 40].

По эффективности металлы как катализаторы горения располагаются в ряд:



Назначение депрессорных присадок – снижение температуры застывания. Содержащиеся в топливе парафины при понижении температуры легко кристаллизуются. При определенных размерах и концентрации кристаллы образуют пространственную структуру, в результате чего топливо теряет подвижность. Депрессорные присадки сорбируются на поверхности зарождающихся кристаллов и препятствуют их росту и ассоциации. Снижение температуры застывания при помощи депрессорных присадок позволяет уменьшить затраты тепла на подогрев мазутов. Мазуты, будучи структурированными системами, представляют собой ньютоновские жидкости. В силу этого депрессорные присадки влияют на их динамическую вязкость,

снижая предельное напряжение сдвига. Благодаря этому снижаются затраты на перекачку мазутов по трубопроводам [41, 43-45]. Отечественные депрессорные присадки ВЭС-408, ВЭС-503М, ВЭС-241, Сэвилен, ДМН-2005 представляют собой 25-35%-е растворы сополимеров этилена и винилацетата в специальном растворителе.

Применяемые в настоящее время депрессоры и ингибиторы парафиноотложения недостаточно эффективны, отличаются сложной технологией производства, дефицитны и дороги, а для некоторых видов нефтепродуктов отсутствуют [46-49].

В этой связи актуальна задача разработки новых видов депрессоров и ингибиторов парафиноотложения для высокозастывающих и высоковязких нефтей, газовых конденсатов и других нефтепродуктов. Известно, что в качестве депрессорных присадок к нефтям и нефтепродуктам применяют множество полимерных соединений. Актуальна тенденция получения многофункциональных полимерных присадок [50-52], приводящих к сокращению числа присадок в композиции и дополнительных расходов на синтез отдельных ее видов.

Анализ литературных данных показал, что важным направлением для получения присадок, обладающих депрессорно-ингибиторными свойствами, является синтез, при котором формируется структура молекул, ответственная за вязкостно-температурные свойства [52-54].

Эффективность полимерных депрессорных присадок в значительной степени зависит от строения молекул этих присадок, особенно от длины и степени разветвленности углеводородной цепи, от молекулярной массы полимера, от природы и месторасположения алкильных заместителей. Теоретические и экспериментальные исследования свойств нефти, а также технология получения и применения депрессорных присадок и ингибиторов парафиноотложения обобщены в работах [53, 54].

Кроме получения депрессорных присадок путем синтеза существует и другие способы – модифицирование исходных полимеров, например: термоокислительная деструкция, озонлиз, введение функциональных дополнительных групп, а также физические методы воздействия – кавитация.

Значительный интерес в области депрессорных присадок к нефтям и нефтепродуктам имеет разработка композиционных присадок, основу которых составляют два или более компонентов активного вещества. Характерной особенностью смешанных присадок является с одной стороны, возможность использования эффекта синергизма, когда компоненты присадки взаимно усиливают депрессорные свойства друг друга, с другой стороны, их многофункциональность, когда один из компонентов, не уменьшая депрессорную эффективность другого, позволяет расширить функциональное действие присадки в целом [55-59].

Несмотря на интенсивное использование присадок различного функционального назначения, теоретическое обоснование механизма их действия остается до настоящего времени вопросом дискуссионным. Улучшение текучести высокозастывающих нефтей и газовых конденсатов, а

также предотвращение парафиноотложения при введении в систему депрессоров или ингибиторов парафиноотложения объясняют как поверхностным, так и объемным механизмом их действия.

Согласно поверхностному механизму действия, молекулы присадки, имеющие длинные алкильные радикалы, встраиваются в растущие кристаллы парафиновых углеводородов, начиная со стадии зародышеобразования. При этом полярные функциональные группы присадки ориентируются в дисперсионную среду и тормозят встраивание парафиновых углеводородов в растущую структуру, что ограничивает ее рост [60-64].

В результате объемного действия молекулы депрессорной присадки за счет высокой полярности функциональных групп формируют собственные ассоциаты и мицеллы при температурах более высоких, чем температура ассоциатообразования молекул нормальных парафинов. Такие мицеллы содержат полярные группы внутри ассоциата, а алифатические радикалы направлены в дисперсионную среду. Это способствует сольватации мицелл молекулами нормальных парафиновых углеводородов и созданию аморфизированных структур. Их кристаллизация в охлажденных нефтяных дисперсных системах носит локализованный характер, и при конденсации образуются крупные, слабо связанные друг с другом дендриты. Таким образом, участие подобных сольватированных структур в образовании сплошных пространственных сеток в растворе начинается при более низких температурах [65-69].

Несмотря на имеющийся обширный экспериментальный материал по исследованию свойств парафинистых нефтей, среди исследователей нет единого взгляда на степень воздействия конкретного компонента нефти на ее вязкостно-температурные свойства.

Как показывают опытные испытания на промышленных установках, целесообразнее применять многофункциональные присадки, улучшающие сразу несколько свойств нефтепродукта. В настоящее время разработаны разнообразные виды многофункциональных присадок к мазуту, особенно широко применяемых в США и в Западной Европе. Так, например, в США более 90% сжигаемого мазута обязательно обрабатывается присадками [12, 20, 70-72].

Предлагаемые на сегодняшний день зарубежные синтетические присадки к топочным мазутам (Dodiflow 5200, Dodiflow 4138X, Dodiflow 5236, Dodiflow 5773, HFA 623; HFA 720; HFA 703, ДМН-2005 и др.) имеют высокую стоимость. В связи с этим актуальным в России остается выбор и разработка эффективных присадок, которые помимо качественных показателей позволят увеличить экономический эффект, определяемый как стоимостью реагента, так и внедрением в систему подготовки и, транспортировки, сжигания мазута [72, 73].

1.2.2. Факторы, влияющие на эффективность действия минеральных присадок

Обработка мазута присадками необходима как при хранении его в резервуарах, так и при подготовке непосредственно к сжиганию. Эффективность действия твердых присадок зависит от ряда факторов: дозировки, тонкости измельчения, чистоты, характера и места ввода в котел, равномерности распределения в соответствующей зоне котлоагрегата и др. Несоблюдение даже некоторых из перечисленных условий может резко снизить эффект применения твердых присадок [18, 74-76].

Выбор дозировки присадки играет весьма важную роль. Правильный выбор дозировки присадки резко повышает эффективность ее действия. Дозировку присадки не всегда удается определить методом расчета, чаще ее приходится устанавливать опытным путем. Связано это с тем обстоятельством, что далеко не весь активный компонент присадки участвует в химических реакциях. Так, например, при недостаточном размоле крупные частицы, пролетая через котлоагрегат, участвуют в процессе только тонким поверхностным слоем, основная же внутренняя их часть остается неиспользованной. Также реакции компонентов золы с присадками требуют определенного времени для их завершения, значительно большего, чем время пролета частиц присадки через котлоагрегат, в связи с чем образуются различные промежуточные соединения, иногда обладающие значительной коррозионной активностью [77, 78].

Тонкость размолы присадок также имеет большое значение. Часто, для образования гомогенной смеси, необходим более тонкий помол с максимальным размером частиц не более 15-20 мкм. Однако, присутствие в присадке некоторого количества относительно крупных, твердых частиц может быть полезным для сбивания отложений с поверхностей нагрева (для самообдувки). Крупные частицы, пролетая через ядро факела, спекаются и приобретают большую твердость, и эффект самообдувки усиливается. На зарубежных электростанциях присадки применяются с размерами частиц обычно в пределах 1-10 мкм, и редко более 10 мкм.

Влияние чистоты присадки на ее эффективность огромно. Как полагают, это связано с физико-химическим взаимодействием между загрязняющими примесями и активным окислом, приводящим к снижению его реакционной способности [18].

Эффективность работы присадок зависит от химического состава топлива. Чувствительность к присадке падает с повышением содержания в топливе ароматических и непредельных углеводородов. Присадки при обычных температурах должны быть достаточно стабильны, не взаимодействовать с другими составляющими топлив, не вызывать коррозии топливной системы, не вымываться пресной и морской водой [80, 81]

Ввод твердых присадок в котлоагрегат осуществляют в зависимости от поставленной задачи различными способами [12, 82-84]. Присадки либо предварительно добавляются в мазут в виде суспензий, либо распыливаются в

потоке воздуха, идущего на горение, или в потоке газов хвостовой части котлоагрегата. При вводе присадок в топливо обеспечивается непрерывная их подача и равномерное опыление поверхностей нагрева. Метод ввода присадок должен выбираться на основании технико-экономического расчета, с учетом стоимости присадок и технологического оборудования для их ввода, а также эксплуатационных расходов [85-89]. В настоящее время еще нет данных для всестороннего анализа методов ввода присадок.

1.2.3. Опыт использования минеральных присадок к остаточным топливам

Эффективность твердых присадок зависит не только от их свойств, но и от места ввода их в котлоагрегат. При вводе присадок в зону низкотемпературных поверхностей нагрева присадки взаимодействуют с окислами серы SO_2 и SO_3 , сорбируя и связывая их с образованием при этом нейтральных химических соединений, в основном сульфатов. Они также могут препятствовать образованию дополнительных количеств SO_3 в дымовых газах, подавляя процесс каталитического окисления SO_2 . При образовании в дымовых газах серной кислоты твердые присадки нейтрализуют ее, что приводит к снижению t_p в дымовых газах. При конденсации паров серной кислоты на поверхностях нагрева присадки, осаждаясь, нейтрализуют сконденсировавшуюся кислоту, предохраняя металл от коррозии и препятствуя образованию липких и прочных отложений на нем. Твердые частицы присадок способствуют механической очистке поверхностей нагрева от золовых отложений [90-93].

Наиболее эффективными из твердых присадок, испытанных на электростанциях как у нас, так и за рубежом, по совокупности показателей оказались соединения, содержащие в своем составе магний. На электростанциях СССР из твердых присадок наиболее широко использовался каустический магнезит (MgO); за рубежом — главным образом доломит ($MgCO \cdot CaCO$) [19, 81].

При вводе твердых присадок непосредственно в топку они вступают в химическое взаимодействие с наиболее опасными с точки зрения образования отложений и протекания высокотемпературной коррозии соединениями серы, ванадия и натрия, переводя их в химически неактивные вещества с более высокой температурой плавления. Благодаря этому отложения на поверхностях нагрева приобретают рыхлую структуру и частично осыпаются в виде твердых зерен [18, 19, 94-96].

Присадки при сжигании сернистых топлив вначале получили распространение в США. В СССР независимо от этих работ эффективность применения присадок была обнаружена в результате исследований, проведенных в 1954 г. на Грозненской ТЭЦ по предложению А.В. Синявского. В качестве присадок использовались пушонка извести с содержанием 50-60% CaO , а впоследствии и доломит – смесь карбонатов кальция и магния (CaO 30-34%, MgO 21-22%, CO_2 38-48%). Известь в количестве 0,1% от веса сожженного топлива вдувалась сжатым воздухом 1 раз в смену в обе стороны

топки. По опыту Грозненской ТЭЦ содержание СаО в отложениях на поверхностях нагрева котлов, в газоходы которых вводилась известь, увеличилось в 1,5-2,0 раза и значительно уменьшилась их кислотность. При этом структура отложений улучшилась, они стали хрупкими, легко счищаемыми. При вводе доломита на экранах образовывались осадения золы, настолько рыхлые, что под действием своего веса осыпались, и тепловосприятие экранов при работе котла не уменьшалось. Затраты на очистку поверхностей нагрева при вводе доломита с учетом стоимости присадки уменьшились почти в 10 раз [19, 97].

В качестве присадки был использован и каустический магнезит (MgO 65-80%), который вдувался в топку через два отверстия в задней стене в количестве 0,37-0,55 г/кг мазута. В работе [80] изучено влияние доломита, каолина, MgO , $Mg(OH)_2$ на интенсивность коррозии образцов стали при $t = 650^\circ C$. При указанной температуре скорость коррозии оказалась меньше, чем при $t = 595^\circ C$ без присадок.

В США фирмой Бабкок и Вилькокс на опытной установке проверялась эффективность различных присадок, повышающих температуру плавления золы, влияние их на количество и свойства отложений в интервале температур поверхностей 405-735 $^\circ C$, характерном для условий работы пароперегревателей. Присадки смешивались с топливом до его сжигания. В качестве присадок опробованы алюминиевые металлические хлопья, алюминат натрия, алюминат кальция, окись алюминия гидратированная, алюминигово-магнезиальная смесь, каолин, силиций, этилсиликат, окись кальция, карбонат кальция, окись магния и карбонат магния. Очень хорошие результаты были получены при использовании окиси магния, карбоната магния, окиси кальция, карбоната кальция, алюминигово-магнезиальной смеси, алюминиевых металлических хлопьев и др. Отложения получались порошкообразные, легко удаляемые с поверхностей змеевиков, по сравнению со стекловидной, оплавленной золой, полученной без применения присадок [81].

Влияние доломита, каустического магнезита, окиси магния, цинка, а также других соединений, содержащих Mg и Zn , на точку росы и коррозию изучалось многими исследователями. По данным [81, 97], при вводе доломита, извести и магнезита в количестве 0,1-0,2% от веса топлива не достигается точка росы водяных паров, но снижение содержания SO_3 в дымовых газах оказывается достаточным для прекращения коррозии. Ввод доломита сопровождается увеличением заноса поверхности нагрева. Однако образование рыхлых и сыпучих отложений золы позволяет выполнять их очистку обычными методами.

Присадки, содержащие цинк и магний, – это твердые вещества, которые могут подаваться в топку или газоходы в виде тонко измельченного порошка. Эти присадки могут также вводиться в топливо в виде суспензии. Так как эффективность соприкосновения окислов цинка и магния пропорциональна свободной поверхности частиц, то присадки должны быть тонко диспергированы. Однако, концентрация присадок даже при очень тонком их измельчении оказывается значительно большей, чем это следует из

стехиометрических расчетов, вследствие недостаточной эффективности соприкосновения реагирующих веществ [81].

Среди водорастворимых присадок довольно широкое распространение в энергетике получила присадка, созданная ВТИ на основе минерала бишофита и названная присадкой ВТИ-4ст. Активным началом этой присадки является ион магния, входящий в структуру кристаллического $MgCl_2$. Бишофит содержит 46-50% активного вещества (хлористого магния) и влагу. В качестве растворимой присадки может также применяться безводный расплав $MgCl_2$, выпускаемый заводами цветной металлургии, а также водный раствор хлористого магния, являющийся отходом ряда химических производств.

Присадка ВТИ-4ст и ее разновидности на основе магния предназначена для уменьшения коррозионной активности золы высокосернистого мазута. Повышение содержания магния в золе повышает температуру ее перехода в расплав, а образующийся оксид магния вступает в реакцию с триоксидом серы, связывая ее в нейтральные сульфаты, снижая тем самым содержание SO_3 в дымовых газах и их точку росы. Благодаря присадке ВТИ-4ст снижается загрязнение поверхностей нагрева котлов при сжигании мазутов, особенно высокосернистых, и предотвращается их коррозионное повреждение [98].

Рабочий раствор присадки из твердых реагентов готовят в две стадии по концентрации. Сначала готовится концентрированный (примерно 25% по массе) раствор, а затем он разбавляется до рабочей концентрации (10-15% по массе). Оптимальная дозировка присадки зависит в основном от содержания соединений серы и ванадия в мазуте [99].

Минеральная присадка на алюмосиликатной основе, представляющая собой смесь из кальциевой монтморилланитовой глины – 85%, тринатрийфосфата – 10% и бората натрия – 5% разработана в САФНИИПромгаз. Добавка тринатрийфосфата и бората натрия, по мнению автора присадки Л.М. Цирульникова, способствует интенсификации процесса горения мазута. Присадка диспергируется в мазуте в виде водной суспензии, образуется эмульсия присадки с мазутом. Вследствие присутствия в присадке глинистых частиц, а в мазуте природных органических эмульгаторов (асфальтенов, карбенов, карбоидов) эмульсия оказывается гидрофобной и относится к типу «вода в масле». Частицы алюмосиликатов в этом случае распределяются по наружной поверхности капель воды и вместе с эмульгаторами мазута образуют сольватный слой, препятствующий агрегатированию капель и расслаиванию эмульсии [100, 101].

В США широкое распространение на электростанциях получили твердые присадки на магниевой основе, производимые компанией WITCO. К ним относятся присадки HYBASE M-12 и HYBASE M-14, содержащие соответственно 12 и 14 процентов (по массе) активного вещества в форме карбоната (сульфаната) магния. Присадки имеют высокую дисперсность - средний размер частиц не превышает 0,2 мкм, что значительно увеличивает реакционную поверхность, повышая эффективность использования магния. Частицы активного вещества “мягкие” и поэтому не вызывают абразивного

износа трубопроводов и конструктивных элементов форсунок. Присадки растворимы в воде и мазуте [102].

Опыт использования присадок к мазуту, сжигаемому в камерах сгорания газовых турбин, показал, что присадки на магниевой основе также снижают ванадиевую коррозию конструктивных элементов турбин при соотношении $Mg:V = 2,5:1$ [103].

Одной из разработок шведской фирмы Систем Сепарейшн является присадка к мазуту Protea Coronata M-29. Это присадка нового поколения, принцип работы которой запатентован. Фирма Систем Сепарейшн продвигает свой продукт в Скандинавии, Пакистане, Иордании, Китае, Южной Корее, ОАЭ, Литве и России. Присадка Protea Coronata M-29 создана для борьбы с отложениями на огневой стороне, коррозией, вызываемой ванадием, натрием и серой, образованием вредных веществ в дымовых газах и работает как катализатор горения и ингибитор шлака. Изделие предотвращает высокотемпературную ванадиевую коррозию в паровых котлах и газовых турбинах и понижает активность низкотемпературной сернокислотной коррозии [104].

Опыт применения минеральных присадок показал, что они одновременно способствуют улучшению структуры отложений на высокотемпературных и низкотемпературных поверхностях нагрева и уменьшают коррозию. Это, как было указано, обусловлено взаимосвязью коррозии и отложений золы и значительной общностью механизма их образования при сжигании высокосернистых мазутов. От прибавления присадок зола делается сыпучей и легко удаляется с поверхностей. При этом одновременно уменьшается и коррозия поверхностей [98, 104-106].

Таким образом, в результате изучения влияния минеральных присадок на работу котлов была установлена возможность снижения коррозионной активности продуктов сгорания высокосернистых мазутов путем их нейтрализации присадками минерального характера, причем эффект от их применения заметно повышается при увеличении тонкости размола [18].

1.2.4. Влияние топочных присадок на экологию

Экологическое состояние окружающей среды крупных мегаполисов мира ухудшается. Основным источником загрязнения биосферы – нефтяные топлива, применяемые в возрастающем количестве автотранспортным комплексом развитых стран мира. Загрязнение окружающей среды токсичными веществами, входящими в состав нефтяных топлив, происходит вследствие выброса продуктов неполного сгорания топлив и масел из двигателей внутреннего сгорания и энергетических установок, утечки и испарения при транспортировке, хранении, заправке и работе двигателей и т.д. [107-110].

При сжигании топочного мазута образуются окислы азота и серы, окись углерода, сажа, бензапирен и другие токсичные вещества, которые с дымовыми газами поступают в атмосферу. Сернистые соединения являются причиной эмиссии агрессивного и токсичного сернистого ангидрида. Снижение

содержания серы в топливе ведет к общему уменьшению выбросов оксидов серы, которые вызывают раздражение органов дыхания и образование кислотных дождей. При этом отмечается также снижение количества твердых частиц в отработавших газах. Следствием этого является необходимость свести к минимальному содержание серы в жидких топливах. Как было описано выше, для нейтрализации окислов серы к мазутам добавляют щелочные присадки. Они преобразуют сернистые продукты в неорганические соединения [25]. В процессе сжигания топлив сера переходит не только в дымовые газы в виде окислов серы, но может, отчасти, связываться твердыми продуктами сгорания: золой и шлаком при сжигании угля, коксом и золовыми отложениями при сжигании мазута. Поэтому концентрации окислов серы в газах по длине газового тракта котла могут изменяться [25, 111-114].

Улучшение экологических свойств топлив может достигаться только при сочетании глубокой очистки сырья с использованием эффективных присадок [115-119].

Существующие монофункциональные присадки необходимо замещать на многофункциональные, не содержащие в молекуле металлы и галогены, не выделяющие при сгорании оксиды марганца, железа, бария и др. Многофункциональные присадки, их композиции (пакеты) должны обладать антиокислительными, противоиносными, моюще-диспергирующими свойствами, а также катализировать процесс горения топлив [120-126].

Многофункциональные присадки к дизельным топливам, разработанные в Российском государственном университете нефти и газа им. И.М. Губкина, пока не нашли широкого использования, но показывают пути решения экологических проблем применения топлив с присадками.

В работах [12, 127, 128] показано, что эффективны лишь присадки металлоорганических соединений, лучшие из которых снизили образование NO на 30%. Однако применение этих присадок вызывает эксплуатационные трудности, связанные с опасностью образования отложений окислов металлов на поверхностях нагрева [12, 128].

Отмечается эффективность присадок к мазуту водных растворов $MgCl_2$ и алюмосиликатных соединений. В частности, введение 0,5% $MgCl_2$ от расхода мазута М100 при сжигании его в котле ПК-41-1 при номинальной нагрузке с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 1,13$ снизило концентрацию NO на 15%, а при избытке воздуха 8%-ная концентрация NO уменьшилась вдвое. Влияние алюмосиликатных соединений объясняется каталитическим воздействием их на процесс восстановления NO до N_2 в зоне высоких температур (выше $800^\circ C$) и адсорбцией окислов азота частичками присадки в зоне низких температур (ниже $200^\circ C$) [127].

Приведенные способы повышения качества топлива и полноты его сгорания влияют на снижение вредных выбросов и сажи в отработавших газах, особенно при использовании тяжелых сортов топлив, которые в силу физико-химических свойств в чистом виде (без присадок) характеризуются повышенной неполнотой сгорания и дымностью, нагарообразованием, закоксовываемостью топливной аппаратуры и т. д. [129-133].

Отметим, однако, что присадки, предназначенные для остаточных топлив, незаслуженно мало интересуют разработчиков, хотя топочные мазуты достаточно широко применяют во всех странах и особенно в России. Их разработкой занимаются не слишком крупные, но успешные фирмы. Ассортимент присадок для остаточных топлив, сложившийся в России, перестает удовлетворить новым условиям. Вовлечение в котельные топлива остатков термодеструктивных процессов (термокрекинга, висбрекинга) ведет к нарушению их агрегативной устойчивости: расслоению, образованию отложений, забивке систем подготовки топлив. Установлено, что отечественные, а также известные зарубежные присадки в данном случае неэффективны [10, 12, 17, 20].

1.3. Способы утилизации карбонатного шлама электростанций

Обработка, хранение и утилизация отходов является одной из самых важных проблем современности. После обработки отходов необходимо экономным способом решить проблему их дальнейшего хранения и по возможности – их дальнейшей утилизации. Специфическим видом отходов являются различные типы шлама. Шлам может образоваться во время технологического процесса в различных отраслях народного хозяйства [134-136]. Отвалы золошлаковых материалов занимают огромные площади, а их содержание требует значимых эксплуатационных издержек, которые влияют на повышение себестоимости производства энергоносителей. Они являются источником загрязнения окружающей среды, представляют опасность для здоровья населения и опасность растительному и животному миру близкорасположенных районов. Необыкновенную опасность представляют золоотвалы, расположенные вблизи аквабассейнов (рек и озер), из-за возможного прорыва дамб.

По мере роста количества золошлаковых материалов растет и площадь территорий, отводимых под золоотвалы, что приводит к изъятию их промышленного и сельскохозяйственного производства. В дискуссиях о ценностях атомных либо тепловых электростанций существенным аргументом против стройки новейших ТЭС часто является необходимость сооружения около них золоотвалов.

Золошлаковые материалы (ЗШМ) как товарный продукт, размещенные на золоотвале, сами по себе ничего не стоят, поскольку расходы на создание ЗШМ, их транспортировку и хранение входят в себестоимость электроэнергии, вырабатываемой ТЭС. Поэтому стоимость на них может колебаться от нуля до предела, субъективно установленного владельцем ЗШМ с учетом сложившейся на данный момент конъюнктуры [137-140].

При эксплуатации водоподготовительных установок (ВПУ) образуются сточные воды в количестве 5-20% расхода обрабатываемой воды, которые обычно содержат шлам, состоящий из карбонатов кальция и магния, гидроксида магния, железа и алюминия, органических веществ, песка, а также различные соли серной и соляной кислот с концентрацией, достигающей

десятков грамм на кубический дециметр, переходящие в стоки при регенерации фильтров. С учетом известных предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ в водоемах стоки ВПУ перед их сбросом должны соответствующим образом очищаться, причем затраты на обезвреживание стоков обычно сопоставимы с затратами на приготовление воды требуемого качества, поэтому задача создания малосточных ВПУ является актуальной [141-143].

По данным Государственного доклада о состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2009 году на энергетических предприятиях Республики Татарстан образовалось 64,207 тысяч тонн отходов, что составляет 2,49% от объема образовавшихся промышленных отходов в республике. Причем в энергетике Татарстана объем образования отходов увеличился по сравнению с 2008 годом на 7,213 тысяч тонн или на 4,48%. Среди крупнотоннажных отходов предприятий Республики Татарстан отходы ТЭЦ (шламы, шлак, недопал извести и т.п.) занимают не последнее место и составляют по объему – 37,96 тысяч тонн за 2004 год [144].

Например, в результате деятельности системы водоподготовки на Нижнекамской ТЭЦ ежегодно в зависимости от объемов производства электроэнергии и тепла образуется от 6,5 до 7 тысяч тонн шлама ХВО. Данные шламы образуются на стадии предварительной очистки воды, которая включает в себя осветление воды, а также снижение щелочности и частичное ее умягчение. Шлам из осветлителей с влажностью 90% удаляется в результате непрерывной продувки в виде пульпы, которая направляется нашламоотвалы для осаждения осадка и обезвоживания шлама. В настоящее время нашламоотвалах Нижнекамской ТЭЦ находится свыше 135000 тонн шлама химводоочистки, накопленного на промышленных площадках электростанции с 1967 по 2005 годы. Большие объемы накопленного шлама представляют серьезную проблему для электростанции, так как очистка шламоотвалов и утилизация крупнотоннажных отходов водоподготовки сопряжены с рядом экономических и экологических трудностей. В энергетике, традиционно, шламы ХВО складываются и временно накапливаются в шламоотвалах, представляющих собой гидротехнические сооружения IV класса, сооруженные методом обвалования из земляных дамб. В данные накопители происходит сброс шламовых вод, которые затем отстаиваются. Шлам ХВО осаждается, а осветленная вода повторно используется на электростанции в системе технического водоснабжения. После заполнения шламоотвалов до проектной отметки сброс шламовых вод прекращается, шламоотвал оставляется для обезвоживания шлама с целью его последующей очистки и подготовки к дальнейшему временному накоплению отхода.

В этой связи самой большой проблемой в энергетике является образование и утилизация большого количества шлама ХВО, который накапливается несколько лет в шламоотвалах. В процессе водоподготовки на стадии предварительной очистки на Нижнекамской ТЭЦ образуется также другой крупнотоннажный отход – недопал извести, образующийся в процессе производственной деятельности при гашении извести. Ежегодно на

Нижекамской ТЭЦ в зависимости от активности исходной извести, получаемой от поставщиков, образуется от 2,5 до 4 тысяч тонн отхода (недопала извести). Таким образом, ежегодный прирост крупнотоннажных отходов водоподготовки (шлама ХВО и недопала извести) на Нижекамской ТЭЦ может достигать 9-13 тысяч тонн [144].

Таким образом, в нашей стране и за рубежом ежегодно образуется сотни тысяч тонн разнообразных отходов. Их основными представителями являются карбонатный шлам электростанций - продукт водоумягчения природных вод известкованием и коагуляцией. Карбонатный шлам как продукт, полученный химическим осаждением, обладает комплексом физико-химических свойств: определенным потенциалом ионизации, поверхностной активностью, высокой дисперсностью и т.д. Особенностью шламовых систем является присутствие в них адсорбционно-связанной воды, которая играет важную роль в процессе полярного электростатического взаимодействия.

В энергетике, традиционно, шламы ХВО складываются и временно накапливаются в шламоотвалах. На данный момент запасы таких отходов достаточны для того, чтобы начать их массовое и планомерное применение в энергетической отрасли. В настоящее время карбонатный шлам используется в качестве модифицирующих добавок к каучукам [145], сырья для производства вяжущих веществ в строительной индустрии [145-149], реагента для очистки маслоэмульсионных сточных вод [150], известковой муки в сельском хозяйстве, наполнителя для асфальтобетонов, для регенерации извести (например, Нижекамская ТЭЦ-1) и т.д.

В области энергетики карбонатный шлам, образующийся при водоумягчении природных вод на тепловых электрических станциях, до настоящего времени полезно не использовался. В качестве многофункциональной топочной присадки карбонатный шлам ранее также не использовался.

Шламовые материалы по химическому и минералогическому составу во многом идентичны природному минеральному сырью. Внедрение их в энергетику, строительную промышленность и сельское хозяйство – один из стратегических путей решения экологических проблем в зоне работы ТЭС. Учитывая значительное количество накопленных шламов, безопасность, доступность и дешевизну, они имеют хорошую перспективу для широкого их использования с целью ресурсосбережения [151-153].

В условиях перехода к рыночным отношениям экономические аспекты утилизации золошлаковых отходов (ЗШО) являются столь же существенными, как и технические. Так, согласно закону об «Отходах производства и потребления», основными принципами экономического регулирования в области обращения с отходами (глава V, статья 21) являются: уменьшение их количества, вовлечение в хозяйственный оборот, плотность размещения и экономическое стимулирование деятельности в данной области.

Таким образом, необходимо повышение уровня утилизации шламов ТЭС с целью сокращения их скопления, улучшения экологической обстановки в районе расположения ТЭС.

1.4. Водомазутная эмульсия – альтернативный вид котельного топлива

Водомазутная эмульсия (ВМЭ) – это синтетическое жидкое топливо, представляющее собой дисперсную систему из двух нерастворимых друг в друге жидкостей. ВМЭ отличается от мазута как физико-химическими свойствами, так и особенностями горения и теплообмена. При сжигании в топке водомазутной эмульсии процессы горения ускоряются и происходит снижение токсичных выбросов.

В основу разработки положены известные данные по интенсификации процесса горения и снижению токсичных выбросов при сжигании в топке (камере сгорания) водотопливной эмульсии [154]. Сравнительные данные о горении безводного и эмульгированного топлива показывают, что эмульгированное топливо сгорает значительно быстрее безводного. Скорость горения увеличивается за счет увеличения поверхности горения топлива. Увеличение поверхности горения топлива обуславливается вторичным диспергированием в результате микровзрыва капли ВМЭ.

Смешение топлива происходит в специальном устройстве, которое устанавливается преимущественно перед форсункой топочной камеры. В качестве такого устройства могут использоваться коллоидные мельницы различных конструкций, диспергаторы, гомогенизаторы, роторно-пульсационные аппараты, кавитаторы, ультразвуковые, пропеллерные, турбинные и другие смесители, а также пароакустическая головка-эмульгатор «Факел М» [155].

Разработаны несколько вариантов технологических схем по сжиганию ВМЭ: схема с центральным узлом приготовления ВМЭ, схема с индивидуальным узлом приготовления ВМЭ и комбинированная схема (рис. 1.1).

Схема с центральным узлом приготовления ВМЭ – наиболее проста. Но в этой схеме в случае добавки воды в тракт топлива происходит обводнение всего потока мазута, циркулирующего в контуре, включая мазутные баки, что нежелательно. Поэтому необходимо осуществлять надежный контроль влажности мазута на различных участках тракта. Наличие центрального узла эмульгирования имеет эксплуатационное преимущество в режимах работы котлов без ввода добавочной влаги, что позволяет надежно работать котлам при сжигании мазутов с повышенной влажностью (~20%).

При индивидуальном узле приготовления ВМЭ обводнение мазута предусматривается только на входе в отдельные котлы. В этом варианте облегчается использование в качестве добавочных вод растворов реагентов – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и др., употребление которых имеет целью улучшение эксплуатационных свойств топлива.

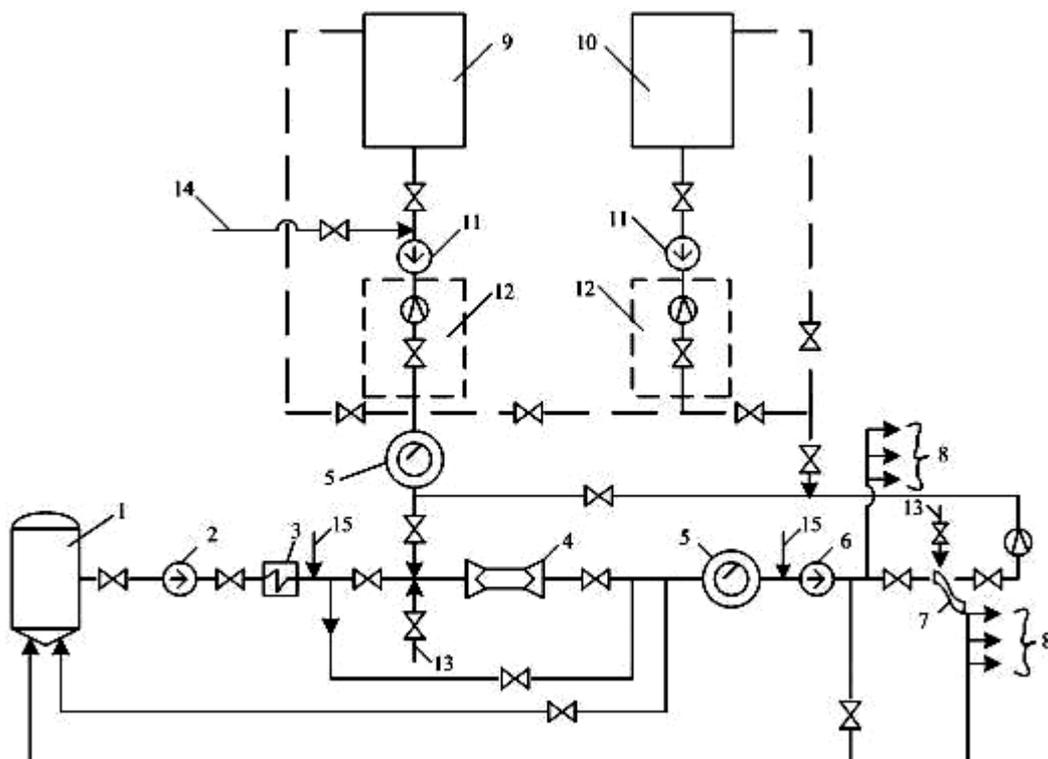


Рис. 1.1. Технологическая схема подготовки водомазутной эмульсии.

1 – основной резервуар мазута, 2 – насос первого подъема, 3 – подогреватель мазута, 4 – кавитатор, 5 – фильтры тонкой очистки, 6 – насос второго подъема, 7 – эмульгатор, 8 – ВМЭ к форсункам котлов, 9 – емкость для сточных вод, 10 – емкость для раствора реагентов, 11 – насосы подачи добавочной воды, 12 – узел регулирования расхода добавочной воды, 13 – подвод пара на кавитатор и эмульгатор, 14 – сточные воды от других источников, 15 – датчики влажности воздуха

Наибольшие возможности для приготовления ВМЭ и гибкость в эксплуатации оборудования достигаются при реализации комбинированного способа приготовления ВМЭ, совмещающего преимущества двух рассмотренных выше вариантов [156].

Качество эмульсии характеризуется в основном двумя показателями – дисперсностью и равномерностью распределения глобул в дисперсионной среде (мазуте). Размеры дисперсной фазы (воды) зависят от технологии приготовления, вязкости, физико-химических свойств мазута, а также времени хранения и колеблются в пределах от 1 до 70 мкм.

Одним из важных факторов, характеризующих эффективность использования водотопливных эмульсий в топочных процессах, является повышение эффективности и долговечности топочного оборудования. При сжигании эмульсии часть капель последней долетает до поверхностей нагрева и взрывается на них, что способствует не только предотвращению отложений, но и очистке этих поверхностей от старых сажистых отложений, которые образовались при сжигании обезвоженного мазута, в результате чего нет перерасхода топлива [157].

1.4.1. Горение капли жидкого топлива

Горение жидкого распыленного топлива происходит только в паровой фазе. Частица топлива прогревается и испаряется. Испаряющийся газ диффундирует в окружающую среду и, смешиваясь с окислителем, сгорает в сферическом слое вокруг частицы в так называемой зоне горения [158-161].

Задачи исследования горения диспергированного жидкого топлива те же, что и для горения твердого топлива - вычисление времени горения капли, зависимости размера капли от времени и потока испаряющейся жидкости с поверхности частицы. Система балансовых и кинетических уравнений горения капли оказывается не замкнутой, так как отсутствует уравнение, определяющее температуру частицы и, следовательно, парциальное давление паров топлива на ее поверхности [162-170]. Этому недостатка лишена теория Г.А. Варшавского [171-172]. Г.А. Варшавским совместно решаются уравнения диффузии паров топлива и теплопроводности для внутренней области между каплей и зоной горения (реакции), уравнение диффузии кислорода и теплопроводности для внешней области, уравнение теплового баланса при условии, что в зоне реакции пары топлива и кислорода подходят в стехиометрическом соотношении. Это позволяет найти скорость выгорания (испарения) капли, радиус зоны выгорания, температуру капли и зоны горения, а также рассчитать поля температур и парциальных давлений вокруг капли. Результаты получаются следующими:

количество топлива, испаряющегося в единицу времени:

$$G_T = \frac{4\pi r_p \lambda_o T_o}{1 - r_p / r_g} \int_{x_p}^{x_g} \frac{\varphi(x) dx}{af(x, x_p)}, \quad (1.1)$$

где r_p, r_g – радиусы капли и зоны горения;

$$x = \frac{T}{T_0};$$

$$x_p = \frac{T_p}{T_0};$$

$$x_g = \frac{T_g}{T_0};$$

$$T_0 = 273K$$

λ_o - коэффициент теплопроводности при T_0 ;

$\varphi(x)$ - функция, определяющая зависимость λ от температуры;

$af(x, x_p)$ - функция, определяющая зависимость энтальпии 1 кг паров воздуха от температуры;

$$af(x, x_p) = L(x_p) + T_o \int_{x_p}^x c_{pT} dx; \quad (1.2)$$

c_{pT} - теплоемкость паров топлива;

r_g/r_p - отношение радиуса зоны горения к радиусу капли;

$$\frac{r_g}{r_p} = 1 + \chi_p Q_H^p \int_{x_p}^{x_g} \frac{\varphi(x) dx}{af(x, x_p)} / \int_{x_\infty}^{x_g} \varphi(x) dx; \quad (1.3)$$

где $x_\infty = T_x/T_o$;

T_∞ - температура на бесконечности;

χ_p - стехиометрический коэффициент (количество кислорода, необходимое для сгорания единицы массы топлива);

T_g - температура в зоне горения определяется из уравнения:

$$\frac{\lambda_0 R_T T_0}{D_{OT} P_0} \int_{x_p}^{x_\infty} \frac{\varphi(x) dx}{af(x, x_p) \psi(x)} = \ln \frac{1}{1 - P_{TP}/P_0}, \quad (1.4)$$

где R_T - газовая постоянная паров топлива;

D_{OT} - коэффициент диффузии паров топлива при T_0 ;

P_0 - давление окружающего газа; P_{TP} - парциальное давление паров топлива при T_0 (известная функция температуры).

Время τ , необходимое для сгорания (точнее, испарения) капли заданных начальных размеров:

$$\tau = \frac{r_{op}^2 \gamma_T (1 - r_p/r_g)}{2\lambda_0 T_0 \int_{x_p}^{x_g} \frac{\varphi(x) dx}{af(x, x_p)}}, \quad (1.5)$$

где r_{op} - начальный радиус капли;

γ_T - удельный вес топлива.

Следует, что скорость выгорания (испарения) капли G_T пропорциональна радиусу капли, а удельная скорость выгорания ($W_T = G_T/4\pi r_p^2$) обратно пропорциональна радиусу капли. Время полного выгорания пропорционально квадрату начального размера капли. Температура капли не может достигать температуры кипения.

Однако следует отметить, что при горении в факеле могут наблюдаться различные режимы. В частности при малых скоростях обтекания вся капля охвачена пламенем (устойчивое горение). С увеличением скорости обтекания пламя затухает с подветренной стороны капли (неустойчивое горение). В качестве критерия срыва пламени используется условие Сполдинга:

$$\frac{G_T}{4\pi r_p^2} = \rho_g u, \quad (1.6)$$

где ρ_g - плотность газа; u - нормативная скорость распространения пламени в стехиометрической смеси.

Работа посвящена экспериментальному исследованию скорости испарения капли, причем обработка велась в виде критериальной зависимости для массовой скорости испарения:

$$G_T / G_{T0} = f(\text{Re}, \text{Pr}, \text{Le}, \text{Gr}), \quad (1.7)$$

где $\text{Re} = v\delta / D$;

v - Стефановская скорость;

δ - диаметр капли,

D – коэффициент бинарной диффузии;

$\text{Pr}, \text{Le}, \text{Gr}$ – критерии Прандтля, Льюиса, Грассгофа.

Для бинарной смеси число Грассгофа определяет тепловую и концентрационную конвекцию и может быть отрицательным (отпускное конвективное течение):

$$\text{Gr} = \frac{g\delta^3}{D^2} \left[\frac{T - T_{0s}}{\bar{T}} + \frac{\chi(a_s - a_0)}{1 + \frac{\chi(a_s + a_0)}{2}} \right], \quad (1.8)$$

где $\chi = (\mu_2 - \mu_1) / \mu_1$; μ_1, μ_2 - молекулярные массы испаряющегося вещества и среды;

a_s - концентрация на поверхности.

В результате обработки получено

$$G_T / G_{T0} = 1 + 0,053 \text{Re}^{0,225} (\text{Gr} / \text{Re}^2)^{0,25} \quad (1.9)$$

Основные выводы теории Г.А.Варшавского подтверждаются достаточно подробным рассмотрением квазистационарного диффузионного горения капли. Экспериментальные исследования по определению скорости горения капель в

основном подтверждают теоретические и базируются на изменении размеров (диаметра) капли в процессе горения.

Экспериментальные исследования по определению скорости горения капель базируются на изменении размеров (диаметра) и массы капли в процессе горения. Методика экспериментального исследования горения единичной капли была предложена в лаборатории сжигания жидкого топлива научно-исследовательского института металлургической теплотехники (ВНИИМТ) [157, 161].

В процессе эксперимента были проведены опыты с различными топливными композициями на основе мазута марки М100, угля Кузбасса и воды. Опыты проводились при температуре в камере горения 500°C (723 К). Начальный вес капли во всех случаях составлял ~ 4 мг. Поэтому с определенной долей приближения можно сравнивать характер горения топлива по времени сгорания. В это время входит период прогрева, воспламенения и собственно горения капли.

Капля мазута сгорает равномерно, без взрыва в течение 4,8-5,0 с. Через 4 с от начала процесса наблюдается темный ореол вокруг капли, который связан с сажеобразованием. При добавлении к мазуту воды в количестве 15 % (по массе) заметно изменяется характер горения. Через 1,4-1,5 с после введения капли в высокотемпературную зону наблюдается резкое, примерно в два раза, изменение объема. Время горения капли составляет 1,8-2 с. Образования сажи при этом не наблюдалось. Однако и в этом случае горение происходит спокойно без явно выраженного взрывного эффекта.

Наиболее существенно характер горения изменяется при воспламенении капли, содержащей до 50% воды. В этом случае в начальный период процесс прогрева капли как бы затягивается и за время примерно 1,4 с капля не воспламеняется, но увеличивается в объеме. Затем происходит воспламенение и сгорание взрывного характера. За время, равное примерно 0,04 с капля сгорает полностью, оставляя на термопаре только коксовый остаток. При сжигании капель топлива, содержащих 12% мазута, 44% угля и 44% воды проба, подвешенная на термопаре, не имела явно выраженную каплевидную форму. Воспламенение пробы происходило быстрее, и уже через 0,5 с наблюдалось изменение ее формы. Дальнейшее догорание происходило медленно. По изменению формы пробы судить об окончании горения было невозможно, так как она практически оставалась неизменной.

Проведенные предварительные исследования подтвердили сложный характер изменения размера частиц для топлива сложного состава и необходимость детального экспериментального определения скорости горения капель топлива, особенно композиционного состава.

Эффективность сжигания ВМЭ характеризуется наличием и силой микровзрыва. Гипотеза микровзрыва была предложена В.М. Ивановым, развита О.Н. Лебедевым, В.Н. Марченко и др. [172-177]. Максимальный эффект микровзрыва капли эмульсии достигается при размерах дисперсной фазы около 8-16 мкм. ВМЭ на базе мазута марки М100 при температуре 60°C однородны, устойчивы к расслоению в течение 48 часов, что вполне достаточно для

стабильной и надежной работы мазутного хозяйства и котельной [178, 179]. В пламени при высокой температуре вода действует как катализатор и частично разлагается на водород, кислород или водород и гидроксильную группу. Роль воды в пламени, по-видимому, заключается в том, что полярная молекула H_2O способствует улучшению ориентации активных частиц (разорванных или возбужденных молекул углеводородов). Это существенно ускоряет процесс окисления. Экспериментально установлено, что присутствие водяных паров ускоряет процесс горения в 3-4 раза.

С другой стороны, вода в процессе горения топлива выполняет роль химического аккумулятора. Она на первой стадии горения принимает теплоту от окислительных реакций, под действием которой распадается на радикалы, а на последней стадии отдает ранее принятую теплоту. При этом образуются продукты полного окисления топлива CO_2 и H_2O .

Следовательно, в первый период горения, когда температура пламени высокая, часть воды диссоциирует. Во второй период горения (догорания) повышенная концентрация активных радикалов способствует доокислению осколков молекул углеводородов или кислородсодержащих, но не полностью окисленных соединений углеводородных частиц [180].

Физические же особенности сжигания, отличающие ВМЭ как новый вид топлива, определяются в значительной степени несовершенством существующих форсуночных устройств, которые не могут обеспечить дисперсность капель менее 100 мкм. Таким образом, первичное диспергирование осуществляется форсуночным устройством камеры сгорания, а вторичное диспергирование происходит уже в камере сгорания, при нагревании капли воды, обволоченной пленкой мазута. Капля воды нагревается в течение 1,5 с при температуре $1200^\circ C$, вследствие чего за счет невысокой температуры кипения (испарения) воды данная капля как бы взрывается, разрывая на себе несущую пленку мазута на более мелкие капли, которые сгорают за время равное 0,04 с. Мазут же без ввода в него воды, сгорает равномерно без взрыва в течении 5-6 с. Из этого следует, что скорость сгорания увеличивается в 3 раза как минимум, соответственно парогенератору передается в 3 раза больше количество теплоты в единицу времени, т.е. повышается его КПД [181, 182].

1.4.2 Технологические свойства водомазутных эмульсий

Вязкость ВМЭ – практически определяющий фактор стабильности ВМЭ при заданной концентрации дисперсной фазы (воды) [183]. Вязкость ВТЭ всегда выше вязкости отдельных фаз. Более того, вязкость, определенная опытным путем, как правило, выше рассчитанной по закону Эйнштейна:

$$\eta_{ЭМ} = \eta_T (1+2,5\phi), \quad (1.10)$$

где $\eta_{\text{ЭМ}}$, η_{T} — соответственно динамическая вязкость эмульсии и топлива; φ — объемная доля дисперсной фазы (воды).

Водотопливные эмульсии относятся к вязкоупругим жидкостям и подчиняются закону трения жидкости Шидова – Бингема (до температуры 50-80°C). В этом интервале температур ВТЭ характеризуются довольно отчетливо выраженными структурно-вязкими и тиксотропными свойствами. Вязкость ВМЭ возрастает с понижением температуры в сравнении с вязкостью натурального топлива. При температурах более 50-80°C ВМЭ уже проявляют свойства обычных ньютоновских жидкостей.

Вязкость ВМЭ подчиняется уравнению, полученному экспериментальным путем:

$$\mu_{\text{ЭМ}} = \mu_{\text{T}} (1 + aW + bW^2), \quad (1.11)$$

где $\mu_{\text{ЭМ}}$, μ_{T} — кинематическая вязкость соответственно эмульсии и топлива; W^p — концентрация дисперсной фазы (воды); a , b - эмпирические коэффициенты, зависящие от вида и марки жидкого топлива и способа приготовления ВТЭ (оптимальные температуры приготовления ВТЭ 60-80°C, хранения 40-60°C).

Вязкость возрастает с повышением дисперсности эмульсии, но до определенного уровня (0,1-0,8 мкм), т.е. до состояния микроэмульсии. Таким образом, вязкость также зависит от технологии получения ВТЭ.

Плотность ВМЭ в сочетании с вязкостью играет большую роль в стабильности и долговечности ВМЭ [184, 185]. Для мазутов с $\rho^{20} = 0,98-1,01$ седиментация будет происходить чрезвычайно медленно даже для грубодисперсных систем. При большой плотности расслоение становится практически невозможным. Как для исходного топлива, так и для ВТЭ, плотность зависит от температуры и давления. Плотность, являясь величиной аддитивной, может быть определена для эмульсий из выражения:

$$\rho_{\text{ЭМ}} = \rho_{\text{T}}m_{\text{T}} + \rho_{\text{В}}m_{\text{В}}, \quad (1.12)$$

где ρ_{T} , $\rho_{\text{В}}$ — соответственно плотность топлива и воды в заданных условиях; m_{T} , $m_{\text{В}}$ — соответственно массовая доля топлива и воды в эмульсии.

Теплоемкость ВМЭ. Для жидкостей разница между теплоемкостями c_p и c_v невелика, поэтому для всех технических расчетов можно пользоваться изобарной теплоемкостью. Теплоемкость жидкостей мало зависит от давления. Так, для воды при увеличении давления от 0,1 до 100 МПа она изменяется на 5%. Вследствие этой зависимости теплоемкости от давления пренебрегают.

Теплоемкость c_p с ростом температуры может возрастать или убывать в зависимости от параметров состояния вещества. Теплоемкость ВМЭ определяется по выражению:

$$c_{ЭМ} = c_T m_T + c_B m_B, \quad (1.13)$$

где c_T , c_B – теплоемкость топлива и воды при заданной температуре; m_T , m_B – массовые доли в ВТЭ топлива и воды.

Коэффициент теплопроводности ВМЭ, по данным В.М. Иванова, при содержании воды до 40% с достаточной точностью можно подсчитать по формуле [186]:

$$\lambda'_{ЭМ} = \lambda_M \frac{1 - \left(1 - \frac{\lambda_M}{\lambda_B} K\right) v_B}{1 + (K - 1) v_B}, \quad (1.14)$$

где $\lambda_{ЭМ}$, λ_M , λ_B – соответственно коэффициенты теплопроводности эмульсии, мазута и воды, Вт/(м °С); v_B – объемная доля воды в эмульсии; $v_B = W^P / (100\rho_B)$; ρ_B – плотность воды при заданной температуре, кг/м³; K – коэффициент, $K = 3\lambda_M / (2\lambda_M + \lambda_B)$.

Теплота сгорания ВМЭ определяется опытным путем. Для технических расчетов низшую теплоту сгорания можно определить по формуле Д.И. Менделеева:

$$Q_H^P = 0,339C^P + 1,03H^P - 0,109(O^P - S_L^P) - 0,025W^P, \text{ МДж/кг} \quad (1.15)$$

где C^P , H^P , O^P , S^P , W^P – содержание углерода, водорода, кислорода, серы и воды в ВМЭ, вес.%. Погрешность при расчете по формуле Д. И. Менделеева не превышает 2%. Зная теплоту сгорания исходного жидкого топлива, можно определить Q_H^P ВМЭ:

$$Q_H^P = (Q_{H.M}^P + 0,25W_M^P) \left[\frac{(100 - W_{ЭМ}^P)}{(100 - W_M^P)} \right] - 0,025W_{ЭМ}^P, \quad (1.16)$$

где $Q_{H.M}^P$ — теплота сгорания мазута (топлива), МДж/кг; W_M^P , $W_{ЭМ}^P$ – соответственно содержание воды в мазуте и ВМЭ, вес.%.

Температура застывания. По данным ИГИ (В.М. Иванов, Б.В. Канторович) концентрация воды в эмульсии оказывает определенное влияние на температуру застывания.

Известно, что с понижением температуры происходит загустевание нефти и нефтепродуктов, связанное с потерей подвижности образующих их коллоидов. Кроме того, происходит выделение и кристаллизация растворенных в мазуте твердых углеводородов (парафинов, церезинов). Последнее обуславливает повышенную температуру застывания у парафинистых мазутов,

даже более высокую, чем у крекинг-мазатов. Из сказанного следует, что температура застывания ВМЭ во многом определяется свойствами исходного топлива. Для мазатов температура застывания может изменяться в широких пределах (от -5 до +25°C). Присутствующие в мазуте смолистые вещества задерживают кристаллизацию твердых углеводородов, что понижает температуру застывания.

Очевидно, что механизм, влияющий на повышение температуры застывания ВМЭ, будет аналогичен механизму, повышающему вязкость эмульсии при низких температурах. По данным В. М. Иванова и др., температура застывания ВМЭ в зависимости от влажности колеблется от 11 до 25°C. Практическая сторона этого вопроса заключается в определении оптимальной температуры ВМЭ при хранении и перекачке насосами по мазутопроводам. Опыт показывает, что температура перекачки не должна быть ниже 40°C для ВМЭ из мазута М40 и 50°C для ВМЭ из мазута М100.

По температуре вспышки и самовоспламенения можно судить о составе и качестве жидкого топлива. Температура вспышки и воспламенения повышается с ростом температуры кипения топлива. По условиям пожарной безопасности температура подогрева топлива должна быть не менее чем на 10°C ниже температуры вспышки. Для мазатов эта температура составляет 120-243°C, для топочных прямогонных мазатов марок 40 и 10 – 117-148°C. Также было установлено, что капля ВМЭ начинает кипеть при более низкой температуре. Воспламенение капли эмульсии также наступает раньше и при более низкой температуре, чем у обезвоженного мазута (на 20-30°C) [187, 188].

Решающими факторами эффективности процесса горения ВМЭ являются надежность технологии, возможность автоматизации и невысокая стоимость. Применение технологии эмульгирования мазута позволяет повысить эффективность сжигания топлива и добиться прироста КПД котлоагрегата за счет эффектов, приведенных в табл. 1.2.

Таблица 1.2
Ориентировочные данные об эффективности влияния факторов при использовании водомазутных эмульсий

Перечень эффектов, связанных с применением водомазутных эмульсий (при уровне водности эмульсии порядка 10 %)	Возможная экономия сжигаемого топлива
1	2
Перевод имеющейся в подаваемом на сжигание мазуте воды в мелкодисперсное состояние путем эмульгирования.	до 2%
Уменьшение коэффициента избытка воздуха в топке на 0,1	0,7%
Уменьшение температуры уходящих газов на 10°C	0,6%
Подогрев питательной воды в водяном экономайзере на 10°C	1,6%

1	2
Уменьшение температуры питательной воды на входе в водяной экономайзер на 10°C (Например, на котлоагрегате из-за опасности сернокислотной коррозии поддерживается температура уходящих газов порядка 180°C. Переход на малые избытки воздуха обеспечивает уменьшение температуры уходящих газов и температуры точки росы уходящих газов t_p . При $\alpha = 1.05$ температура точки росы может составить 110°C. На практике нижним пределом температуры уходящих газов принято условие $t_p+10^\circ\text{C}$. Таким образом, возможна без ущерба для оборудования утилизация температурного градиента $\Delta t = 180^\circ-120^\circ = 60^\circ\text{C}$.)	0,24%
Снижение выброса сажистых частиц	0,2%
Поддержание чистоты теплообменных поверхностей котла.	до 2%
Уменьшение температуры подогрева мазута на 30°C	до 1%
Замена форсунок парового распыла на механические форсунки	до 1%
Поддержание номинального КПД теплоагрегата при работе на режиме, составляющем 75% от номинального	0,7%
Потери топлива на испарение воды в составе эмульсии	0,8%
Возможная суммарная экономия топлива (с учетом потерь топлива на испарение воды в составе эмульсии).	до 10%

Таким образом, говорить о факторе экономии топлива можно только в том случае, если при сжигании эмульсии будет получен прирост КПД-брутто котлотеплоагрегата [189-192].

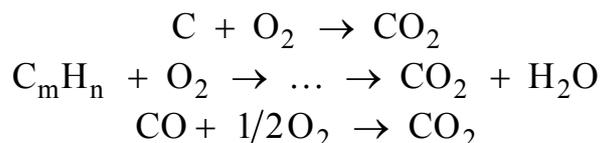
1.5. Методы очистки дымовых газов ТЭС

К числу важнейших проблем, связанных со сжиганием органического топлива на тепловых электростанциях относятся выбросы в окружающую среду, вследствие невозможности организации безотходного производства. Очистка дымовых газов является актуальной проблемой защиты окружающей среды, так как загрязненный воздух обладает наибольшей пространственной мобильностью по сравнению с другими составляющими среды.

Особенностью энергетического производства является непосредственное воздействие на природную среду в процессе извлечения топлива и его сжигания.

В результате полного сгорания топлива в воздушной среде в дымовых газах образуются углекислый газ CO_2 , водяные пары H_2O , азот N_2 , оксиды серы SO_2 и SO_3 , оксиды азота NO , NO_2 и N_2O и зола.

Углекислый газ при сжигании органического топлива на тепловых электростанциях образуется по следующему механизму [193]:



Диоксид углерода является парниковым газом, по одной из гипотез приводящий к глобальному антропогенному потеплению. Объемная концентрация CO_2 в уходящих газах составляет 10-14% в зависимости от вида сжигаемого топлива [193]. Больше всего диоксида углерода образуется при сжигании угля, а наименьшее количество при сжигании природного газа.

Темпы прироста концентрации диоксида углерода в атмосфере в последнее время увеличиваются в геометрической прогрессии. Это связано с увеличением потребления энергии различными странами мира.

Существует три главных альтернативных способа уменьшения эмиссии CO_2 без препятствия экономическому росту. Одним из них является использование энергии более эффективно, тем самым уменьшая потребление топлива. Второй способ основан на использовании возобновляемых источников энергии. Последним способом является извлечение и хранение диоксида углерода в процессе сжигания ископаемого топлива, вместо того, чтобы выпускать его в атмосферу с дымовыми газами.

Основным путем решения проблемы является улавливание диоксида углерода из дымовых и промышленных газов с последующей его переработкой или захоронением. Возможно хранение извлеченного газа в подземных геологических формациях.

Оксиды серы являются одними из основных загрязнителей атмосферы. Сернистый ангидрид SO_2 представляет собой бесцветный газ с острым запахом, при вдыхании раздражает дыхательные пути, нарушает обменные и ферментные процессы. При массовой концентрации SO_2 в атмосферном воздухе $0,08 \text{ мг/м}^3$ живые организмы ощущают дискомфорт. Наиболее чувствительны к SO_2 хвойные деревья, у которых наблюдается процесс увядания при массовой концентрации SO_2 в воздухе свыше $0,08 \text{ мг/м}^3$. Наличие сернистого ангидрида совместно с дымом и сажей в атмосферном воздухе (при высокой влажности последнего) является причиной образования в промышленных центрах фотохимических туманов (смогов) в утренние часы. Продолжительность пребывания SO_2 в атмосфере сравнительно невелика (от 2-4 до 15-20 сут). За это время происходит его полное окисление до SO_3 , которое протекает значительно быстрее под действием солнечного света:



Серный ангидрид (или триоксид серы) SO_3 является бесцветным газом, раздражающим дыхательные пути. Во влажном воздухе он образует туман

(аэрозоль) серной кислоты, которая активно разрушает конструкции, здания и оборудование.

Оксиды азота являются основными загрязнителями атмосферы при сжигании энергетических топлив.

Оксид азота NO представляет собой бесцветный газ. Это яд, сильно действующий на кровь и нервную систему.

Диоксид азота NO₂ – газ бурого-красного цвета, он раздражает и прижигает дыхательные пути, приводит к отеку легких.

Гемииоксид азота N₂O – бесцветный газ, используемый в медицине в качестве легкого наркоза («веселящий газ») [194].

Таким образом, наличие вредных газообразных продуктов сгорания органических топлив в атмосфере приводит к разрушению озонового слоя, образованию фотохимических туманов (смога), эрозии почвы, уничтожению флоры, вызывает различные заболевания у человека.

Дымовые газы электростанций выбрасываются в атмосферу и рассеиваются в ней с помощью дымовых труб. В атмосферном воздухе происходит дальнейшее преобразование газообразных выбросов ТЭС, которое длится от нескольких часов до нескольких месяцев. В ряде случаев в результате последующих реакций в атмосфере токсичность первичных загрязнителей воздуха существенно повышается.

Для очистки газов от примесей в настоящее время существует большое количество технологий, основанных на различных химических и физических принципах (табл. 1.3): сухие (фильтрация, адсорбция, термическое и каталитическое окисление, электронно-лучевое воздействие), комбинированные (адсорбционно-каталитические, абсорбционно-каталитические) и мокрые (хемосорбция, абсорбция, промывка) способы очистки [193].

Таблица 1.3
Способы очистки газов

Сухие способы	Комбинированные способы	Мокрые способы
Фильтрация Воздействие полей различной природы Адсорбция Термическое и каталитическое окисление Электронно-лучевое воздействие Конденсация (вымораживание)	Адсорбционно-каталитические Абсорбционно-каталитические	Хемосорбция Абсорбция Промывка

1.5.1. Радиационно-химический метод очистки дымовых газов от оксидов азота и оксидов серы

В последние годы проводятся исследования и опробование радиационно-химического (электронно-лучевого) метода очистки дымовых газов, позволяющего проводить одновременное удаление NO_x и SO_x . Для этого продукты сгорания, представляющие собой смесь CO_2 , H_2O , N_2 , O_2 , CO , NO , NO_2 , SO_2 , SO_3 и др. подвергают воздействию радиационного излучения, а именно потока электронов, имеющих большую энергию. При этом в газопоток предварительно вводится аммиак.

Метод заключается в доокислении NO и SO_2 соответственно до NO_2 и SO_3 , образовании из последних азотной и серной кислот. Пары кислот затем связываются добавками аммиака в твердые соли аммония. Конечные продукты процесса в виде сухого порошка неорганических солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $2\text{NH}_4\text{NO}_3$ удаляются из потока дымовых газов с помощью фильтра, они представляют собой ценный продукт для производства минеральных удобрений [194-197].

Физико-химические процессы, протекающие в дымовых газах при воздействии на них ионизирующего излучения, можно разделить на три основных стадии. На первой происходит возбуждение электронных оболочек молекул смеси при их соударении с быстрыми заряженными частицами – электронами, имеющими энергию около 1 МэВ. На второй стадии молекулы, находящиеся в возбужденном, неустойчивом состоянии, диссоциируют либо на положительный ион и электрон, либо на два осколка – атомы, радикалы, осколочные ионы. На третьей стадии, образовавшиеся ранее при радиационной обработке газа, активные компоненты участвуют в большом числе химических реакций с другими компонентами между собой. Эти реакции можно разделить на две группы: ионно-молекулярные и реакции нейтрализации. В результате этих реакций последовательно происходят доокисление NO и SO_2 соответственно до NO_2 и SO_3 , образование из последних азотной и серной кислот, пары кислот затем связываются добавками аммиака в твердые соли аммония. Конечные продукты процесса в виде сухого порошка неорганических солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $2\text{NH}_4\text{NO}_3$ удаляются из потока дымовых газов с помощью фильтра, они представляют собой ценный продукт для производства минеральных удобрений [194].

В работе [195] приводятся результаты экспериментальных исследований процесса окисления оксидов азота в модельной смеси при ее ионизации импульсным пучком электронов микросекундной длительности. В ионизированном влажном газе протекают реакции образования свободных радикалов типа O , OH , O_2H . Эти радикалы вступают в реакции с оксидами азота, в результате чего образуется азотная кислота. Приведены результаты экспериментов по удалению молекул NO и NO_2 из модельной смеси, облучаемой импульсным электронным пучком микросекундной длительности. Исследовались характеристики очистки воздушной смеси от примеси в зависимости от ее концентрации. Делается вывод, что применение пучков электронов микросекундной длительности позволяет при значительном

содержании примеси оксидов азота в воздушной смеси осуществлять процесс их окисления с малыми затратами энергии.

В работе [196] авторами приводятся результаты экспериментальных исследований процесса удаления оксидов азота в модельной смеси при ее ионизации импульсным пучком электронов микросекундной длительности в присутствии примеси диоксидов серы SO_2 . Показано, что при малом содержании примеси SO_2 в смеси происходит ее взаимодействие с молекулами оксидов азота, что вызывает значительное увеличение затрат энергии на удаление одной молекулы NO до 80 эВ. При примерном равенстве концентраций SO_2 и NO затраты энергии снижаются до величин, характерных для отсутствия в смеси диоксидов серы.

В работе [197] на основе проведенных исследований делается вывод, что одновременное наличие в дымовых газах теплоэлектростанций, облучаемых импульсными электронными пучками, как оксидов азота, так и оксидов серы снижает эффективность их конверсии по сравнению со случаем, когда в газе присутствует только один из них. В отсутствие оксидов азота в ионизированной импульсным электроном пучком смеси реализуется цепной механизм удаления диоксидов серы, связанный с образованием отрицательных ионов диоксида. Наличие в газовой смеси оксидов азота приводит к развитию конкурирующей реакции перезарядки, которая уменьшает вероятность участия отрицательных ионов SO_2^- в цепном процессе. При этом степень очистки смеси от SO_2 снижается. При дальнейшем увеличении содержания NO_x в смеси выше 1000 ppm цепной механизм конверсии диоксидов серы перестает работать и их удаление происходит в реакциях окисления SO_2 свободными радикалами и молекулами NO_2 , что приводит к некоторому возрастанию степени очистки.

Влияние примеси SO_2 на процесс конверсии оксидов азота NO_x при воздействии импульсных электронных пучков внешне выглядит аналогично: наличие малых концентраций диоксида серы снижает степень конверсии NO_x , тогда как повышение концентрации SO_2 выше определенной приводит к некоторому ее возрастанию.

1.5.2. Абсорбционные методы очистки

Абсорбенты, применяемые для очистки отходящих газов, приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4
Абсорбенты, применяемые для очистки отходящих газов

Поглощаемые компоненты	Абсорбенты
1	2
Оксиды азота $\text{N}_2\text{O}_3, \text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}_5$	Вода, водные растворы и суспензии: $\text{NaOH}, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaHCO}_3, \text{KOH}, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{KHCO}_3, \text{Ca}(\text{OH})_2, \text{CaCO}_3,$

1	2
	Mg(OH) ₂ , MgCO ₃ , Ba(OH) ₂ , BaCO ₃ , NH ₄ HCO ₃
Оксид азота NO	Растворы FeCl ₂ , FeSO ₄ , Na ₂ S ₂ O ₃ , NaHCO ₃ , Na ₂ SO ₃ , NaHSO ₃
Диоксид серы SO ₂	Вода, водные растворы: Na ₂ SO ₃ (18-25%-ные), NH ₄ OH (5-15%-ные), Ca(OH) ₂ , Na ₂ CO ₃ (15-20%-ные), NaOH (15-25%-ные), KOH, (NH ₄) ₂ SO ₃ (20-25%-ные), ZnSO ₃ , K ₂ CO ₃ ; суспензии CaO, MgO, CaCO ₃ , ZnO, золы; ксилидин-вода в соотношении 1 : 1, диметиланилин C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ NH ₂
Диоксид углерода CO ₂	Водные растворы Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , NaOH, KOH, Ca(OH) ₂ , NH ₄ OH, этаноламины RNH ₂ , R ₂ NH ₄

1. Озонно-аммиачный метод очистки дымовых газов от оксидов азота и оксидов серы.

Озонно-аммиачный метод позволяет проводить одновременную очистку дымовых газов от оксидов серы и азота. Сущность данной технологии заключается в том, что в уходящие газы вводится сильный окислитель – озон, который окисляет низшие малореакционные оксиды серы и азота (SO₂ и NO) до высших оксидов (SO₃, NO₂, N₂O₅), хорошо поглощаемых водой и водными растворами. Полученный таким образом раствор кислот затем нейтрализуется аммиаком с образованием солей (сульфатов и нитратов).

2. Абсорбционная очистка дымовых газов от оксидов азота и диоксида серы с применением водно-щелочного раствора Трилона Б.

Почти все известные технологии, которые обеспечивают высокую степень очистки дымовых газов ТЭС от NO_x и SO₂ предусматривают подготовку дымового газа для очистки методом ввода в него дополнительного окислителя (например, озона) либо дополнительного восстановителя (аммиака). В этих системах имеются аппараты значительных габаритов отдельного поглощения NO_x и SO₂, установка которых требует высоких капитальных и эксплуатационных затрат. Кроме того, почти все известные технологии отличаются повышенной опасностью вследствие применения таких реагентов, как озон или аммиак.

В ЭНИН разработана новая технология одновременной абсорбционной очистки дымовых газов от NO_x и SO₂, основанная на поглощении оксидов азота и диоксида серы раствором, содержащим комплекс Fe·ЭДТА²⁻ и гидроксид натрия NaOH. [198].

3. Абсорбционные методы очистки дымовых газов от диоксида углерода.

К настоящему времени разработано большое количество абсорбционных методов, применяемых с 1930-х годов для очистки от CO₂ различных технологических газов в химической промышленности. Среди них технологии с использованием в качестве абсорбента воды, органических растворителей,

водных или органических растворов аминов или карбонатов щелочных металлов. Все эти методы основаны на обратимых процессах хемосорбции и/или физической абсорбции CO_2 различными растворами. Извлечение диоксида углерода из газового потока осуществляют в две стадии: сначала путем мокрой промывки газа диоксид углерода переводят в промывающий раствор, а затем, повысив температуру или сбросив давление, десорбируют CO_2 из раствора (для последующего использования), а регенерированный абсорбент вновь применяют для очистки газа от диоксида углерода. Такой способ очистки, основанный на абсорбции газа при колебаниях давления и температуры, получил название PTSA-технологии (Pressure and Temperature Swing Adsorption).

Наиболее широкое распространение в промышленности получили методы с использованием в качестве абсорбента водных растворов моноэтаноламина (МЭА). С 1990-х годов эти методы применяются в более чем 40% всех установок очистки различных технологических газов. Этот процесс привлекает и энергетиков, поскольку в отличие от других методов он эффективен даже при атмосферном давлении (в том числе при парциальных давлениях CO_2 менее 0,02 МПа), т.е. для дымовых газов ТЭС с традиционными способами сжигания топлива.

Для очистки от диоксида углерода отходящих газов ТЭС используют 15-20%-ные водные растворы моноэтаноламина и применяют схему одноступенчатой очистки при атмосферном давлении. Китайские энергетики предлагают модифицировать традиционную схему, дополнив ее узлом для промежуточного охлаждения абсорбента в одной из нижних точек абсорбера или предусмотрев в схеме расщепление потоков таким образом, чтобы часть раствора из промежуточной точки регенератора поступала в промежуточную точку абсорбера, причем основную часть регенерированного абсорбента предполагается дополнительно охлаждать до подачи в абсорберы. Подобные меры направлены на снижение температуры, возрастающей в процессе в процессе абсорбции CO_2 вследствие теплового эффекта реакции взаимодействия диоксида углерода с МЭА. Поэтому применение модифицированных схем дает возможность повысить концентрацию МЭА (до 30%), а значит, увеличить нагрузку абсорбента по CO_2 и снизить на 10-25% эксплуатационные расходы на проведение очистки.

Моноэтаноламиновая очистка весьма эффективна, она позволяет извлекать из отходящих газов энергоустановок более 90% диоксида углерода. Однако этот метод имеет много недостатков: вспенивание растворов, коррозия оборудования, потери амина вследствие побочных превращений и из-за испарения и уноса с растворителем. Эти недостатки обусловлены в основном относительно невысокой температурой кипения МЭА (172°C) и его химической нестабильностью (склонностью к реакциям дегградации под действием диоксида углерода и кислорода воздуха).

Для снижения потерь амина в последние годы начали использовать смеси МЭА с другими аминами, имеющими более высокую температуру кипения, более стабильными и менее склонными к пенообразованию, например с

дигликольамином ДГА или с метилдиэтаноломином (МДЭА). В Китае моноэтанолламин заменен на смесь ДГА с МДЭА, что позволило использовать амин в более высокой концентрации и повысить эффективность работы абсорбера и регенератора (последнего) и уменьшить их габариты.

Более 80 аминов с высокой температурой кипения было протестировано сотрудниками японских компаний Mitsubishi Heavy Industries Ltd и Kansai Electric Power Corporation Inc. Итогом их работы стало получение на основе разветвленных модифицированных аминов (к сожалению, не сообщается, каких именно) эффективных абсорбентов (марок KS-1, KS-2 и KS-3) для очистки дымовых газов ТЭС от CO₂.

Таким образом, к настоящему времени накоплен довольно большой опыт очистки отходящих газов энергоустановок промывкой их водными растворами аминов. Однако использование этого способа представляется весьма проблематичным, поскольку любые амины являются токсичными веществами с низкими верхними пределами ПДК, а их химическая нестабильность ведет к постепенному осмолению абсорбента и становится причиной его высокой коррозионной активности. Поэтому в настоящее время энергетиками рассматривается возможность применения для очистки газов вместо аминов других веществ, в частности нетоксичных и химически устойчивых водных растворов карбонатов щелочных металлов, которые обычно используются в производстве сухого льда для абсорбции CO₂ из газовых потоков. Карбонатная очистка с точки зрения экологии является наиболее чистым методом. Однако она недостаточно эффективна: остаточная концентрация CO₂ в газе после карбонатной очистки в 10 раз больше, чем после промывки дымового газа водным раствором моноэтанолламина. Кроме того, этот метод имеет еще несколько серьезных недостатков, таких как сильная эрозия и коррозия оборудования. [199]

1.5.3. Технология удаления CO₂ фирмы Alstom

В целях улучшения экологических характеристик угольных ТЭС, снижения вредных выбросов в атмосферу и повышения эффективности процесса удаления диоксида углерода из продуктов сгорания фирмой Alstom разработана новая технология связывания CO₂ с использованием охлажденного аммиака. Если энергоустановка оборудована обычным скруббером с эффективностью десульфуризации – 95% и имеет необходимое количество пара для обеспечения процесса, а также достаточное пространство для размещения оборудования, она может быть приспособлена для реализации данной технологии.

На первом этапе процесса уходящие дымовые газы охлаждаются и очищаются. Охлаждение осуществляется путем впрыска холодной воды непосредственно в газовый поток. При этом дополнительно поглощаются остаточные количества SO₂, NO_x, HCl и твердых частиц при заметном снижении общего объема дымовых газов. Последнее обстоятельство способствует уменьшению размеров и стоимости необходимого оборудования.

Затраты энергии на охлаждение дымовых газов обычно не превышают 1-2% мощности энергоустановки. На втором этапе происходит поглощение CO_2 в специальном абсорбере, куда дымовые газы поступают с температурой 1,5-2°C и влажностью менее 1%. Процесс протекает с принудительной подачей смеси суспензий обедненного карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (углекислый аммоний) и обогащенного бикарбоната аммония $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ (двууглекислый аммоний). В результате химических реакций из дымовых газов удаляется около 90% диоксида углерода, а обработанный газ с низкой концентрацией CO_2 содержит лишь азот и избыточный кислород. Возможный проскок аммиака связывается путем промывки холодной водой и возвращается в абсорбер [200].

1.5.4. Метод селективного некаталитического восстановления оксидов азота

Наиболее дешевыми методами денитрификации дымовых газов являются методы селективного некаталитического восстановления оксидов азота различными азотсодержащими веществами при высоких температурах. К ним относятся методы восстановления аммиаком NH_3 , мочевиной $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и циануровой кислотой $(\text{HOCN})_3$ [194]. Инвестиции в строительство установок селективного некаталитического восстановления примерно на порядок ниже, чем в строительство установок селективного каталитического восстановления из-за отсутствия необходимости использования дорогостоящих катализаторов и оборудования для его размещения [201]. По экономическим и практическим соображениям наибольшее распространение получила технология восстановления аммиаком. Восстановление NO с помощью аммиака до безвредного молекулярного азота N_2 наиболее эффективно происходит в интервале температур 870-1100°C при наличии избыточного кислорода [194]. Использование карбамида для очистки газов от оксидов азота имеет ряд важных преимуществ по сравнению с применением аммиака. Они связаны с тем, что карбамид, в отличие от аммиака, является нетоксичным, непожароопасным и невзрывоопасным веществом, поэтому его использование не требует специальных хранилищ. Карбамид может применяться без каких-либо ограничений.

В промышленных условиях, по данным многочисленных зарубежных публикаций, эффективность очистки дымовых газов методами селективного некаталитического восстановления составляет 50-60%, что не обеспечивает необходимой степени снижения выбросов оксидов азота. В РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина выполнен комплекс работ, направленных на совершенствование технологий селективного некаталитического восстановления с целью повышения эффективности очистки газов в промышленных условиях до уровня, характерного для процессов селективного каталитического восстановления – 80-90%.

Для проведения процесса некаталитического восстановления NO в низкотемпературной области необходимо использовать специальные активирующие добавки к карбамиду. Степень восстановления составляет

40-50%. На основе полученных результатов разработан двухстадийный некаталитический процесс очистки газов, который состоит в следующем. В высокотемпературную зону агрегата вводится водный раствор карбамида. Место ввода карбамида должно соответствовать оптимальной температуре процесса (900-1000°C) при нормальной нагрузке агрегата. В низкотемпературной зоне агрегата (температура дымовых газов 350-500°C) предусмотрена возможность ввода активированного карбамида. При снижении нагрузки и соответствующем уменьшении температуры в высокотемпературной зоне ввода карбамида эффективность очистки газов в первой стадии процесса снижается. В этом случае в низкотемпературную зону вводится активированный карбамид. В итоге формируется вторая стадия восстановления оксидов азота, которая позволяет не только компенсировать снижение эффективности процесса в первой высокотемпературной стадии, но и увеличить суммарную степень очистки газов. Таким образом, при использовании двухстадийного некаталитического процесса очистки газов обеспечивается стабильная работа системы очистки, которая практически не зависит от изменения нагрузки теплового агрегата [201].

1.5.5. Технология селективного каталитического восстановления оксидов азота

Селективное каталитическое восстановление основано на реакции восстановления оксидов азота аммиаком на поверхности гетерогенного катализатора в присутствии кислорода при температуре газов 300-420°C. Данный метод реализуется при наличии каталитического реактора, в активной зоне которого в несколько слоев размещаются сменные модули с катализаторными элементами.

Активная масса катализатора выполнена на основе диоксида титана TiO_2 , пентаоксида ванадия V_2O_5 с добавками оксидов вольфрама WO_3 или молибдена MoO_3 и других металлов. В виде порошкообразного материала катализатор закрепляется на поверхности металлических или керамических носителей. Наибольшее распространение в настоящее время получили два типа катализаторных элементов: пластинчатый из легированной стали и сотовый из керамики. В результате каталитических реакций из потока дымовых газов удаляется до 92% оксидов азота [194].

На тепловой электростанции Karsto (Naturkraft, Норвегия) введена в эксплуатацию новая парогазовая энергоустановка комбинированного цикла производства энергии электрической мощностью 420 МВт. Это первая в стране крупномасштабная энергоустановка, работающая на природном газе. Ее котел-утилизатор оборудован системой селективного каталитического восстановления оксидов азота. Реализованная технология селективного каталитического восстановления оксидов азота обеспечивает наиболее эффективное удаление NO_x из дымовых газов. Впервые она была использована в конце 1970 г. в Японии, а затем спустя примерно десять лет – в Германии. Первоначально ее применение ограничивалось преимущественно

энергетическими котлами, но сейчас оно значительно расширилось. В США процесс селективного каталитического восстановления оксидов азота внедрен за последнее десятилетие на значительном числе пылеугольных котлов в северо-восточных штатах, а также на многих газотурбинных установках. В странах Европейского союза существующее законодательство предусматривает использование этого процесса в случае необходимости на всех новых угольных энергетических котлах тепловых электростанций.

В качестве первой ступени снижения образования NO_x на энергоустановке Karsto предусмотрено применение 24 малотоксичных горелок в камере сгорания газовой турбины. В этих горелках при потреблении примерно 15 кг/с природного газа достигается оптимизация процесса горения с минимальным образованием NO_x и CO за счет регулирования избытка воздуха и температуры горения. При работе таких горелок концентрация NO_x в продуктах сгорания составляют примерно 20 ppm, что значительно ниже, чем при прежних технологиях сжигания. Однако в случае снижения температуры горения возможно некоторое ухудшения характеристик газовой турбины. Использование технологии селективного каталитического восстановления оксидов азота способствует значительно более глубокой денитрификации продуктов сгорания. Каталитическая система устанавливается непосредственно в газоходе котла-утилизатора, предназначенного для утилизации тепла выхлопных газов газовой турбины. Для эффективной работы катализатора в дымовые газы перед ним вводится специальный реагент, в результате оксиды азота преобразуются в водяные пары и свободный азот без образования каких-либо вторичных загрязнений. В качестве реагента в системах селективного каталитического восстановления оксидов азота можно использовать безводный аммиак NH_3 , водный раствор аммиака (нашатырный спирт) и водный раствор мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [202].

В научной статье [203] авторами предлагается установка терموкаталитического обезвреживания газовых выбросов, включающая в себя каталитическую камеру и двухходовой противоточный спиральный теплообменник-рекуператор, смонтированные в одном блоке (Пат. 2264852(C1) RU). Эффективность процесса восстановления оксидов азота до нейтрального азота составляет $> 90\%$.

1.5.6. Каталитическое окисление оксидов азота

В статье [204] говорится о способе каталитического окисления оксидов азота в дымовых газах с образованием азотной кислоты. На кафедре «Теплогасоснабжение и вентиляция» Курского государственного технического университета разработаны периодический и непрерывный способы получения азотной кислоты из дымовых газов, которые основаны на процессах очистки дымовых газов теплогенераторов, работающих на несернистом топливе, от оксидов азота с утилизацией их в форме азотной кислоты. Они позволяют резко снизить расход тепловой и электрической энергии на проведение процесса, утилизировать тепло дымовых газов и повысить экологические и

экономические показатели котельной установки. В основу получения азотной кислоты при очистке дымовых газов, образуемых при сжигании природного газа, положен их состав, в котором отсутствуют оксиды серы. Сущность способа заключается в смешении дымовых газов с озоновоздушной смесью, окислении монооксидов азота (NO) до оксидов азота (NO₂), охлаждении их до температуры ниже температуры точки росы, конденсации водяных паров, абсорбции диоксидов азота образовавшимся конденсатом с получением кислого конденсата, направляемого из зоны обработки с целью очистки от кислотных компонентов в утилизатор, в котором осуществляется процесс выделения азотной кислоты из кислого конденсата путем вымораживания воды в периодическом или непрерывном режимах.

1.5.7. Ввод активных присадок в низкотемпературные зоны газоходов для сероочистки дымовых газов (сухой метод сероочистки)

Наиболее простым и экономичным по затратам методом сероочистки дымовых газов является метод дозированной подачи хемосорбента в зону реакции [194]. Главное преимущество такого способа заключается в том, что он не требует установки дополнительного оборудования [205]. На практике в качестве сорбентов для сероулавливания широкое распространение получили известняк и гашеная известь. Данные сорбенты используются не только в скрубберах, но вводятся также и в газоходы. В общем случае известняк обычно подается в верхнюю часть топки, в зону с температурой около 1000°С. При этом под действием высоких температур сначала протекает процесс кальцинирования известняка с образованием активной извести, а затем на его поверхности происходит химическая реакция связывания оксидов серы. После выхода из котла дымовые газы направляются в золоуловитель, в котором происходит их очистка от прореагировавшего сорбента и летучей золы [194].

В целом сухой метод сероочистки характеризуется сравнительно низкой степенью связывания оксидов серы (30-55%) и невысоким коэффициентом использования известняка. Другими недостатками сухих систем сероочистки являются значительный расход реагента; образование большого количества твердых отходов, которые невозможно утилизировать и при складировании которых в отвалах из-за наличия нестабильного CaSO₃ могут возникать трудности; появление отложений на котельных поверхностях нагрева из-за изменения свойств летучей золы. Это во многих случаях ограничивает применение сухой сероочистки дымовых газов ТЭС [194].

Положение существенно улучшается при использовании активных сорбентов – карбонатов и гидроксидов калия. В этом случае достаточно полное взаимодействие сорбентов с SO₂ сохраняется и при подаче их в более низкотемпературную часть газохода, причем с меньшим избытком относительно стехиометрии по сравнению с вариантом ввода извести. При этом отработанный сорбент – сульфат калия – является более ценным продуктом, чем исходный – карбонат калия, и может быть использован в частности как удобрение. [205]

1.5.8. Абсорбционно-каталитический метод очистки дымовых газов от SO₂

Авторы статьи [206] разработали абсорбционно-каталитический способ очистки газов от диоксида серы, в котором объединяются преимущества абсорбционного и каталитического способов. Сущность заключается в следующем. Очищенный газ пропускается через двухфазную систему вода-катализатор. Содержащийся в нем диоксид серы поглощается водой и на катализаторе превращается в серную кислоту, окисляясь до SO₃ кислородом, содержащимся в газе. Процесс протекает при низкой температуре (20-90°C).

В результате можно сделать следующие выводы по данной главе.

Качество топочного мазута, который используется на тепловых электрических станциях в качестве основного или резервного котельного жидкого топлива, оказывает существенное влияние на условия его транспортировки, хранения и сжигания, на работу основного и вспомогательного оборудования ТЭС, а также на экологическую обстановку.

Применение многофункциональных присадок является весьма эффективным способом комплексной защиты поверхностей нагрева парогенераторов от отложений и коррозии. Кроме того, применение многофункциональных присадок обеспечивает более полное сгорание мазута и уменьшение выбросов некоторых вредных веществ в атмосферу. Однако следует отметить, что присадки, предназначенные для остаточных топлив, незаслуженно мало интересуют отечественных разработчиков, хотя топочные мазуты достаточно широко применяются в России.

Другой путь повышения интенсивности сжигания жидкого энергетического топлива связан с организацией процесса эмульгирования мазутов. Применение эмульгированного мазута позволяет повысить эффективность сжигания топлива и добиться прироста КПД котлоагрегата. Применение водомазутных эмульсий позволяет уменьшить содержание вредных веществ в дымовых газах и повышает эффективность и долговечность топочного оборудования.

К числу важнейших проблем, связанных со сжиганием органического топлива на тепловых электростанциях относятся выбросы в окружающую среду. Очистка дымовых газов является актуальной проблемой защиты окружающей среды, так как загрязненный воздух обладает наибольшей пространственной мобильностью по сравнению с другими составляющими среды.

Для очистки дымовых газов от примесей в настоящее время существует большое количество технологий, основанных на различных химических и физических принципах: сухие (фильтрация, адсорбция, термическое и каталитическое окисление, электронно-лучевое воздействие), комбинированные (адсорбционно-каталитические, абсорбционно-каталитические) и мокрые (хемосорбция, абсорбция, промывка) способы очистки.

Одним из наиболее эффективных способов очистки дымовых газов является процесс абсорбции. При относительно небольших расходах дымовых газов целесообразно использовать аппараты насадочного и тарельчатого типов, которые эффективнее полых вихревых аппаратов.

ГЛАВА 2

ВЛИЯНИЕ КАРБОНАТНОГО ШЛАМА ВОДОПОДГОТОВКИ НА СВОЙСТВА ТОПОЧНОГО МАЗУТА

В настоящей главе представлены результаты экспериментальных исследований, направленные на изучение зависимости ряда эксплуатационных свойств топочного мазута от концентрации присадки в нем, и результаты экспериментальных исследований зависимости физико-химических показателей присадки от ее дисперсности. Также представлены результаты промышленных испытаний присадки к топочному мазуту марки М100 на котельном агрегате ТГМ-84«Б».

Объектами настоящих исследований является высокосернистый топочный мазут марки М100 Нижнекамского НПЗ и присадка на основе обезвоженного карбонатного шлама водоподготовки Казанской ТЭЦ-1.

Экспериментальные исследования были проведены в лабораториях кафедры технологии воды и топлива ГОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет», химической службы ООО «ИЦ Энергопрогресс», филиала ОАО «Генерирующая компания КТЭЦ-1 Исследования свойств карбонатного шлама проводили в соответствии с ГОСТами на определение - гранулометрического состава (ГОСТ 2092-82), зольности ГОСТ 17818.4-90, влажности ГОСТ 19609.14-89, насыпной плотности ГОСТ Р 50485-93, удельной поверхности ГОСТ 13144-79, показателя адсорбции ГОСТ 30036.2-93, зольности ГОСТ (ГОСТ 17818.4-90) и др. [227-233].

По физико-химическим показателям топочный мазут должен соответствовать требованиям, указанным в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Основные показатели качества топочных мазутов (ГОСТ 10585-99)

Показатели	Мазут топочный			Метод испытания
	40	100	200	
1	2	3	4	5
Вязкость условная E, °ВУ, (не более) при 80 °С при 100 °С	8,0 –	16 6,8	– 6,5 – 9,5	ГОСТ 6258
Зольность А, % (не более)	0,12	0,14	0,3	ГОСТ 1461
Содержание механических примесей, % (не более)	0,5	1,0	1,0	ГОСТ 6370

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4	5
Содержание воды W, %	1,0	1,0	1,0	ГОСТ 2477
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отсутствие			ГОСТ 6307
Содержание серы S _л , % (не более)	0,5 ^{*1} 2,0 ^{*2} 3,5 ^{*3}	0,5 ^{*1} 2,0 ^{*2} 3,5 ^{*3}	0,5 ^{*1} 2,0 ^{*2} 3,5 ^{*3}	ГОСТ 3877
Содержание: сероводорода летучих меркаптанов	отсутствие отсутствие			ГОСТ 10585
Температура вспышки, °С (не ниже) в открытом тигле	90	110	110	ГОСТ 4333
Температура застывания t _{заст} , °С	+10	+25	+36	ГОСТ 20287
Теплота сгорания низшая в пересчете на сухое топливо Q _н , кДж/кг	40740 ^{*4} 39900 ^{*3}	40530 ^{*4} 39900 ^{*3}	40320 ^{*4} 39700 ^{*3}	ГОСТ 21261
Плотность при 20 °С ρ ₂₀ , г/см ³	Не нормируется. Определение обязательно.			ГОСТ 3900

*1 Для малосернистого, *2 Для сернистого, *3 Для высокосернистого, *4 Для малосернистого и сернистого

Топочный мазут при добавлении в него присадки должен иметь физико-химические показатели не хуже, чем приведены в табл. 2.1.

В качестве присадки в настоящей работе предлагается использовать обезвоженный карбонатный шлам водоподготовки ТЭС. Карбонатный шлам образуется в процессе коагуляции и известкования природных вод на ТЭС и, с производственной точки зрения, является отходом [207]. Шлам ХВО (химической водоочистки) на 80-90% состоит из карбонатов кальция и магния, следовательно, его целесообразно утилизировать в качестве multifunctional присадки к топочному мазуту [208].

В настоящее время шламовые отходы ХВО накапливаются в поверхностных хранилищах, не оборудованных средствами защиты окружающей среды от фильтрационных вод. Шлам ХВО относят к 5 классу

опасности, т.е. в нем не содержится высокотоксичных веществ. Однако при их складировании происходит отчуждение больших площадей, создается угроза их засоления, происходит минерализация подземных вод прилегающих территорий и нарушение гидрохимического режима близлежащих водоемов. В связи с этим очевидно, что проблема ликвидации шламов ХВО является актуальной экологической задачей в масштабах всей Российской Федерации. Общий объем накопленного шлама водоочистки на шламонакопителях Республики Татарстан уже превышает двести тысяч тонн, при этом имеется стабильная тенденция постоянного роста объема накопления шлама [209]. В условиях роста общего количества промышленных отходов, их негативного влияния на окружающую среду и увеличения затрат, связанных со сбором шламов, их удалением на полигоны (шламонакопители), а также с необходимостью их хранения или захоронения, задача выбора оптимальной технологии утилизации шлама водоподготовки становится более актуальной.

Анализ современной литературы [210-224] показал, что шлам водоподготовки ТЭЦ может иметь довольно широкое применение в качестве вторичного сырья при условии обеспечения товарного вида и условий транспортировки за счет его обезвоживания. В настоящее время карбонатный шлам водоподготовки используется для регенерации из него извести, в строительной промышленности для приготовления цементных растворов и производства гипса, а также возможно применение шлама осветлителей в сельском хозяйстве для нейтрализации кислых почв. В области энергетики шлам, образующийся при умягчении природных вод тепловых электрических станций, до настоящего времени полезно не использовался [225].

На Казанской ТЭЦ-1 в процессе известкования и коагуляции в осветлителях типа ВТИ-250И происходит образование шлама, который с производственной точки зрения является отходом, вопросы утилизации которого не решены. Традиционно шлам водоподготовки КТЭЦ-1 из химического цеха направляется на шламоотстойники. Однако такое складирование отходов противоречит закону Республики Татарстан об отходах производства и потребления, в котором предписывается разрабатывать и внедрять безотходные и малоотходные технологии либо решать вопросы переработки образующихся отходов [209].

На Казанской ТЭЦ-1 был запущен цех по переработке шлама. Технологический процесс заключается в обезвоживании осадка, имеющего влажность 65 %, в ленточной сушилке, размалывании полученного продукта в установке тонкого растирания и получении известкового порошка с конечной влажностью до 1% [226].

Ввиду того, что обезвоженный шлам ХВО обладает определенным химическим составом и комплексом физико-химических свойств (адсорбционной емкостью, высокой дисперсностью и т.д.) его можно утилизировать в качестве присадки к топочному мазуту. Для этого были проведены экспериментальные исследования по определению химического и элементного состава карбонатного шлама и его физико-химических показателей.

2.1. Исследования физико-химических показателей обезвоженного шлама водоподготовки

Исследования состава и физико-химических показателей обезвоженного шлама водоподготовки Казанской ТЭЦ-1 были проведены в лабораториях кафедры «Технология воды и топлива» КГЭУ, химической службы ООО «ИЦ Энергопрогресс», филиала ОАО «Генерирующая компания КТЭЦ-1» согласно методикам [227-243].

Результаты физико-механических испытаний по ГОСТ 14050-93 показали, что шлам водоподготовки Казанской ТЭЦ-1 относится к низкодисперсному сырью, содержание фракций приведено в таблице 2.2. По результатам химического анализа состава обезвоженного шлама осветлителей КТЭЦ-1 можно сделать вывод, что суммарное содержание углекислого кальция и углекислого магния должно быть не менее 85%, чтобы его можно было утилизировать в качестве присадки к топочному мазуту (табл. 2.3).

Таблица 2.2
Гранулометрический состав шлама водоподготовки КТЭЦ-1

Размеры сит, мм	Зерновой состав, %	
	Частные остатки	Полные остатки
10	0,5	0,5
5	4	4,5
2,5	11	15,5
1,25	5	20,5
0,63	12,5	33
0,315	7	40
0,16	2	42
0,08	5,16	47,16
Проход через сито 0,08	52,84	100

Таблица 2.3
Химический состав шлама водоподготовки КТЭЦ-1

Содержание компонентов, %	Фракция шлама < 0,09	Непросеянный шлам
Массовая доля кремнекислоты	2,22	3,28
Массовая доля окислов железа	4,2	3,85
Сумма массовых долей кальция и магния	51,25	48,14
Сумма массовых долей меди и цинка	отс.	отс.
Массовая доля сульфатов	3,64	5,53
Массовая доля фосфатов	отс.	отс.
Потери при прокаливании	38,64	39,25

Кроме того, были исследованы другие физико-химические показатели шлама водоподготовки Казанской ТЭЦ-1 в соответствии с [229-233] (табл. 2.4).

Таблица 2.4
Физико-химические показатели шлама водоподготовки КТЭЦ-1

Показатели	Размер частиц шлама, мм					
	< 0,09	0,09 – 0,5	0,5 – 1,0	1,0 – 1,4	> 1,4	непросеянный
1	2	3	4	5	6	7
Гранулометрический состав, %	53,91	12,18	6,37	4,99	21,836	100
Насыпная плотность, г/см ³	0,876	0,833	0,807	0,768	0,824	0,85
Удельная поверхность, м ² /г	4,6	3,3	3,0	2,4	1,5	2,8
Адсорбция, мг/г	2,3	1,65	1,5	1,2	0,75	1,41
Зольность, %	82,3	82,1	-	-	-	89,4
Влажность, %	0,71	0,76	0,73	0,65	0,59	0,66
Растворимость в технической воде, %	0,709	0,663	0,688	-	-	0,734
Растворимость в турбинном масле, %	0,49	0,49	-	-	-	-
Растворимость в трансформаторном масле, %	0,49	0,48	-	-	-	-
Растворимость в топочном мазуте, %	0,395	0,39	-	-	-	-

По приведенным в таблице 2.4 данным можно сделать вывод, что при наименьшей дисперсности (< 0,09 мм) обеспечивается большая удельная поверхность, что будет благоприятно влиять на весь процесс топливоподготовки и сжигания. Зольность присадки с диаметром частиц < 0,09 мм значительно ниже, чем непросеянного шлама. Однако влажность шлама и его растворимость в нефтепродуктах не зависит от дисперсности и колеблется в пределах 0,4-0,7% и 0,4-0,5% соответственно.

Таким образом, в качестве присадки целесообразно использовать обезвоженный карбонатный шлам с размером частиц не более 0,09 мм с суммарным содержанием карбонатов кальция и магния не менее 85%. Кроме того, на данный момент накопленные объемы шлама водоподготовки, а также его ежегодный прирост являются неограниченным ресурсом для того, чтобы начать их массовое и планомерное применение в энергетической отрасли в качестве доступной и дешевой присадки к топочному мазуту.

2.2. Влияние присадки на эксплуатационные свойства топочного мазута

Карбонатный шлам водоподготовки КТЭЦ-1 был испытан в качестве присадки на высокосернистом топочном мазуте марки М100 Нижнекамского НПЗ, который используется на КТЭЦ-1 в качестве аварийного и резервного топлива. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 10585-99 «Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия» по определению следующих показателей: условной вязкости мазута при $t = 80^{\circ}\text{C}$ и $t = 90^{\circ}\text{C}$, плотности мазута, содержания серы, азота, воды, механических примесей в мазуте, калорийности мазута, температуры застывания мазута, зольности мазута [234-243].

Экспериментальные исследования были проведены в лабораториях кафедры «Технологии воды и топлива» КГЭУ, химической службы ООО «ИЦ Энергопрогресс» и филиала ОАО «ТГК-5 Марий Эл и Чувашии». Кроме того, был проведен элементный анализ топлива в лаборатории ЦХАИ ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН [244-247].

Влияние присадки на структуру топочного мазута

Для выявления влияния карбонатсодержащей присадки на состав топочного мазута марки М100 был проведен элементный анализ, результаты которого приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5
Элементный состав мазута марки М100 Нижнекамского НПЗ

Топливо	Содержание, %			
	C	H	S	N
Мазут М100	77,95±0,13	12,07±0,15	6,58±0,13	0,71±0,11
М100 + 0,1 % масс. присадки	77,91±0,03	12,04±0,14	6,36±0,2	0,87±0,15
М100 + 0,5 % масс. присадки	78,33±0,05	11,99±0,08	7,03±0,21	0,88±0,12

Из табл. 2.5 видно, что добавление в топочный мазут 0,1 и 0,5 масс.% присадки не влияет на содержание серы, углерода, водорода и азота. Структурно-групповой состав топочного мазута марки М100 Нижнекамского НПЗ приведен в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Структурно-групповой состав топочного мазута марки М100

Название группы углеводородов	Формула	Содержание, %
Парафиновые	C_nH_{2n+2}	49,2
Ароматические	C_nH_{2n-6}	42,6
Нафтеновые	C_nH_{2n}	8,2

В соответствии со структурно-групповым составом топочный мазут марки М100 представлен в основном парафиновыми углеводородами (49,2%). Содержащиеся в топливе парафины при понижении температуры легко кристаллизуются. При определенных размерах и концентрации кристаллы образуют пространственную структуру, в результате чего топливо теряет подвижность. Для изучения реологических свойств топочного мазута были определены условная вязкость при температуре 80 и 90°С и температура застывания (табл. 2.7, 2.8).

Таблица 2.7

Условная вязкость топочного мазута марки М100 Нижнекамского НПЗ

Показатель	Концентрация присадки в мазуте, % (масс.)						
	0	0,1	0,5	1	1,5	2	3
Условная вязкость, °ВУ * при t = 80 °С	13,4	13,3	13,2	13	12,9	12,8	12,5
Условная вязкость, °ВУ * при t = 90 °С	8,8	8,0	8,7	8,0	8,3	7,8	7,8

* - по ГОСТ 10585-99 условная вязкость мазута марки М100 при t = 80 °С должна быть не более 15,5 °ВУ

Таблица 2.8

Температура застывания топочного мазута марки М100 Нижнекамского НПЗ

Показатель	Концентрация присадки в мазуте, % (масс.)						
	0	0,1	0,5	1	1,5	2	3
Температура застывания, °С *	7,3	4,8	3,6	3,8	3,5	1,7	0,7

* - по ГОСТ 10585-99 температура застывания мазута марки М100 должна быть не более +10 °С

Согласно полученным экспериментальным данным, можно заключить, что соединения присадки сорбируются на поверхности зарождающихся

кристаллов парафиновых углеводородов и препятствует их росту и ассоциации [12, 248], тем самым оказывая положительное действие на реологические свойства мазута: снижается вязкость и температура застывания топочного мазута. В связи с этим уменьшаются энергетические затраты на подогрев мазута и на его перекачку по трубопроводам [87, 249-252].

Кроме того, по мере увеличения молекулярной массы углеводородов их ассоциирующая способность возрастает [253, 254], следовательно, эффективность действия присадки в виде обезвоженного карбонатного шлама водоподготовки ТЭС будет повышаться.

Также было изучено влияние присадки на плотность топочного мазута (табл. 2.9).

Таблица 2.9
Плотность топочного мазута марки М100 Нижнекамского НПЗ

Показатель	Концентрация присадки в мазуте, % (масс.)						
	0	0,1	0,5	1	1,5	2	3
Плотность мазута, кг/м ³ * при t = 20 °С	990	1014	1007	996	993	995	1000

* - по ГОСТ 10585-99 плотность мазута марки М100 не нормируется, но определение обязательно

Из полученных экспериментальных данных видно, что присадка в виде обезвоженного карбонатного шлама водоподготовки ТЭС не влияет на плотность топочного мазута. По плотности можно ориентировочно судить об углеводородном составе различных нефтепродуктов, поскольку ее значение для углеводородов различных групп различно. Например, более высокая плотность указывает на большее содержание ароматических углеводородов, а более низкая – на большее содержание парафиновых углеводородов. Углеводороды нафтеновой группы занимают промежуточное положение. Таким образом, величина плотности до известной степени будет характеризовать не только химический состав и происхождение продукта, но и его качество [254].

Карбонатсодержащая присадка – катализатор горения топочного мазута

Катализаторы горения предназначены улучшить сгорание мазутов с целью снижения механического недожога и выбросов сажи в окружающую среду. Поскольку в присутствии катализатора для хорошего горения требуется меньший избыток воздуха, меньше теряется тепла с уходящими газами, следовательно, увеличивается тепловой КПД установки. Принцип действия заключается в окислении сажевых частиц активным компонентом присадки или продуктами ее превращений в зоне горения [12].

Следует отметить, что при сжигании мазута с присадкой в количестве 0,1 масс.% в калориметрической бомбе теплота сгорания увеличивается (табл. 2.10)

за счет сгорания сажистых частиц, чему способствуют гидроксил ионы, концентрацию которых повышают щелочноземельные компоненты присадки. Гидроксил ионы сорбируются на поверхности горящих частиц и являются сильными окислителями в реакции горения. Соединения переходных металлов (например, железа) служат переносчиками кислорода с первых стадий горения, характеризующихся его избытком, на последние стадии, где окислителя не хватает. Таким образом, присадки с содержанием соединений металлов инициируют горение топлива, особенно на последних стадиях горения, характеризующихся недостатком кислорода [12, 17].

Таблица 2.10

Теплота сгорания топочного мазута марки М100 Нижнекамского НПЗ

Показатель	Концентрация присадки в мазуте, % (масс.)						
	0	0,1	0,5	1	1,5	2	3
Теплота сгорания низшая рабочая, кДж/кг *	39375	39467	39259	38984	38876	38133	38644

* - по ГОСТ 10585-99 калорийность мазута марки М100 должна быть не менее 39900 кДж/кг

Учитывая, что допустимое расхождение по ГОСТ между параллельными опытами составляет 130 кДж/кг (31 ккал/кг), то можно сделать вывод, что калорийность мазута не изменяется при добавлении в него присадки в количестве не более 0,5% (масс.). Следовательно, предельно-допустимая концентрация присадки в мазуте – 0,5 масс.% [255, 256].

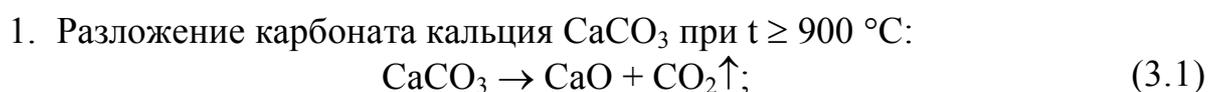
Кроме того, при сжигании топочного мазута в калориметрической бомбе было установлено, что происходит снижение содержания серы на 0,5% (табл. 2.11).

Таблица 2.11

Содержание серы в продуктах сгорания

Показатель	Концентрация присадки в мазуте, % (масс.)						
	0	0,1	0,5	1	1,5	2	3
Содержание серы, %	2,9	2,64	2,51	2,51	2,48	2,45	2,37

Механизм действия присадки на оксиды серы, образующиеся при сжигании топочного мазута, можно представить следующими химическими реакциями [25, 26, 257-261]:



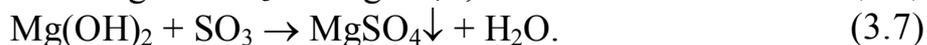
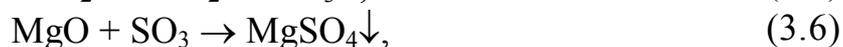
2. Связывание оксидов серы, образующихся при горении мазута:



3. Разложение карбоната магния MgCO_3 при $t \geq 540$ °C:



4. Связывание оксидов серы, образующихся при горении мазута:



По аналогичному механизму соединения присадки могут нейтрализовать сероводород H_2S . Кроме того, согласно [256] непосредственно в факеле можно обнаружить кроме SO_2 двухатомную серу S_2 , сероводород H_2S и свободные радикалы SO , S , SH . При высоких температурах относительное содержание свободных радикалов SH , SO и S может достигать 30% общего содержания серы. Свободные сернистые радикалы на определенном этапе превращений, по-видимому, также могут вступать в химические реакции с компонентами присадки. Не исключено, что возможен и процесс адсорбции сернистых соединений на оксидах магния и кальция, а также на частицах золы [26].

Проведенный элементный анализ состава золы (табл. 2.12), полученной при сжигании мазута с присадкой, доказывает возможность протекания описанных выше процессов.

Таблица 2.12
Элементный состав золы мазута с присадкой

Содержание компонентов, %					
Mg	S	Ca	Fe	Na	Al
8,73	3,31	14,38	20,05	8,25	9,68
8,76	3,96	14,65	20,42	8,41	9,86

Таким образом, предложенная многофункциональная присадки к мазуту в виде обезвоженного карбонатного шлама водоподготовки позволяет химически связывать серу, содержащуюся в топливе, в процессе его сгорания, тем самым уменьшая низкотемпературную (сернокислотную) коррозию поверхностей нагрева и выбросы оксидов серы в атмосферу, которые вызывают раздражение органов дыхания и образование кислотных дождей [262-264].

Следует также отметить, что при добавлении к топочному мазуту присадки минерального характера увеличивается его зольность (табл. 2.13).

Таблица 2.13
Зольность мазута

Показатель	Концентрация присадки в мазуте, % (масс.)						
	0	0,1	0,5	1	1,5	2	3
Зольность мазута, % *	0,127	0,377	1,144	1,74	2,21	2,73	3,25

* - по ГОСТ 10585-99 зольность мазута М100 должна быть не более 0,12%

Однако зола представляет собой порошкообразные рыхлые отложения и может легко удаляться с поверхностей нагрева под небольшим механическим воздействием (при увеличении скорости газового потока, вибрации и т.д.) или осыпаться под действием своего веса [80]. При определении зольности мазута по ГОСТ 1461-75 было установлено, что зольный остаток, полученный при сжигании мазута марки М100 с присадкой, является порошкообразным и более рыхлым по сравнению с золой, полученной при сжигании мазута марки М100, необработанного присадкой (рис. 2.1).

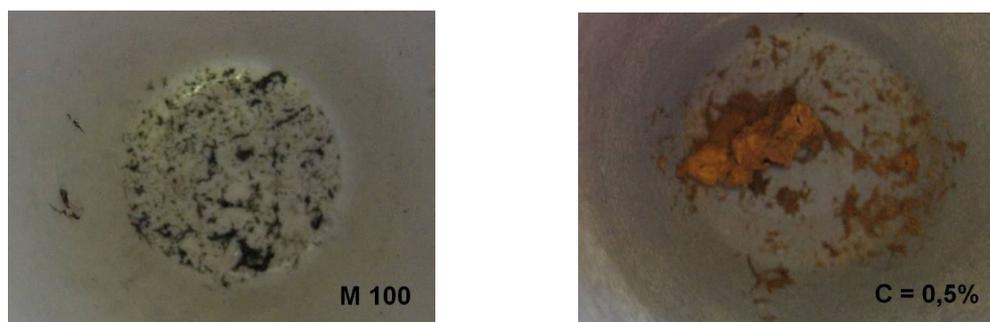


Рис. 2.1. Пример воздействия присадки на структуру золы топочного мазута марки М100

Таким образом, с учетом того, что зольность мазута должна оставаться минимальной (а также экспериментальных данных по содержанию серы и теплоте сгорания), предельно-допустимая концентрация присадки в мазуте должна быть не более 0,5% (масс.) [265]. Кроме того, образование рыхлых и сыпучих отложений золы позволяет выполнять очистку поверхностей нагрева обычными методами [266, 267].

Влияние присадки на эксплуатационные свойства топочного мазута

Также важным является влияние присадки на другие эксплуатационные свойства топочного мазута, такие как содержание механических примесей, воды, наличие водорастворимых кислот и щелочей, кислотное число, коррозионная активность.

Механические примеси в мазуте представляют собой в основном инертные включения, в том числе и частицы твердых присадок. Присутствие

механических примесей в мазуте может оказать влияние на работу топочно-горелочных устройств, особенно распыливающих элементов форсунок. Для снижения содержания механических примесей в мазуте на электростанциях организуют фильтрационную его очистку [8, 21].

Допустимое содержание механических примесей согласно ГОСТ 10585-99 должно быть не более 0,5%, следовательно, предельно-допустимая концентрация присадки в мазуте 0,5% (масс.) по данному показателю вполне допустима (табл. 2.14).

Таблица 2.14
Содержание механических примесей в мазуте

Показатель	Концентрация присадки в мазуте, % (масс.)						
	0	0,1	0,5	1	1,5	2	3
Содержание механических примесей, %	0,217	0,395	0,56	0,67	0,87	1,203	1,44

Кроме того, вводимая присадка является нетвердой, неабразивной и мелкодисперсной (< 0,09 мм), следовательно, она не будет задерживаться на фильтрах и механически воздействовать на оборудование [268].

Вода в мазутах обычно присутствует в пределах 1-5% и распределена неравномерно по объему мазута. Поэтому, согласно полученным экспериментальным данным (табл. 2.15), можно сделать вывод, что содержание влаги в топочном мазуте не зависит от содержания присадки.

Таблица 2.15
Содержание воды в мазуте

Показатель	Концентрация присадки в мазуте, % (масс.)						
	0	0,1	0,5	1	1,5	2	3
Содержание воды в мазуте, %	1,7	2	2,1	2,2	2	1,8	2

Кроме того, исследуемая присадка не оказывает влияние на кислотность мазута и наличие водорастворимых кислот и щелочей (табл. 2.16).

Таблица 2.16
Кислотность мазута

Определяемый показатель	Концентрация присадки в мазуте, % (масс.)						
	0	0,1	0,5	1	1,5	2	3
Характеристика водной вытяжки нефтепродукта	отсутствие водорастворимых кислот и щелочей						слабокислая среда
Кислотное число, мг КОН/г	~0						

Исследование коррозионной активности мазута

Как известно, различают высокотемпературную коррозию, которой подвергаются топочные экраны и пароперегреватели, соприкасающиеся с продуктами сгорания при высокой температуре ($>700^{\circ}\text{C}$), и низкотемпературную коррозию, которой подвергаются поверхности нагрева котла, расположенные последними по ходу газов и соприкасающиеся с продуктами сгорания при низкой температуре ($250-500^{\circ}\text{C}$). Высокотемпературная коррозия развивается из-за присутствия в дымовых газах сероводорода или пятиоксида ванадия, низкотемпературная – из-за присутствия паров серной кислоты [266, 269].

Как показали экспериментальные исследования, при добавлении присадки в мазут в количестве 0,1-0,5% (масс.) происходит связывание оксидов серы (табл. 3.10), что ведет к снижению температуры точки росы дымовых газов и, как следствие, к уменьшению низкотемпературной коррозии поверхностей нагрева парогенератора.

Согласно [270] зависимость температуры точки росы продуктов сгорания от содержания серы представлена на рис. 2.2:

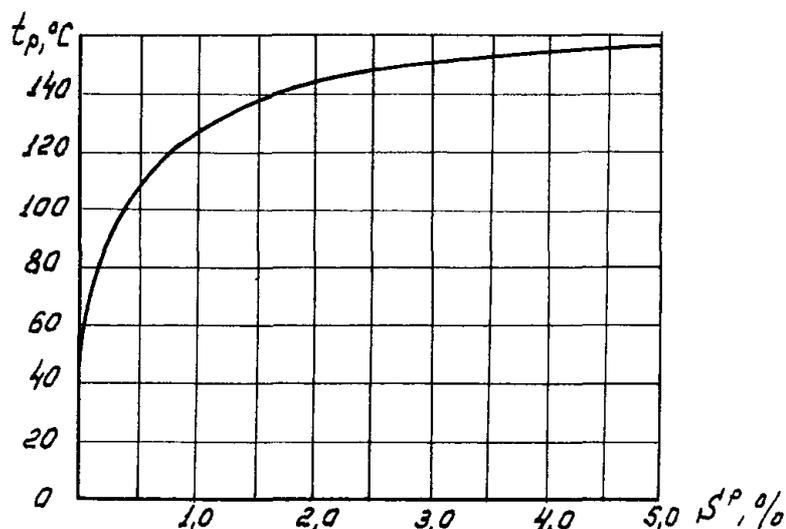


Рис. 2.2. Зависимость температуры точки росы дымовых газов от содержания серы в сжигаемом мазуте

Из рис. 2.2 видно, что температура точки росы составляет 150°C для чистого мазута марки М100 и 145°C – для мазута марки М100 с присадкой в количестве 0,5 масс. %. Следовательно, температура точки росы снижается на 5°C при сжигании мазута с присадкой на основе обезвоженного карбонатного шлама водоподготовки ТЭС. Кроме того, согласно [270, 271] температура уходящих газов для сернистых мазутов должна превышать температуру точки росы на 10°C при номинальной нагрузке котла, следовательно, рекомендуемая температура уходящих газов при сжигании мазута с присадкой должна быть 155°C в зависимости от ее концентрации.

Также экспериментальные исследования проводились по снижению коррозионной активности мазута марки М100 в соответствии с ГОСТ 9.506-87. Образцы котельной стали марки Ст.20 выдерживались в пробах мазута с присадкой и в пробе чистого мазута на водяной бане «Экрос» модель 4310М в течение 10-25 часов при температурах 70°C, 80°C, 90°C.

Таблица 2.17
Коррозионная активность мазута с присадкой

Проба	Площадь образца котел. стали, см ²	Коррозионная активность, г/м ²	Скорость коррозии, г/м ² ч	Скорость коррозии, мм/год
Температура 70 °С, продолжительность испытания – 24 ч				
Мазут М100	16,72	2,39	0,08	0,09
+ 0,5 % прис	14,11	2,13	0,06	0,07
+ 1,0 % прис	16,135	2,48	0,07	0,08
+ 2,0 % прис	16,415	3,05	0,09	0,1
+ 3,0 % прис	17,3	4,05	0,12	0,13
Температура 80 °С, продолжительность испытания – 10 ч				
Мазут М100	14,11	2,84	0,28	0,32
+ 0,1 % прис	16,135	1,86	0,19	0,21
+ 0,5 % прис	17,3	1,73	0,17	0,19

Продолжение таблицы 2.17

+ 1,0 % прис	16,415	1,22	0,12	0,14
+ 2,0 % прис	16,135	3,1	0,31	0,35
+ 3,0 % прис	16,72	1,2	0,12	0,13
Температура 90 °С, продолжительность испытания – 11 ч				
Мазут М100	16,72	4,2	0,39	0,44
+ 0,5 % прис	14,11	4,25	0,39	0,44
+ 1,0 % прис	16,135	3,72	0,34	0,38
+ 2,0 % прис	16,415	3,65	0,33	0,37
+ 3,0 % прис	17,3	4,05	0,37	0,41

Результаты опыта (табл. 2.17) показали, что коррозионная активность мазута снижается при использовании присадки в количестве 0,5-1 масс. %, что подтверждено данными в работе [272].

2.3 Статистический анализ экспериментальных данных

Одним из основных этапов любого эксперимента является статистическая обработка экспериментальных данных. Она направлена, как правило, на построение математической модели исследуемого объекта или явления, а также на определение достоверности полученных опытных данных в пределах требуемой точности.

Оценка истинного значения экспериментальных данных.

Целью нашего эксперимента является измерение значения неизвестной, но заведомо постоянной величины путем прямых многократных измерений с помощью средств измерений с известными характеристиками погрешностей, таким образом, полная обработка результатов измерений ограничивается простейшей предварительной обработкой данных (оценкой истинного значения).

В ходе экспериментальных исследований были проведены лабораторные измерения следующих показателей: условной вязкости мазута при $t = 80^{\circ}\text{C}$ и $t = 90^{\circ}\text{C}$, плотности мазута, содержания серы, воды, механических примесей в мазуте, калорийности мазута, температуры застывания мазута, зольности мазута, растворимости присадки в воде, удельной поверхности, зольности и

влажности присадки. Данные лабораторные исследования выполнялись с помощью средств измерений, представленных в табл. 2.18.

Таблица 2.18
Метрологические характеристики средств измерений

Наименование средств измерений (СИ), модель, зав. номер	Основные технические характеристики (диапазон измерений, погрешность)	Сведения о проверке (калибровке)	
		Дата и номер свидетельства о проверке СИ, периодичность или год выпуска	Организация, проводившая поверку (калибровку) или производитель
1	2	3	4
Весы лабораторные электронные КТ I ALC-210D4, зав. №19108072	Диапазон взвешивания: 0÷210 г. Погрешность: ±0,00021 г	Свидетельство о проверке №5962696 от 8.12.09, 1 раз в год	ФГУ «ТатЦСМ»
Весы лабораторные электронные GF-200, зав. №14697392	Диапазон взвешивания: 0÷210 г. Погрешность: ±0,010 ÷ ±0,030 г	Свидетельство о проверке №АТ-3189 от 9.12.08, 1 раз в год	ВНИИМС
Секундомер механический СОПр-2а, зав. №018160637	Предел измерения: 30 мин Цена деления шкалы: секундной – 0,2 с, минутной – 1 мин Погрешность: ±1,6с	Свидетельство о поверке №5905196 от 17.02.2009, 1 раз в год	ФГУ «ТатЦСМ»
Электропечь лабораторная СНОЛ-7,2/1100, зав. №02346	Диапазон рабочих температур от 50 до 1100 °С Стабильность температуры: ±2 °С	Аттестат от 16.03.09, 1 раз в год	ФГУ «ТатЦСМ»
Вискозиметр ВУ-М, зав. №390	Диапазон рабочих температур от 0 до 110 °С Точность: ±0,5 °С Постоянная вискозиметра: 51±1 с	Дата выпуска 29.01.02	«Хэлэк»

Продолжение таблицы 2.18

1	2	3	4
Сушильный электрический шкаф СНОЛ-3,5-И1, зав. №79246	Диапазон рабочих температур от 50 до 350 °С Стабильность температуры: ±2 °С	Аттестат №1/2006 от 19.01.08, 1 раз в 2 года	ООО «ИЦ Энергопрогресс»
Термометр метастатический ТЛ-1, зав №1852	Цена деления 0,01°С	Свидетельство о поверке №5849976 от 20.10.2008, 1 раз в 2 года	ФГУ «ТатЦСМ»
Термометр стеклянный лабораторный ТЛ-19, зав №280	Пределы измерения от 10 до 35 °С Цена деления 0,1°С	Свидетельство о поверке №592629 от 5.09.2006, 1 раз в 3 года	ФГУ «ТатЦСМ»
Термометр стеклянный лабораторный ТЛ-4, зав №547	Пределы измерения от 50 до 150 °С Цена деления 0,1°С	Свидетельство о поверке №5744366 от 26.09.2007, 1 раз в 3 года	ФГУ «ТатЦСМ»
Термометр стеклянный лабораторный ТЛ-4, зав №1409	Пределы измерения от 50 до 150 °С Цена деления 0,1°С	Свидетельство о поверке №5925595 от 9.06.2009, 1 раз в 3 года	ФГУ «ТатЦСМ»
Калориметр сжигания с бомбой В-08МА, зав. №1825	Пределы измерения от 3990 до 40740 кДж/кг Погрешность: ≤ 0,1 %	Свидетельство о поверке №5936910 от 31.07.2009, 1 раз в год	ФГУ «ТатЦСМ»
Ареометр общего назначения АОН-1, зав. № 20	Диапазон измерения: 940 – 1000 кг/м ³ Погрешность: ≤ 1 кг/м ³	Свидетельство о поверке №5815952 от 21.04.2008, 1 раз в 4 года	ФГУ «ТатЦСМ»

Продолжение таблицы 2.18

1	2	3	4
Ареометр общего назначения АОН-1, зав. № 86	Диапазон измерения: 1000 – 1060 кг/м ³ Погрешность: ≤ 1 кг/м ³	Свидетельство о поверке №5815955 от 21.04.2008, 1 раз в 4 года	ФГУ «ТатЦСМ»
Анализатор жидкости лабораторный «Анион-4111», зав. №884	Диапазон измерения: -2 ÷ 14 ед. рН Погрешность: ±0,02 ед. рН	Свидетельство о поверке №052143 от 16.09.2008, 1 раз в 2 года	ФГУ «НЦСМ»
Аппарат для определения температуры застывания нефтепродуктов ЛЗН-75, зав. №963	Диапазон измерения: -60 ÷ 40 °С	Дата выпуска 27.09.05	НПО «Нефтехимавтоматика»
Виброгрохот ПЭ-6800, зав. №0131	Диапазон частот колебаний: 30 ÷ 100 Гц Интервал времени работы: 1 ÷ 99 мин	Дата выпуска 24.09.04	ЗАО «НПО «Экрос»
Сита лабораторные СЛ-ЭБ	Отверстия: 0,09; 0,5; 1,0; 1,4 мм	Дата выпуска 24.09.04	ЗАО «НПО «Экрос»

Все значения, получаемые в ходе экспериментов, сначала подвергались предварительной обработке с целью исключения резко выделяющихся значений. После чего определялась предельная абсолютная ошибка (погрешность) выбранных экспериментальных данных.

В предварительной обработке результатов эксперимента производился анализ грубых, резко выделяющихся значений, т.е. анализ однородности экспериментального распределения. Появление этих ошибок вполне вероятно, а наличие их ощутимо влияет на результат эксперимента. Причем выделяющееся значение может быть как грубой ошибкой, так и отклонением вследствие статистического разброса.

Анализ однородности экспериментальных исследований проводился на основании критерия Романовского В.И., который наиболее эффективно применим для малых выборок [273, 274].

Кроме того, в ходе эксперимента для каждого типа исследований определялся модуль доверительного интервала Δ и предельная абсолютная ошибка (погрешность) интервального оценивания математического ожидания μ , характеризующая точность проведенного эксперимента и численно равная половине ширины доверительного интервала [275, 276]. В проведенных экспериментах точность оценки математического ожидания μ для различных показателей изменялась в пределах $0,0016 \div 0,2$. Чем ниже μ , тем более точны результаты прогнозирования на основании проведенного эксперимента.

Таким образом, предварительная обработка результатов измерений необходима для того, чтобы в дальнейшем с наибольшей эффективностью, а главное – корректно, использовать их для построения эмпирических зависимостей.

Построение расчетных уравнений с помощью пакета прикладных программ Advanced Grapher 2.2.

Все исследуемые выше показатели качества мазута марки М100 зависят от концентрации (массовой доли) присадки в нем. Для определения эмпирических зависимостей применялся регрессионный анализ. Регрессионный анализ предназначен для получения математической модели в виде уравнения регрессии:

$$y = \varphi(X_1, X_2, \dots, X_n; \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_d) + \varepsilon, \quad (2.8)$$

где y – показатель выхода объекта исследования, X – входные переменные, имеющие количественный характер, φ – известная с точностью до коэффициентов θ функция, ε – случайная помеха.

Таким образом, регрессионный анализ позволяет нам получить функциональную зависимость между некоторой случайной величиной y и некоторыми влияющими на y величинами X . Основной особенностью регрессионного анализа является то, что при его помощи можно получить конкретные сведения о том, какую форму и характер имеет зависимость между исследуемыми переменными. Задача регрессионного анализа сводится к оценке неизвестных коэффициентов θ по экспериментальным данным [275, 277].

При построении расчетных уравнений с помощью пакета прикладных программ Advanced Grapher 2.2 вычисление коэффициентов выполнялось по методу наименьших квадратов. Степень полинома подбиралась от 1 до 6 и, анализируя получаемые графические изображения и величину коэффициента детерминации, получали математическую модель в виде уравнения парной регрессии.

Расчетные уравнения и результаты экспериментальных исследований с учетом погрешности эксперимента в графическом виде представлены на рис. 2.3-2.7.

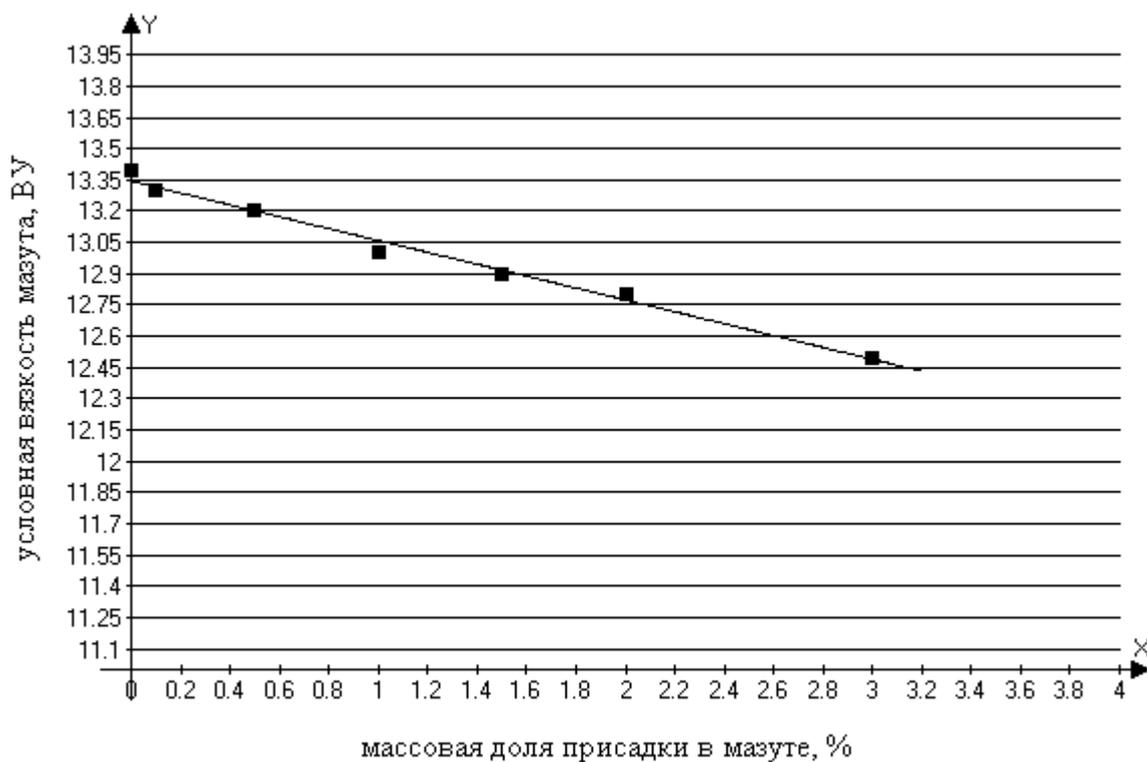


Рис. 2.3. Зависимость условной вязкости мазута М100 (при $t=80\text{ }^{\circ}\text{C}$) от концентрации присадки

■ - экспериментальные значения, линия – расчетная кривая:

$$Y(x) = -0,285x + 13,344 \text{ при } x = 0-3\% \text{ (масс.)}$$

$$R^2 = 0,9865296; \sigma = 0,0363509, \quad (2.9)$$

где $Y(x)$ - условная вязкость при $t=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $^{\circ}\text{ВУ}$, x – концентрация присадки в мазуте, % (масс.), R^2 – коэффициент детерминации, σ – стандартное отклонение.

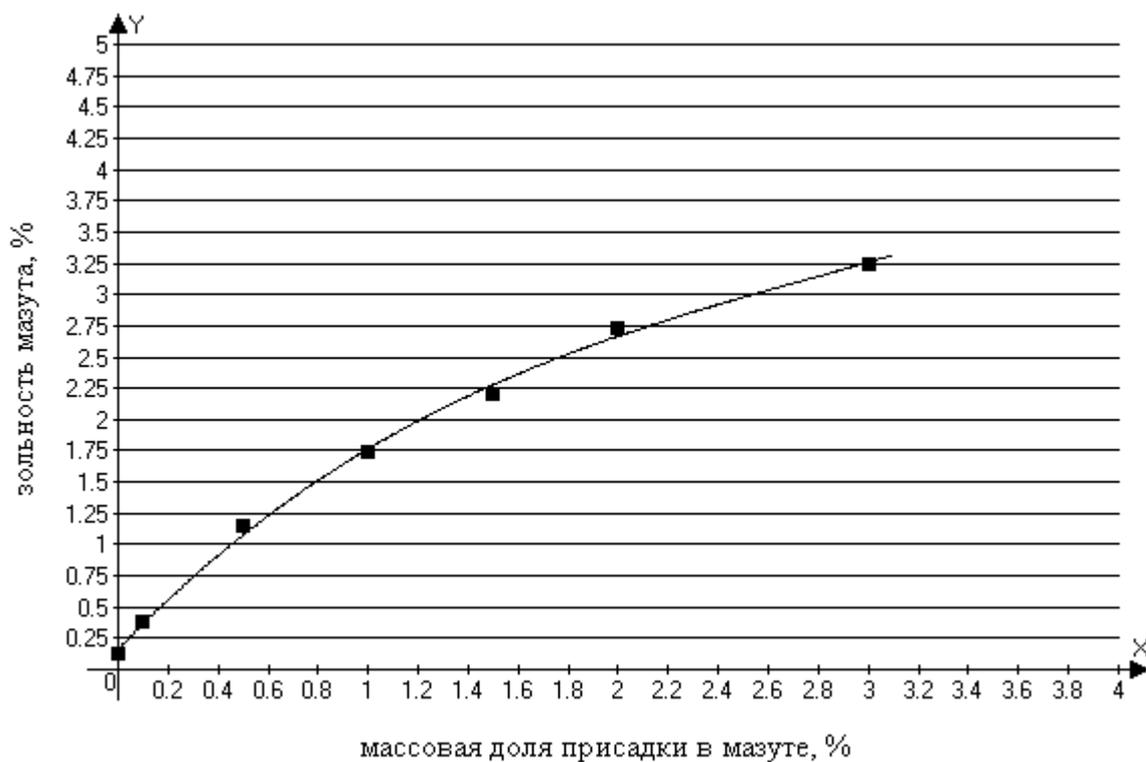


Рис. 2.4. Зависимость зольности мазута М100 от концентрации присадки
 ■ - экспериментальные значения, линия – расчетная кривая:

$$Y(x) = 0,066x^3 - 0,548x^2 + 2,087x + 0,162 \text{ при } x = 0-3\% \text{ (масс.)}$$

$$R^2 = 0,9981188; \sigma = 0,0508403, \quad (2.10)$$

где $Y(x)$ - зольность, %, x – концентрация присадки в мазуте, % (масс.), R^2 – коэффициент детерминации, σ – стандартное отклонение.

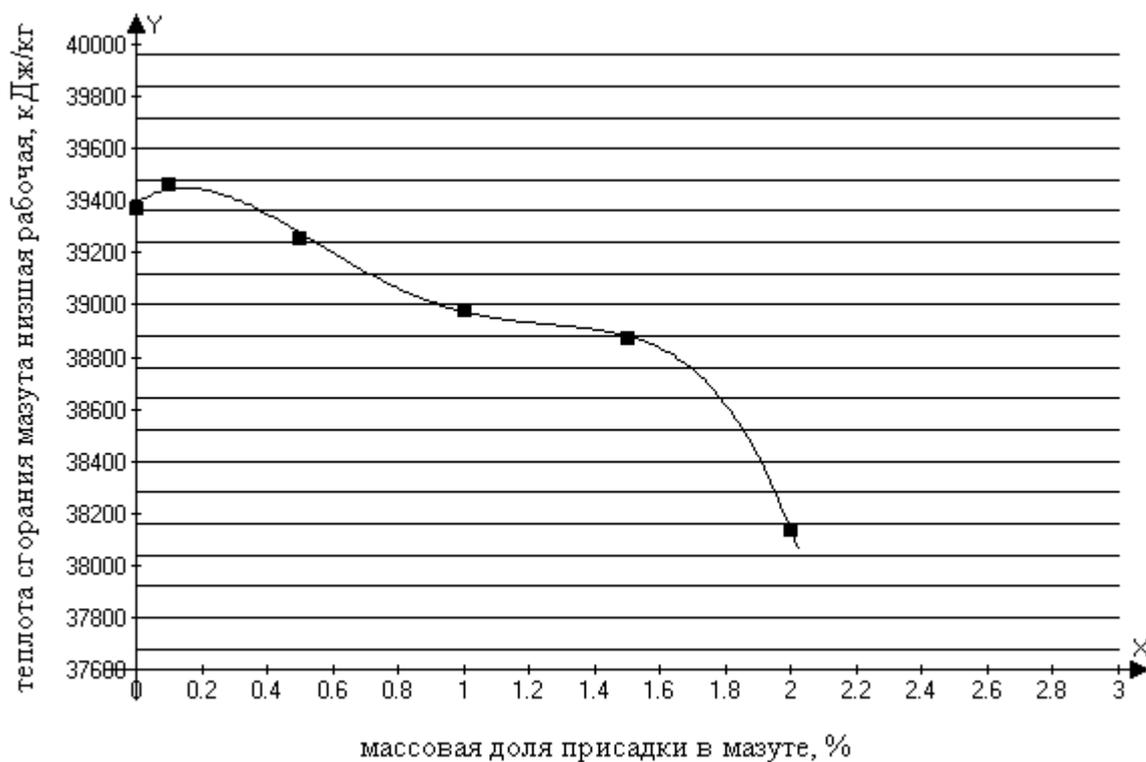


Рис. 2.5. Зависимость калорийности мазута М100 от концентрации присадки

■ - экспериментальные значения, линия – расчетная кривая:

$$Y(x) = -836,398x^4 + 3031,487x^3 - 3451,91x^2 + 840,23x + 39390,3$$

при $x = 0-2\%$ (масс.)
 $R^2 = 0,999; \sigma = 15,274$ (2.11)

где $Y(x)$ – теплота сгорания низшая рабочая, кДж/кг, x – концентрация присадки в мазуте, % (масс.), R^2 – коэффициент детерминации, σ – стандартное отклонение.

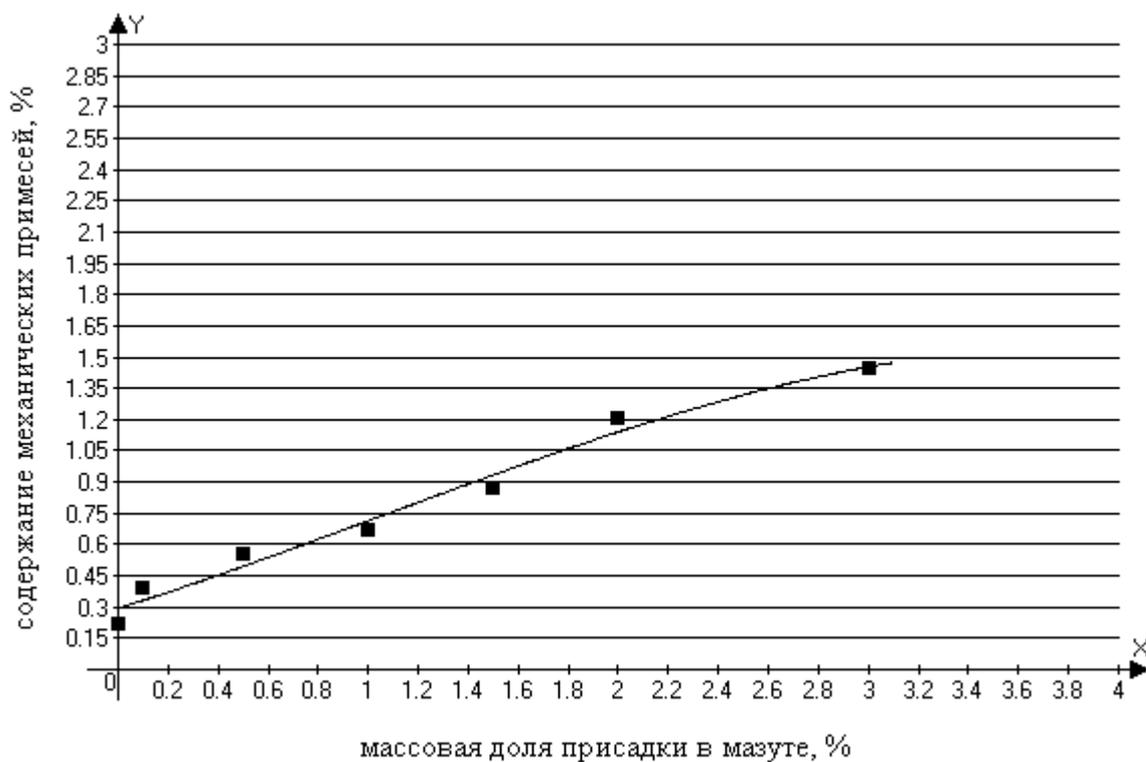


Рис. 2.6. Зависимость содержания механических примесей в мазуте М100 от концентрации присадки

■ - экспериментальные значения, линия – расчетная кривая:

$$Y(x) = -0,02x^3 + 0,06x^2 + 0,38x + 0,29 \text{ при } x = 0-3\% \text{ (масс.)}$$

$$R^2 = 0,979; \sigma = 0,063, \quad (2.12)$$

где $Y(x)$ – содержание механических примесей, %, x – концентрация присадки в мазуте, % (масс.), R^2 – коэффициент детерминации, σ – стандартное отклонение.

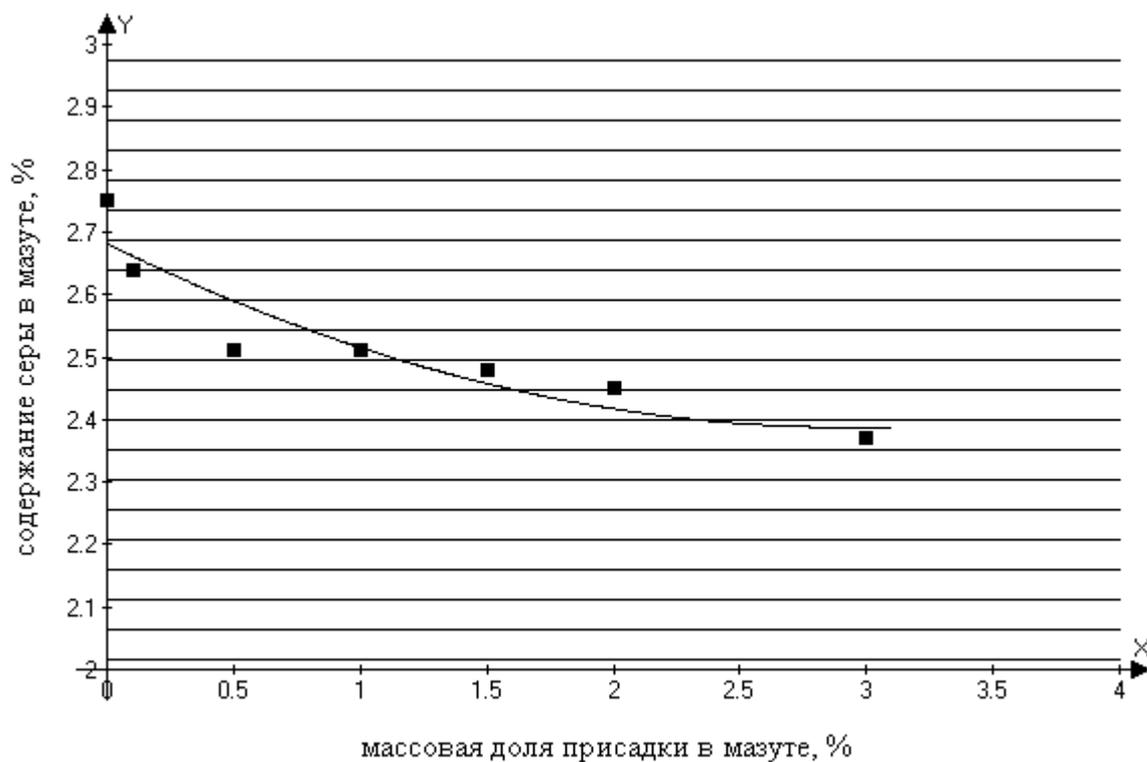


Рис. 2.7. Зависимость содержания серы в мазуте М100 от концентрации присадки

■ - экспериментальные значения, линия – расчетная кривая:

$$Y(x) = 0,03x^2 - 0,2x + 2,68 \text{ при } x = 0-3\% \text{ (масс.)}$$

$$R^2 = 0,86; \sigma = 0,05 \quad (2.13)$$

где $Y(x)$ – содержание серы, %, x – концентрация присадки в мазуте, % (масс.), R^2 – коэффициент детерминации, σ – стандартное отклонение.

Проверка значимости расчетных уравнений определялась с помощью коэффициента детерминации R^2 . Так как $R \approx 1$, то между величинами имеется функциональная (детерминированная) связь.

Сходимость экспериментальных данных и данных, полученных с помощью расчетных уравнений, оценивалась по доверительному интервалу Δ : по уравнениям (2.9) – (2.13) определялись значения в контрольных точках; затем анализировалась принадлежность данного значения ширине доверительного интервала Δ .

Анализируя полученные данные, можно судить об адекватности полученных расчетных уравнений, описывающих динамику изменения показателей качества мазута в зависимости от концентрации в нем присадки.

2.4. Результаты промышленных испытаний присадки к топочному мазуту на ТЭС

Промышленные испытания присадки к топочному мазуту проведены авторами [248-252] на энергетических парогенераторах ТГМ-84Б Новочебоксарской ТЭЦ-3 согласно разработанной рабочей программы проведения режимно-наладочных испытаний. Испытания проводились совместно с сотрудниками КТЦ и ПТО Новочебоксарской ТЭЦ-3.

Перед началом испытаний производилось дозирование исследуемой присадки в количестве 5 кг на 1 т мазута в приемную емкость, перемешивание осуществлялось по контуру рециркуляции, а также производилась проверка правильности показаний приборов теплового контроля.

Испытания котельного агрегата проводились с изменением его нагрузки от минимально- до максимально-возможной с ведением периодического контроля за состоянием работы топки, отдельных участков газо-воздушного тракта, присосов воздуха в топку и газоходы, узлов мазутного хозяйства (насосы, подогреватели, фильтры и т.д.). На данных нагрузках устанавливались оптимальные избытки воздуха за котлом, исключающие появление химической неполноты сгорания. Длительность опыта при базисном режиме работы котла была не менее 6 ч.

Необходимая для опыта постоянная нагрузка устанавливалась машинистом котла по времени. Топочный режим во время опытов настраивал также машинист котла в соответствии с действующей режимной картой.

По штатным щитовым и местным эксплуатационным приборам производились следующие измерения:

- расход, температура и давление питательной воды;
- расход, температура и давление перегретого пара;
- давление, температура и вязкость мазута с присадкой перед горелками;
- расход мазута с присадкой на котел;
- температура, разрежение и давление по газо-воздушному тракту;
- температура уходящих газов, холодного воздуха, воздуха после ВП;
- разрежение в топке.

Дополнительно устанавливаемым газоанализатором измерялись температура дымовых газов, разрежение за котлом и содержание SO_x , NO_x , O_2 , CO в продуктах сгорания в контролируемой точке.

На основе собранных данных была составлена режимная карта с указанием оптимальных параметров работы котельного агрегата на топочном мазуте с присадкой в виде обезвоженного карбонатного шлама водоподготовки Казанской ТЭЦ-1, а также определены технико-экономические (КПД котла брутто) и экологические показатели (SO_x в дымовых газах) работы котлоагрегата на мазуте с указанной выше присадкой.

Для сравнения также представлена режимная карта работы котельного агрегата на топочном мазуте без присадки.

Кроме того, был проведен анализ состава дымовых газов при сжигании чистого мазута и мазута с присадкой в виде обезвоженного карбонатного шлама водоподготовки Казанской ТЭЦ-1 (табл. 2.19)

Таблица 2.19
Состав дымовых газов

Содержание в продуктах сгорания, %	Результаты анализа	
	мазут без присадки	мазут с присадкой
Кислорода	4,6	4,6
Оксида углерода (II)	58,2	58,2
Оксидов азота (NO_x)	3,8	3,7
Оксидов серы (SO_x)	2,8	2,2
Твердых частиц	0,04	0,1

Таким образом, согласно результатам промышленных испытаний, происходит снижение содержания оксидов серы в дымовых газах на 0,6 % и, как следствие, снижение температуры уходящих газов и повышение КПД брутто котельного агрегата на 0,7%.

В результате по данной главе можно сделать следующие выводы. Исследованы физико-химические свойства и состав обезвоженного карбонатного шлама водоподготовки и определено, что размер частиц шлама не должен превышать 0,09 мм (90 мкм), чтобы его можно было утилизировать в качестве присадки к топочному мазуту.

Экспериментально установлено, что предложенная многофункциональная присадка позволяет улучшить эксплуатационные свойства топочных мазутов (снизить вязкость и температуру застывания на 1-1,5%, содержание серы на 13,5%, улучшить структуру отложений) при концентрации присадки в мазуте 0,1-0,5% (масс.).

Произведена статистическая обработка экспериментальных исследований, в ходе которой результаты экспериментальных исследований с учетом погрешности эксперимента были обобщены в расчетные уравнения.

Проведены режимно-наладочные испытания котельного агрегата ТГМ-84«Б» Новочебоксарской ТЭЦ-3, которые показали, что при сжигании топочного мазута марки М100 с присадкой КПД брутто энергетического котла ТГМ-84«Б» повышается на 0,7% по сравнению со сжиганием мазута марки М100, необработанного присадкой.

ГЛАВА 3

ДОЗИРОВАНИЕ ПРИСАДКИ К МАЗУТУ И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЕЕ ВНЕДРЕНИЯ НА ОБЪЕКТАХ ЭНЕРГЕТИКИ

Экспериментальные данные по изменению показателей качества мазута при введении в него многофункциональной присадки в виде карбонатного шлама водоподготовки позволяют судить о целесообразности разработки и внедрения схемы дозирования присадки к мазуту на объектах энергетики.

В данной главе представлена принципиальная схема дозирования присадки к мазуту, выбраны режимные и конструктивные характеристики смесителя для однородного распределения присадки в мазуте, даны рекомендации по модернизации одноступенчатой схемы мазутного хозяйства Казанской ТЭЦ-1 и расчет экономической эффективности инвестиций на внедрение дозирочного комплекса.

3.1. Схема дозирования присадки к мазуту

Для внедрения предложенной многофункциональной присадки к топочному мазуту в виде обезвоженного карбонатного шлама на объектах энергетики необходимо разработать принципиальную схему дозирования. При разработке схемы необходимо учесть, что обработка мазута присадками необходима как при хранении его в резервуарах, так и при подготовке непосредственно к сжиганию. Эффективность действия твердых присадок зависит от ряда факторов: дозировки, тонкости измельчения, чистоты, характера и места ввода в котлоагрегат и др. Несоблюдение даже некоторых из перечисленных условий может резко снизить эффект применения твердых присадок.

Выбор дозировки присадки играет весьма важную роль. Правильный выбор дозировки присадки резко повышает эффективность ее действия. Дозировку присадки не всегда удается определить методом расчета, поэтому были проведены экспериментальные исследования, приведенные в главе 2 диссертации. Связано это с тем обстоятельством, что далеко не весь активный компонент присадки участвует в химических реакциях. Так, например, при недостаточном размоле крупные частицы, пролетая через котлоагрегат, участвуют в процессе только тонким поверхностным слоем, основная же внутренняя их часть остается неиспользованной. Следовательно, тонкость размолта присадок также имеет большое значение. Обычно желателен более тонкий помол с максимальным размером частиц не более 15-20 мкм. Вместе с тем присутствие в присадке некоторого количества относительно крупных частиц, и притом более твердых, может быть полезным для сбивания отложений с поверхностей нагрева (для самообдужки) [96, 278-279].

Метод ввода присадок должен выбираться на основании технико-экономического расчета, с учетом стоимости присадок и технологического оборудования для их ввода, а также эксплуатационных расходов. Присадки

могут вводиться в зону низкотемпературных поверхностей нагрева или непосредственно в топку, а также предварительно добавляться в мазут в виде водных суспензий или смешиваться непосредственно с мазутом в специальном смесителе.

При непосредственном смешении мазута с присадкой необходимо обеспечить такой режим смешения, чтобы полученная суспензия была однородной по всему объему. Для сокращения затрат электроэнергии на перемешивание необходимо выбирать менее энергозатратный способ смешения присадки с мазутом.

Для обеспечения непрерывной работы мазутного хозяйства должны быть предусмотрены резервные узлы для обеспечения необходимой производительности и проведения периодических осмотров и ремонтов. Также присадочное хозяйство должно быть оборудовано дополнительной емкостью для сбора крупной фракции присадки и последующего ее помола.

С учетом вышеперечисленных требований разработана принципиальная схема дозирования присадки, которая представлена на рис. 3.1:

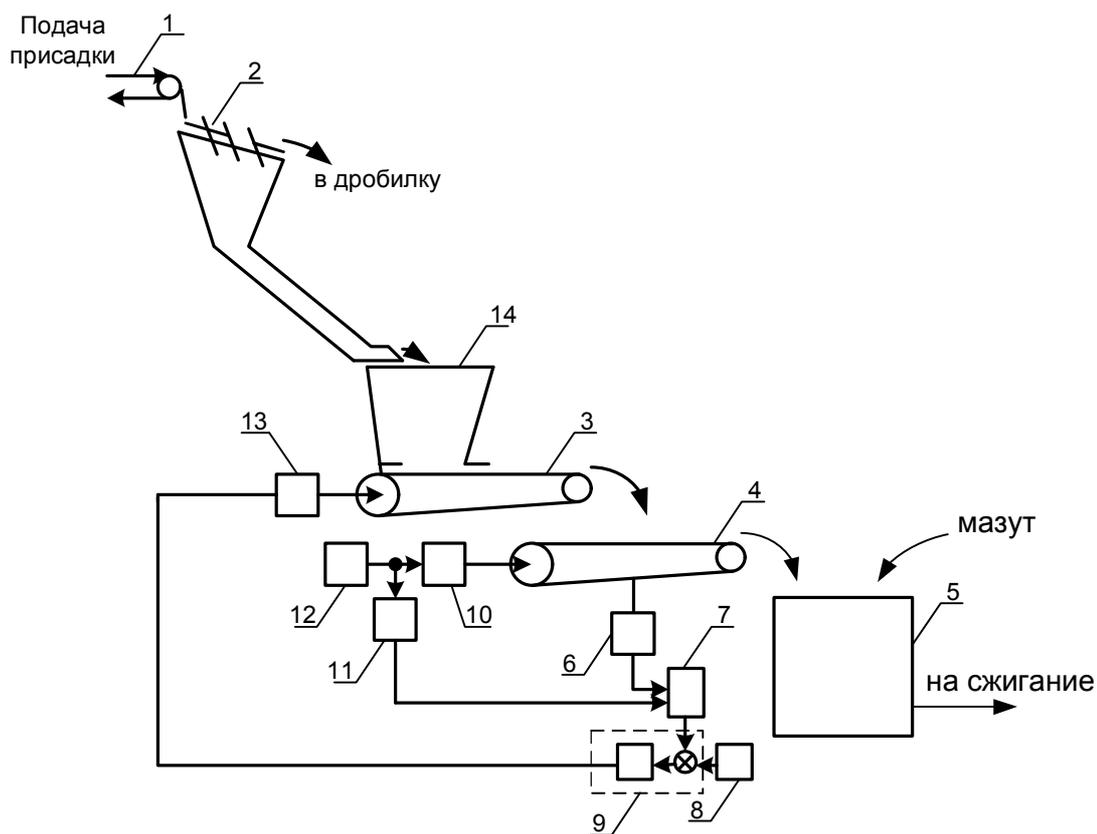


Рис.3.1. Принципиальная схема дозирования присадки к мазуту.

- 1 – питатель, 2 – грохот, 3 - питатель, 4 – весоизмерительный транспортер, 5 – узел смешения, 6 – силоизмерительный преобразователь, 7 – сумматор сигналов, 8 – задатчик расхода массы присадки, 9 – регулятор, 10 – электродвигатель, 11 – преобразователь частоты, 12 – источник напряжения, 13 – привод питателя, 14 – промежуточный бункер

Питатель 1 обеспечивает подачу присадки на виброгрохот 2, т.к. важен дисперсный состав присадки. Максимальный размер частиц не должен превышать 90 мкм. Затем просеянная присадка подается в бункер дозатора 14. В качестве дозатора следует использовать ленточный весовой дозатор, который является наиболее совершенным среди автоматических дозаторов непрерывного действия. Дозируемый материал через выпускное отверстие бункера 14 вытягивается лентой и подается на весоизмерительный транспортер 4, лента которого движется с постоянной фиксированной скоростью. Сигнал с силоизмерительного преобразователя 6, пропорциональный массе материала на ленте транспортера 4, подается через сумматор 7 на вход регулятора 9, где сравнивается с сигналом задатчика расхода массы 8. Сигнал с выхода регулятора 9, пропорциональный рассогласованию между фактической и заданной производительностью, поступает на вход привода 13 питателя 3, приводя к изменению скорости движения ленты с устранением возникшего рассогласования [280]. Далее присадка подается на узел смещения с мазутом 5, откуда суспензия мазута с присадкой подается на сжигание.

При частоте источника напряжения 12 переменного тока равного 50 Гц сигнал на выходе преобразователя частоты 11 отсутствует и скорость движения транспортера 4 равна заданной. При возникновении отклонения частоты источника 12 от номинальной скорость ленты транспортера 4 меняется и приводит к изменению сигнала, снимаемого с выхода силоизмерительного преобразователя 6. При неизменном расходе на выходе питателя 3 сигнал на входе сумматора 7 остается по величине неизменным и обеспечивает заданный расход массы сыпучего материала. Кроме указанных позиций в схему входит электродвигатель 10 [255, 268, 281].

Все узлы принципиальной схемы должны располагаться на территории топливного цеха электростанции внутри здания.

3.2. Определение режимных и конструктивных характеристик смесителя

Для приготовления суспензий наибольшее распространение получило перемешивание с введением в перемешивающую среду механической энергии из внешнего источника. Механическое перемешивание осуществляется с помощью мешалок, которым сообщается вращательное движение либо непосредственно от электродвигателя, либо через редуктор или клиноременную передачу.

В настоящее время известны многие конструктивные разновидности аппаратов с мешалками. Конструкцию аппарата с мешалкой, по мнению авторов [282-286], определяет не только тип и конструкция перемешивающего устройства, но и тип резервуара (сосуда), в котором оно установлено. Наиболее важными характеристиками перемешивающих устройств, которые могут быть положены в основу их сравнительной оценки, являются эффективность перемешивающего устройства и интенсивность его действия.

Эффективность перемешивающего устройства характеризует качество проведения процесса перемешивания. Качество перемешивания зависит не

только от конструкции перемешивающего устройства и аппарата, но и от величины энергии, вводимой в перемешиваемую жидкость. Эффективность перемешивания является также основой для оценки работы одного и того же аппарата (для выбора оптимального режима работы аппарата и оптимальных его размеров).

Интенсивность перемешивания определяется временем достижения заданного технологического результата или числом оборотов мешалки при фиксированной продолжительности процесса. Чем выше интенсивность перемешивания, тем меньше времени требуется для достижения заданного эффекта перемешивания. Интенсификация процессов перемешивания приводит к уменьшению размеров проектируемой аппаратуры и увеличению действующей производительности. Для экономичного проведения процесса перемешивания желательно, чтобы требуемый эффект перемешивания достигался за наиболее короткое время [282-285].

Для приготовления суспензии мазута марки М100 с присадкой дисперсностью $d_s = 0,09$ мм, массовая доля которой составляет 0,5 %, целесообразно использовать механические мешалки, которые создают турбулентную, с высоким значением Рейнольдса циркуляцию жидкости в аппарате при минимальном расходе электроэнергии. К таким мешалкам можно отнести пропеллерные и турбинные закрытого или открытого типов с отражательными перегородками. Расчет эффективности перемешивания проводился для:

1. пропеллерной мешалки с тремя лопастями с отражательными перегородками с $d_m = 0,25$ м и $d_m = 0,33$ м при диаметре аппарата $D = 1$ м.
2. открытой турбинной мешалки с шестью прямыми лопатками с отражательными перегородками с $d_m = 0,25$ м и $d_m = 0,33$ м при $D = 1$ м.

Расчет эффективности перемешивания мазута с присадкой был проведен по формулам, приведенным в приложении 6 рукописи диссертационной работы. Для расчета эффективности перемешивания авторами данной монографии было разработано программное приложение с использованием среды разработки Microsoft Visual Studio. Результаты расчета представлены на рис. 3.2-3.5.

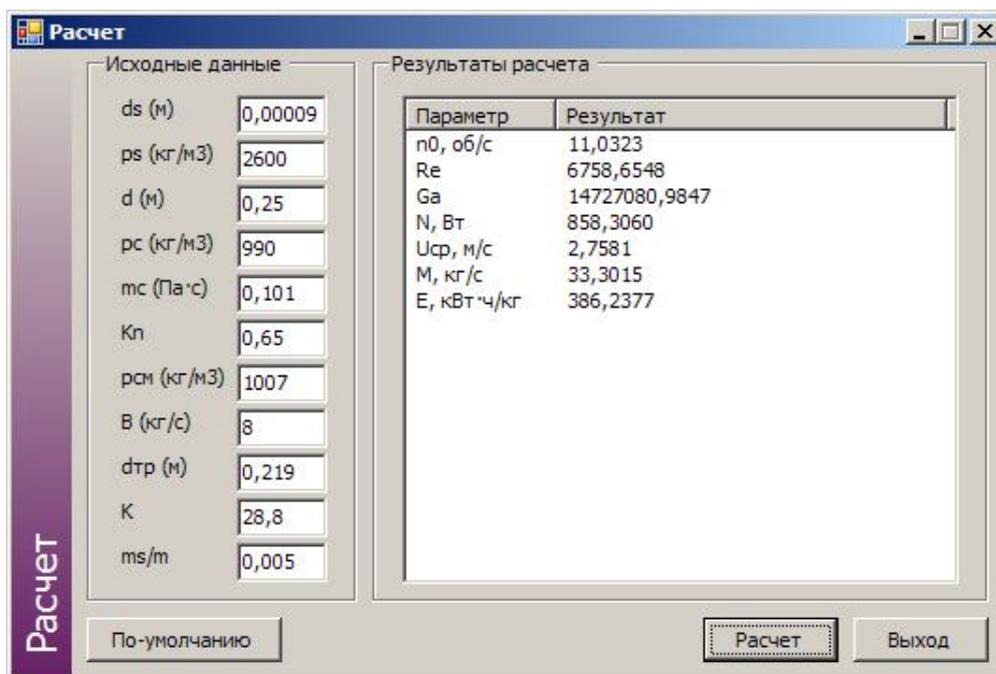


Рис. 3.2. Расчет эффективности перемешивания для пропеллерной мешалки с тремя лопастями с отражательными перегородками при $d_m = 0,25$ м

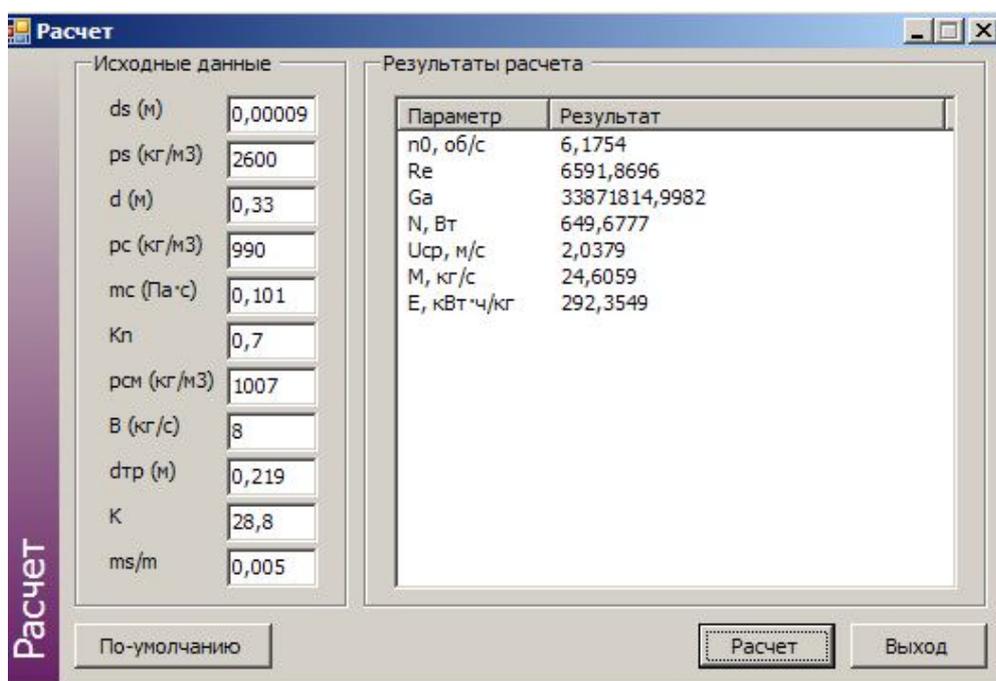


Рис. 3.3. Расчет эффективности перемешивания для пропеллерной мешалки с тремя лопастями с отражательными перегородками при $d_m = 0,33$ м

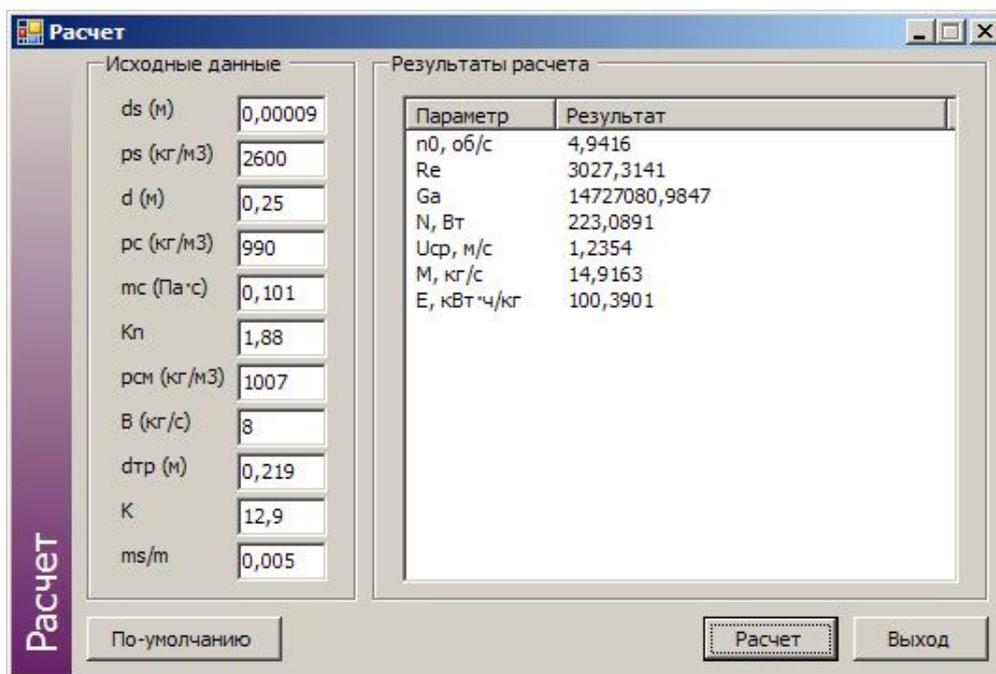


Рис. 3.4. Расчет эффективности перемешивания для открытой турбинной мешалки с шестью прямыми лопатками с отражательными перегородками при $d_m = 0,25$ м

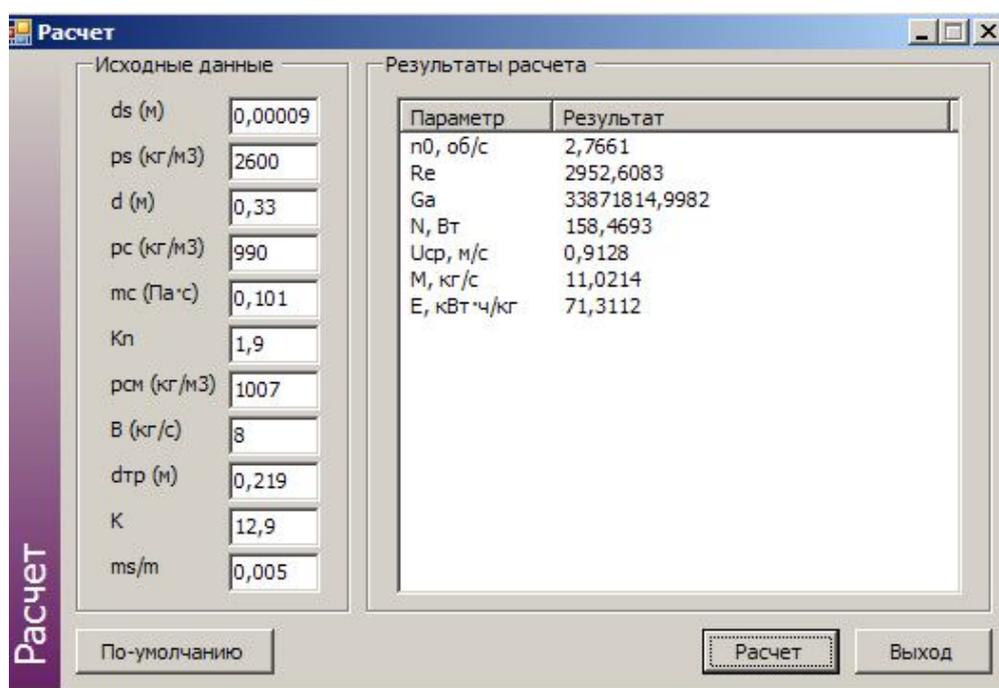


Рис.3.5. Расчет эффективности перемешивания для открытой турбинной мешалки с шестью прямыми лопатками с отражательными перегородками при $d_m = 0,33$ м

Исходя из минимально потребляемой мощности, для приготовления суспензии мазута марки М100 с присадкой, массовая доля которой составляет 0,5%, рационально выбрать аппарат с открытой турбинной мешалкой, имеющей

6 прямых лопаток, с отражательными перегородками с $d_m = 0,33$ м при $D = 1$ м. Выбранная мешалка вполне может обеспечить расход мазута 8 кг/с при номинальной производительности парогенератора ТГМ-84«Б».

3.3. Статические смесители

Смесители проточного типа (статические) устанавливают на трубопроводах, подводящих смешиваемые компоненты и отводящих смесь. Смеси, полученные в таких смесителях, могут быть гомогенными и гетерогенными. Смесители проточного типа могут быть диафрагменными, инжекторными, насадочными и другими [287, 288].

Основной задачей при проектировании статических смесителей является расчет эффективности смешения, т.е. создания однородной среды (получения качественных композиций), и мощности на прокачку жидкости.

Конструкция статического смесителя с неупорядоченными насадочными элементами представлена на рис. 3.6. Такие смесители просты в изготовлении и эксплуатации и обеспечивают высокую эффективность.

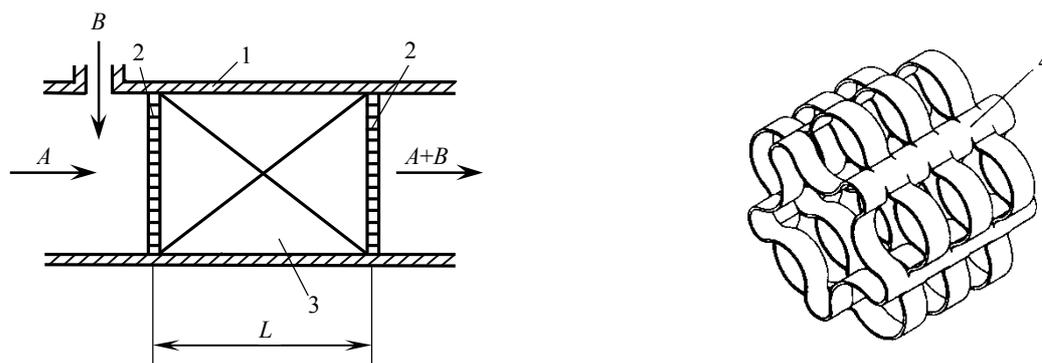


Рис. 3.6. Схема статического смесителя с неупорядоченной насадкой: А, В – смешиваемые компоненты; 1 – корпус смесителя; 2 – решетки; 3 – слой насадки; 4 – элемент насадки «Инжехим».

Принцип действия таких смесителей : неоднородный поток жидкой среды, поступающий в устройство, неоднократно рассекается насадочными элементами на отдельные струи, которые затем перемешиваются друг с другом и происходит усреднение концентраций под влиянием турбулентности.

3.3.1. Коэффициенты гидравлического сопротивления зернистых и насадочных слоев

Наибольшее количество экспериментальных данных получено для сферических насадок различного размера [289].

Для слоя из полированных металлических шариков диаметром 2,46; 3,19 и 7,15 мм с $\varepsilon_{св} \approx 0,4$ при числах Рейнольдса от 0,1 до 10^3 получено [289]

$$f_3 = \frac{36,3}{\text{Re}_3} + 0,4, \quad (3.1)$$

а перепад давления записывается в виде:

$$\frac{\Delta P}{H} = f_3 \frac{a_v}{\varepsilon_{\text{CB}}^3} \frac{\rho u_{\text{CP}}^2}{2}. \quad (3.2)$$

Отсюда:

$$f_3 = \frac{\Delta P}{H} \left(\frac{a_v}{\varepsilon_{\text{CB}}^3} \frac{\rho u_{\text{CP}}^2}{2} \right)^{-1}. \quad (3.3)$$

Связь между коэффициентами λ (или ξ) имеет вид $\lambda = 4f_3$.

Для сферических частиц также рекомендуются выражения[289]:

$$f_3 = \frac{36,3}{\text{Re}_3} + 0,45, \quad (3.4)$$

$$f_3 = \frac{35,54}{\text{Re}_3} + \frac{0,82}{\text{Re}_3^{0,08}}, \quad (3.5)$$

$$f_3 = \frac{35,6}{\text{Re}_3} + \frac{1,03}{\text{Re}_3^{0,1}}. \quad (3.6)$$

Используются также трехчленные зависимости [289]:

$$f_3 = \frac{40}{\text{Re}_3} + \frac{2,28}{\text{Re}_3^{0,5}} + 0,46, \quad (3.7)$$

$$f_3 = \frac{34}{\text{Re}_3} + \frac{3,65}{\text{Re}_3^{0,7}} + 0,385. \quad (3.8)$$

Для слоя из колец при $\text{Re}_3 = 40-4000$ [289]:

$$f_3 = \frac{3,8}{\text{Re}_3^{0,5}}. \quad (3.9)$$

Для зернистых слоев, состоящих из элементов нерегулярной формы [289]:

$$f_{\vartheta} = \frac{40}{Re_{\vartheta}} + 0,75. \quad (3.10)$$

Следует отметить, что приведенные выше формулы различных авторов имеют невысокую точность: $\pm 20-35\%$.

3.3.2. Экспериментальное исследование

В данном разделе представлены результаты экспериментальных исследований гидравлического сопротивления статических смесителей с новыми контактными элементами «Инжехим» [290, 291]. Гидравлические характеристики нерегулярной насадки «Инжехим» с различными типоразмерами приведены на рис. 3.7. Коэффициент сопротивления вычислен по выражению (3.3).

Погрешность экспериментальных исследований не более $\pm 10\%$.

На рис. 3.7-3.10 представлены графики зависимости удельного перепада давления от расхода жидкости и от числа Рейнольдса для насадок различного размера [290].

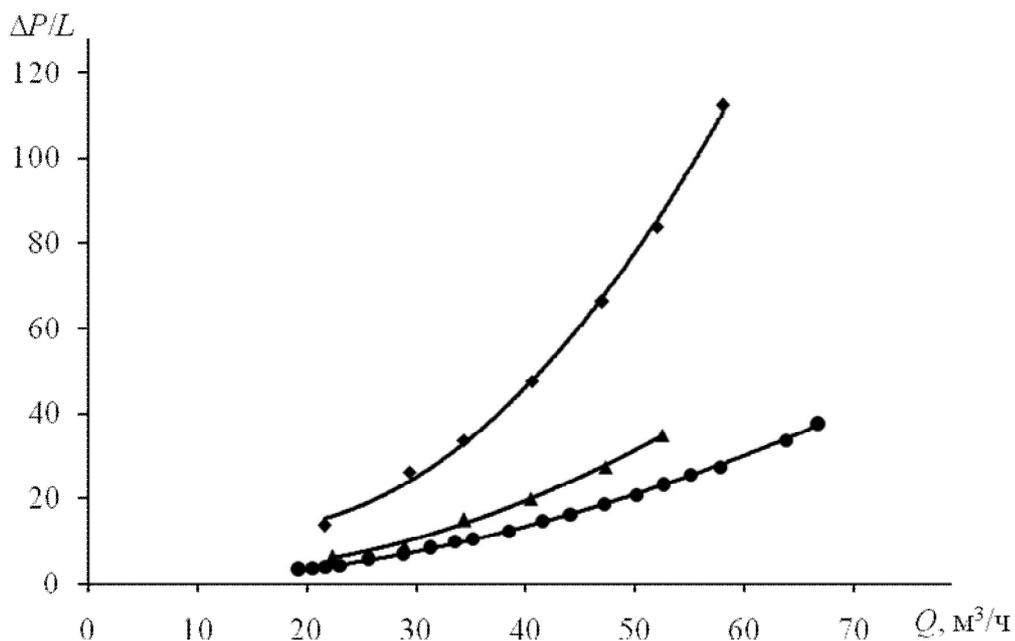


Рис. 3.7. Зависимость удельного перепада давления от расхода жидкости для различных типоразмеров насадки «Инжехим»: \blacklozenge - 24 мм; \blacktriangle - 35 мм; \bullet - 45 мм

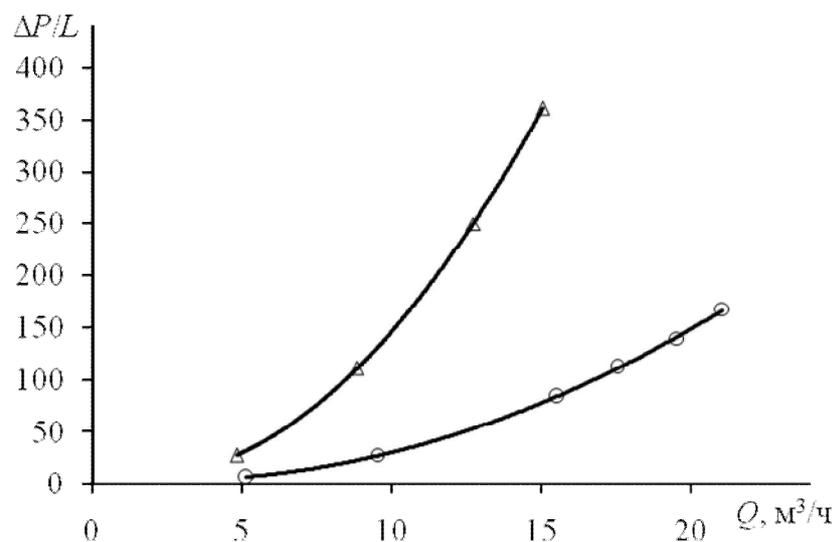


Рис. 3.8. Зависимость удельного перепада давления от расхода жидкости для различных типоразмеров насадки «Инжехим»: Δ – 8 мм; \circ – 16 мм

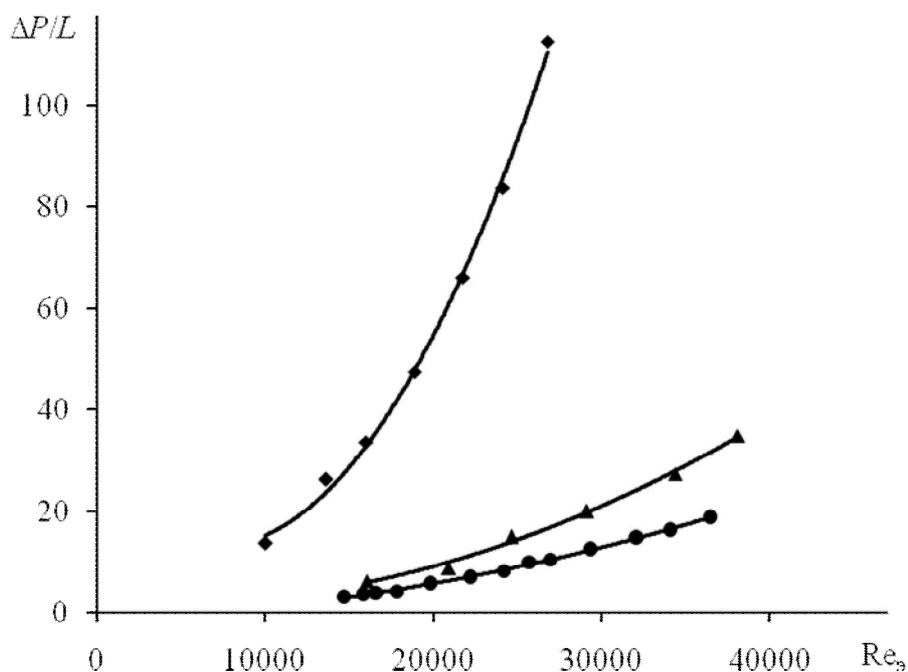


Рис. 3.9. Зависимость удельного перепада давления от числа Рейнольдса для различных типоразмеров насадки «Инжехим»: \blacklozenge - 24 мм; \blacktriangle – 35 мм; \bullet - 45 мм

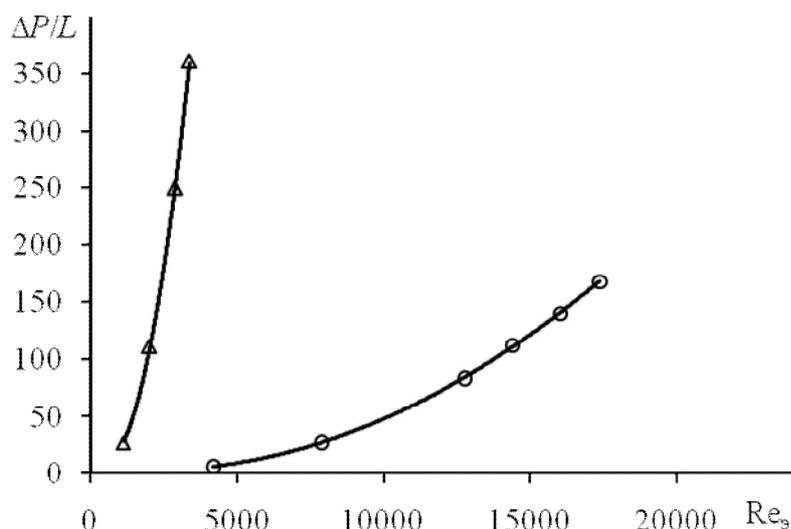


Рис. 3.10. Зависимость удельного перепада давления от числа Рейнольдса для различных типоразмеров насадки «Инжехим»: Δ – 8 мм; \circ – 16 мм

В результате представленных экспериментальных результатов можно сделать следующие обобщения. Для насадки с номинальным размером 24 мм при $Re_3 = 10^4$ до $Re_3 = 25 \cdot 10^2$ среднее значение f_3 можно принять равным $f_3 = 0,827$.

Для насадки 35 мм при $Re_3 = 16 \cdot 10^3$ до $Re_3 = 38 \cdot 10^3$ среднее значение f_3 можно принять равным $f_3 = 0,528$.

Для насадки 45 мм при $Re_3 = 14 \cdot 10^3$ до $Re_3 = 36 \cdot 10^3$ среднее значение f_3 можно принять равным $f_3 = 0,4$.

Для насадки 8 мм коэффициент сопротивления аппроксимируется выражением $f_3 = 0,12 \cdot Re^{0,26}$.

Для насадки 16 мм коэффициент сопротивления аппроксимируется выражением $f_3 = 0,07 \cdot Re^{0,25}$. Напомним, что $\lambda = 4f_3$ или $\xi = 4f_3$.

Результаты гидравлических исследований используются для расчета промышленных статических смесителей [290].

3.3.3. Коэффициенты перемешивания и турбулентная вязкость

В данном разделе для оценки эффективности смешения жидких сред и жидкостей с мелкодисперсной фазой рассмотрены подходы определения коэффициентов перемешивания и турбулентного обмена в каналах и проточных смесителях с насадкой [290].

Известен подход, когда все гидродинамические эффекты – турбулентная диффузия, продольное и поперечное перемешивание в потоке могут быть приближенно описаны с использованием эффективного коэффициента [289, 292]:

$$D_{эф} = D_T + D_{пп} + D_{п}, \quad (3.11)$$

где D_T – коэффициент турбулентной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; D_{III} – коэффициент продольного перемешивания, $\text{м}^2/\text{с}$; D_{II} – коэффициент поперечного перемешивания, $\text{м}^2/\text{с}$. Здесь молекулярная диффузия не учитывается, т.к. на эффективность перемешивания она практически не влияет.

Поскольку поперечная неравномерность и ее влияние уменьшается при усилении поперечного перемешивания, используется допущение, что $D_{\text{II}} = f(d_a)/D_{\perp}$. Тогда:

$$D_{\text{эф}} = D_{\parallel} + f(d_a)/D_{\perp}, \quad (3.12)$$

где D_{\parallel} , D_{\perp} – коэффициенты продольной и поперечной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$.

Уравнение массопереноса (двухмерной конвективной диффузии) записывается в виде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_{\text{ср}} \frac{\partial C}{\partial z} = D_{\parallel} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + D_{\perp} \frac{\partial^2 C}{\partial r^2}, \quad (3.13)$$

где C – концентрация вещества в потоке; t – время, с; z , r – вертикальная (продольная) и поперечная координаты, м; $u_{\text{ср}}$ – средняя скорость потока, м/с.

В одномерном приближении записывают:

$$D_{\text{эф}} = D_{\parallel} + D_{\text{II}} \quad (3.14)$$

Величина D_{II} учитывает вклад, вносимый в $D_{\text{эф}}$ поперечным распределением скоростей, т.е. поперечной неравномерностью. Таким образом, введение эффективного коэффициента диффузии $D_{\text{эф}}$, описывающего все гидродинамические эффекты, в том числе распределение скоростей по сечению, позволяет в одномерном приближении описать поперечную неравномерность как возрастание продольного перемешивания.

Следует отметить, что в ряде случаев коэффициент D_{II} может быть значительно больше D_T .

Для ламинарных течений Тейлор показал, что двухмерное уравнение (3.13) может быть сведено к одномерной задаче с введением эффективного коэффициента диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_{\text{ср}} \frac{\partial C}{\partial z} = D_{\text{эф}} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}, \quad (3.15)$$

где

$$D_{\text{эф}} = D + \frac{u^2 R^2}{48D}. \quad (3.16)$$

Здесь используется коэффициент молекулярной диффузии D , м²/с; u – скорость потока в поперечном сечении, м/с.

Учет молекулярной диффузии важен при малых значениях числа Пекле $Pe = u_{\text{ср}}R/D < 100$.

Рассмотренный выше подход (уравнение (3.13)) сводится к рассмотрению задачи – от каких параметров зависят коэффициенты продольной и поперечной диффузии D_{\parallel} и D_{\perp} .

Например, теоретическое рассмотрение задачи для случая, когда взаимодействует зернистая среда и газ (при отсутствии застойных зон), приводит к следующим соотношениям

$$D_{\parallel} = 0,5d_{\text{з}}u, \quad D_{\perp} = 0,15d_{\text{з}}u, \quad (3.17)$$

где $d_{\text{з}}$ – эквивалентный диаметр зернистого слоя, м.

Для турбулентного потока в цилиндрическом канале Тейлор получил:

$$D_{\text{эф}} = 10,1Ru_*, \quad (3.18)$$

где R – радиус канала, м; u_* – динамическая скорость трения, м/с, $u_* = \sqrt{\tau_{\text{ср}}/\rho}$; $\tau_{\text{ср}}$ – касательное напряжение на стенке, Па; ρ – плотность среды, кг/м³.

В дальнейшем формула (3.18) Тейлором была записана с использованием коэффициента гидравлического сопротивления канала λ :

$$D_{\text{эф}} = 3,75Ru_{\text{ср}}\sqrt{\lambda}, \quad (3.19)$$

где динамическая скорость выражена в виде $u_* = u_{\text{ср}}\sqrt{\lambda/8}$.

Отмечается, что сопоставление теоретических и опытных коэффициентов $D_{\text{эф}}$ показывает их значительное расхождение. Однако сама форма записи $D_{\text{эф}} = f(R, u_*)$ является перспективной, т.к. позволяет вычислять эффективный коэффициент перемешивания на основе использования выражений для гидравлического сопротивления канала.

Согласно предложенной Л.Г. Лойцяным формулировки гипотезы «локальности» – механизм турбулентного переноса импульса полностью определяется заданием местных значений производных от осредненных скоростей по поперечной к направлению потока координате и физических

свойств жидкости. Исходя из этого, для турбулентной вязкости широко используется соотношение

$$v_T = f(u_*, v, y). \quad (3.20)$$

Можно выделить наиболее простые зависимости для $v_T = f(y)$:

– Х.Б. Сквайр [293]:

$$v_T = 0 \quad \text{при} \quad 0 \leq y^+ \leq 7,8; \quad (3.21)$$

$$v_T = \chi(u_* y - 7,8v) \quad \text{при} \quad y^+ \geq 7,8 \quad (3.22)$$

– М.Д. Миллионщиков [294], И.О. Хинце, В.В. Ловчиков [295]:

$$v_T = 0 \quad \text{при} \quad y < \delta; \quad (3.23)$$

$$v_T = \chi u_* (y - \delta) \quad \text{при} \quad y > \delta; \quad (3.24)$$

– С.Ф. Фильдышев [296]:

$$v_T = \chi u_* y \quad \text{при} \quad y^+ \gg 11,6; \quad (3.25)$$

– А.Д. Альтшуль [297]:

$$v_T = v + \chi u_* y. \quad (3.26)$$

Следует отметить, что за пределами вязкого подслоя, как в моделях Прандтля, так и Кармана используется зависимость (3.25). С использованием данной зависимости получен известный логарифмический профиль осредненной скорости в турбулентной области пограничного слоя.

Из (3.18) и (3.25) очевидна идентичность формы записи обменных коэффициентов, т.к. эффективность турбулентного перемешивания зависит от касательного напряжения (динамической скорости трения) и поперечной координаты.

Энергия пульсационного движения, отнесенная к единице массы жидкости и передаваемая в тепло, равна [298]:

$$\varepsilon = v \left[\begin{aligned} &2(\overline{\partial u' / \partial x_1})^2 + 2(\overline{\partial v' / \partial x_2})^2 + 2(\overline{\partial w' / \partial x_3})^2 + \overline{(\partial u' / \partial x_2 + \partial v' / \partial x_1)}^2 + \\ &+(\overline{\partial u' / \partial x_3 + \partial w' / \partial x_1})^2 + \overline{(\partial w' / \partial x_2 + \partial v' / \partial x_3)}^2 \end{aligned} \right], \quad (3.27)$$

где u' , v' , w' – компоненты пульсационной скорости в проекциях на соответствующей оси.

В условиях локальной изотропной турбулентности компоненты пульсационной скорости и их частные производные во всех направлениях одинаковы.

Для локальной изотропной турбулентности в случае свободных турбулентных потоков средние квадраты частных производных компонент пульсационной скорости можно выразить в виде краткого среднего квадрата частной производной $\partial v' / \partial x_1$. Тогда диссипация энергии турбулентности:

$$\varepsilon = 15\nu \left(\frac{\partial v'}{\partial x_1} \right)^2. \quad (3.28)$$

Это соотношение для случая пристеночной турбулентности, имеющей место в жидкости, взаимодействующей с поверхностью газовой струи, приводит к ошибкам. В условиях локальной изотропной турбулентности за внешней границей пограничного слоя соотношение изотропности запишется в виде:

$$\left(\overline{\frac{\partial v'}{\partial x_1}} \right)^2 = \frac{1}{2} \left(\overline{\frac{\partial u'}{\partial x_1}} \right)^2, \quad (3.29)$$

где $\overline{\frac{\partial v'}{\partial x_1}}$ – производная от поперечной пульсационной скорости в продольном направлении Ox ; $\overline{\frac{\partial u'}{\partial x_1}}$ – производная от продольной составляющей u' .

Тогда для энергии турбулентности ε изотропного движения за пределами пограничного слоя следует соотношение [299]:

$$\varepsilon = \frac{15}{2} \nu \left(\frac{\partial u'}{\partial y} \right)^2. \quad (3.30)$$

Используя приближенное соотношение:

$$\left(\overline{\frac{\partial u'}{\partial y}} \right)^2 = \overline{\frac{\partial u'}{\partial y}} \cdot \overline{\frac{\partial u'}{\partial y}}, \quad (3.31)$$

получим:

$$\varepsilon = \frac{15}{2} \nu \overline{\frac{\partial u'}{\partial y}} \cdot \overline{\frac{\partial u'}{\partial y}}. \quad (3.32)$$

Принимая турбулентность в канале, близкой к изотропной, Таунсенд записал скорость диссипации энергии в виде

$$\varepsilon \sim \frac{(v')^3}{l}, \quad (3.33)$$

где v' – пульсационная скорость, м/с; l – масштаб турбулентности, м.

По определению турбулентная вязкость записывается в виде $\nu_T = \overline{v'l}$, а касательное напряжение $\tau = \rho \overline{v'u'}$, где v' и u' – поперечная и продольная составляющие пульсационной скорости. При изотропной турбулентности имеем $\overline{v'} = \overline{u'} = u_*$. Тогда из выражения (3.32) и (3.33) получим среднее значение в ядре потока [300]:

$$\nu_T = 7,5 \frac{u_*^4}{\varepsilon}, \quad (3.34)$$

где $\overline{\varepsilon}$ – средняя объемная диссипация энергии, $\text{с}^2/\text{м}^3$.

Из выражения (3.25) средняя турбулентная вязкость при $y \geq \delta$

$$\nu_T = \chi u_* \delta. \quad (3.35)$$

Рассмотрим применение выражений (3.34) и (3.35) для турбулентного потока в трубе.

Динамическая скорость в трубе:

$$u_* = u_{\text{ср}} \sqrt{\lambda/8}. \quad (3.36)$$

Коэффициент сопротивления по Блазиусу ($3 \cdot 10^3 < \text{Re} < 10^5$):

$$\lambda = \frac{0,316}{\text{Re}^{0,25}}, \quad (3.37)$$

и по Никурадзе ($\text{Re} > 10^4$):

$$\lambda = 0,0032 + \frac{0,021}{\text{Re}^{0,237}} \quad (3.38)$$

где $\text{Re} = u_{\text{ср}} d / \nu$ – число Рейнольдса.

Средняя скорость диссипации энергии в пристенном слое равна

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\tau u_{\text{cp}} F}{\rho F \delta} = \frac{u_{\text{cp}} u_*^2}{\delta} = \frac{u_{\text{cp}}^3 \lambda}{8\delta}, \quad (3.39)$$

где F – площадь поверхности трубы, м^2 .

Рассмотрим пример расчета среднего значения v_T по (3.34) и (3.35).

Среднюю толщину турбулентного пограничного слоя найдем, используя логарифмический профиль скорости в трубе

$$\frac{u}{u_*} = 5,75 \ln \frac{yu_*}{\nu} + 5,5 = 2,5 \ln \frac{yu_*}{\nu} + 5,5. \quad (3.40)$$

Отсюда при $y = \delta$ и $u = u_{\text{cp}}$

$$\delta = \frac{\nu}{u_*} \exp \left[\frac{1}{2,5} \left(\frac{u_{\text{cp}}}{u_*} - 5,5 \right) \right]. \quad (3.41)$$

U_v (3.34), (3.35) с $\bar{\varepsilon}$ (3.40) получаем средние значения v_T при $y \geq \delta$

$$v_T = 0,93 u_{\text{cp}} \delta \lambda, \quad (3.42)$$

$$v_T = 0,14 u_{\text{cp}} \delta \sqrt{\lambda}. \quad (3.43)$$

На рисунке 3.11 представлены зависимости v_T от числа Re по формулам (3.42) и (3.43).

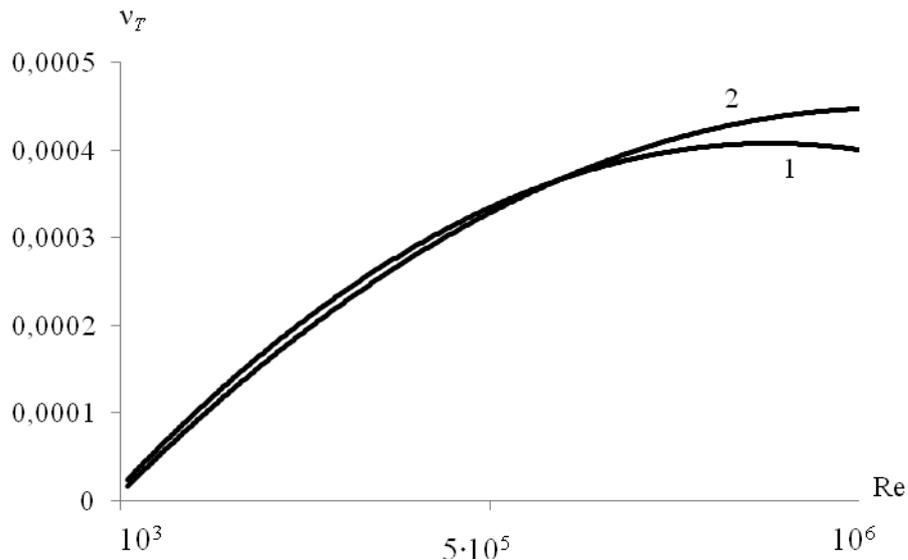


Рис. 3.11. Зависимость средней турбулентной вязкости в трубе от числа Рейнольдса.

1-расчет по формуле (3.42); 2- расчет по формуле (3.43).

Из представленных расчетов видно удовлетворительное согласование результатов расчета средних v_T с использованием теории изотропной турбулентности и модели пограничного слоя Прандтля.

Рассмотрим турбулентное движение среды в трубах с зернистой шероховатостью в трех случаях:

1. Первый предельный режим – бугорки шероховатости погружены в вязкий подслой и их наличие не нарушает ламинарного подслоя, т.е. шероховатая труба практически является гидравлически гладкой.

2. Второй предельный режим – бугорки шероховатости выходят за пределы вязкого подслоя и происходит отрывное обтекание бугорков, что приводит к сопротивлению плохо обтекаемых тел. Такой режим называют режимом развитой шероховатости.

3. Промежуточный режим – когда высота шероховатости близка к высоте вязкого подслоя

Рассмотрим второй предельный режим, который имеет важное значение для интенсификации теплообменных процессов и характеризуется ростом гидравлического сопротивления.

Для этого режима профиль скорости описывается формулой

$$\frac{u}{u_*} = 5,75 \ln \frac{y}{k} + 8,48 \quad (3.44)$$

а коэффициент сопротивления имеет вид

$$\lambda = \left(2 \log \frac{a}{k} + 1,74 \right)^{-2}, \quad (3.45)$$

где a/k – эквивалентная относительная шероховатость.

Из выражения (3.44) средняя толщина пограничного слоя

$$\delta = k \cdot \exp \left[0,174 \left(\frac{u_{\text{ср}}}{u_*} - 8,48 \right) \right]. \quad (3.46)$$

Рассмотрим применение выражения (3.25) для насадочного статического смесителя.

В работах [193, 301, 302] получено выражение для средней динамической скорости на поверхности неупорядоченных насадок в виде:

$$u_* = 1,8 \left(\frac{\bar{\varepsilon} \nu}{\rho} \right)^{1/4} = 1,8 \left(\frac{\Delta P u_{cp} \nu}{H \rho} \right)^{1/4}, \quad (3.44)$$

где $\bar{\varepsilon}$ – средняя диссипация энергии в слое насадки, Вт/м³.

Перепад давления в слое насадки:

$$\Delta P = \xi H \frac{\rho u_{cp}^2}{2d_3}. \quad (3.45)$$

где $\xi = 4f_3$ (разделы 3.3.1 и 3.3.2)

Из (3.44) и (3.45) получим:

$$u_* = 1,8 \left(\frac{\xi u_{cp}^3 a_v \nu}{2\varepsilon_{св}^3} \right)^{1/4}. \quad (3.46)$$

Если использовать выражение (3.25), где в качестве характерного размера взять эквивалентный радиус насадки, получим:

$$v_T = \chi u_* d_3 / 2. \quad (3.47)$$

С динамической скоростью (3.44):

$$v_T = 0,9 \chi d_3 \left(\frac{\bar{\varepsilon} \nu}{\rho} \right)^{1/4} = 0,36 d_3 \left(\frac{\Delta P u_{cp} \nu}{H \rho} \right)^{1/4}. \quad (3.48)$$

Или с учетом (3.46):

$$v_T = 0,36 d_3 \left(\frac{\xi u_{cp}^3 \nu}{2d_3} \right)^{1/4}. \quad (3.49)$$

Данное выражение позволяет оценить эффективность турбулентного переноса в статическом смесителе насадочного типа [288].

Коэффициент продольного перемешивания при $Re < 2$ можно представить в виде [292]:

$$D_{II} = 0,5 u_{cp} d_H + v_T, \quad (3.50)$$

где d_H – диаметр элемента насадки, м.

Рассматривая движение потока в слое насадки как по эквивалентному каналу из (3.18) запишем:

$$D_{\text{эф}} = 10,1d_3 u_* . \quad (3.51)$$

С динамической скоростью (3.46) из (3.51) получим:

$$D_{\text{эф}} = 18,18d_3 \left(\frac{\xi u_{\text{cp}}^3 v}{2d_3} \right)^{1/4} . \quad (3.52)$$

Из выражения (3.52) следует, что идентичных конструктивных характеристик (т.е. на a_v и $\varepsilon_{\text{св}}$) и одинаковой средней скорости среды эффективный коэффициент будет по значению коэффициента сопротивления в степени $\xi^{0,25}$ для различных типов насадок. Но, очевидно, что для разнотипных насадок добиться одинаковых значений на a_v и $\varepsilon_{\text{св}}$ (отсюда и по d_3) затруднительно, выберем наиболее близкие характеристики.

Керамические кольца Рашига 50x50мм $a_v = 110 \text{ м}^2/\text{м}^3$; $\varepsilon_{\text{св}} = 0,735$.

Насадка «Инжехим» 45 мм $a_v = 101 \text{ м}^2/\text{м}^3$; $\varepsilon_{\text{св}} = 0,976$.

Результаты расчета $D_{\text{эф}}$ (3.52) для различных типов и размеров насадок представлены на рис. 3.12–3.14.

Таблица 3.1
Сравнение нерегулярных насадок «Инжехим» 8 мм и керамических колец Рашига 10×10×1,5 мм

Характеристики насадок	Кольца Рашига	Инжехим
Эквивалентный диаметр d_3	0,006	0,004
Удельная поверхность насадки a_v	440	1000
Отношение объема воды к объему насадки $\varepsilon_{\text{св}}$	0,7	0,99

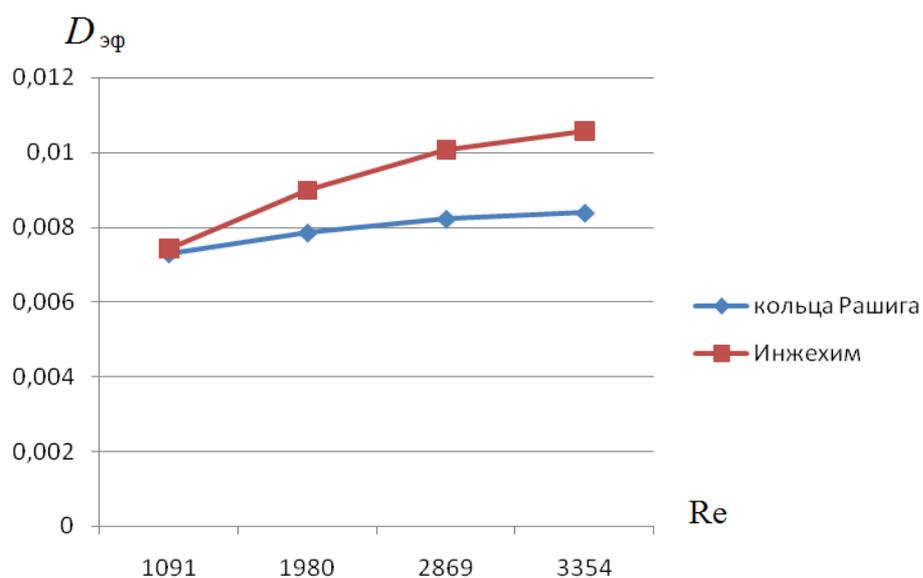


Рис. 3.12. Зависимость $D_{эф}$ от Re для насадок 8 и 10 мм (табл. 3.1).

Таблица 3.2
Сравнение нерегулярных насадок «Инжехим» 16 мм и керамических колец Рашига 15×15×2 мм

Характеристики насадок	Кольца Рашига	Инжехим
Эквивалентный диаметр d_3	0,009	0,0139
Удельная поверхность насадки a_v	330	270
Отношение объема воды к объему насадки $\epsilon_{св}$	0,7	0,938

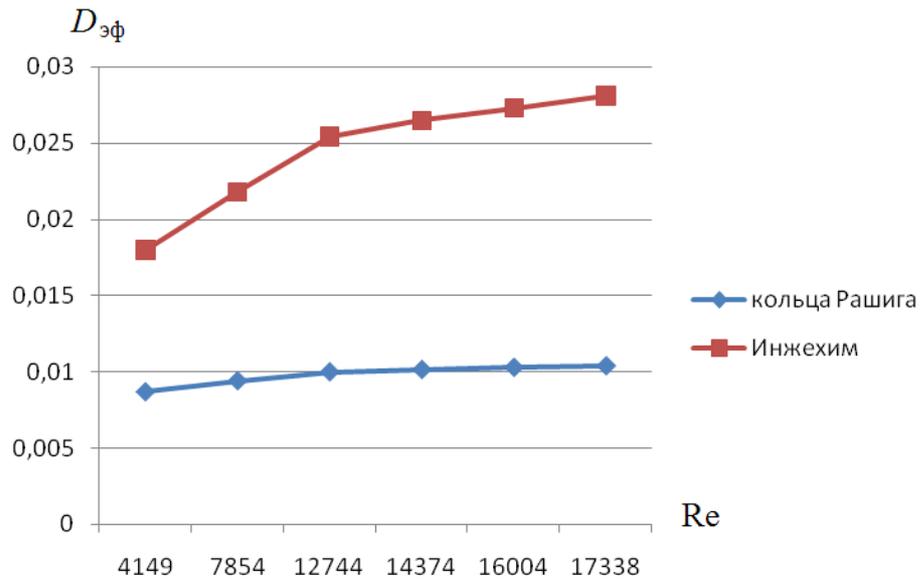


Рис. 3.13. Зависимость $D_{эф}$ от Re для насадок из табл. 3.2.

Таблица 3.3
Сравнение нерегулярных насадок «Инжехим» 24 мм и керамических колец Рашига 25×25×3 мм

Характеристики насадок	Кольца Рашига	Инжехим
Эквивалентный диаметр $d_э$	0,015	0,023
Удельная поверхность насадки a_v	200	168
Отношение объема воды к объему насадки $\epsilon_{св}$	0,74	0,961

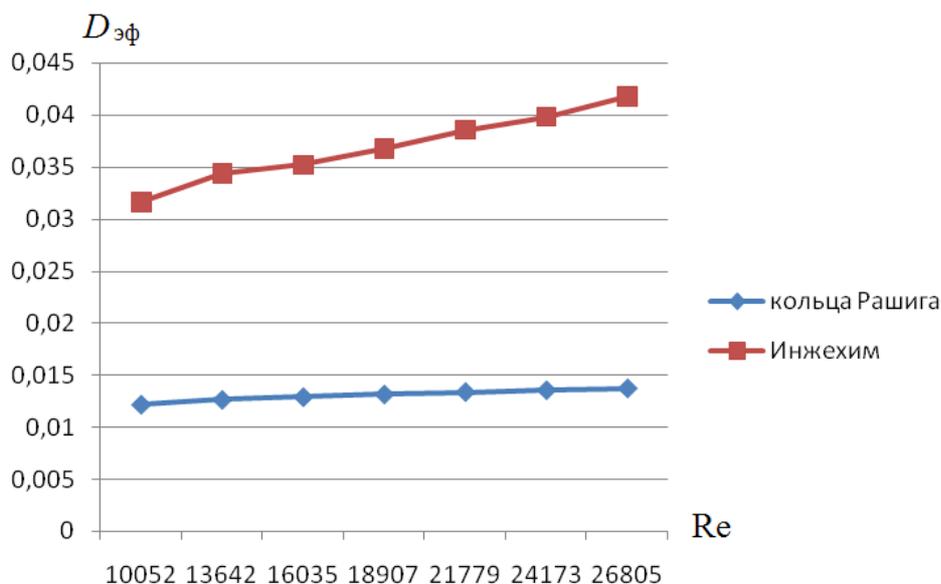


Рис. 3.14. Зависимость $D_{эф}$ от Re для насадок из табл. 3.3.

Полученные в данном разделе выражения могут использоваться для оценки эффективности перемешивания сред в статических смесителях.

3.4. Модернизация схемы мазутного хозяйства Казанской ТЭЦ-1

Казанская ТЭЦ-1 является филиалом ОАО «Генерирующая компания», которая обеспечивает электрической и тепловой энергией потребителей Вахитовского, Приволжского и Советского районов г. Казани. Установленная мощность КТЭЦ-1: электрическая – 220 МВт, тепловая – 630 Гкал/ч. В настоящее время на КТЭЦ-1 установлены 5 турбоагрегатов суммарной мощностью 220 МВт, 6 энергетических котлоагрегатов паропроизводительностью 1635 т/час, 2 водогрейных котлоагрегата ПТВМ-50. Основными структурными единицами КТЭЦ-1, как и любой другой ТЭС, являются топливно-транспортный цех (ТТЦ), химический цех (ХЦ), котлотурбинный цех (КТЦ) и электрический цех (ЭЦ). Топливный цех включает в себя газовое и мазутное хозяйство. Газ на КТЭЦ-1 используется в качестве основного топлива, мазут – резервного и аварийного топлива.

Мазутное хозяйство КТЭЦ-1 представляет собой одноступенчатую схему мазутонасосной без насосов второго подъема (рис. 3.14). В схеме имеются разделенные контуры подачи мазута в котельную, циркуляционного разогрева и перемешивания мазута в резервуарах. По проекту для КТЭЦ-1 было предусмотрено строительство мазутного хозяйства как для основного вида топлива, поэтому мазут хранится в резервуарах в «горячем» состоянии для предотвращения влаготстоя, что обеспечивается рециркуляцией. Схема внутренней рециркуляции закрытая: основной резервуар – насос рециркуляции 6 марки 10НД-6х1 с подачей 450 м³/ч – подогреватель мазута рециркуляции 1 марки ПМ-13-120 с подачей 120 т/ч – фильтр грубой очистки 4 марки ФМ-10-120 (пять отверстий на 1 см²) – основной резервуар.

Перед подачей в КТЦ мазут проходит по второму контуру, где осуществляется его подогрев в основных мазутоподогревателях 2 марки ПМ-40-30, которые установлены вне здания мазутонасосной в количестве семи единиц. Они имеют производительность 30 т/ч. После мазутоподогревателей установлены фильтры тонкой очистки 3 типа ФМ-40-30 (40 отверстий на 1 см²) в количестве семи единиц, предназначенные для защиты форсунок котлов от загрязнения. Как и во всем мазутном хозяйстве, на мазутонасосной станции используется пар с параметрами $t = 200-250^{\circ}\text{C}$, $p = 0,8-1,6$ МПа. Конденсат пара поступает в колодец 8, откуда с помощью конденсатных насосов 7 подается в цех химводоочистки, где подвергается очистке от мазута, затем повторно используется в цикле станции [23].

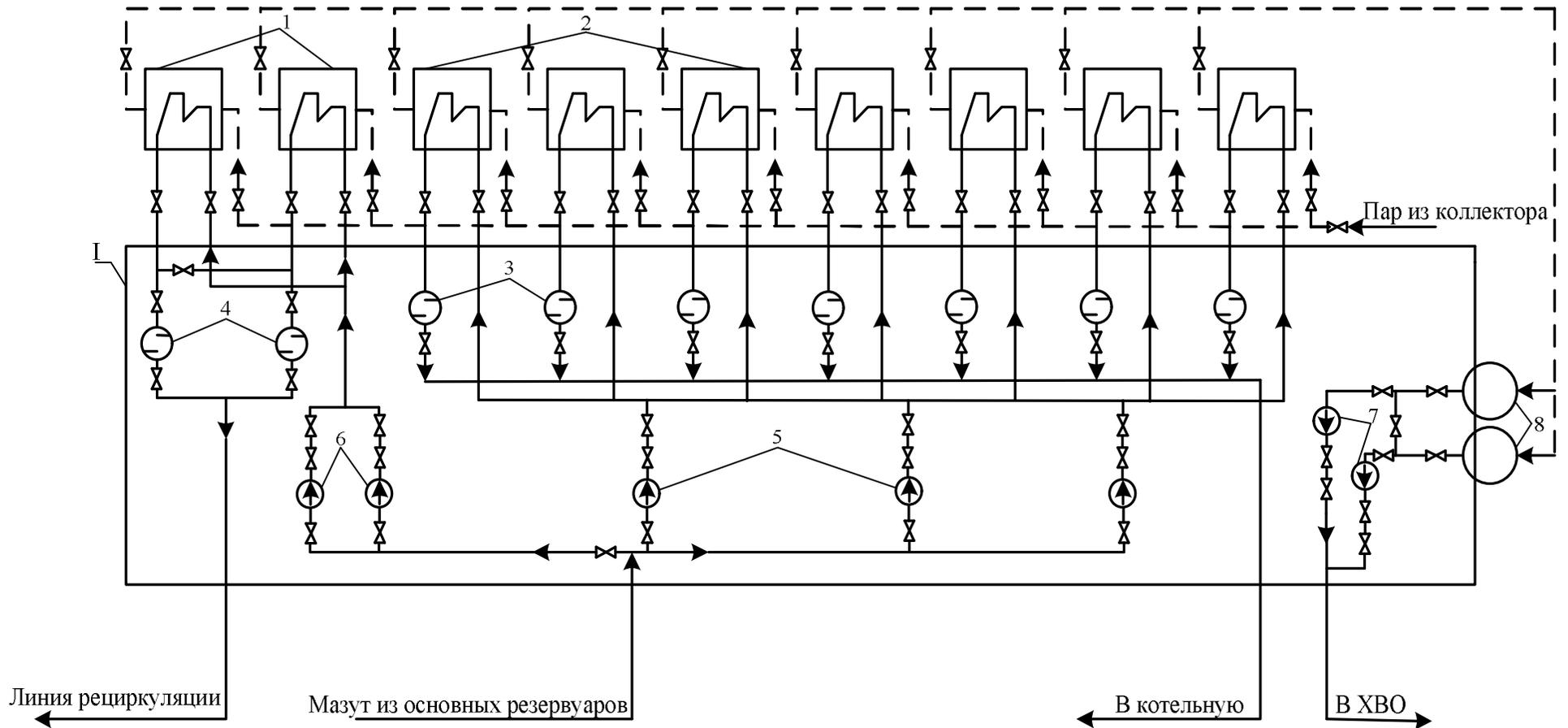


Рис. 3.14. Принципиальная схема одноступенчатой мазутонасосной станции Казанской ТЭЦ-1:

I - здание мазутонасосной; 1 - мазутные подогреватели рециркуляции; 2 - мазутные подогреватели основные;
 3 - мазутные фильтры тонкой очистки; 4 - мазутные фильтры грубой очистки; 5 - мазутные насосы основные;
 6 - мазутные насосы рециркуляции; 7 - конденсатные насосы; 8 - конденсатные баки

Оборудование мазутонасосной предназначено для надежной, бесперебойной подачи топлива в топку котлов в необходимом количестве и при рабочих параметрах: температура мазута 120°C; влажность мазута не более 5%; содержание серы не более 2,5%; давление мазута в напорных магистралях не менее 35 кгс/см²; вязкость мазута 2,5°ВУ.

Мазутонасосная может работать в следующих режимах:

- поддержания оборудования и мазутопроводов в рабочем состоянии с целью обеспечения готовности к переводу котлов на сжигание мазута;
- подачи мазута в котельную для сжигания.

Для поддержания режима работы мазутонасосной необходимо обеспечить постоянный проток мазута в мазутном контуре мазутонасосной и котлов с целью предотвращения застывания мазута и образования парафинистых пробок по тракту. Проток должен осуществляться горячим мазутом с температурой не ниже 70°C.

Таким образом, для включения присадочного хозяйства в систему подготовки мазута к сжиганию следует учесть все требования, предъявляемые к работе оборудования мазутного хозяйства КТЭЦ-1. Согласно требованиям была разработана схема дозирования присадки во всасывающий коллектор мазутных насосов (рис. 3.15). Мазут при температуре 60-80°C следует смешивать с присадкой в аппарате с мешалкой и насосами-дозаторами 6 подавать во всасывающий коллектор основных мазутных насосов марки 5НС6х8 и марки НК65/35-240, предназначенных для подачи мазута с присадкой через подогреватели высокого давления и фильтры тонкой очистки на сжигание в парогенераторы.

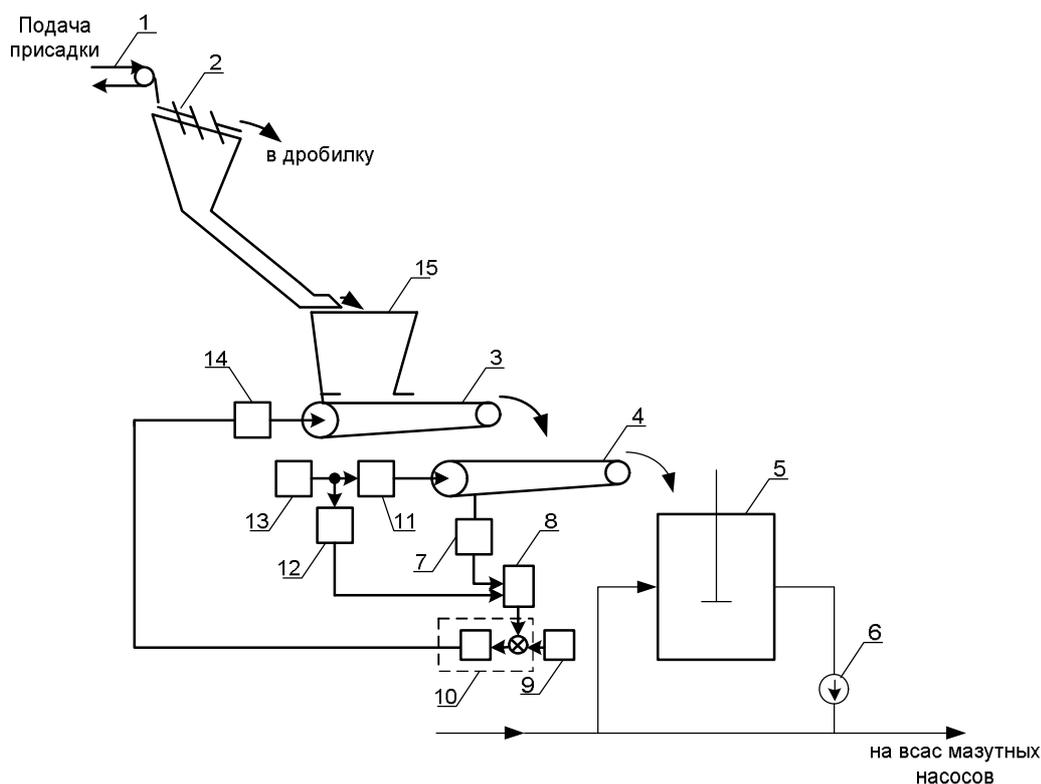


Рис. 3.15. Принципиальная схема дозирования присадки во всасывающий коллектор мазутных насосов.

1 – питатель, 2 – грохот, 3 - питатель, 4 – весоизмерительный транспортер, 5 – аппарат с мешалкой, 6 – насос-дозатор, 7 - силоизмерительный преобразователь, 8 – сумматор сигналов, 9 – задатчик расхода массы присадки, 10 – регулятор, 11 – электродвигатель, 12 - преобразователь частоты, 13 - источник напряжения, 14 – привод питателя, 15 - промежуточный бункер.

Согласно схеме дозирования присадки во всасывающий коллектор мазутных насосов КТЭЦ-1 необходимо установить дополнительное оборудование, перечень которого приведен в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Перечень оборудования для схемы дозирования присадки во всасывающий коллектор мазутных насосов КТЭЦ-1

№ п/п	Наименование оборудования	Количество
1	Питатель	1
2	Вибросито или грохот	1
3	Ленточный весовой дозатор	1
4	Аппарат с мешалкой	1
5	Емкость	1
6	Насос-дозатор	2
7	Дробилка	1

Так как на КТЭЦ-1 функционирует корпус по переработке шлама на территории шламоотстойников, то установленное оборудование может быть использовано для нужд присадочного хозяйства. Например, для размалывания крупной фракции шлама, которая отсеивается на вибросите, можно использовать установку тонкого растирания, уже установленную в цехе по переработке шлама.

Таким образом, согласно приведенным рекомендациям, предложенная многофункциональная присадка к топочному мазуту в виде обезвоженного карбонатного шлама вполне может быть внедрена на базе одноступенчатой схемы мазутного хозяйства Казанской ТЭЦ-1 [303].

3.5. Технико-экономическая оценка

Для внедрения дозировочного комплекса присадки к мазуту в систему топливного хозяйства Казанской ТЭЦ-1 необходимо провести оценку ее экономической эффективности. Согласно современным методам, наиболее корректной экономической оценкой эффективности инвестиций является метод расчета чистого дисконтированного дохода (ЧДД) [304-306].

Информационной базой для расчёта эффективности инвестиций является поток платежей (поток наличности или cash flow). Поток платежей формируется на основе показателей “чистого дохода” и инвестиционных расходов. Под чистым доходом D понимается общий доход, полученный в каждом временном отрезке t за вычетом затрат, связанных с его получением. В платежи входят все прямые и косвенные расходы (топливо, оплата труда, материалы и т.д., а также налоги). Амортизационные отчисления в состав этих расходов не включаются, т.к. эти средства остаются на предприятии для возмещения износа основных фондов и для расширенного воспроизводства. Инвестиционные расходы отражаются в потоке платежей со знаком “-”.

Член потока наличности для временного отрезка t определяется:

$$Z_t = \Delta R_t - \Delta I_t - \Delta H_t - K_t, \quad (3.53)$$

где ΔR_t – объем увеличения реализации основной продукции предприятия при внедрении оборудования (если роста производства не происходит, то снижение любых затрат, не входящих в ΔI_t), руб.,

ΔI_t – изменение издержек производства при внедрении оборудования без амортизационных отчислений, руб.,

ΔN_t – изменение налогов, выплачиваемых предприятием, руб.,

K_t – инвестиционные расходы (капиталовложения, затраты на внедрение оборудования) в год t , руб.

Обычно, в практике экономических расчетов, принято все расчеты вести по годам, то есть год является тем временным отрезком, в пределах которого ведутся все экономические расчеты. И если специально не оговаривается временной отрезок, то единицей измерения является год.

Производственные затраты обычно именуется либо издержками производства, либо эксплуатационными расходами, либо текущими затратами. Все эти синонимы имеют одну и ту же экономическую сущность, поскольку призваны оценивать текущие производственные затраты, с которыми соотносятся все другие технико-экономические показатели производственно-хозяйственной деятельности. Принята следующая классификация производственных затрат И:

$$I = I_c + I_{зп} + I_a + I_э + I_p + I_v + I_n + I_{пр}, \quad (3.54)$$

где I_c – годовые издержки по оплате сырья, материалов, комплектующих и других основных предметов труда в производственном процессе; в энергетике основным «сырьем» для производственного процесса является топливо, в связи с чем эта статья обозначается I_t – топливная составляющая издержек;

$I_{зп}$ – годовые издержки по заработной плате;

I_a – годовые амортизационные отчисления от стоимости основных производственных фондов; аккумулируются в специальном амортизационном фонде, используемом на реновацию производства - приобретение новых основных фондов взамен физически и морально изношенных;

$I_э$ – годовые затраты на оплату энергетических ресурсов, потребляемых в процессе производства;

I_p – годовые затраты на ремонт основных производственных фондов;

I_v – годовые издержки на приобретение вспомогательных материалов, необходимых для производства; в энергетике сюда включают стоимость потребляемой воды.

I_n (N_t) – налоги включаемые в себестоимость производства, такие как единый социальный налог, плата за природные ресурсы и землю, плата за пользование водными объектами, платежи за загрязнение окружающей среды и т.д.;

$I_{пр}$ – прочие (общепроизводственные, общесистемные и т.п.) годовые издержки; на заработную плату административно-управленческого (непроизводственного) персонала, на содержание зданий, сооружений и

прочих объектов непроизводственного назначения, другие непроизводственные расходы.

Тогда зависимость для определения члена потока наличности будет следующая:

$$\begin{aligned} Z_t &= (R_t - I_t) - (R_t - I_t - L_t)\alpha_n - K_t, \\ D_t &= (R_t - I_t) - (R_t - I_t - L_t)\alpha_n, \end{aligned} \quad (3.55)$$

где R_t – объём реализованной продукции, I_t – текущие издержки без амортизационных отчислений, L_t – расходы, на которые распространяются налоговые льготы, α_n – налоговая ставка, D_t – чистый доход в год t , K_t – инвестиционные расходы в год t .

Конечное финансовое положение инвестиционного процесса определяется приведением (дисконтированием) членов потока наличности к определённому году инвестиционного периода. Это может быть любой год, в том числе и последний, но инвестора, прежде всего, интересует оценка будущих ожидаемых эффектов с ценовых позиций сегодняшних затрат. Для этого ожидаемые доходы приводятся к текущему времени (первому или нулевому году) с помощью дисконтирования, т.е. к началу инвестиционного периода.

Дисконтирование к началу инвестиционного периода предполагает, что если через t лет будет получен доход D , то при процентной ставке на капитал, равной p , приведенная (современная) величина дохода (дисконтный множитель) составит: $\frac{1}{(1+p)^{t-1}}$. Тогда дисконтирование членов потока

наличности к началу инвестиционного периода имеет вид:

$$ЧДД = \sum_{t=1}^T Z_t (1+p)^{1-t} = \sum_{t=1}^T [(R_t - I_t) - (R_t - I_t - L_t)\alpha_n - K_t] \times (1+p)^{1-t} \quad (3.56)$$

Рассчитанная по этой зависимости величина носит название чистого приведенного или дисконтированного дохода (Net Present Value, NPV). ЧДД (NPV) характеризует превышение суммарных денежных поступлений над суммарными затратами для данного проекта. Если величина ЧДД положительна, то проект может быть признан эффективным, если отрицательная, то снимается с рассмотрения. При двух и более проектах наиболее эффективным признаётся проект с большим значением ЧДД. В процессе расчёта ЧДД в какой-то год инвестиционного периода меняет своё значение с отрицательного на положительное – этот год и определяет срок окупаемости проекта.

Однако при необходимости рассчитываются и другие второстепенные показатели эффективности. Например, индекс доходности или прибыльности (ИД), который определяется как отношение суммы приведенных эффектов к капиталовложениям. Индекс доходности характеризует рентабельность проекта за расчётный период. Критерием прибыльности является

максимальная величина ИД. При отрицательном ИД проект не является эффективным в принципе. Определяется выражением $ИД = 1 + ЧДД / K_t$.

Срок окупаемости представляет собой минимальный временной интервал, за пределами которого эффект всегда положителен ($ЧДД > 0$), т.е. все виды издержек покрываются результатами эксплуатации. Показатель простой и удобный тем, что в условиях сильной инфляции или любой другой нестабильности позволяет отбраковывать менее эффективные проекты, т.е. ориентирует на получение максимальной прибыли в кратчайшие сроки.

Определяется выражением $T_{ок} = \sum_{t=0}^{T_{ок}} \frac{K_t}{ЧДД}$.

Расчёт экономической эффективности присадки к мазуту в виде карбонатного шлама водоподготовки ТЭС проводился для котла ТГМ-84«Б» при схеме дозирования присадки во всасывающий коллектор мазутных насосов. Затраты на внедрение оборудования рассчитывались по формуле:

$$K = K_{об} + K_{тр} + K_{мр}, \quad (3.57)$$

где $K_{об}$ – стоимость оборудования, $K_{тр}$ – стоимость трубопроводов (2% от стоимости оборудования), $K_{мр}$ – затраты на монтажные работы (20% от стоимости оборудования).

Годовые издержки по оплате сырья I_c были учтены в расчёте 5 кг присадки на одну тонну мазута. Годовые издержки по заработной плате $I_{зп}$ были учтены в расчёте на 4 новых сотрудника (работа предполагается посменная – 2 смены по 12 часов).

Годовые амортизационные отчисления I_a были приняты как 6 % от капитальных затрат. Годовые затраты на текущий ремонт основных производственных фондов I_p определялись как 18% от капитальных затрат. Прочие расходы $I_{пр}$ принимались как 27% от суммы годовых амортизационных отчислений и затрат на текущий ремонт вводимого оборудования [305].

Годовые затраты на оплату энергетических ресурсов, потребляемых в процессе производства, I_3 рассчитывались с учетом мощности вводимого оборудования (табл. 3.5) и себестоимости электроэнергии 70 коп. за 1 кВт ч.

Таблица 3.5
Перечень вновь вводимого оборудования

№ п/п	Наименование оборудования	Мощность, кВт	Стоимость, тыс. руб.	Количество, шт.
1	Питатель	4	150	1
2	Виброгрохот	2	33	1
3	Ленточный весовой дозатор	0,5	250	1
4	Аппарат с мешалкой	1,5	500	1
5	Емкость	-	100	1
6	Насос-дозатор	0,75	50	2

Предотвращенный ущерб атмосфере за счет снижения выбросов оксидов серы был рассчитан согласно [306] по формуле:

$$Y_{\text{пр}}^a = Y_{\text{уд}}^a \cdot (M_1^a - M_2^a) K_9^a \cdot J_d, \quad (3.58)$$

где $Y_{\text{уд}}^a$ – величина экономической оценки удельного ущерба от выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух (для Поволжского региона составляет 49,3 руб./усл.т), M_1^a, M_2^a – приведенная масса выбросов загрязняющих веществ (усл.т), K_9^a – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости состояния атмосферного воздуха территорий экономических районов России, определяется в соответствии с [160] (для Татарстана равен 1,9), J_d – индекс-дефлятор по отраслям промышленности, устанавливаемый Минэкономки России (для энергетики составляет 118,5).

Приведенная масса выбросов оксидов серы рассчитывалась по формуле:

$$M^{\text{SO}_2} = m^{\text{SO}_2} \cdot K_9^{\text{SO}_2}, \quad (3.59)$$

где m^{SO_2} – масса выброса в атмосферный воздух оксидов серы, т/год, $K_9^{\text{SO}_2}$ – коэффициент относительной эколого-экономической опасности (для выбросов оксидов серы равен 20) [307].

Предотвращенный ущерб земельным ресурсам за счет использования складированного отхода – шлама - был рассчитан согласно [160] по формуле:

$$Y_{\text{пр}}^{\text{п}} = H_c \cdot S \cdot K_э \cdot K_{\text{п}}, \quad (3.60)$$

где H_c – норматив стоимости земель (для Республики Татарстан составляет 206 тыс.руб./га); S – площадь почв и земель, сохраненная от деградации за отчетный период времени в результате проведенных природоохранных мероприятий, га; $K_э$ – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости территории (для Поволжского экономического района РФ составляет 1,9); $K_{\text{п}}$ – коэффициент для особо охраняемых территорий (для прочих земель равен 1,0).

На Казанской ТЭЦ-1 под шламоотвалы отведено 2,9 га земель, значит предотвращенный ущерб земельным ресурсам составит 1135,06 тыс.руб./год.

При проведении расчётов не учитывались социальные и иные внеэкономические эффекты, фактор риска и инфляция. Налоговая ставка была принята 24%. Результаты проведенного расчета представлены в табл. 3.6.

Таблица 3.6
Оценка экономической эффективности присадки к мазуту

№ п/п	Наименование показателей	Размерность	Величина
1	2	3	4
1	Расход мазута при максимально-допустимой нагрузке	тонна/ч	28,8
2	Стоимость мазута по факту на декабрь 2010 г.	руб./тонна	5882
3	Себестоимость присадки по факту на декабрь 2010 г.	руб./тонна	5500
4	Себестоимость электрической энергии по факту на декабрь 2010 г.	руб./кВт	0,7
5	Ориентировочная стоимость дозирующего комплекса присадки с учётом монтажа	тыс.руб.	1382,26
6	Среднегодовая стоимость присадки в расчёте 5 кг на одну тонну мазута	тыс.руб./год	6937,92

1	2	3	4
7	Среднегодовые затраты на заработную плату	тыс.руб./год	1000
8	Годовые затраты на обслуживание и ремонт дозирующего устройства	тыс.руб./год	248,81
9	Годовые затраты на амортизационные отчисления	тыс.руб./год	82,94
10	Годовые затраты на оплату энергетических ресурсов	тыс.руб./год	53,6
11	Годовые затраты на прочие расходы	тыс.руб./год	89,57
12	Экономия затрат на топливо при внедрении присадки	тыс.руб./год	7419,8
13	Снижение платежей за выбросы оксидов серы с учётом регионального коэффициента	тыс.руб./год	64,06
14	Снижение производственных издержек на проведение ремонтных работ, связанных с коррозией поверхностей нагрева	тыс.руб./год	8850
15	Эксплуатационные издержки I_t	тыс.руб./год	8412,84
16	Экономия от внедрения R_t	тыс.руб./год	16348,5
17	Чистый доход D_t ($\alpha_n = 24\%$)	тыс.руб./год	4980,58
18	Индекс доходности ИД	-	4,6
19	Срок окупаемости $T_{ок}$	мес.	4

Использование в расчётах такого методического подхода позволяет в допустимых рамках сделать принципиальные выводы об эффективности внедрения присадки к мазуту с учётом следующих факторов: стоимости

дозировочного устройства и присадки, типа котла, режимных факторов, характеристик мазута, затрат на ремонт поверхностей нагрева, удельных расходов топлива, потерь топлива на пуски котлов и региональных особенностей. Индекс доходности капитальных затрат изменяется от 4,6 и выше в зависимости от цены мазута и нормы дисконта, следовательно, при повышении цен на мазут эффективность применения присадки увеличивается [303, 307-311].

На основании теоретических, расчетных и экспериментальных данных разработана принципиальная схема дозирования присадки к мазуту, выбраны режимные и конструктивные характеристики смесителя для однородного распределения присадки в мазуте. Для расчета эффективности перемешивания присадки с мазутом разработано программное приложение с использованием среды разработки Microsoft Visual Studio.

Даны рекомендации по внедрению предложенной многофункциональной присадки к топочному мазуту в виде обезвоженного карбонатного шлама и дозировочного комплекса на базе одноступенчатой схемы мазутного хозяйства Казанской ТЭЦ-1.

Экономический эффект применения обезвоженного карбонатного шлама водоподготовки в качестве многофункциональной присадки к топочному мазуту составляет 4980,58 тыс. руб./год, срок окупаемости – 4 месяца при капитальных затратах 1382,26 тыс. руб. при условии, что мазут используется как основное топливо, а присадка в количестве 0,5 масс. % не снижает теплотворную способность мазута. Суммарный предотвращенный экологический ущерб составляет 1199,06 тыс. руб./год.

ГЛАВА 4

СЖИГАНИЕ ОБВОДНЕННОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА В КОТЕЛЬНЫХ И НА ТЭС

Обводнение мазутов происходит уже на стадии добычи нефти - при выходе ее из скважины вместе с сопутствующей пластовой водой и в процессе обессоливания нефти. Дальнейшее увеличение влаги в топочных мазутах происходит при их транспортировке, подготовки и хранении.

В нефтепродуктах вода может содержаться в виде простой взвеси, тогда она легко отстаивается при хранении, либо в виде стойкой эмульсии. Образование устойчивых нефтяных эмульсий приводит к большим финансовым потерям. После отделения воды от нефти в отстойниках и резервуарах часть нефти сбрасывается вместе с водой в виде эмульсии и загрязняет сточные воды [312].

В данной главе предложено решение проблемы подготовки и сжигания обводненных мазутов путем сжигания его в виде водотопливных эмульсий.

При использовании в котельных в качестве жидкого топлива высоковязких мазутов возникают трудности при подготовке их к сжиганию. В большинстве действующих и проектируемых промышленных и отопительных котельных разогрев мазута, доставляемого в железнодорожных цистернах, предусматривается с помощью водяного пара, что ведет к обводнению топлива в широких пределах (от 5 до 20%). Сжигание обводненного мазута без предварительной подготовки вызывает нарушение топочных процессов (вплоть до погасания пламени) и снижает экономичность топливосжигающих установок.

Задача использования обводненного жидкого топлива может быть решена путем сжигания его в виде водотопливных эмульсий [313, 314].

В мазутных хозяйствах тепловых электростанций, промышленных и отопительных котельных различают следующие способы подготовки обводненных мазутов:

1. При небольшом начальном обводнении топлива (до 10%) целесообразно уменьшить размеры частиц водной фазы в мазуте в процессе приема и подачи в резервуары и осуществлять его хранение в виде тонкодисперсной водомазутной эмульсии. Температура хранения эмульсии должна поддерживаться на уровне 30°C. При этом будут достигаться высокая однородность топлива и более равномерное распределение влаги по его объему. Такой процесс может быть осуществлен путем обработки обводненного мазута в диспергаторе роторно-пульсационного типа при его установке в мазутных хозяйствах котельных.

2. При больших значениях начального обводнения, когда диспергирование топлива перед подачей в резервуары мазутохранилища нецелесообразно, более эффективен интенсивный отстой воды из топлива в неэмульгированном состоянии при температуре 60-70°C в течение 80-100 ч. После этого возможно снижение влажности основной массы мазута до 6-10% путем удаления отстоявшейся воды и слоя топлива с высокой концентрацией

водной фазы в отдельный резервуар для дополнительного отстаивания, причем эффективность последнего будет достаточно высока вследствие больших размеров частиц и концентрации водной фазы.

Плотность мазута различных марок колеблется в сравнительно широких пределах от 0,95 для легких мазутов и до 1,06 для тяжелых крекинг - остатков. Подобные колебания относительной плотности оказывают существенное влияние как на характер отстоя мазута от влаги и механических примесей, так и на работу форсунок. При относительной плотности близкой к единице усложняется процесс отстоя, а при значениях ее 0,98-1,01 отстой за сравнительно короткое время (100-200 часов) практически не возможен. При еще большей плотности (около 1,05 и выше) мазут располагается в резервуарах ниже слоя воды, что полностью исключает возможность отстоя. Значительное влияние плотность мазута оказывает также и на расходные и дисперсионные характеристики форсунок.

Таким образом, задача эффективного использования обводненного жидкого топлива (до 10%) может быть решена путем сжигания его в виде водотопливных эмульсий.

4.1. Опыт применения водомазутной эмульсии (на примере Казанской ТЭЦ-1)

В работах [315-321] предложено комплексное решение по снижению выбросов оксидов азота и углерода и утилизации замазученных сточных вод ТЭС посредством создания и использования в качестве топлива ультратонкой ВМЭ. Разработана технология приготовления ВМЭ и ее подачи в котлоагрегат Казанской ТЭЦ-1 [322-324].

Цель работы заключалась в создании аппаратуры и технологии, позволяющей снизить выброс вредных веществ в атмосферу, и утилизировать замазученные сточные воды ТЭЦ. Исследования [320, 321, 325] показали, что перспективным является использование топлива в виде водомазутных эмульсий (ВМЭ) с применением в качестве добавки замазученных сточных вод.

На основе проведенных теоретических и экспериментальных данных был спроектирован роторно-пульсационный акустический аппарат низкого давления (РПАА). Проведенная научно-исследовательская работа была направлена на решение следующих технических задач: исследование возможности приготовления водомазутных эмульсий в РПАА; снятие реологических характеристик полученных композиций; проверка их устойчивости при длительном хранении; нахождение порога воспламенения эмульсии в зависимости от содержания воды в закрытой калориметрической бомбе.

Проведенные реологические исследования эмульсии показали, что полученная композиция по своим характеристикам незначительно отличается от исходного мазута. Более того, по своим гидромеханическим показателям мазутные эмульсии приближается к ньютоновским жидкостям,

что позволит легче осуществлять регулировку подачи топлива и в целом будет сказываться на стабильности насосного оборудования. Лабораторные испытания показали, что распыл топлива штатными форсунками улучшается. Коалесценция капель в эмульсии в течение всего срока наблюдения не замечена.

В закрытой калориметрической бомбе эмульсия воспламенялась при содержании воды до 18%. На основании полученных результатов была приготовлена опытная партия топливной эмульсии в количестве 3 тонн. Приготовленная композиция имела следующий состав: мазут – 60%, отработанное моторное масло – 20%, вода – 20%.

Первоначально, чтобы не проводить испытания сразу на действующей крупной тепловой станции (Казанской ТЭЦ-1), расположенной в центральной части города, были проведены предварительные испытания за городом. Приготовленная композиция была использована в качестве топлива в небольшой котельной завода ЖБИ «Татпотребсоюза». Результаты испытаний следующие:

- расход композиции был установлен такой же, что и для чистого мазута.

- подача топлива к котлу осуществлялась стабильно. В работе агрегатов никаких отклонений от обычной работы не наблюдалось. Снижение температурных режимов работы котла, падение его к.п.д. за счет снижения содержания мазута в топливе (20% воды) не наблюдалось. Визуально наблюдение за выбросом отработанных газов показало, что по сравнению со штатной работой котельной на чистом мазуте дым фактически отсутствует и имеет белый цвет. Полученные результаты испытаний, а также исследований по подбору оптимальных режимов работы установки, позволили создать опытно-промышленный РПАА высокого давления для Казанской ТЭЦ-1.

Основные технические характеристики РПАА:

Производительность – 20 т/час (без дополнительного насоса);

Потребляемая мощность, максимальная – до 75 кВт;

Минимальный размер капель эмульсии – 0,15 мкм;

Частота акустических колебаний – до 100 КГц;

Тип горения полученной эмульсии – устойчивое;

Рабочее давление – 50 кгс/см²;

Количество патентов, защищающих способ и конструкцию – 9.

Использование РПАА в топливном хозяйстве ТЭЦ возможно в 3 вариантах: на этапе выгрузки мазута из транспорта, в системе рециркуляции и непосредственно перед форсунками.

Для Казанской ТЭЦ-1 был выбран третий вариант схемы. Был изготовлен один РПАА производительностью 20 тонн/час на рабочее давление 40 атмосфер. Аппарат установлен и смонтирован в котлотурбинном цехе, может работать путем переключения соответствующих вентилях, как на трубопровод топливоподачи к форсункам, так и использоваться в системе рециркуляции топлива. В качестве дозатора воды был использован серийно выпускаемый шестеренчатый насос с регулируемым приводом, с проведением его предварительной тарировки по воде. Были проведены

промышленные испытания аппарата по снижению газовых выбросов. Для оценки эффективности разработанного метода снижения газовых выбросов была использована система контроля газовых выбросов, разработанная немецкой фирмой SICKAG [326].

На Казанской ТЭЦ-1 установлена автоматизированная система контроля выбросов (АСКВ), укомплектованная оборудованием немецкой фирмы SICKAG. Система регистрирует газовые выбросы трех котлов высокого давления ТГМ-84Б, подключенных к одной дымовой трубе. В состав АСКВ входят стационарные оптоэлектронные газоанализаторы, ультразвуковой измеритель расхода газов и система сбора и обработки информации. В дымовой трубе на отметке 82 м установлен VELOS 500 для измерения скорости и объемного расхода дымовых газов ультразвуковым методом. Также в дымовой трубе размещены газоанализатор GM 910 для определения концентраций SO₂ и NO. В газоходах котлов № 9 и 10 располагаются три прибора GM 31-4 для контроля за выбросами оксидов азота.

Система сбора и обработки информации позволяет в непрерывном режиме регистрировать, обрабатывать и сохранять информацию, поступающую от приборов.

Для оценки экологической эффективности применения РПАА на ТЭЦ-1 автором были сделаны следующие допущения:

Массовый выброс загрязняющего вещества складывается из суммы выбросов этого вещества через все газоходы, подключенные к дымовой трубе и определяется как произведение концентрации загрязняющего вещества на объемный расход дымовых газов. Поскольку АСКВ Казанской ТЭЦ-1 укомплектована приборами таким образом, что объемный расход измеряется только в дымовой трубе (т.е. измеряется суммарный расход отходящих газов от всех котлов), то в настоящий момент не представляется возможным достоверно измерить газовые выбросы от одного из котлов, в который подавалась ВМЭ, без отключения других. Поэтому экологическая эффективность установки определена расчетными методами, за основу взяты данные измерений АСКВ с работающим РПАА и без него. Испытания проводились с 20% ВМЭ.

В реальных условиях ТЭЦ-1 работает как на газообразном, так и на жидком топливе – мазуте. Работа на том или ином виде топлива обусловлена как погодными (температурными) условиями, так и сложными современными экономическими условиями, финансированием, задержкой или отсутствием поставок того или иного вида топлива и т.д. Как видно из табл. 5.1, возможно как одновременное потребление газа и мазута, так и работа на каком-либо одном виде топлива.

Таблица 4.1
Годовой расход топлива

Вид топлива	Год		
	1999	2000	2001
Газ(тыс. м ³)	426 573	348 520	292 733
Мазут (тн)	45 180	66 513	117 798

Испытания проводились следующим образом: к одному из работающих котлов был подведен дополнительный мазутопровод от РПАА. При одновременной работе всех остальных котлов в данный котлоагрегат подавалась частично ВМЭ. Причем следует отметить, что максимальная производительность аппарата соответствует лишь 20-25% от общего расхода топлива [326].

В табл. 4.2 представлены результаты замеров и расчетов за три месяца (февраль-апрель). Из табл. 4.2 видно общее снижение выбросов оксидов углерода и азота.

Таблица 4.2
Результаты работы Казанской ТЭЦ-1 на водомазутной эмульсии

Наименование	Февраль (с работающим РПАА)	Март (без РПАА)	Апрель (без РПАА)
1	2	3	4
Расход топлива (т.у.т):			
Мазут	38 356	110 771	9 977
Газ	18 602	44 162	27 557
Общий расход	56 958	54 933	37 534
% мазута в топливе	67,34	19,61	26,6
Общие выбросы вредных веществ в атмосферу (кг)			
СО	854	4 002	5 494
NO _x	199 320	270 574	143 828

Продолжение таблицы 4.2

1	2	3	4
Удельные выбросы, приходящиеся на единицу мазута (кг/т.у.т.)			
СО	0,022	0,372	0,55
NO _x	5,19	25,12	14,415
Экологический эффект (кг/т.у.т.) (в сравнении с работающим РПАА)			
СО		0,35	0,528
NO _x		19,93	9,225
Экологический эффект (%) (в сравнении с работающим РПАА)			
СО		94	96
NO _x		79,3	63,99

Таким образом, выбросы СО приходящиеся на единицу сжигаемого мазута снизились в среднем примерно на 95%, NO_x соответственно на 70%. Кроме того, при использовании даже одного РПАА возможно практически полностью исключить работу очистных сооружений по очистке сточных вод от нефтепродуктов.

Достигнуты следующие результаты от внедрения РПАА на Казанской ТЭЦ-1: выбросы СО на 1 т. у. т. сокращаются приблизительно на 95%, NO_x на 70%. Что помимо экологического эффекта даст ощутимый экономический эффект за счет экономии топлива и снижения платежей в экофонд.

4.2. Расчет эффективного соотношения эмульсии

Автором с сотрудниками была разработана методика проведения расчета эффективности использования водомазутных эмульсий. Проведен расчет выбросов для различных соотношений эмульсии. На основании проведенных расчетов выбрано оптимальное соотношение вода-топливо в эмульсиях [303, 327-329].

4.2.1. Теплота на подогрев воды и водяного пара

Скорость горения увеличивается за счет увеличения поверхности горения топлива. Увеличение поверхности горения топлива обуславливается вторичным диспергированием путем ввода воды в мазут, т.е. первичное диспергирование осуществляется форсуночным устройством камеры сгорания, диаметр капли составляет от 0,05 мм и меньше. Смешение топлива происходит в устройстве – эмульгаторе, установленном непосредственно перед форсункой. А вторичное диспергирование происходит уже в камере сгорания, при нагревании капли воды обволоченной пленкой мазута. Капля воды нагревается в течение 1,5 с. при температуре 1200°С, и вследствие чего за счет невысокой температуры кипения (испарения) воды, данная капля взрывается, разрывая на себе несущую пленку мазута на более мелкие капли, которые сгорают за время равное 0,04с. Мазут же без ввода в него воды, сгорает равномерно без взрыва, в течении 5-6 с. Из этого следует, что скорость сгорания увеличивается в 3 раза как минимум, Соответственно парогенератору будет передано в 3 раза больше количества теплоты в единицу времени, т.е. повысится его КПД. Но из-за того что в мазут вводится вода, являющаяся негорючим компонентом, то на подогрев этого компонента будет затрачиваться некоторое количество теплоты. В данном случае рассматривается изобарный процесс нагрева водяных паров, находящихся в открытом сосуде; давление водяных паров в этом случае остается постоянным и равным атмосферному давлению, тогда как температура водяных паров растет. Количество теплоты можно рассчитать по формуле:

$$q_{2-1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT, \quad (4.17).$$

Или

$$q_{2-1} = c_p^{cp} (T_2 - T_1), \quad (4.18)$$

где c_p^{cp} - средняя теплоемкость c_p в интервале температур $T_1 - T_2$.

Так как топливная смесь подводится в камеру сгорания при 90°С, а температура кипения (испарения) воды – 100°С, то изменение температуры будет в пределе:

$$T_2 - T_1 = 100^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}, \quad \Delta T = 10^\circ\text{C}, \quad c_p^{cp} = 1,0055.$$

Количество теплоты, затрачиваемое на подогрев водяных капель:

$$q_{2-1} = c_p^{cp} (T_2 - T_1) = 10,055 \text{ ккал/кг} \quad (4.19)$$

Топливная смесь нагревается в камере сгорания до 1200°C, а температура кипения (испарения) воды – 100°C, изменение температуры будет в пределе:

$$T_2 - T_1 = 1200^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}, \Delta T = 1100^\circ\text{C}, c_p^{\text{cp}} = 1,007.$$

Количество теплоты, затрачиваемое на подогрев водяного пара:

$$q_{2-1} = c_p^{\text{cp}}(T_2 - T_1) = 1,007 \times 1100^\circ\text{C} = 1107,7 \text{ ккал/кг} \quad (4.20)$$

Таким образом, суммируя количество теплоты, затраченное при нагреве капель воды и количество теплоты при нагреве водяных паров: $10,055 + 1117,755 = 1117,755$ ккал/кг, получаем количество теплоты, расходуемое на подогрев 1 кг воды.

Аналогичные расчеты проводятся для эмульсии мазут-вода в соотношениях 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, 60/40, 55/45, 50/50.

Результаты расчетов количества теплоты, идущей на подогрев воды, содержащейся в эмульсии (ккал/кг) сведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Расчетные данные количества теплоты на подогрев воды в эмульсии

Количество теплоты идущее на подогрев	Соотношение эмульсии мазут вода соответственно									
	95/5	90/10	85/15	80/20	75/25	70/30	65/35	60/40	55/45	50/50
$Q_{\text{подв}}$	58,88	111,7	167,6	223,5	279,4	335,3	391,2	447,1	502,9	558,8
	8	76	63	51	39	23	14	02	9	7

4.2.2. Теплота от сгорания водорода, присутствующего в воде

Рассмотрим диссоциацию $N_{H_2O}^0$ молей H_2O при давлении P и температуре T по реакции $H_2O \Leftrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$, α - равновесная степень диссоциации H_2O , т.е. доля распавшихся молекул H_2O . После установления равновесия по реакции $H_2O \Leftrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$ в смеси останется

$N_{H_2O}^0 = (1 - \alpha)N_{H_2O}^0$ молей H_2O ; появится $N_{H_2} = \alpha N_{H_2O}^0$ молей H_2 и $N_{O_2} = (\alpha/2)N_{H_2O}^0$ молей O_2 . Суммарное число молей будет равно:

$$N_{\Sigma} = N_{H_2O} + N_{H_2} + N_{O_2} = (1 + \alpha/2)N_{H_2O}^0. \quad (4.21)$$

Мольные доли компонентов в смеси составят:

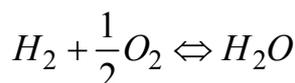
$$x_{H_2O} = N_{H_2O} / N_{\Sigma} = (1 - \alpha)/(1 + \alpha/2), \quad (4.22)$$

$$x_{H_2} = N_{H_2} / N_{\Sigma} = \alpha/(1 + \alpha/2), \quad x_{O_2} = N_{O_2} / N_{\Sigma} = \alpha/2(1 + \alpha/2). \quad (4.23)$$

Подставляя эти значения мольных долей в соотношении вида:

$$x_{B_1}^{v_{B_1}} x_{B_2}^{v_{B_2}} \dots x_{A_1}^{v_{A_1}} x_{A_2}^{v_{A_2}} = K_p / P^{\sum_{i=1}^n v_i}$$

для реакции



$$x_{H_2O} / x_{H_2} x_{O_2}^{1/2} = K_p P^{1/2},$$

Получим

$$\alpha^3 - \left[3/(1 - K_p^2 P) \right] \alpha + 2/(1 - K_p^2 P) = 0. \quad (4.24)$$

Используя данные табл. 5.4 находим значения $K_p^2 P$ для температуры 1200°C при заданном давлении 1 атм, и значение α из решения уравнения (4.25).

$$\alpha^3 - 3,000001203\alpha + 2,000000802 = 0, \quad \alpha = 0,05. \quad (4.25)$$

Таблица 4.4
Константы равновесия (K_p) при различных температурах

$T, ^\circ K$	K_p			
	$CO + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow CO_2$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow H_2O$	$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$	$C + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow CO$
1	2	3	4	5
300	$5,50 \cdot 10^{44}$	$6,10 \cdot 10^{39}$	$8,90 \cdot 10^4$	10^{24}
500	$1,02 \cdot 10^{25}$	$7,69 \cdot 10^{22}$	$1,32 \cdot 10^2$	-

Продолжение таблицы 4.4

1	2	3	4	5
1000	$1,58 \cdot 10^{10}$	$1,14 \cdot 10^{11}$	1,38	$3,16 \cdot 10^{10}$
1500	$1,97 \cdot 10^5$	$5,31 \cdot 10^5$	0,372	-
2000	$7,30 \cdot 10^2$	$3,46 \cdot 10^3$	0,209	$3,16 \cdot 10^7$
2500	$2,62 \cdot 10^1$	$1,65 \cdot 10^2$	0,159	-
3000	2,92	$2,16 \cdot 10^1$	0,135	$2,76 \cdot 10^6$
3500	$6,21 \cdot 10^{-1}$	5,00	0,123	-
4000	$1,97 \cdot 10^{-1}$	1,65	0,117	-
5000	$4,02 \cdot 10^{-2}$	$3,45 \cdot 10^{-1}$	-	-
6000	$1,43 \cdot 10^{-2}$	$1,19 \cdot 10^{-1}$	-	-
$T, \text{ }^\circ\text{K}$	K_p			
	$H_2 \Leftrightarrow 2H$	$O_2 \Leftrightarrow 2O$	$N_2 \Leftrightarrow 2N$	$H_2O \Leftrightarrow OH + \frac{1}{2}H_2$
300	$1,81 \cdot 10^{-71}$	$8,19 \cdot 10^{-81}$	$2,16 \cdot 10^{-119}$	$5,14 \cdot 10^{-47}$
500	$4,90 \cdot 10^{-41}$	$2,94 \cdot 10^{-46}$	$1,88 \cdot 10^{-69}$	$3,52 \cdot 10^{-27}$
1000	$5,15 \cdot 10^{-18}$	$3,63 \cdot 10^{-20}$	$8,24 \cdot 10^{-32}$	$3,60 \cdot 10^{-12}$
1500	$3,09 \cdot 10^{-10}$	$2,11 \cdot 10^{-11}$	$3,53 \cdot 10^{-19}$	$4,01 \cdot 10^{-7}$
2000	$2,63 \cdot 10^{-6}$	$5,38 \cdot 10^{-7}$	$7,83 \cdot 10^{-13}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$
2500	$6,28 \cdot 10^{-4}$	$2,42 \cdot 10^{-4}$	$5,21 \cdot 10^{-9}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$
3000	$2,48 \cdot 10^{-2}$	$1,44 \cdot 10^{-2}$	$1,88 \cdot 10^{-6}$	$4,84 \cdot 10^{-2}$
3500	$3,46 \cdot 10^{-1}$	$2,68 \cdot 10^{-1}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$2,60 \cdot 10^{-1}$
4000	2,52	2,41	$3,06 \cdot 10^{-3}$	$9,21 \cdot 10^{-1}$
5000	$4,10 \cdot 10^1$	$5,23 \cdot 10^1$	$2,69 \cdot 10^{-1}$	5,47
6000	$2,64 \cdot 10^2$	$4,09 \cdot 10^2$	5,51	$1,82 \cdot 10^1$

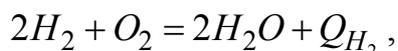
Рассчитаем мольные доли компонентов по формулам:

$$x_{H_2O} = N_{H_2O} / N_{\Sigma} = (1 - \alpha) / (1 + \alpha / 2) = 0,92, \quad (4.26)$$

$$x_{H_2} = N_{H_2} / N_{\Sigma} = \alpha / (1 + \alpha / 2) = 0,05, \quad (4.27)$$

$$x_{O_2} = N_{O_2} / N_{\Sigma} = \alpha / 2(1 + \alpha / 2) = 0,03. \quad (4.28)$$

Тепловой эффект по реакции горения водорода составляет:



$$Q_{H_2} = 55300 \text{ кал/моль}.$$

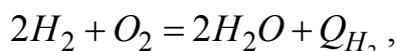
Пример. Эмульсия состава 95/5. Так как удельной единицей мы приняли 1 кг эмульсии, содержащей 95% мазута и 5% воды, то диссоциацию воды рассчитаем на 0,05 кг воды.

Доли компонентов воды после диссоциации при данных условиях на 0,05 кг воды составят $x_{H_2O} = 0,92$, $x_{H_2} = 0,05$, $x_{O_2} = 0,03$.

Откуда масса выделившегося водорода составит 5% от 0,05 кг – 0,0025 кг. Рассчитаем количество вещества $n(H_2) = \frac{m(H_2)}{M(H_2)}$, где $m(H_2)$ – масса выделившегося водорода, $M(H_2)$ – молярная масса водорода:

$$n(H_2) = \frac{m(H_2)}{M(H_2)} = \frac{0,0025}{2} = 0,00125 \text{ моль}$$

Так как тепловой эффект по реакции горения водорода



составляет: $Q_{H_2} = 55300$ кал/моль, соответственно 0,00125 моль водорода выделяют тепла $Q_{H_2}^{95/5} = (0,00125 \cdot 55300) / 1 = 69,125$ кал/ч.

Аналогичные расчеты приводим для эмульсии мазут-вода в соотношениях 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, 60/40, 55/45, 50/50.

Расчеты количества теплоты при горении водорода, выделившегося из воды, содержащейся в эмульсии (кал/кг), сведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5
Расчетные данные количества теплоты при горении водорода воды эмульсии

Количество теплоты от горения водорода	Соотношение эмульсии мазут - вода соответственно									
	95/5	90/10	85/15	80/20	75/25	70/30	65/35	60/40	55/45	50/50
Q_{H_2}	69,125	138,25	207,357	276,5	345,625	414,75	483,875	553	619,36	691,25

4.2.3. Расчет выбросов твердых частиц

Суммарное количество твердых частиц (летучей золы и несгоревшего топлива) $M_{ТВ}$, поступающих в атмосферу с дымовыми газами котлов (г/с, т/год), вычисляют по формуле:

$$M_{ТВ} = 0,01B \left(a_{ун} A^r + q_4 \frac{Q_i^r}{32,68} \right) (1 - \eta_3), \quad (4.29)$$

где B – расход натурального топлива, г/с (т/год), A^r – зольность топлива на рабочую массу, %; $a_{\text{уН}}$ - доля золы, уносимой газами из котла (доля золы топлива в уносе); при отсутствии данных замеров можно использовать значения, приведенные в нормативном методе «Тепловой расчет котельных агрегатов», η_3 – доля твердых частиц, улавливаемых в золоуловителях (в расчете не учитывается влияние сероулавливающих установок), q_4 – потери тепла от механической неполноты сгорания топлива, % (при отсутствии данных можно использовать ориентировочные значения, приведенные в таблице), Q_i^r - низшая теплота сгорания топлива, МДж/ кг.

Количество летучей золы M_3 в г/с (т/год), входящее в суммарное количество твердых частиц, уносимых в атмосферу, вычисляют по формуле:

$$M_3 = 0,01Ba_{\text{уН}}A^r(1 - \eta_3), \quad (4.30)$$

Количество коксовых остатков при сжигании твердого топлива и сажи при сжигании мазута $M_{\text{к}}$ в г/с (т/год), образующихся в топке в результате механического недожога топлива и выбрасываемых в атмосферу, определяют по формуле

$$M_{\text{к}} = M_{\text{ТВ}} - M_3 \quad (4.31)$$

Определим суммарное количество твердых частиц (летучей золы и несгоревшего топлива) на 1 кг мазута:

$$M_{\text{ТВ}} = 0,01B \left(a_{\text{уН}}A^r + q_4 \frac{Q_i^r}{32,68} \right) (1 - \eta_3) = 0,00029 \text{ тонн/год}$$

Определим количество летучей золы, входящее в суммарное количество твердых частиц на 1 кг мазута

$$M_3 = 0,01Ba_{\text{уН}}A^r(1 - \eta_3) = 0,0000025 \text{ тонн/год}$$

Определим количество коксовых остатков при сжигании твердого топлива и сажи при сжигании мазута, образующихся в топке в результате механического недожога топлива на 1 кг мазута:

$$M_{\text{к}} = M_{\text{ТВ}} - M_3 = 0,00029 - 0,0000025 = 0,0002875 \text{ тонн/год} = 0,288 \text{ кг} \\ (28,8\% \text{ от } 1 \text{ кг мазута}).$$

Пример. Эмульсия состава 95/5. Так как удельной единицей мы приняли 1 кг эмульсии содержащей, 95% мазута и 5% воды, то определим количество коксовых остатков образующихся в топке в результате механического недожога топлива на 0,95 кг мазута.

$$M_k = (0,288 \cdot 95)/100 = 0,2736 \text{ кг.}$$

Аналогичные расчеты проводим для эмульсии мазут-вода в соотношениях 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, 60/40, 55/45, 50/50.

Расчеты количества коксовых остатков от недожога эмульсии (ккал/кг) представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6

Расчетные данные количества коксовых остатков от недожога эмульсии

Количество коксовых остатков, кг	Соотношение эмульсии мазут - вода соответственно									
	95/5	90/10	85/15	80/20	75/25	70/30	65/35	60/40	55/45	50/50
M_k	0,2736	0,25	0,24	0,23	0,21	0,20	0,18	0,17	0,15	0,14
	6	92	48	04	6	16	72	28	84	4

При использовании водомазутных эмульсий происходит увеличение поверхности горения топлива, за счет его вторичного диспергирования путем ввода воды в мазут, т.е. первичное диспергирование осуществляется форсуночным устройством камеры сгорания, диаметр капли составляет от 0,05 мм и меньше. Смешение топлива происходит в устройстве, которое называется эмульгатор, установленный непосредственно перед форсункой. А вторичное диспергирование происходит уже в камере сгорания, при нагревании капли воды обволоченной пленкой мазута. Капля воды нагревается в течение 1,5 с. при температуре 1200°C, и вследствие чего за счет невысокой температуры кипения (испарения) воды в 100°C, данная капля как бы взрывается, разрывая на себе несущую пленку мазута на более мелкие капли, которые сгорают за время равное 0,04с. Таким образом, разница температур (1100°C) побуждает капли воды как бы мгновенно взорваться и тем самым еще мельче разбить капли мазута. Из-за своих очень маленьких размеров по мере приближения к зоне горения капли мазута испаряются, переходят в газообразное состояние, это говорит о том, что мазут сгорает полностью, без механического недожога. При полном сгорании мазута соответственно увеличивается количество теплоты, переданное парогенератору на тот процент, который является коксовым остатком. А в золу переходит только то, количество золы которое содержится в топливе.

4.2.4. Теплота от сгорания мазута в эмульсии

Рассчитаем количество теплоты, выделяющегося от мазута, содержащегося в эмульсии при различных соотношениях мазута и воды.

Количество теплоты от сгорания 1 кг мазута $Q_{\text{маз}} = 9370$ ккал/кг. Рассмотрим эмульсию с содержанием мазута и воды в соотношении 95/5.

$$Q_{\text{маз}}^{95/5} = (9370 \cdot 95) / 100 = 8901,5 \text{ ккал/кг}$$

$$Q_{\text{маз}}^{95/5} = 8901,5 \text{ ккал/кг}$$

Аналогичные расчеты проводим для эмульсии в соотношениях 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, 60/40, 55/45, 50/50.

Расчеты количества теплоты от мазута эмульсии (ккал/кг) представлены в табл. 4.7.

Таблица 4.7
Расчетные данные количества теплоты от мазута в эмульсии

Количество теплоты от мазута в эмульсии	Соотношение эмульсии мазут вода соответственно									
	95/5	90/10	85/15	80/20	75/25	70/30	65/35	60/40	55/45	50/50
$Q_{\text{маз}}$	8901,5	8433	7964,5	7496	7027,5	6559	6090,5	5622	5153,5	4685

4.2.5. Теплота от сгорания недожога мазута в эмульсии

Из выше приведенных расчетов мы рассчитали массу мазута, который переходил бы в коксовый остаток, при различных соотношениях мазута и воды. Теперь определим для каждого соотношения водомазутной эмульсии количества теплоты от сгорания недожога топлива.

Пример. Эмульсия состава 95/5, т.е. состоящая из 95% мазута и 5% воды. Количество теплоты от недожога коксовых остатков на 0,95 кг мазута $Q_{\text{нед}}^{95/5} = 2563$ ккал/кг.

Аналогичные расчеты проводим для эмульсии мазут-вода в соотношениях 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, 60/40, 55/45, 50/50.

Расчеты количества теплоты, выделяющегося от недожога коксовых остатков (ккал/кг) представлены в табл. 4.8.

Расчетные данные количества теплоты от недожога коксовых остатков

Количество теплоты недожога коксовых остатков	Соотношение эмульсии мазут вода соответственно									
	95/5	90/10	85/15	80/20	75/25	70/30	65/35	60/40	55/45	50/50
$Q_{\text{нед}}$	2563	2428,7	2293,78	2158,85	2023,92	1888,9	1754,06	1619,14	1484,21	1349,28

4.2.6. Расчет эффективности эмульсии

Пример. Расчет тепловой эффективности эмульсии в соотношении мазут вода 95/5 соответственно.

Количество теплоты от чистого мазута $Q_{\text{маз}} = 9370$ ккал/кг.

Количество теплоты от горения мазута в эмульсии $Q_{\text{маз}}^{95/5} = 8901,5$ ккал/кг.

Количество теплоты, расходуемое на подогрев воды $Q_{\text{под.в.}}^{95/5} = 58,888$ ккал/кг.

Количество теплоты от горения водорода, присутствующего в воде $Q_{\text{H}_2}^{95/5} = 69,125$ ккал/кг.

Количество теплоты от недожога коксовых остатков $Q_{\text{нед}}^{95/5} = 2563$ ккал/кг.

Определим количество теплоты от сгорания 1 кг эмульсии состава вода 95/5:

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{полн.}}^{95/5} &= Q_{\text{маз}}^{95/5} - Q_{\text{под.в.}}^{95/5} + Q_{\text{H}_2}^{95/5} + Q_{\text{нед}}^{95/5} = \\
 &= 8901,5 - 58,888 + 0,069 + 2563 = 11405,68 \text{ ккал/кг.}
 \end{aligned}$$

Аналогичные расчеты проводим для эмульсии состава 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, 60/40, 55/45, 50/50.

Данные расчетов количества теплоты, выделяющейся при использовании эмульгированного топлива (мазут-вода в различных соотношениях), и количества теплоты, получаемой при сгорании неэмульгированного топлива (мазута) представлены в табл. 4.9.

Таблица 4.9

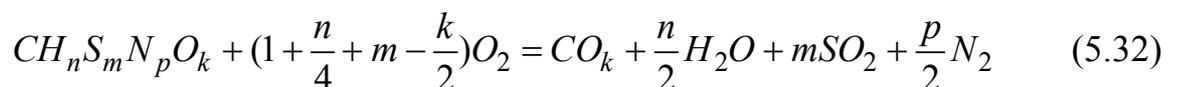
Расчетные количества теплоты от сжигания мазута и водомазутных эмульсий

Мазут, Q , ккал/кг	Соотношение эмульсии мазут - вода соответственно, Q , ккал/кг									
	95/5	90/10	85/15	80/20	75/25	70/30	65/35	60/40	55/45	50/50
9370	1140	1075	1009	943	877	811	745	679	613	547
	5,68	0,06	0,824	,58	,327	9	3,83	4,59	5,34	101

4.2.7. Выбросы, образующиеся при сгорании водомазутных эмульсий

К основным показателям процесса полного горения (процесса, осуществляемого при коэффициентах расхода окислителя больше стехиометрического ($\alpha > 1$)) относятся теоретический (стехиометрический) и действительный расходы окислителя, теоретический и действительный выходы и состав продуктов сгорания, коэффициенты расхода окислителя. Расход окислителя и выход продуктов сгорания на 1 кг твердого или жидкого топлива) определяются в кубических метрах при нормальных условиях (0°C ; $0,1013\text{ МПа}$). В качестве окислителя в процессах горения обычно используют атмосферный воздух или воздух, обогащенный кислородом.

При коэффициенте расхода окислителя больше или равном единице и при таких температурах процесса, когда влиянием диссоциации можно пренебречь, достаточно использовать уравнения материальных балансов. Интегрально реакция горения некоторой условной молекулы углеводородного топлива $CH_nS_mN_pO_k$ с минимально необходимым количеством окислителя имеет вид:



При полном сгорании любого энергетического топлива из основных горючих химических элементов топлива – С,Н, S, О – получаются главным образом CO_2, H_2O, SO_2 .

Азот при горении переходит в свободное состояние N_2 или N_2O, NO, NO_2 и др., которые в совокупности принято обозначать NO_x . Оксиды азота высокотоксичны, поэтому их выброс в атмосферу строго контролируется. Количество, образующихся NO_x зависит от содержания азота в топливе, от температуры факела и концентрации в нем избыточного кислорода.

Сера топлива при горении переходит, в основном, в сернистый ангидрид SO_2 , который также является высокотоксичным продуктом. Кроме SO_2 , из

серы топлива образуется в небольшом количестве SO_3 . Присутствие SO_3 в дымовых газах существенно повышает их коррозионную агрессивность.

При неудовлетворительной организации топочных процессов в дымовых газах могут присутствовать примеси горючих газов – CO, H_2, CH_4, H_2S , которые являются высокотоксичными и коррозионно - агрессивными.

При сжигании твердого и жидких топлив из их минеральной части топлив получают твердые остатки – зола (порошкообразный остаток) и шлак (кусковой остаток). Среди основных компонентов золы и шлака различают три группы оксидов – кислые SiO_2, TiO_2 ; основные – $CaO, MgO, FeO, Na_2O, K_2O$, амфотерные – Al_2O_3, Fe_2O_3 .

Если в золе или шлаке доля основных оксидов превышает 50%, золу и шлак считают основными, если преобладают кислые оксиды – относят к категории кислых. Также зола и шлак содержат разнообразные микропримеси, действие которых также необходимо учитывать.

Необходимые расчетные формулы, полученные на основании материальных балансов процессов полного горения (окисления) элементов, входящих в состав топлива приведены в табл. 4.10

Таблица 4.10
Основные формулы для расчета полного горения топлива

Величина	Твердое или жидкое Топливо, м ³ /кг (кг/кг)	Газовое топливо, м ³ /м ³
Теорети- ческий расход кислорода	$V_{O_2} = 1,866 \frac{C^p}{100} + 0,7 \frac{S_n^p}{100} +$ $+ 5,55 \frac{H^p}{100} - \frac{O^p}{100 \rho_{O_2}}$	$V_{O_2}^0 = 0,01 \left[\begin{array}{l} 0,5CO \\ +1,5H_2S + \\ 0,5H^p + \\ (m + \frac{n}{2}) \\ + \sum C_m H_n \\ -O^p \end{array} \right]$
Теорети- ческий расход воздуха	$V^0 = \frac{V_{O_2}^0}{0,21} = 0,0889C^p + 0,375S_n^p$ $+ 0,265H^p - 0,0431O^p;$ $L^0 = 0,115C^p + 0,375S_n^p) +$ $+ 0,342H^p - 0,0431O^p$	$V^0 = 0,0476 \left[\begin{array}{l} 0,5CO \\ +1,5H_2S + \\ 0,5H + \\ (m + \frac{n}{2}) \\ + \sum C_m H_n \\ -O^p \end{array} \right]$

1	2	3
Теоретический выход компонентов продуктов сгорания	$V_{CO_2}^0 = 0,01 \cdot 1,866C^p$ $V_{SO_2}^0 = 0,01 \cdot 0,7S_{л}^p$ $V_{RO_2} = 0,0187(C^p + 0,375S_{л}^p)$ $V_{N_2}^0 = 0,79V^0 + 0,8 \frac{N^p}{100}$ $V_{H_2O}^0 = 0,111H^p + 0,0124W^p + 0,0161V^0$	$V_{N_2}^0 = 0,79V^0 + \frac{N_2}{100}$ $V_{H_2O}^0 = 0,01(H_2 + H_2S + \sum \frac{n}{2} C_m H_n) + 0,124d_{Г.ТЛ.}$ $V_{RO_2} = 0,01(CO_2 + CO + H_2S + \sum m C_m H_n)$
Действительный выход компонентов продуктов сгорания	$V_{Г} = V_{Г}^0 + 0,0161(\alpha - 1)V^0$ $V_{C.Г.} = V_{RO_2} + V_{N_2}^0 + (\alpha - 1)V^0$ $V_{RO_2} = V_{H_2O}^0 + 0,0161(\alpha - 1)V^0$ $G_{Г} = 1 - \frac{A^p}{100} + 1,306\alpha V^0$	$V_{Г} = V_{Г}^0 + 0,0161(\alpha - 1)V^0$ $V_{C.Г.} = V_{RO_2} + V_{N_2}^0 + (\alpha - 1)V^0$ $V_{H_2O} = V_{H_2O}^0 + 0,0161(\alpha - 1)V^0$ $G_{Г} = 1 - \frac{A^p}{100} + 1,306\alpha V^0$

Вычисления продуктов сгорания проводим для эмульсии мазут вода в соотношениях 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, 60/40, 55/45, 50/50. Результаты расчетов представлены в табл. 4.11.

В табл. 4.11 приведены объемы выделяющихся загрязняющих веществ при сжигании 1 кг эмульсии, нм³/кг.

Таблица 4.11
Объемы загрязняющих веществ при сжигании 1 кг эмульсии

№ пп	Наименование загрязняющего вещества	Соотношение эмульсии мазут вода соответственно									
		95/5	90/10	85/15	80/20	75/25	70/30	65/35	60/40	55/45	50/50
1	V_{CO_2}	1,50 23	1,4 249	1,3 474	1,27	1,19 26	1,11 51	1,03 77	0,96 02	0,88 28	0,8054

Продолжение таблицы 4.11

2	V_{SO_2}	0,02 47	0,0 227	0,0 207	0,01 8	0,01 67	0,01 47	0,01 27	0,010 7	0,0 08 7	0,0068
3	V_{NO_x}	7,79 77	7,3 931	6,9 885	6,58 38	6,17 92	1,33 26	1,32 78	4,965 3	4,5 60 7	4,1560

В табл. 4.12 показано во сколько раз снижаются объемы выбросов от определенной эмульсии по отношению к неэмульгированному мазуту ($\text{нм}^3/\text{кг}$).

Таблица 4.12
Количества загрязняющих веществ, образующихся при сжигании эмульсии

№ пп	Наименование загрязняющих веществ	Соотношение эмульсии мазут вода соответственно									
		95/5	90/10	85/15	80/20	75/25	70/30	65/35	60/40	55/45	50/50
1	V_{CO_2}	1,03 1	1,08 7	1,14 9	1,22 0	1,29 9	1,38 9	1,49 3	1,61 3	1,75 4	1,92 3
2	V_{SO_2}	1,04 8	1,14 1	1,25 0	1,38 4	1,54 9	1,75 9	2,03 4	2,41 2	2,96 2	3,83 8
3	V_{NO_x}	1,03 1	1,08 8	1,15 1	1,22 1	1,30 1	1,39 2	1,49 7	1,61 9	1,76 3	1,93 5

4.2.8. Расчет экологических платежей

Согласно Постановлению правительства РФ от 12 июня 2003 г №344 «О нормативах платы за выбросы в атмосферный воздух загрязняющих веществ стационарными и передвижными источниками, сбросы загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водные объекты, размещение отходов производства и потребления», определены нормативы платы за выброс 1 тонны загрязняющих веществ. В табл. 4.13 приведены объемы выделяющихся загрязняющих веществ при сжигании 1 кг эмульсии, $\text{нм}^3/\text{кг}$.

Таблица 4.13

Объемы загрязняющих веществ ТЭС при сжигании 1 кг эмульсии

№ пп	Наименование загрязняющего вещества	Соотношение эмульсии мазут вода соответственно									
		95/ 5	90/ 10	85/ 15	80/ 20	75/ 25	70/ 30	65/ 35	60/ 40	55/ 45	50/ 50
1	V_{CO_2}	1,5 023	1,42 49	1,34 74	1,27	1,19 26	1,11 51	1,03 77	0,96 02	0,88 28	0,80 54
2	V_{SO_2}	0,0 247	0,02 27	0,02 07	0,01 8	0,01 67	0,01 47	0,01 27	0,01 07	0,00 87	0,00 68
3	V_{NO_x}	7,7 977	7,39 31	6,98 85	6,58 38	6,17 92	1,33 26	1,32 78	4,96 53	4,56 07	4,15 60

В табл. 4.14 приведены стоимость загрязняющего вещества, руб. на 1 кг сгоревшей эмульсии мазут-вода.

Таблица 4.14

Экологические платежи за загрязняющие вещества при сжигании 1 кг водомазутной эмульсии

Наименование загрязняющего вещества	Соотношение эмульсии мазут вода соответственно									
	95/ 5	90/ 10	85/ 15	80/ 20	75/ 25	70/ 30	65/ 35	60/ 40	55/ 45	50/ 50
V_{SO_2}	0,00 289 2	0,0 026 56	0,00 242 4	0,00 218 8	0,00 195 6	0,00 172	0,00 148 8	0,00 125 2	0,00 102	0,0079 6
V_{NO_x}	0,34 3	0,3 252 55	0,30 745 6	0,28 966	0,27 184 5	0,25 406 5	0,23 621 5	0,21 844 9	0,20 064 8	0,1828

4.2.9. Выбор наиболее эффективного соотношения эмульсии

Для выбора наиболее эффективного соотношения эмульсии примем стоимость мазута по факту на декабрь 2010 г. – 5882 руб. Для обводнения мазута мы используем осветленную воду, стоимость 1 м³ которой составляет 17,22 руб.

Предварительный экономический эффект от внедрения технологии эмульгирования на ТЭЦ-1 был подсчитан по упрощенной схеме. Стоимость 1 т натурального мазута составляла: факту на декабрь 2010 г. – 5882 руб.

Стоимость 1 установки эмульгатора (РПАА) 300 тыс. руб. Стоимость насоса дозатора - 30 тыс. руб. за один. Для полной работы ТЭЦ на водо-мазутном топливе, исключая газ, необходимо 10 установок. Общие затраты с учетом монтажа, арматуры и т.д. составят 3 млн. 400 тыс. руб. Эксплуатационные затраты на обслуживание и расход эл. энергии составят 1664 тыс. руб. При работе на ВМЭ (состава 80/20) расход мазута уменьшается на 20%. Для обводнения мазута мы используем осветленную воду, стоимость 1 м³ которой составляет 17,22 руб. Эти 20% топлива замещаются водой, которая снижает затраты на топливо. Соответственно экономия топлива на 1 тонну составила: 344,96 руб.

Проведенные расчеты показали, что к использованию в качестве топлива наиболее подходит эмульсия мазут вода в соотношении 80/20. Количество теплоты получаемое от сжигания 1 кг чистого мазута (неэмульгированного) – 9370 ккал/кг, а количество теплоты получаемое от сжигания эмульгированного топлива в соотношении мазут вода 80/20 – 9431,58 ккал/кг, т.е. почти одинаковые, что говорит о том, что при сжигании неэмульгированного топлива затрачивается 1 кг мазута, а при сжигании эмульгированного топлива затрачивается 0,8 кг мазута (80%) с тем же выделением количества теплоты. Экономия топлива составляет 20%. Эти 20% топлива замещаются водой, которая снижает затраты на топливо, снижает выбросы в атмосферу, CO₂ снижается в 1,22 раза, SO₂ снижается в 1,384 раза, NO_x снижается в 1,221 раза, снижение выбросов влечет за собой снижение экологических платежей.

Стоимость 1 тонны эмульсии состава 80/20 составит 4719,04 руб. Соответственно экономия топлива на 1 тонну составила: 344,96 руб. Рассчитаем экологические платежи. При сжигании 1 тонны мазута стоимость выбросов составляет: SO₂ – 3,032 руб., NO_x – 353,75 руб., при сжигании 1 тонны эмульсии 80/20 стоимость выбросов составляет: SO₂ – 2,19 руб., NO_x – 289,72 руб.

Так как происходит снижение негативного влияния на окружающую среду, то данное мероприятие, использование эмульгированного топлива, считается природоохранным, а по Постановлению Кабинета Министров Республики Татарстан от 30 января 2003 г. № 60 такие мероприятия финансируются из средств Экологического фонда Республики Татарстан.

В данной главе предложена методика расчета оптимального соотношения водомазутной эмульсии.

Результаты расчета показали, что наиболее эффективно использовать в качестве топлива водомазутную эмульсию, в соотношении 80/20, которая позволяет уменьшить выбросы загрязняющих веществ, сэкономить количество подаваемого мазута на сжигание без потерь тепла, а также данное соотношение мазута и воды позволяет сократить затраты на энергию которая

используется в топливном хозяйстве ТЭС на стадии обезвоживания мазута. Все вышеперечисленные выводы подтверждены расчетами данной работы.

Для усиления эффективности использования эмульгированных мазутов на ТЭС целесообразно добавление в них специальных веществ – многофункциональных присадок, совмещающих антикоррозионные, депрессорные, вязкостные и антиокислительные свойства [303, 327-329].

ГЛАВА 5

ОЧИСТКА ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ПРИ СЖИГАНИИ МАЗУТОВ

К числу важнейших проблем, связанных со сжиганием органического топлива на тепловых электростанциях относятся выбросы в окружающую среду, вследствие невозможности организации безотходного производства.

Особенностью энергетического производства является непосредственное воздействие на природную среду в процессе извлечения топлива и его сжигания. В результате полного сгорания топлива в воздушной среде в дымовых газах образуются углекислый газ CO_2 , водяные пары H_2O , азот N_2 , оксиды серы SO_2 и SO_3 , оксиды азота NO , NO_2 и N_2O и зола. Дымовые газы электростанций выбрасываются в атмосферу и рассеиваются в ней с помощью дымовых труб. В атмосферном воздухе происходит дальнейшее преобразование газообразных выбросов ТЭС, которое длится от нескольких часов до нескольких месяцев. В ряде случаев в результате последующих реакций в атмосфере токсичность первичных загрязнителей воздуха существенно повышается.

Наличие вредных газообразных продуктов сгорания органических топлив в атмосфере приводит к разрушению озонового слоя, образованию фотохимических туманов (смога), эрозии почвы, уничтожению флоры, вызывает различные заболевания у человека.

Для очистки газов от примесей в настоящее время существует большое количество технологий, основанных на различных химических и физических принципах: сухие (фильтрация, адсорбция, термическое и каталитическое окисление, электронно-лучевое воздействие), комбинированные (адсорбционно-каталитические, абсорбционно-каталитические) и мокрые (хемосорбция, абсорбция, промывка) способы очистки [193, 194, 301].

В данной главе рассмотрены процессы очистки дымовых газов ТЭС при сжигании мазута. Приведены математические модели процессов с учетом ускорения массопередачи за счет химических реакций. Выполнены расчеты и разработана конструкция абсорбера с использованием насадок «Инжехим» [290].

5.1. Методы очистки дымовых газов

Ниже рассмотрен пример очистки газов на Казанской ТЭЦ-1 [290, 332].

Казанская ТЭЦ-1 является филиалом ОАО «Генерирующая компания», которая обеспечивает электрической и тепловой энергией потребителей Вахитовского, Приволжского и Советского районов г. Казани. Установленная мощность КТЭЦ-1 – электрическая – 220 МВт, тепловая – 630 Гкал/ч. Основными структурными единицами КТЭЦ-1 являются топливно-транспортный цех (ТТЦ), химический цех (ХЦ), котлотурбинный цех (КТЦ) и электрический цех (ЭЦ). Система технического водоснабжения – оборотная. В качестве пруда-охладителя используется озеро Кабан. Основной особенностью ТЭЦ-1 является наличие на станции разнотипного

тепломеханического оборудования, работающего на паре различных параметров.

Парогенераторы КТЭЦ-1. Парогенератор ТГМ - 84 Б производства Таганрогского котельного завода представляет собой однобарабанный парогенератор с естественной циркуляцией и камерным сжиганием топлива.

Основные характеристики парогенератора

номинальная паропроизводительность 420 т/ч;

рабочее давление за главной паровой задвижкой – 13,7 МПа;

рабочее давление в барабане 15,2 МПа;

температура перегретого пара 560°C;

температура питательной воды 230°C.

Парогенератор имеет П-образную компоновку, образованную двумя верикальными шахтами, соединенными в верхней части горизонтальным газоходом. Передняя шахта служит топочной камерой. В ней размещены радиационные поверхности нагрева. Задняя вертикальная шахта является конвективным газоходом, в котором размещены конвективные поверхности нагрева, в частности конвективная часть пароперегревателя и водяной экономайзер. За экономайзером находится поворотная камера с золовыми бункерами. В горизонтальном газоходе установлен ширмовой пароперегреватель. Фронт парогенераторов обращен к турбинному цеху. Дымовые газы после парогенератора попадают в регенеративные вращающиеся воздухоподогреватели, установленные рядом с котельным цехом. После воздухоподогревателей дымовые газы направляются в дымовую трубу высотой 147 м и диаметром устья 6 метров.

Ранее основным топливом для КТЭЦ-1 являлся высокосернистый мазут. Сейчас он используется в качестве вспомогательного и аварийного топлива, сжигается мазут в основном в зимнее время года.

Так, например в 2002 году на КТЭЦ-1 сожгли всего 157226 тонн высокосернистого мазута марки М100.

Сгорая, мазут образует вредные газообразные продукты – оксиды серы, оксиды азота, оксиды углерода, оксиды ванадия, бензопирен и др.

Наиболее эффективным способом очистки дымовых газов тепловых электростанций от CO_2 является хемосорбция с использованием аминов в качестве поглотителя. В качестве поглотителя используются также водные растворы Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_4OH [25, 332-336]. Алканоламины можно разделить на три группы:

- первичные амины – моноэтаноламин (МЭА), дигликольамин (ДГА);
- вторичные амины – диэтаноамин (ДЭА), диизопропил амин (ДИПА);
- третичные амины – триэтаноламин (ТЭА), метилдиэтаноламин (МДЭА).

В подавляющем большинстве существующих в России и за рубежом установок улавливания CO_2 применяется хемосорбция его из газов этаноламинами (в большинстве случаев моноэтаноламином).

МЭА является относительно недорогим абсорбентом, имеет низкий молекулярный вес, имеет высокую энтальпию растворения CO_2 .

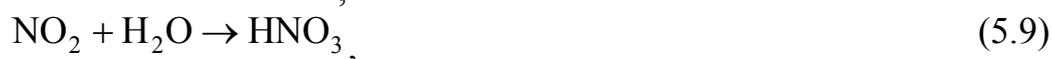
Основными недостатками использования аминов является высокое энергопотребление (3,5-4 ГДж/т CO₂), а также высокая скорость деградации аминов.

При хемосорбции CO₂ раствором моноэтаноламина в фазе абсорбента химические реакции протекают по следующему механизму [337]



где R – группа OHCH₂CH₂.

Для абсорбции оксидов азота и диоксида серы был выбран озонно-аммиачный метод, заключающийся во вводе в дымовые газы сильного окислителя озона, который окисляет низшие малореакционные оксиды серы и азота (SO₂ и NO) до высших оксидов (SO₃, NO₂, N₂O₅), хорошо поглощаемых водой. Полученный таким образом раствор кислот затем нейтрализуют аммиаком с образованием солей (сульфатов и нитратов). Под воздействием озона происходит быстрое доокисление SO₂ и NO, которое упрощенно можно представить следующими реакциями:



После этого дымовые газы поступают в абсорбер, где они орошаются циркулирующим поглотителем, в который переходят оксиды серы и оксиды азота, с образованием сернистой, серной, азотистой и азотной кислот:

В качестве абсорбента поглощения оксидов азота и диоксида серы в расчете аппарата использовалась техническая вода. Таким образом, при очистке дымовых газов от оксидов азота и диоксида серы происходит физическая абсорбция [335, 336, 351].

В абсорбент с поглощенными компонентами вводится 25 %-ная аммиачная вода. В результате частичной нейтрализации в растворе образуется смесь солей: (NH₄)₂SO₃, NH₄HSO₃, (NH₄)₂HSO₄, NH₄HSO₄, NH₄NO₂, NH₄NO₃.

Полученный раствор солей осушается и может утилизироваться в сельском хозяйстве в качестве удобрений.

5.2. Выбор контактных устройств абсорбера

Для эффективного процесса газоочистки необходимы аппараты с развитой поверхностью контакта между жидкой и газовой фазами. По способу образования этой поверхности их можно разделить на четыре основные группы [331, 335-342]:

- пленочные;
- насадочные;
- барботажные;
- распылительные.

В работах [331, 339, 341-345] говорится, что применяемые для очистки газовых выбросов энергетической отрасли промышленности массообменные абсорбционные аппараты имеют низкую пропускную способность, что не позволяет очищать большие объемы газовых выбросов. Предлагается использовать для этой цели аппараты вихревого типа. Однако при относительно небольших расходах дымовых газов целесообразно использовать аппараты насадочного и тарельчатого типов [346-355], которые эффективнее полых вихревых аппаратов. Вихревые аппараты работают при скорости газа более 20 м/с [330, 331, 346].

Насадочные колонные аппараты широко применяются в нефтехимической, химической и других отраслях промышленности при разделении как бинарных, так и многокомпонентных смесей. Достоинством насадочных колонн является низкое сопротивление, высокая эффективность и широкий интервал устойчивой работы [335, 336].

При проектировании насадочных колонн существует проблема выбора методов расчета гидравлических и массообменных характеристик, а также определения эффективности проводимых процессов. Разделение смесей в колонне при проведении процессов происходит в результате теплообмена и массообмена между потоками газа и жидкости в слое насадки. В научной литературе имеется большое количество публикаций [330, 335, 336, 347-359], посвященных исследованию гидродинамики, массообмена и теплообмена в пленочных аппаратах и в том числе в насадочных колоннах.

Насадочные колонны представляют собой вертикальные цилиндрические колонны, заполненные твердой насадкой, предназначенной для увеличения поверхности контакта газовой и жидкой фаз. Отдельными элементами насадки могут служить тела довольно сложной формы. В насадочной колонне (рис. 5.1) насадка укладывается на опорные решетки, имеющие отверстия или щели для прохождения газа и стока жидкости, которая достаточно равномерно орошает насадку с помощью распределителя и стекает по поверхности насадочных тел в виде тонкой пленки вниз. В верхней части колонны иногда устанавливаются брызгокаплеуловители и

фильтры, в нижней части – обязательно должны быть распределители потока, а над верхним слоем насадки – распределители жидкости.

Однако равномерного распределения жидкости по всей высоте насадки по сечению колонны обычно не достигается, что объясняется пристеночным эффектом.

Особенно чувствительны к начальному распределению жидкости (числу точек орошения) колонны с регулярными насадками. Поэтому рекомендуется в верхней части регулярной насадки засыпать небольшой слой нерегулярной насадки.

Вследствие этого жидкость имеет тенденцию растекаться от центральной части колонны к ее стенкам. Жидкость практически полностью оттесняется от места ввода пара к периферии колонны на расстоянии, равном четырем-пяти ее диаметрам. Поэтому часто насадку в колонну загружают секциями высотой в четыре-пять диаметров (но не более 6-8 метров каждой секции), а между секциями (слоями насадки) устанавливают перераспределители жидкости, назначение которых состоит в направлении жидкости от периферии колонны к ее оси.

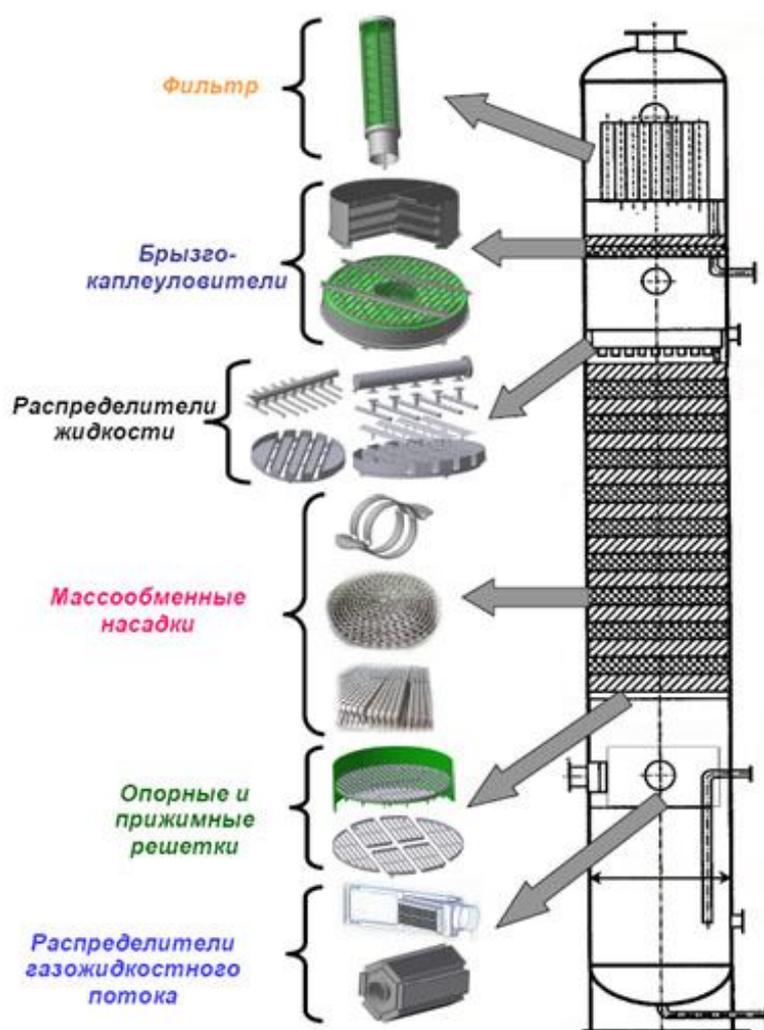


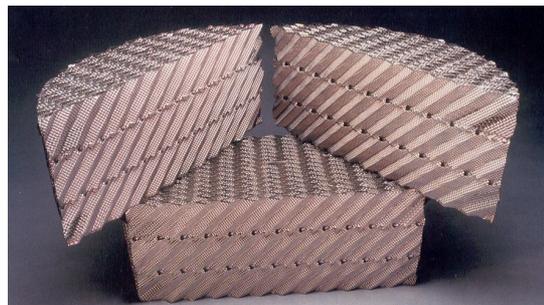
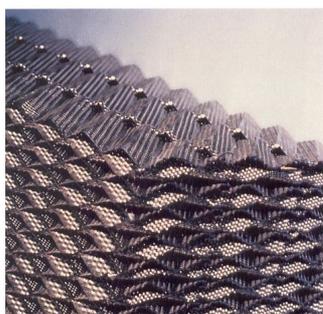
Рис. 5.1. Внутреннее устройство насадочной колонны [335]

Жидкость в насадочной колонне течет по элементу насадки в виде тонкой пленки, поэтому поверхностью контакта фаз является в основном смоченная поверхность насадки. Однако, при перетекании жидкости с одного элемента насадки на другой, пленка жидкости разрушается и на нижележащем элементе образуется новая пленка. При этом часть жидкости проходит на расположенные ниже слои насадки в виде струек, капель и брызг. Часть поверхности насадки, в основном в местах соприкосновения насадочных элементов друг с другом, бывает смочена неподвижной (застойной) жидкостью. В этом состоит основная особенность течения жидкости в насадочных колоннах в отличие от пленочных, в которых пленочное течение жидкости происходит по всей высоте аппарата.

Насадка должна удовлетворять следующим основным требованиям: обладать максимальной удельной поверхностью a_v и долей свободного объема $\epsilon_{св}$, высокой прочностью и химической стойкостью, низкими стоимостью и гидравлическим сопротивлением, способностью хорошо смачиваться жидкостью и равномерно распределять ее по сечению аппарата [290, 335, 336, 351, 357].

Универсальной насадки, удовлетворяющей всем требованиям, не существует. Ряд требований являются взаимоисключающими. Так, увеличение удельной поверхности насадки приводит, как правило, к уменьшению доли ее свободного объема и увеличению гидродинамического сопротивления. Этим объясняется множество конструкций элементов насадок, которые могут изготавливаться из различных материалов (металла, пластмассы, керамики и т.д.), иметь различные размеры. Наиболее широкое распространение в промышленности долгое время имели кольца Рашига (тонкостенные полые цилиндры с диаметром, равным высоте), при этом кольца малых размеров (до 50 мм) засыпают в колонну навалом, а большие кольца укладываются, как правило, регулярно правильными рядами, смещенными друг относительно друга. Преимуществом регулярной насадки является меньшее гидравлическое сопротивление, однако она более чувствительна к равномерности орошения. Основным достоинством колец Рашига являются простота изготовления и дешевизна, а недостатком – малая удельная поверхность. Для устранения данного недостатка начали разрабатывать и применять насадки других типов: перфорированные кольца (Палля), кольца с внутренними перегородками, а также седла различной конструкции (Берля, «Инталлокс»). Увеличение размеров элементов насадки приводит к увеличению свободного объема, снижению гидравлического сопротивления, но уменьшает удельную поверхность насадки. Регулярная насадка может изготавливаться из пакетов плоских вертикальных параллельных пластин. Пакеты, расположенные друг над другом, повернуты под определенным углом. Для увеличения удельной поверхности пластины могут производиться рифлеными и гофрированными.

Вид некоторых насадочных элементов дан на рис. 5.2 [335, 336, 340].

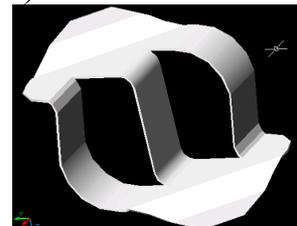
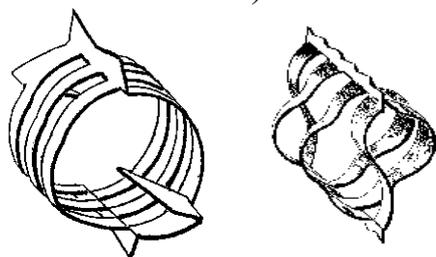


а)



б)

в)



г)



д)

Рис. 5.2. Виды некоторых насадок

а) Регулярная насадка INTALOX; б) Нерегулярная насадка НУ-РАК; в) Нерегулярная насадка CASCADE-RINGS; г) Нерегулярные насадки «Инжехим»; д) Регулярные насадки «Инжехим» [335]

Нерегулярная насадка «Инжехим-2000».

Насадка «Инжехим-2000» и ее аналоги (рис. 5.3 и 3.6) применяется в качестве контактных устройств в теплообменных аппаратах химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей и прочих отраслей

промышленности в процессах ректификации, абсорбции, десорбции и экстракции при температурах от -250°C до $+250^{\circ}\text{C}$ при избыточном и атмосферном давлениях и под вакуумом. Насадка «Инжехим-2000» позволяет повысить эффективность массообменных процессов и имеет расширенный диапазон эффективной работы как по газовой, так и жидкой фазам [290, 291, 335, 336, 352].

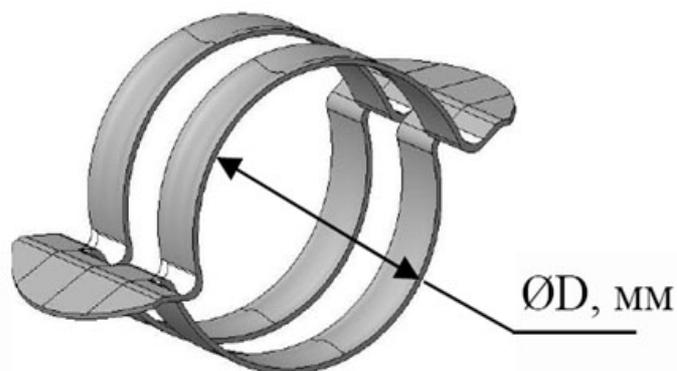


Рис. 5.3. Элемент насадки «Инжехим»

Нерегулярные насадки «Инжехим-2000» разработаны в ИВЦ «Инжехим» совместно со специалистами ОАО «Казаньоргсинтез». Насадки «Инжехим» внедрены в более чем сорока промышленных массообменных и теплообменных колоннах: щелочной очистки пирогаза; закалочных колоннах охлаждения пирогаза; очистки газовых сдувок – окиси этилена, окиси пропилена; разделения этаноламинов, разделения гликолей, выделения фенола и гексена, получения сжиженного диоксида углерода, а также в десятках газосепараторах. Результатами внедрения являются повышение качества продукции, производительности аппаратов и снижение энергозатрат на проведение процессов [335, 336, 353, 358, 359].

Насадка является современной альтернативой морально устаревшим кольцам Палля, Рашига и аналогичным насадкам. При равной толщине слоя она обеспечивает большую (на 100-150%) производительность и меньшие (в 2-3 раза) удельное гидравлическое сопротивление. При этом высота, эквивалентная теоретической тарелке, на 25-30% ниже, чем у традиционных насадок соответствующего типоразмера [357].

Насадка изготавливается из листа или ленты из нержавеющей или углеродистой стали толщиной от 0,3 до 2 мм. Насадка способна работать с загрязненными средами. Поверхность листа подвергнута специальной металлообработке, улучшающей растекание жидкости по насадке.

Основные технические характеристики насадки «Инжехим-2000» приведены в табл. 5.1 [335, 336].

Таблица 5.1

Основные технические характеристики насадки «Инжехим-2000»

Размер элемента D, мм	12	16		24		35		45		60	
Толщина материала, мм	0,3	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	0,8	1
Количество элементов в м ³ , шт	558000	184000		65000		18750		11500		4450	
Удельная поверхность, м ² /м ³	415,92	266,9	270,9	165,8	167,9	106,3	107,4	100,6	101,3	68,6	69,2
Свободный объем, м ³ /м ³	0,94	0,95	0,938	0,968	0,961	0,979	0,974	0,981	0,976	0,974	0,967
Эквивалентный диаметр, мм	9,09	14,2	13,9	23,4	22,9	36,9	36,3	39	38,5	56,8	55,9

Часть поверхности насадки, в основном в местах соприкосновения насадочных элементов друг с другом, бывает смочена неподвижной (застойной) жидкостью. В этом состоит основная особенность течения жидкости в насадочных колоннах в отличие от пленочных, в которых пленочное течение жидкости происходит по всей высоте аппарата.

5.3. Математические модели процесса очистки

Для абсорбции оксидов азота и диоксида серы был выбран озонно-аммиачный метод, заключающийся во вводе в дымовые газы озона, который окисляет низшие малореакционные оксиды серы и азота (SO₂ и NO) до высших оксидов (SO₃, NO₂, N₂O₅), хорошо поглощаемых водой. В качестве абсорбента поглощения оксидов азота и диоксида серы в расчете использовалась техническая вода. Таким образом, при очистке дымовых газов от оксидов азота и диоксида серы происходит физическая абсорбция. Для улавливания углекислого газа в расчете [332, 359] использовался 15% водный раствор моноэтаноламина (МЭА), в результате чего происходит процесс хемосорбции.

При моделировании хемосорбционных процессов и выборе конструкции аппаратов следует учитывать современные тенденции: использование высокоинтенсивных аппаратов большой единичной мощности, часто под повышенным давлением; повышение уровня

обратимости процесса и, следовательно, увеличение эксергетического коэффициента полезного действия; учет и использование эффекта поверхностной конвекции, развивающейся на свободной поверхности в существенно неравновесных системах; реализация достаточно высокого коэффициента селективности разделения; широкое развитие хемосорбционных процессов, в том числе при интенсификации чисто химического процесса, достигаемой совмещением его с массообменным; построение модели промышленного процесса на основе результатов физико-химических исследований; повышение надежности моделирования и снижение фактора масштабного перехода в результате использования различных конструктивных вариантов и проверки на крупномасштабных гидродинамических стендах.

Указанные задачи создают определенные трудности. Если учесть, что диффузионно-химические процессы являются многопараметрическими и охватывают различные области протекания химической реакции с изменением соотношения концентраций реагентов по высоте аппарата на 5-6 порядков, то становится понятной сложность их моделирования [360].

Был произведен расчет насадочного абсорбера из двух секций и глухой тарелкой между ними для комплексной очистки дымовых газов Казанской ТЭЦ-1 от диоксида серы, оксидов азота и диоксида углерода. В первой секции насадки происходит очистка от диоксида серы и оксидов азота, а во второй – от диоксида углерода. В качестве контактных устройств использовались нерегулярные насадки «Инжехим-2000».

При хемосорбции CO_2 раствором моноэтаноламина в фазе абсорбента химические реакции протекают по следующему механизму [320, 360] (5.1, 5.2):

В результате данных реакций коэффициент массоотдачи в жидкой фазе увеличивается на величину коэффициента ускорения [351, 360]:

$$\gamma = \frac{2(M\sqrt{\theta} + 1)}{1 + \sqrt{1 + 4\left(\frac{M\sqrt{\theta}}{R}\right)^2}}, \quad (5.10)$$

$$\text{где } M = \frac{B_{\text{ж}}}{nA_{\text{р}}}, \quad \theta = \frac{D_{\text{В}}}{D_{\text{А}}}, \quad R = \frac{1}{\beta_{\text{ж}}} \sqrt{\frac{2}{\alpha + 1} r_{\text{п}} B_{\text{ж}}^{\beta} D_{\text{А}} A_{\text{р}}^{\alpha-1}},$$

где $B_{\text{ж}}$ – концентрация активной части хемосорбента в основной массе жидкости, кмоль/м³,

n – стехиометрический коэффициент,

$A_{\text{р}}$ – концентрация свободного CO_2 в растворе на границе раздела фаз, кмоль/м³,

$D_{\text{В}}$ – коэффициента молекулярной диффузии хемосорбента, м²/с,

$D_{\text{А}}$ – коэффициент молекулярной диффузии CO_2 в абсорбенте, м²/с,

$\beta_{\text{ж}}$ – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе,
 α – порядок реакции по A ,
 $r_{\text{п}}$ – константа скорости прямой реакции, $(\text{кмоль}/\text{м}^3)^{1-\alpha-\beta}/\text{с}$,
 β – порядок реакции по B .

В результате абсорбции оксидов азота и оксидов серы образуются сернистая, серная, азотная и азотистая кислоты (5.3) – (5.9):

Коэффициенты массоотдачи для жидкой и газовой фаз для насадок «Инжехим» рассчитываются по формулам [335, 352]:

$$\beta_{\text{ж}} = 1,4 \sqrt{\frac{q a_v \psi D_{\text{ж}}}{\pi \varepsilon_{\text{св}} \delta_{\text{жд}}}}, \quad (5.11)$$

$$\beta_{\text{г}} = 0,028 \frac{\left(\varepsilon_{\text{г-ж}} \frac{v_{\text{г}}}{\rho_{\text{г}}} \right)^{0,25}}{\frac{2}{\text{Sc}_{\text{г}}^3 q^{0,4}}}, \quad (5.12)$$

где q – плотность орошения, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, a_v – удельная поверхность насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$, ψ – коэффициент смачиваемости, $\varepsilon_{\text{св}}$ – свободный объем насадки, $\text{м}^3/\text{м}^3$, $\varepsilon_{\text{г-ж}}$ – диссипация энергии газового потока, $\text{Вт}/\text{м}^3$.

Высоту насадочного слоя колонны можно определить по модели идеального вытеснения или по диффузионной модели.

Высота насадочного слоя по модели идеального вытеснения находится через произведение высоты единиц переноса на число единиц переноса, м

$$H = h_{\text{ог}} n_{\text{ог}}, \quad (5.13)$$

где $h_{\text{ог}}$ – высота единиц переноса, $n_{\text{ог}}$ – число единиц переноса.

Высота единиц переноса вычисляется следующим образом:

$$h_{\text{ог}} = \frac{\bar{G}}{\rho_{\text{г}} K_{\text{ог}} S_{\text{к}} a_v \psi_a}, \quad (5.14)$$

где $\bar{G} = G \left(1 - \frac{M_a y_{\text{н}}}{M_{\text{смг}}} \right)$, $\text{кг}/\text{с}$, $\rho_{\text{г}}$ – плотность газа, $\text{кг}/\text{м}^3$, $K_{\text{ог}}$ – коэффициент массопередачи, $\text{м}/\text{с}$, $S_{\text{к}}$ – площадь поперечного сечения колонны, м^2 , a_v – удельная поверхность насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$, ψ_a – коэффициент активной поверхности массопередачи.

Высота единиц переноса соответствует высоте аппарата, эквивалентной одной единице переноса.

Коэффициент активной поверхности массопередачи можно определить по выражению:

$$\psi_a = A_3 \cdot W_{\text{ж}}^{0,455} (\sigma)^{-m_3}, \quad m_3 = b_3 d_{\text{нас}}^{-p_3}, \quad (5.15)$$

где $W_{\text{ж}} = q\rho_{\text{ж}}$ – массовая скорость жидкости, кг/(м²с), σ – поверхностное натяжение, мН/м, $d_{\text{нас}}$ – номинальный размер насадки, см. Значения A_3 , b_3 и p_3 для различных типов насадок приведены в [351].

Число единиц переноса:

$$n_{\text{ог}} = \frac{\bar{Y}_{\text{н}} - \bar{Y}_{\text{к}}}{\Delta Y_{\text{ср}}}, \quad (5.16)$$

где $\bar{Y}_{\text{н}}$, $\bar{Y}_{\text{к}}$ – начальная и конечная относительные массовые концентрации относительно, кг извлекаемого вещества/кг газа, $\Delta Y_{\text{ср}}$ – средняя движущая сила массопередачи, кг извлекаемого вещества/кг газа.

$$\bar{Y}_{\text{н}} = \frac{M_a y_{\text{н}}}{M_b (1 - y_{\text{н}})}, \quad (5.17)$$

$$\bar{Y}_{\text{к}} = \frac{M_a y_{\text{к}}}{M_b (1 - y_{\text{к}})}, \quad (5.18)$$

где M_a и M_b – молекулярные массы извлекаемого компонента и очищаемого газа соответственно, кг/кмоль, $y_{\text{н}}$ и $y_{\text{к}}$ – начальная и конечная концентрации извлекаемого компонента соответственно, мольные доли.

$$\Delta Y_{\text{ср}} = \frac{\Delta \bar{Y}_{\text{н}} - \Delta \bar{Y}_{\text{к}}}{\ln \frac{\Delta \bar{Y}_{\text{н}}}{\Delta \bar{Y}_{\text{к}}}}, \quad (5.19)$$

где $\Delta \bar{Y}_{\text{н}} = \bar{Y}_{\text{н}} - \bar{Y}_{\text{н}}^*$, кг извлекаемого вещества/кг газа, $\Delta \bar{Y}_{\text{к}} = \bar{Y}_{\text{к}} - \bar{Y}_{\text{к}}^*$, кг извлекаемого вещества/кг газа, $\Delta \bar{Y}_{\text{н}}^* = \bar{m} \bar{X}_{\text{к}}$, $\Delta \bar{Y}_{\text{к}}^* = \bar{m} \bar{X}_{\text{н}}$ – равновесные концентрации компонента в газовой фазе, кг извлекаемого вещества/кг газа, $\bar{X}_{\text{н}}$, $\bar{X}_{\text{к}}$ – концентрация распределяемого компонента на входе и выходе потока в аппарате, кг извлекаемого вещества/кг газа, \bar{m} – коэффициент распределения, выраженный в относительных массовых концентрациях.

Высота насадочного слоя по однопараметрической диффузионной модели определяется из решения системы уравнений [361]:

$$\begin{cases} W_{\text{ж}} \frac{\partial X}{\partial \xi} = D_{\text{пж}} \frac{\partial^2 X}{\partial \xi^2} + r_X \\ W_{\text{г}} \frac{\partial Y}{\partial \xi} = D_{\text{пг}} \frac{\partial^2 Y}{\partial \xi^2} - r_Y \end{cases}, \quad (5.20)$$

где $D_{\text{пж}}$, $D_{\text{пг}}$ – коэффициенты продольного перемешивания в жидкой и газовой фазах, м²/с, $r_Y = (Y, \xi)$, $r_X = (X, \xi)$ – источники массы в фазах, ξ – продольная координата (по высоте слоя).

5.4. Результаты расчета абсорбера [290, 332]

Проведены расчеты абсорбера для комплексной очистки дымовых газов, образующихся при использовании высокосернистого мазута марки М100 в качестве резервного и аварийного топлива [332, 359].

Состав мазута марки М100 (на рабочую массу) – С 77,95%, Н 12,0 %, О 0,463% , N 0,71%, S 6,58 %, А 0,127%, W 2,1%;

- низшая рабочая теплота сгорания мазута – 39,375 МДж/кг;
- коэффициент избытка воздуха 1.1;
- V^0 10,3189 м³/кг; V^0_r 10,4876 м³/кг.

Расход мазута на парогенератор ТГМ-84 Б составит 28,8 т/ч. Образовавшиеся при сжигании мазута М 100 выбросы составили -

- диоксид серы – 492,48т
- оксид углерода – 234,74т
- диоксид азота – 256,514т
- оксид азота – 204,15т
- мазутная зола – 12,164т

Исходные и расчетные данные для абсорберов для комплексной очистки дымовых газов, образующихся при сжигании котлами КТЭЦ-1 157226 т/ч высокосернистого мазута марки М100 (2002 г.) представлены в табл. 5.1-5.4.

Таблица 5.2

Исходные данные для расчета абсорбера при использовании мазута в качестве резервного топлива (по данным 2002 г.)

Величина	Значение
Массовый расход газа	7,08 кг/с
Температура	55°С
Давление	1 атм
Начальная концентрация диоксида серы	0,003247 мольн. д
Начальная концентрация оксидов азота	0,356 мольн. д.
Начальная концентрация углекислого газа	0,109 мольн. д.
Абсорбент для поглощения диоксида серы и оксидов азота	Техническая вода
Абсорбент для поглощения углекислого газа	15% МЭА
Степень извлечения	0,95

Результаты расчета по модели идеального вытеснения (5.13) насадочного абсорбера для комплексной очистки дымовых газов представлены в табл. 5.3.

Таблица 5.3
Характеристика рассчитанного абсорбера

Тип насадки	Инжехим, 35мм
Рабочая скорость газа, м/с	2,0
Рабочий расход технической воды, кг/с	40,3
Рабочий расход МЭА, кг/с	28,7
Расход газовой смеси, кг/с	7,08
Диаметр колонны, м	2,0
Высота секции насадки для улавливания SO ₂ и NO _x , м	2
Высота секции насадки для улавливания CO ₂ , м	1,4

Результаты расчета с учетом продольного перемешивания фаз (5.20) представлены в табл. 5.4.

Таблица 5.4
Характеристики абсорбера (диффузионная модель)

Тип насадки	Инжехим, 35мм
Диаметр колонны, м	2,0
Высота секции насадки для улавливания диоксида серы и оксидов азота, м	3,0
Высота секции насадки для улавливания CO ₂ , м	2,1

Также были проведены аналогичные расчеты абсорбера для комплексной очистки дымовых газов, образующихся при использовании высокосернистого мазута марки М100 в качестве основного топлива.

При использовании мазута М-100 в качестве основного топлива на Казанской ТЭЦ-1 -

- расход мазута на парогенератор ТГМ-84 Б составит 28,8 т/ч;
- число часов работы парогенератора в году – 8000;
- объемный расход газов при нормальных условиях 92,1559 м³/с;
- объемный расход газов при температуре уходящих газов 140°С – 139,415 м³/с;
- объем присасываемого воздуха в пределах котла при нормальных условиях – 14,8592 м³/с;
- объемный расход газов при температуре уходящих газов за котлом – 139,4153 м³/с;
- плотность газов за котлом при температуре 140°С – 0,8527 кг/м³;
- массовый расход газов из котла 78,5813 кг/с;
- массовый расход подсосываемого воздуха в газоходах и дымовой трубе 118,8811кг/с;

- плотность дымовых газов в абсорбере при температуре 55°C – 1,0736 кг/м³;
 - температура уходящих газов в устье трубы летом – 67,1°C;
 - плотность газов летом – 1,0263 кг/м³;
 - объемный расход газов в устье трубы из котла ТГМ-84 Б летом – 201,1716 м³/с;
 - температура уходящих газов в устье трубы зимой – 36,01°C;
 - плотность газов зимой – 1,139 кг/м³;
 - Объемный расход газов в устье трубы из котла ТГМ-84 Б зимой – 181,155 м³/с.
- Образовавшиеся выбросы составили:
- углекислого газа – 1,456 м³/кг;
 - диоксида серы – 0,049 м³/кг;
 - водяного пара – 1,854 м³/кг;
 - азота – 8,52 м³/кг;
 - V^0 10,3189 м³/кг, $V^0_{г}$ 10,4876 м³/кг (РД 34.02.305-98).

Исходные и расчетные данные для абсорберов для комплексной очистки дымовых газов, образующихся при сжигании парогенератором ТГМ-84 Б КТЭЦ-1 230400 тнт высокосернистого мазута марки М100 представлены в табл.5.5-5.6. Общий расход газа 215 кг/с; на один абсорбер 23,9 кг/с.

Таблица 5.5
Исходные данные для расчета абсорбера

Величина	Значение
Массовый расход газа	23,9 кг/с
Температура	55 °С
Давление	1 атм
Начальная концентрация диоксида серы	0,003247 мольн. д
Начальная концентрация оксидов азота	0,356 мольн. д.
Начальная концентрация углекислого газа	0,109 мольн. д.
Абсорбент для поглощения диоксида серы и оксидов азота	Техническая вода
Абсорбент для поглощения углекислого газа	15% МЭА
Степень извлечения	0,95

Результаты расчета по модели идеального вытеснения (5.13) насадочного абсорбера для комплексной очистки дымовых газов представлены в табл. 5.6.

Таблица 5.6
Характеристики рассчитанного абсорбера

Тип насадки	Инжехим, 35мм
Рабочая скорость газа, м/с	1,78
Рабочий расход технической воды, кг/с	135,9
Рабочий расход МЭА, кг/с	96,9
Расход газовой смеси, кг/с	23,9
Диаметр колонны, м	4
Высота секции насадки для улавливания SO ₂ и NO _x , м	2
Высота секции насадки для улавливания CO ₂ , м	1,4

Результаты расчета с учетом продольного перемешивания фаз представлены в табл. 5.7.

Таблица 5.7
Характеристики абсорбера (диффузионная модель)

Тип насадки	Инжехим, 35мм
Диаметр колонны, м	4
Высота секции насадки для улавливания диоксида серы и оксидов азота, м	3,0
Высота секции насадки для улавливания CO ₂ , м	2,1

Расчеты на основе диффузионной модели (5.20) показывают, что с учетом перемешивания потоков высоту слоя насадки «Инжехим» необходимо увеличить на 50% по сравнению с результатами расчета по модели идеального вытеснения.

С кольцами Рашига диаметр аппарат будет больше в 1,25 раза, высота секций в 1,3 раза, а перепад давления в 2,5 раза.

Для очистки газов потребуется 9 абсорберов, что является нецелесообразным. Поэтому абсорберы с нерегулярной насадкой при пленочном режиме можно использовать при расходах до 20-25 кг/с (на один аппарат). Конструкции противоточного пленочного и прямоточного высокоскоростного абсорберов даны в разделе 5.5.

5.5. Конструкции абсорберов [290]

Дымовые газы после котла проходят очистку в золоуловителе и охлаждаются до температуры 55°C в теплообменнике. Далее по ходу газов вводится озонированный воздух, производимый генератором озона

(озонаторной станцией). Под воздействием озона происходит быстрое доокисление (SO_2 и NO) до высших оксидов (SO_3 , NO_2 , N_2O_5), хорошо поглощаемых водой по химическим реакциям (5.3) – (5.9.).

После этого дымовые газы поступают в абсорбер. В абсорбере проходит одновременная очистка от оксидов серы, азотоочистка. На рис. 5.4 показана схема рассчитанной массообменной колонны для комплексной очистки дымовых газов от оксидов азота, оксидов серы и диоксида углерода [359, 363].

Предлагаемый массообменный аппарат (рис. 5.4) состоит из двух секций насадки и глухой тарелкой между ними. Дымовые газы поступают через патрубок 2 в абсорбер 1. Далее они проходят через секцию насадки 3, где происходит их очистка от оксидов азота и оксидов серы с использованием в качестве поглотителя технической воды, поступающей в патрубок 4 и стекающей вниз по насадочному слою 3. Далее дымовые газы, минуя «глухую» тарелку 5, проходят через секцию насадки 6, где происходит их очистка от диоксида углерода, поглощаемого раствором моноэтаноламина, поступающего в абсорбер через патрубок 7. Очищенные дымовые газы покидают массообменную колонну через патрубок 8. Отработанные абсорбенты МЭА и техническая вода выходят из колонны через патрубки 9 и 10 соответственно.

Аппарат работает в пленочном режиме при малых скоростях газа. Таким образом, отсутствует влияние газового потока на скорость стекания по насадке жидкой пленки и, следовательно, на количество задерживаемой в насадке жидкости.

Также выполнен расчет вышерассмотренного абсорбера с регулярной рулонной насадкой «Инжехим» (рис. 5.2) [335]. Установлено, что наилучшие массообменные характеристики обеспечиваются насадкой с шероховатой (пуклевой) поверхностью. Высота секций в абсорбере с данной насадкой получается меньше, по сравнению с нерегулярной насадкой «Инжехим», на 16% при практически одинаковом гидравлическом сопротивлении. Так, что в разработанном абсорбере (рис. 5.4) может использоваться, как нерегулярная так и регулярная насадка.

Очищенные продукты сгорания подаются в каплеуловитель, в котором происходит разделение двухфазного потока, затем они подогреваются в теплообменнике до 80-90°C и выбрасываются в дымовую трубу.

Отделенный от газов поглотительный раствор с pH 3-4 (что обусловлено образованием кислот) из каплеуловителя через гидрозатвор самотеком сливается в емкость. Для снижения коррозии оборудования в емкость с поглощенными компонентами вводится 25 %-ная аммиачная вода, дозировка которой осуществляется из расчета достижения раствором pH 5-6. В результате частичной нейтрализации в растворе образуется смесь солей: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, NH_4HSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HSO}_4$, NH_4HSO_4 , NH_4NO_2 , NH_4NO_3 .

Полученный раствор непрерывно подается в реактор-окислитель, в котором в результате барботажем воздухом сульфиты, бисульфиты и нитриты окисляются до сульфатов и нитратов. Полученный раствор солей

направляется на узел осушки и грануляции удобрений, и может утилизироваться в сельском хозяйстве в качестве удобрений.

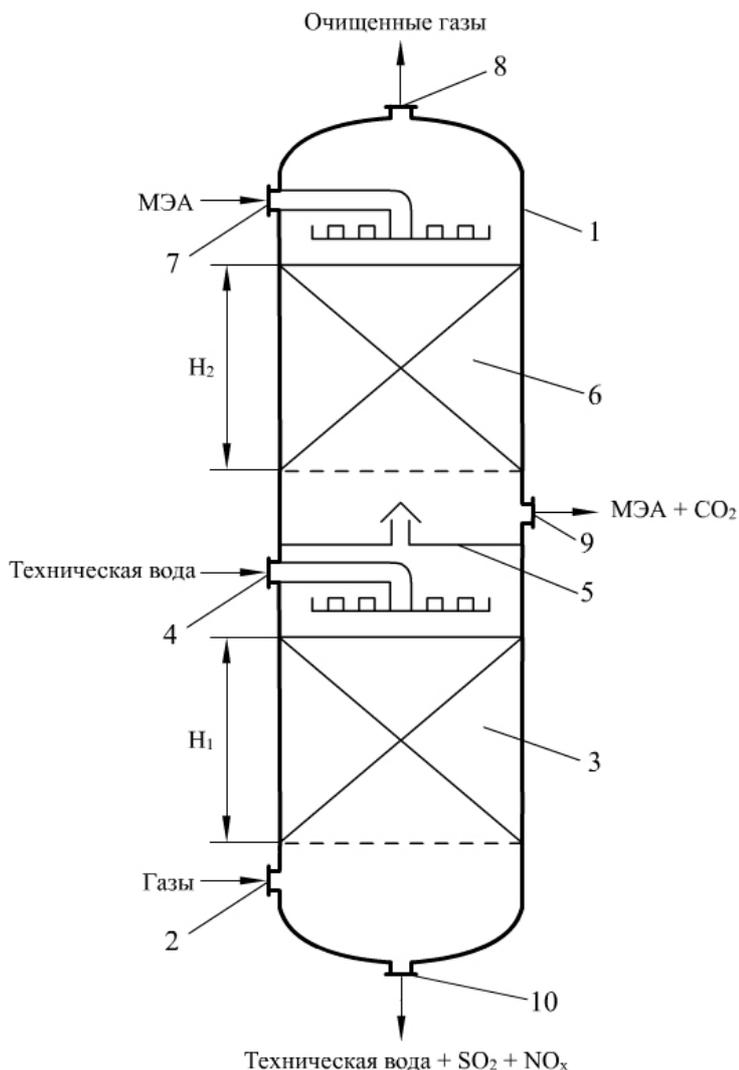


Рис. 5.4. Абсорбер для комплексной очистки дымовых газов:

1 – абсорбер, 2, 4, 7 – входные патрубки, 8, 9, 10 – выходные патрубки, 3 – секция насадки для улавливания SO_2 и NO_x с высотой H_1 , 6 – секция насадки для улавливания CO_2 с высотой H_2 , 5 – «глухая» тарелка.

Пленочные абсорберы при слабом взаимодействии фаз имеют относительно невысокую производительность. Поэтому для очистки больших объектов газовых выбросов в энергетике используются высокоскоростные аппараты, скорость газа в которых может достигать 40-50 м/с. Как показано в работе [129] пленочный трубчатый аппарат при нисходящем прямотоке при скорости газа 30 м/с обеспечивает эффективность очистки газа от SO_2 и NO_2 до 90%, что не достигает норм ПДК для ТЭС.

Для повышения эффективности газоочистки при больших расходах газовой смеси рассмотрим режим сильного взаимодействия газа и пленки жидкости на регулярной гофрированной насадке «Инжехим».

Режим сильного взаимодействия возникает, когда касательное напряжение на поверхности раздела фаз газ-жидкость значительно превышает касательное напряжение на стенке, вызванное стекающей пленкой без взаимодействия с газом, т.е. $\tau_{г.ж.} \gg \tau_{ст} = \rho g \delta_{пл}$, где $\delta_{пл}$ – толщина пленки жидкости, м. Как известно, сильное взаимодействие организуется при скоростях газового потока более 8-10 м/с [34,71,95,114,129,145].

При этом в насадочном слое даже может организоваться режим эмульгирования [56], что значительно повышает эффективность процесса разделения.

Рассмотрим нисходящий проток в абсорбере с разработанной регулярной насадкой. Газ и жидкость подаются в верхнюю часть аппарата и взаимодействия в насадочном слое при нисходящем движении. Скорость газа может достигать 35-40 м/с. При этом газ транспортирует жидкость (рис. 5.5).

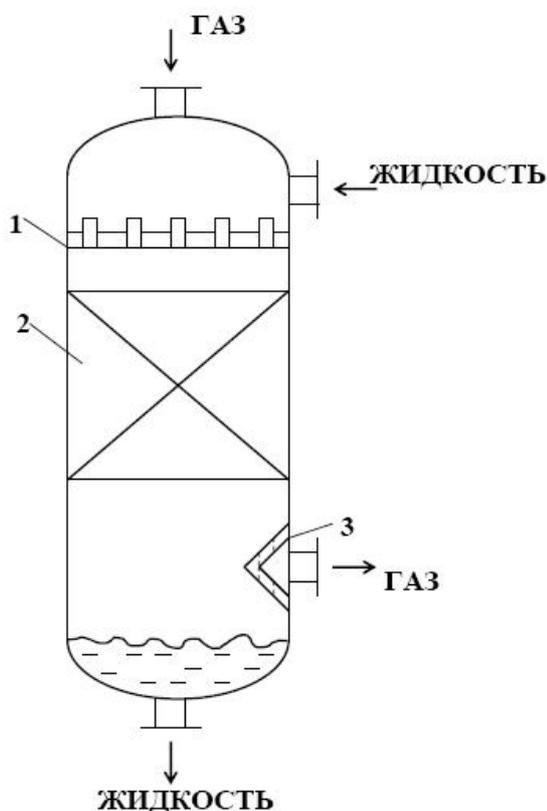


Рис. 5.5. Принципиальная схема проточного абсорбера с регулярной насадкой.

1 - распределитель жидкости; 2 - насадочные элементы; 3 - сетчатый демистр (каплеотбойник).

Математическая модель процесса массообмена при сильном взаимодействии фаз представлены в работах [331, 340, 354, 355]. На основе использования уравнений математической модели выполнен расчет

высокоскоростного абсорбера (рис. 5.5) очистки газовых выбросов Казанской ТЭЦ-1. Расход газа 215 кг/с, скорость газа в аппарате $W=35$ м/с, отсюда диаметр аппарата – 2,6 метра.

В результате получим, что один высокоскоростной аппарат способен заменить девять пленочных абсорберов с нерегулярной насадкой.

Выбираем рулонную гофрированную насадку с удельной поверхностью $180 \text{ м}^2/\text{м}^3$, свободным объемом 0,9 и шероховатой поверхностью (рис. 5.2). Расчет показывает, что для очистки дымовых газов от SO_2 и NO_2 необходима высота слоя насадки 6,7 метров. Общая высота абсорбера будет не более 9 метров. Полезной объем насадки $35,5 \text{ м}^3$. Для сравнения для очистки того же объема газовых выбросов абсорберами (9 шт) с нерегулярной насадкой полезный объем (т.е. насадки) составляет 339 м^3 .

Отсюда следует явное преимущество высокоскоростных прямоточных абсорберов для очистки газовых выбросов ТЭС. Единственным недостатком является повышенное гидравлическое (5-6 раз) по сравнению с аппаратом, работающем в режиме слабого взаимодействия фаз.

5.6. Предотвращенный экологический ущерб

Укрупненная оценка величины предотвращенного ущерба от выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух может проводиться как для одного крупного источника или группы оцениваемых источников, так и для региона в целом.

При укрупненных оценках предотвращенного ущерба (либо оценке прогнозируемой величины предотвращенного ущерба) для территории в целом, в качестве оцениваемой группы источников могут рассматриваться все источники в данном городе, регионе, рассматриваемые как единый «приведенный» источник. В этих случаях для определения величины предотвращенного ущерба предлагается использовать усредненные расчетные значения экономической оценки ущерба на единицу приведенной массы атмосферных загрязнений (удельные ущербы) для основных экономических районов РФ.

$$Y_{\text{прг}}^a = Y_{\text{удг}}^a \cdot (M_1^a - M_2^a) \cdot K_9^a \cdot J_d$$

где: $Y_{\text{удг}}^a$ – величина экономической оценки удельного ущерба от выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух, (далее – показатель удельного ущерба) для r -го экономического района РФ, руб./усл.т, M_1^a, M_2^a – приведенная масса выбросов загрязняющих веществ соответственно на начало и конец расчетного периода в рассматриваемом регионе, усл.т, K_9^a – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости состояния атмосферного воздуха территорий экономических районов России, определяется в соответствии с [307], J_d – индекс-дефлятор по отраслям промышленности, устанавливаемый Минэкономикой России на

рассматриваемый период и доводимый Госкомэкологии России до территориальных природоохранных органов.

Приведенная масса загрязняющих веществ рассчитывается по формуле:

- для k -го конкретного объекта или направления атмосфероохранной деятельности в регионе:

$$M_k^a = \sum_{i=1}^N m_i^a K_{\text{э}i}^a$$

- для r -го региона (района) в целом:

$$M_r^a = \sum_{k=1}^K M_k^a$$

где: m_i^a – масса выброса в атмосферный воздух i -го загрязняющего вещества или группы веществ с одинаковым коэффициентом относительной эколого-экономической опасности, т/год, $K_{\text{э}i}^a$ – коэффициент относительной эколого-экономической опасности i -гозагрязняющего вещества или группы веществ, i – индекс загрязняющего вещества или группы загрязняющих веществ, N – количество учитываемых групп загрязняющих веществ.

Показатель удельного ущерба от выброса 1 условной тонны загрязняющих веществ в атмосферный воздух $Y_{\text{удг}}^a$ определяется отношением суммарной оценки величины нанесенного ущерба от выбросов загрязняющих веществ за определенный период времени к приведенной массе выбросов загрязнений, имевших место в тот же период времени в рассматриваемом r -ом регионе (с учетом массы трансграничного переноса):

$$Y_{\text{удг}}^a = \frac{\sum_{i=1}^N Y_i^a}{M_r^a}$$

где: Y_i^a – экономическая оценка нанесенного ущерба по i -му фактору от выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух в r -ом регионе, тыс.руб./год, M_r^a – приведенная масса фактических выбросов загрязняющих веществ за отчетный период времени в r -ом регионе, тыс. усл. т./год.

Эти показатели были исчислены на основе анализа и обработки материалов по экономической оценке ущербов от загрязнения атмосферного воздуха в ряде регионов России и стран СНГ, данных официальной статистики, включающих социальные, экономические и природно-географические показатели регионов – субъектов Российской Федерации с использованием математической зависимости (математической модели), полученной методом множественной регрессии показателей, определяющих величину ущерба в том или ином регионе. При этом учитывалась масса выбросов загрязняющих веществ в пределах данного региона и поступившая из сопредельных регионов в результате трансграничного переноса.

В приложении 7 представлены усредненные расчетные значения показателя удельного ущерба на единицу (на одну условную тонну) приведенной массы атмосферных загрязнений для основных экономических районов Российской Федерации (по состоянию на 1.01.98 г.).

Расчет предотвращенного экологического ущерба

Исходные данные:

1. Величина экономической оценки удельного ущерба от выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух

$$Y_{\text{удг}}^a = 49,5 \text{ руб./усл. т. (для Волго-Вятского экономического района)}$$

2. Коэффициент экологической ситуации и экологической значимости состояния атмосферного воздуха территорий экономических районов России

$$K_3^a = 1,1 \text{ (для Волго-Вятского экономического района из [291])}$$

3. Коэффициент относительной эколого-экономической опасности оксидов азота, выбрасываемых в атмосферный воздух

$$K_{3i} = 16,5$$

Коэффициент относительной эколого-экономической опасности оксидов серы, выбрасываемых в атмосферный воздух

$$K_{3i} = 20,0$$

Индекс-дефлятор энергетике

$$J_d = 118,5$$

4. Расход оксидов азота на начало и конец года соответственно

$$m_{i1}^a = 3,52 \text{ т/год}$$

$$m_{i2}^a = 0,0176 \text{ т/год}$$

5. Расход оксидов серы на начало и конец года соответственно

$$m_{i1}^a = 50,8 \text{ т/год}$$

$$m_{i2}^a = 2,54 \text{ т/год}$$

6. Расход дымовых газов

$$7032,528 \text{ т/год}$$

Расчет:

1. Приведенная масса выбросов загрязняющих веществ соответственно на начало и конец расчетного периода в рассматриваемом регионе, усл. т

$$M_1^a = \sum_{i=1}^N m_{i1}^a K_{3i}^a = 3,52 \cdot 16,5 + 50,8 \cdot 20,0 = 58,08 + 1016 = 1074,08 \text{ усл. т}$$

$$M_2^a = \sum_{i=1}^N m_{i2}^a K_{3i}^a = 0,0176 \cdot 16,5 + 2,54 \cdot 20,0 = 0,2904 + 50,8 = 51,0904 \text{ усл. т}$$

2. Величина предотвращенного ущерба

$$Y_{\text{прг}}^a = Y_{\text{удг}}^a \cdot (M_1^a - M_2^a) \cdot K_9^a \cdot J_d = 49,5 \cdot (1074,08 - 51,0904) \cdot 1,1 \cdot 118,5 = 6600661,37$$

руб.

Величина предотвращенного экологического ущерба в случае внедрения предлагаемого абсорбера для очистки дымовых газов на Казанскую ТЭЦ-1, в результате расчета составила более шести миллионов рублей.

Следует отметить, что насадки «Инжехим» внедрены в более пятидесяти массообменных аппаратах и газосепараторах на предприятиях нефтегазохимического комплекса и энергетики с большим экономическим эффектом [283, 301, 330, 335, 336, 353, 357, 358].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Энергетика России. Стратегия развития. (Научное обоснование энергетической политики). – М.: ГУ ИЭС, 2003. – 800 с.
2. Кузнецов А.В. Топливо и смазочные материалы. – М.: Колосс. 2004. – 199с.
3. Энглин Б.А. Применение жидких топлив при низких температурах. – 3-е изд. – М.: Химия, 1980. – 208 с.
4. Бойко Е.В. Химия нефти и топлив. – Ульяновск: УлГТУ, 2007. – 60с.
5. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: справочник / под ред. В.М. Школьников. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд. центр «Техинформ», 1999. – 596 с.
6. Чичибавин А.Е. Основные начала органической химии. – Т.1. – М.: Госхимиздат, 1963. – 912 с.
7. Нефтепродукты, свойства, качество, применение / под ред. Б.В. Лосикова. – М.: Химия, 1966. – 502с.
8. Лисиенко В.Г., Щелоков Я.М., Ладыгичев М.Г. Хрестоматия энергосбережения. – Кн.2. – М.: Теплоэнергетик, 2003. – 768с.
9. Белосельский Б.С., Глухов Б.Ф. Подготовка и сжигание высокоподогретых мазутов на электростанциях и в промышленных котельных. – М.: Изд-во МЭИ, 1993. – 72 с.
10. Зверева Э.Р., Лаптев А.Г., Шаронова Е.В. Расчет процесса газификации угля в неподвижном и псевдоожигенном слое // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2005. – № 5-6.
11. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. – Л.: Химия, 1985. – 312 с.
12. Данилов А.М. Применение присадок в топливах. – М.: Мир, 2005. – 288 с.
13. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. – М.: Химия, 1990. – 237 с.
14. Саблина З.А., Гуреев А.А. Присадки к моторным топливам. – 2-е изд. – М.: Химия, 1977. – 258 с.
15. Башкатова С.Т. Присадки к дизельным топливам. – М.: Химия, 1994. – 251 с.
16. Виппер А.Б., Виленкин А.В., Гайснер Д.А. Зарубежные масла и присадки. – М.: Химия, 1981 – 189 с.
17. Данилов А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей: справочник. – М.: Химия, 2000. – 232 с.
18. Белосельский Б.С., Покровский В.Н. Сернистые мазуты в энергетике. – М.: Энергия, 1969. – 420с.
19. Верховский Н.И. Сжигание высокосернистого мазута на электростанциях. – М.: Энергия, 1970. – 447с.
20. Данилов А.М. Тенденции в разработке и применении присадок к топливам: сб. трудов конференции докл. VI Международной научно-практической конференции Новые горючие и смазочные материалы с присадками. – Санкт-Петербург, 2010. – С.7-16.

21. Белосельский Б.С. Технология топлива и энергетических масел. – М.: Изд-во МЭИ, 2003. – 340 с.
22. Адамов В.А. Сжигание мазута в топках котлов. – М.: Недра, 1989. – 305 с.
23. Назмеев Ю.Г. Мазутные хозяйства ТЭС. – М.: Изд-во МЭИ, 2002. – 612с.
24. Козлова И.Т., Алитко С.Г., Костюковская М.Б., Карпова Н.М. Оценка эффективности перспективных технологий получения малосернистого топочного мазута // Химия и технология топлив и масел. – 1993. – № 12. – С. 24
25. Контроль вредных выбросов ТЭС в атмосферу. / под ред. П.В. Рослякова. – М.: Изд-во МЭИ, 2004. – 228с.
26. Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива. – изд. перераб. и доп. – Л.: Недра, 1988. – 311 с.
27. Повышение экологической безопасности тепловых электростанций. / под ред. А.С.Седлова. – М.: Изд-во МЭИ, 2001. – 378с.
28. Гайле А.А., Костенко А.В. Повышение качества топочных мазутов // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 4. – С. 3-9.
29. Ляндю И.М. Сжигание топочного мазута и газа в промышленных котельных. – Л.: Ленхиммаш, 1989. – 178 с.
30. Данилов А.М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. – М.: Химия, 1996. – 232 с.
31. Башкатова С.Т. Присадки к дизельным топливам. – М.: Химия, 1994. – 256 с.
32. Стабилизаторы и модификаторы нефтяных дистиллятных топлив / Т.П. Вишнякова, И.А. Голубева, И.Ф. Крылов, О.П. Лыков. – М.: Химия, 1990. – 152 с.
33. Митусова Т.Н., Полина Е.В., Калинина М.В. Современные дизельные топлива и присадки к ним. – М.: Техника, 2002. – 64 с.
34. Дизельные топлива и присадки, допущенные к применению в 2001-2004 гг. / Т.Н. Митусова, Е.Е. Сафонова, Г.А. Брагина, Л.В. Бармина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 1. – С. 12-14.
35. Главати О.Л. Физико-химия диспергирующих присадок к маслам. – Киев: Наук. думка, 1989. – 173 с.
36. Исследование механизма действия депрессорных присадок на основе сополимеров этилена с виниацетатом / Т.В. Фремель., Р.А. Тертерян, В.И. Иванов, Р.В. Торнер, Л.Н. Шапкина // Нефтехимия. – 1987. – Т. 27. – № 6. – С. 834-840.
37. О механизме действия депрессорных присадок в дизельных топливах / Т.Н. Веретенникова, Б.А. Энглин, В.Г. Николаева, а Т.Н. Митусов // Химия и технол. топлив и масел. – 1980. – № 6. – С. 25-28.
38. Пат. 10495244 РФ, МКИ С 10 М 1/26; С 10 L 1/18. Способ получения депрессорной присадки к нефтепродуктам // Г. Агаев, Л.В. Таранова, Р.С. Гамидов. – №3433715; Заявл. 3.05.82. Опубл. 23.10.1983. Бюл. № 39.

39. Лернер М.О. Химические регуляторы горения моторных топлив. – М.: Химия, 1979. – 229 с.
40. Повышение эффективности горения котельных топлив с помощью присадки ВНИИ НП-200 / А.М. Данилов, Н.Г. Окнина, Т.Н. Митусова [и др.] // Промышленная энергетика. – 1996. – № 8. – С. 12-13.
41. Кондрашев Д.О., Фоломеева А.Г., Кондрашева Н.К. Исследование влияния депрессорных присадок на низкотемпературные свойства дизельных топлив // Башкирский химический журнал. – 2002. – Т. 9. – № 4. – С. 42-44.
42. Депрессорная присадка ДАКС-Д к дизельным топливам / А.А. Абросимов, З.М. Пищаева, В.А. Винокуров [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1999. – № 5. – С. 28.
43. Ахмедов А.И., Рустамова С.Н., Исмаилова Н.Д. Депрессорные присадки к нефтепродуктам // Химия и технология топлив и масел. – 1985. – № 2. – С. 45-46.
44. Иванов В.И., Тертерян Р.А., Лившиц С.Д. Депрессорная присадка к дизельным топливам // Химия и технология топлив и масел. – 1983. – № 8. – С. 40.
45. Патент 4240916 США. Pour point depressant additive for fuels and lubricants. Оpubл. 23.12.80.
46. Митусова Т.Н., Калинина М.В., Сафронова Е.Е. Присадки к дизельным топливам Евро. Особенности применения и качества: сб. трудов VI Международной научно-практической конференции Новые горючие и смазочные материалы с присадками. – Санкт-Петербург, 2010. – С. 23-27.
47. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив / А.А. Гуреев, С. Р. Лебедев, Н.А. Кузьмина, А.В. Назаров. – М.: ЦНИИТ Энефтехим, 1980. – 54 с.
48. Ахмедов А.И., Рустамова С.Н., Исмаилова Н.Д. Депрессорные присадки к нефтепродуктам // Химия и технология топлив и масел. – 1985. – № 2. – С. 45-46.
49. Перспективы использования депрессорной присадки ПДП в дизельных топливах / С.Т. Башкатова, В.М. Российский, В.М. Коробков [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1993. – № 9. – С. 33-34.
50. Афанасьев. И.П., Алексеев З., Минхайров М.Ф. Производство зимнего дизельного топлива из нефтегазоконденсатной смеси методом каталитической депарафинизации // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 10. – С. 20-24.
51. Особенности производства и применения низкозастывающих дизельных топлив / Б.А. Энглин, Т.Н. Митусова, Т.Н. Веретенникова, В.С. Азев // Химия и технология топлив и масел. – 1986. – № 5. – С. 2-4.
52. Композиционная депрессорная присадка к дизельным топливам / С.Т. Башкатова, Ю.С. Голубенко, В.А. Винокуров [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 3. – С. 27
53. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: Техника, 2004. – 288с.
54. Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. – М.: Техника, 2000. – 336с.

55. Тронов В.П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними. – М.: Недра, 1970. – 192 с.
56. Бам В.Я., Махмотов Е.С. Индивидуальный состав парафинов мангышлакских нефтей // Изд. АН КазССР. – Сер. Хим. – 1986. – № 4. – С. 66-69.
57. Schultze Georg R., Moos Josef, Gottner Georg-Heinz, Acanal Micdad. Zur Verbesserung des Kalteverhaltens von Dieselmotoren durch Stockpunkttemperaturerhöhung / Z Erdöl und Kohle. – 1964. – V. 17. – № 2. – P. 100-106.
58. Naga H.H., Abou El, Azim W.M. Abd El, Mahmoud M. Some substituted polysaccharides as low temperature middle distillate additives // Chem. Tech-nol. – 1984. – V. 34. – № 5. – P. 209 - 217.
59. Пат. 1525804 (Англия). НКИ C5G. Middle distillate fuel compositions/Naak Karel, Hoff Siebe, Ockers Guhardus, Buitelaar Arnold Anthonie, Van de bCraats Eduard Johan. - № 10696/76. Заявл. 17.03.76; опубл. 20.09.78.
60. Толстова Г.В. Механизм действия депрессорных присадок в дизельных топливах // Химия и технология топлив и масел. – 1980. – № 2. – С. 38-41.
61. Седиментационная устойчивость среднестиллятных топлив с депрессор-ными присадками / Т.Н. Веретенникова, Т.Н. Митусова, Б.А. Энглин, Н.М. Прибыткова // Химия и технология топлив и масел. – 1988. – № 9. – С. 2-3.
62. Белоусов А.И., Бушуева Е.М. Оценка межмолекулярных взаимодействий в углеводородах нефти // Химия и технология топлив и масел. – 1987. – № 1. – С. 26-29.
63. Пат 3982909 (США). НКИ 44-66. Азотсодержащие присадки, повышающие текучесть на холоде среднестиллятных топлив / Hollyday W.C. – № 549753. Заявл. 13.02.75; опубл. 28.09.76.
64. Использование сополимеров этилена с винилацетатом в качестве присадок к нефтепродуктам / В.И. Иванов, С.Т. Башкатова, Э.Л. Захарова, А.И. Динцес // Химия и технология топлив и масел. – 1982. – № 3. – С. 55-58.
65. Башкатова С.Т., Васильева Е.Н., Котин Е.Б. Исследование механизма депрессорного действия сополимеров высших алкилметакрилатов с винилацетатом в дизельных топливах различного фракционного состава // Нефтехимия. – 1993. – Т. 33. – № 6. – С 564-571.
66. Электрокинетические исследования механизма действия депрессорных присадок / Г. Агаев, Л.П. Казакова, А.А. Гундырев, Н.В. Сидорова // Химия и технология топлив и масел. – 1980. – № 9. – С. 40-43.
67. Процесс парафинизации и его ингибирование при добыче и транспорте нефти / Г. Агаев, З.Н. Березина, А.Н. Халин, Г.В. Кравченко // Известия ВУЗов. Нефть и газ. – 1997. – № 1. – С. 89-93.
68. Депрессорная присадка ДАКС-Д к дизельным топливам / А.А. Абросимов, З.М. Пишаева, В.А. Винокуров, С.Т. Башкатова, Т.П. Вишнякова // Химия и технология топлив и масел. – 2000. – № 5. – С. 28-29.

69. Композиционная депрессорная присадка к дизельным топливам / С.Т. Башкатова, Ю.С. Голубенко, В.А. Винокуров, Т.П. Вишнякова, В.В. Тайц, К.В. Демидовский // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 3. – С. 27.
70. Оптимальные условия ацилирования полиаминов для получения присадок к бензинам / Е.А. Никитина, А.Г. Лерман, Н.С. Корсакова, С.В. Акимов // Химия и технология топлив и масел. – 1982. – № 9. – С. 40-41.
71. Исследование кинетики ацилирования триэтилентетрамина для получения эффективных присадок к топливам: сб.трудов ВНШПП / С.В. Акимов, Н.С. Корсакова, Е.А. Никитина, О.В. Эстрин // Присадки к топливам. – 1980. – Вып. 37. – С. 50-55.
72. Заявка 61-2793 (Япония), МКИ С 10L 1/22, С 10L 1/18. Присадка, улучшающая текучесть котельного топлива/Ватанабэ Йосихидэ, Нодзава Масанори. - № 59-122238. Заявл. 14.06.84; опубл. 8.01.86.
73. Зарубежные масла, смазки, присадки, технические жидкости. Ассортимент, свойства, применение: междунар. каталог / В. Д. Резников [и др.]. – М.: ИЦ "Техинформ": Междунар. акад. информатизации. – Вып. 3. – 2005. – 380 с.
74. Черножуков Н.И., Карпинин Б.Н. О механизме действия депрессорных присадок. – М.: Химия, 1968. – С. 190-193.
75. Башкатова С.Т., Луис Эррера, Гришина И.Н., Колесников И.М. Многофункциональная присадка к дизельным топливам // ХТТМ. – 2007. – № 3. – С. 25-27.
76. Жирнов Б.С., Хайрудинов И.Р., Сидрачёва И.И. Подбор катализатора для проведения бутанолиза триглицеридов рапсового масла // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – № 1. – С. 40-42.
77. Сазонов О.В. Опытные-промышленные испытания депрессорной присадки ЕСА 4242 на высокопарафинистой мангышлакской нефти // Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов. – 1975. – № 12. – С. 3-5.
78. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1981. – 621 с.
79. Зубрилов С.П. Охрана окружающей среды при эксплуатации судов. Л.: Судостроение, 1989. – 256 с.
80. Геллер З.И. Мазут как топливо. – М.: Недра, 1965. – 496 с.
81. Фисюк Л.Т., Айзенштейн Э.М., Петухов Б.З. О влиянии технологических факторов на состав продуктов переэтерификации диметилтерефталата этиленгликолем // Химические волокна. – 1972. – № 5. – С. 19-21.
82. Кондрашева Н.К., Ахметов А.Ф. Судовые топлива. – Уфа: Гилем, 2001. – 146с.
83. Галлямов А.К. Исследование реологических свойств парафинистых нефтей при добавке смолисто-асфальтовых веществ: научно-технич. сб. Уфимского нефтяного ин-та. – 1974. – Вып. 18. – С. 79-85.
84. Данилов А.М., Энгелин Б.А., Селянина А.А. Оптимизация нефтяных топлив присадками и добавками. – М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1988. – 64 с.

85. Заявка 2096168 (Англия), МКИ С IOL 1/10. Glycol ester flow improver additive for distillate fuels/Task R. D., Levitas Kenneth, Brazier John Richardson Tindall. - № 8208652. Заявл. 24.03.82; опубл. 13.10.82.
86. Данилов А.М. Классификация присадок и добавок к топливам // Нефтепереработка и нефтехимия. –1997. – № 6. – С. 11-14.
87. Данилов А.М. Присадки к топливам. Разработка и применение в 1996-2000 г.г. // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – № 6. – С. 43-50.
88. S.D. Shwab, G.H. Guintier, T. Henly, K.T. Miller // SAE Technical Paper Series. – 1999 – № 01-1478. – P. 8.
89. Опыт освоения производства дизельных топлив с депрессорными присадками в АООТ «Ярославнефтеоргсинтез» / Т.Ф. Овчинникова, Н.Н. Хвостенко, Т.Н. Митусова, И.Я. Пережигина. – М.: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1997. – 54 с.
90. Джеклин К., Андерсон Д., Томпсон Х. Исследование нагара в котлах, работающих на мазутах: сб. "Присадки к моторным и котельным топливам" / под ред. А.Л. Фейгина. – М.: ЦНИИТЭ нефть, 1957. – С. 114-117.
91. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: гигиенические нормативы. – М.: Российский регистр потенциально-опасных химических и биологических веществ Минздрава России, 1998. – 126 с.
92. Глазов Н.П., Курашев В.Д. О состоянии проблемы антикоррозионной защиты в отраслях топливно-энергетического комплекса // Практика противокоррозионной защиты. – 1996. – № 1. – С. 7-9.
93. Раков Ю. Я. Экспериментальное исследование теплопроводности натрубных отложений поверхностей нагрева пылеугольных котлов: автореф. дис. ... канд. техн. – Томск, 2007. – 205 с.
94. Липов Ю.М., Третьяков Ю.М. Котельные установки и парогенераторы. – М.: Изд-во НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2006. – 592 с.
95. Возможность получения ванадия из шламов электростанций, работающих на мазуте / Сирина Т.П., Жабо В.В., Томаш З.П. [и др.] // Теплоэнергетика. – 1978. – № 6. – С. 39-40.
96. Геллер З.И. Высоковязкие мазуты как котельное и печное топливо. – М.: Гостоптехиздат, 1959. – 280 с.
97. Блинов Е.А. Топливо и теория горения. Раздел "Подготовка и сжигание топлива": учебно-методический комплекс (учебное пособие). – СПб.: Изд-во СЗТУ, 2007. – 119 с.
98. РД 34.44.301 Руководящие указания по применению присадки ВТИ-4ст при сжигании сернистого мазута. 1974г.
99. Цирульников Л. М. Подавление токсичных продуктов сгорания природного газа и мазута в котельных агрегатах: науч.-технич. обзор ВНИИГАЗПРОМа. – Москва, 1977. – 48 с.

100. Ахмедов Р. Б., Цирульников Л. М. Технология сжигания горючих газов и жидких топлив. – М.: Недра, 1984. – 238 с.
101. <http://www.chemtura.ru>. Добавки к нефтепродуктам. Продукты и решения.
102. Белосельский Б.С. Применение присадок многофункционального действия к топочным мазутам, сжигаемым на электростанции. // Новое в российской электроэнергетике. – 2005. – № 10. – С.20-25.
103. Катализаторы горения для бензинов и дизельных топлив / Д.В. Сердюк, В.В. Сердюк, Л.А. Ашкинази, А.М. Данилов // Автомобильная промышленность. – 2001. – № 5 – С.23-24.
104. Данилов А.М. Повышение химической стабильности вторичных топлив присадками. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1992. – 64 с.
105. Гришина И.Н. Физико-химические основы и закономерности синтеза, производства и применения присадок, улучшающих качество дизельных топлив. – М.: Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007. – 230 с.
106. Абросимов А.А. Экологические аспекты производства и применения нефтепродуктов. – М.: Барс, 1999. – 732 с.
107. Внуков А.К., Варварский В., Кальтман И.И. Эколого-экономическое обоснование развития и функционирования объектов теплоэнергетики в городах // Теплоэнергетика. – 1987. – № 6. – С 42-46.
108. / Трёмбовля В.И., Фигнер Е.Д., Авдеева А.А. Теплотехнические испытания котельных установок. – М.: Энергия, 1991.
109. Абросимов А.А. Исследование, разработка и внедрение методов повышения уровня экологической безопасности нефтеперерабатывающего производства: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – МНПЗ ГАНГ им. И.М. Губкина, 1998. – 466 с.
110. Улучшение экологических показателей дизелей путем улучшения качества топлива: сб. науч. тр. научно-технич. конференции «Улучшение эксплуатационных показателей двигателей тракторов и автомобилей» / А.В. Николаенко, А.П. Картошкин, Д.В. Сердюк, Л.А. Ашкинази. – СПб: СПГАУ, 2002. – С. 64
111. Ольховский Г.Г. Глобальные проблемы энергетики // Электрические станции. – 2005. – № 1. – С. 4-10.
112. В.П. Глебов, А.П. Зыков, Шмиголь И.Н. Основные проблемы ТЭС России в области охраны атмосферного воздуха. Эффективное оборудование и новые технологии в современную энергетику: сб. докладов ВТИ. – М.: 2001. – С. 174-176.
113. Прохоров В.Б., Лысков М.Г., Рогалев Н.Д. Образование и методы снижения выбросов оксидов азота при сжигании топлив. – М.: МЭИ, 2001. – 32 с.
114. Селимов М.К., Абросимов А.А. Эколого-экономические аспекты развития производства моторных топлив в США. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. – 65 с.

115. Абросимов А.А. Экологические аспекты производства и применения нефтепродуктов. – М.: Барс, 1999. – 732 с.
116. Абросимов А.А., Гуреев А.А. Экологические аспекты применения нефтепродуктов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1997. – 92с.
117. Каминский Э.Ф., Чернакова Г.Н. О производстве экологически чистых моторных топлив // Химия и технология топлив и масел. – 1997. – № 1 (481). – С. 14.
118. Radvey J. // Chem. Eng. – 1980. – V.87. – № 14. – P. 155-160.
119. Ахмедов А.И., Исмаилова Н.Д., Рустамова С.Н.. Многофункциональные полимерные присадки к смазочным маслам // ХТТМ. – 1984. – № 9. – С. 43-46.
120. Исмаилова Н.Д., Ахмедов А.И., Рустамова С.Н. Многофункциональные полимерные присадки // ХТТМ. – 1992. – № 12. – С. 31-33.
121. Hinkamp J. // Oil & Gas J. – 1983. – V.81. – № 37. – P. 170, 172,177-178.
122. Ewimille B., Duricz G., Rabillound J., Bonhoure F., Moulinier P., Beziau C. // Rev. Inst. Fr. Petr. – 1997. – V.52. – № 6. – P. 643-649.
123. Parkinson G. // Chem.Eng. – 1998. – V. 105. – № 1. – P. 48.
124. Scherepfer M., Arnold R., Stansky C. // Oil & Gas J. – 1984. – V. 82. – № 3. – P. 79-84.
125. Пат. США 3746520 (1973) //Raney Fuel additives. New York: No yes Data Corp. 1974.P.49.
126. Лавров Н.В. Процессы горения топлива и защита окружающей среды. – М.: Metallurgia, 1981. – 309 с.
127. Винтовкин А.А., Ладигичев М.Г. Технологическое сжигание и использование топлива. – М.: Metallurgia, 1998. – 288 с.
128. Белосельский Б. С. Технология топлива и энергетических масел: учебник для вузов. – М.: Изд-во МЭИ, 2007. – 340 с.
129. Ландо И. М. Эксплуатация мазутного хозяйства котельной промышленного предприятия: производственно-практическое издание. – М.: Энергия, 1968. – 151 с.
130. Бергауз А. Л., Розенфельд Э.И. Повышение эффективности сжигания топлива в нагревательных и термических печах: производственно-практическое издание. – Ленинград : Недра, 1984. – 175 с.
131. Григорьев В. Н. Повышение эффективности использования топлива в промышленных печах: производственно-практическое издание. – М.: Metallurgia, 1977. – 288 с.
132. Спейшер В.А., Горбаненко А.Д. Повышение эффективности использования газа и мазута в энергетических установках: материал технической информации. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 184 с.
133. Fuel additive dosing method and system for on board vehicle use // Пат. США №6276310. 2001.

134. Водоподготовка. Процессы и аппараты. / под ред. О.И. Мартыновой. – М.: Атомиздат, 1977. –328 с.
135. Стерман Л.С., Покровский В.Н. Химические и термические методы обработки воды на ТЭС: учеб. пособие для ВУЗов. – М.: Энергия, 1991. –328 с.
136. . Вихрев В.Ф., Шкроб М.С. Водоподготовка. – М.: Энергия, 1973. – 420 с.
137. Нетрадиционные технологии - основной путь обеспечения экологической надежности и ресурсосбережения. / А.Ф. Дьяков, А.А. Мадоян, Г.И. Левченко [и др.] // Энергетик. – 1997. – № 8. – С. 2-6.
138. Малоотходная технология переработки сточных вод на базе термохимического обессоливания / А.С. Седлов, В.В. Шищенко, Н. Чебанов [и др.] // Энергетик. – 1996. – № 11. – С. 17-20.
139. Умягчение воды ионитами / А.В.Мальченко, Т.Н. Якимова, М.С. Новоженюк [и др.] // Химия и технология воды. – 1989 – Т.2. – № 8. – С. 58-68.
140. Седлов А.С, Васина Л.Г., Ильина И.П. Многократное использование сточных вод в схеме водоподготовки // Теплоэнергетика. – 1987. – № 9. – С. 57-58.
141. Русакова М. В. Исследование процессов и разработка технологии переработки ванадийсодержащих шламов ТЭС с целью их утилизации: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Москва, 2004. – 111 с.
142. Проблемы утилизации шламов предочистки ТЭС и возможные пути ее решения / А.С. Седлов, В.Ф. Жидких, В.В. Шищенко [и др.] // Энергосбережение и водоподготовка. – 2003. – № 1. – С. 33-37.
143. Кузнецов, Г.И. Проблемы безопасности специальных гидросооружений (хвостохранилища, золоотвалы, шламонакопители) в условиях Сибири // Известия ВУЗов. Строительство. – 2002. – № 3. – С. 61-66.
144. <http://eco.tatar.ru> Проект Государственного доклада о состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2009 году
145. Копылов А.С., Лавыгин В.М., Очков В.Ф. Водоподготовка в энергетике. – М.: МЭИ, 2003. – 309 с.
146. .Повышение экологической безопасности тепловых электростанций / под ред. А.С. Седлова. – М.: МЭИ, 2001, – 378 с.
147. Заявка 2006119770/03/13 РФ, А С04В38/00. Способ подготовки золы к изготовлению строительных материалов.
148. Заявка 2006120923 РФ, А С04В28/04. Способ снижения высолообразования на поверхности кирпичной кладки из цементного раствора.
149. Заявка 2006125718 РФ, А С04В5/06. Гидравлическая минеральная композиция и способ ее получения, цементные материалы и гидравлические вяжущие, содержащие такую композицию.

150. Состояние и основные пути решения проблемы утилизации шламов осветлителей ТЭЦ АО "Мосэнерго" / А.С. Седлов, В.В. Шищенко, В.Ф. Жидних [и др.] // Вестник МЭИ. – 1998. – № 1. – С. 15-18.
151. Water Treatment Plant Design. American Society of Cie Engineers. American Water Works Association. Second Edit McGraw-Yill Publishing Company, 1990.
152. Использование шламов ХВО для производства народнохозяйственной продукции / А.В. Нубарьян, Н.Д. Яценко, К.С. Сонин, А.К. Голубых // Теплоэнергетика. – 1999. – № 11. – С. 40-42.
153. Экологические проблемы осветления воды и утилизации щламов на ТЭЦ АО "Мосэнерго" / А.Н. Ремезов, Г.В. Преснов, А.М. Храмчихин [и др.] // Теплоэнергетика. – 2002. – № 2. – С. 2-8.
154. Иванов В.М. Топливные эмульсии. – М.: Изд-во АН СССР, 1962.
155. Ляховецкий М.С., Павлова И.А., Кренев А.Я. Уменьшение обводненности мазута, подаваемого в котлы // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – № 5. – С. 51-56.
156. Кормилицын В.И., Лысков М.Г., Румынский А.А. Комплексная экосовместимая технология сжигания водомазутной эмульсии и природного газа с добавками сбросных вод // Теплоэнергетика. – 1996. – № 9. – С. 13-17.
157. Воликов А.И. Сжигание газового и жидкого топлива в котлах малой производительности. – Л.: Ленхиммаш, 1989. – 178 с.
158. Померанцев В.В. Основы практической теории горения. – Л.: Энергоатомиздат, Ленинградское отд-ние, 1986. – 312 с.
159. Ляндю И.М. Сжигание топочного мазута и газа в промышленных котельных. – Л.: Государственное энергетическое издательство, 1963. – 208 с.
160. Современные горелочные устройства (конструкции и технические характеристики) / А.А. Винтовкин, М.Г. Ладыгичев, В.Л. Гусовский, А.Б. Усачев – М.: Машиностроение-1, 2001. – 449 с.
161. Федосов А.А., Чичирова Н.Д. Технология централизованного производства электрической энергии и теплоты. – Казань: Каз. гос. энерг. ун-т, 2003. – 92 с.
162. Клячко Л.А. Горение частиц легкокипящего металла. Физика горения и взрыва. – 1969. – Т.5. – № 3. – С. 404-412.
163. Зельдович Я.Б. К теории распространения пламени // Журнал физической химии. – 1948. – Т. 22. – № 1. – С. 27-48.
164. Математическая теория горения и взрыва / Я.Б. Зельдович, Г.И. Баренблатт, В.Б. Либрович, Г.М. Махвиладзе – М.: Наука, 1980. – 478 с.
165. Распыливание жидкостей / Ю.Ф. Дитякин, Л.А. Клячко, Б.В. Новиков, В.И. Ягодкин – М.: Машиностроение, 1977. – 208 с.
166. Строкин В.П., Клячко Л.А. Турбулентное диффузионное горение в цилиндрической камере // ИФЖ. – 1969. – Т. 17.3. – № 3. – С. 447-455.
167. Sangiovanni J. J., mad Kesten A.S. Effect of droplet interaction on ignition in monodispersed droplet streams // Proc. 16th Symposium (International) on Combust, 1977. – P. 577-592.

168. Cuoci A., Mehl M., Buzzi-Ferraris G., Faravelli T., Manca D., Ranzi E. // Autoignition and burning rates of droplets under microgravity. *Combustion and Flame*, 2005. – Vol. 143. – P. 211-226.
169. Низкотемпературное самовоспламенение капли / В. Я. Басевич, М. Фролов, В. С. Посвянский, В. И. Веденеев, Л. Б. Романович // *Химическая физика*. – 2005. – Т. 24. – № 5. С. 89-98.
170. Фролов М., Басевич В. Я. Горение капель. Законы горения / под. общ. ред. Ю. В. Полежаева. – М.: Энергомаш, 2006. – С. 130-159.
171. Варшавский Г.А. Горение капли жидкого топлива. Диффузионная теория // Бюро новой техники НКАП. – 1945. – 17 с.
172. Варшавский Г. А., Федосеев Д. В., Франк-Каменецкий Д. А. Квазистационарная теория воспламенения капли жидкого топлива. *Физика аэрозолей*. – Киев: Изд-во КГУ, 1966. – № 1. – С. 101-107.
173. Иванов В.М., Радовицкий И.В., Ценев В.А. О механизме горения дисперсных топливных систем // *Химия и технология топлив и масел*. – 1985. – № 6. – С. 18-20.
174. Иванов В.М., Ценев В.А. Явление микровзрывов при горении топливоводяных эмульсий // *Химмотология - теория и практика рационального использования горючих и смазочных материалов в технике: матер. семинара*. – М.: МДНТП, 1983. – С.6-9.
175. Иванов И.А. Методы тепловых расчетов дизелей при работе на водотопливных эмульсиях // *Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки*. – 2009. – № 3 (151). – С. 54-56.
176. Лебедев О.Н. Применение водотопливных эмульсий в двигателях // *Рыбное хозяйство*. – 1976. – № 5. – С. 34-58.
177. Лебедев О.Н. Работа двигателей на эмульгированном моторном топливе // *Речной транспорт*. – 1976. – № 4. – С. 41-42.
178. Марченко В.Н. Исследование процессов испарения и сгорания капель эмульгированного моторного топлива // *Двигателестроение*. – 1979. – № 2. – С. 26-27.
179. Батуев С.П. Улучшение экономических и экологических параметров котельных при сжигании водомазутных эмульсий // *Новости теплоснабжения*. – 2008. – № 12 (100). – С. 29-34.
180. Ведрученко В.Р. О динамике преобразований капель в факеле водомазутной эмульсии как топливе для котельных установок // *Теплоэнергетика*. – 2000. – № 2. – С. 57-60.
181. First slow-speed engine to run on emulsified fuel // *Marine Eng. Rev*, 1982. – № 9. – P. 37.
182. Зорин В.А., Пермяков А.Б., Кривнев Е.И. Опыт сжигания обводненного мазута на Жарковской ТЭС (Тверская область) // *Изв. Акад. пром. экол*. – 1999. – № 3. – С. 34-36.
183. Кулагина Т.А. Разработка режимов сжигания водотопливных смесей, получаемых путем кавитационной обработки // *Хим. и нефтегаз. машиностроение*. – 2007. – № 2. – С. 28-31.

184. Thomson R.V., Katsoulakos P. S. The application of emulsified fuels in diesel engine designs: experimental results and theoretical predictions // Trans. Inst. Mar. Eng. – 1985. – V. 97. – P. 10.

185. Ильин А.К., Ильин Р.А. О максимальной теоретической температуре горения водотопливных эмульсий // Изв. вузов. Проблемы энергетики. – 2010. – № 3-4. – С. 8-10.

186. Ведрученко В.Р., Крайнов В.В., Кокшаров М.В. Особенности структуры и эксплуатационные свойства естественных и искусственных водотопливных эмульсий для энергетических установок // Вестн. РГУПС. – 2001. – № 2. – С. 53-56.

187. Иванов В.М., Канторович Б.В. Топливные эмульсии и суспензии. – М.: Металлургиздат, 1963. – 183 с.

188. Иванов В.М., Нефедов П.И. Экспериментальное исследование процесса горения частиц натуральных и эмульгированных жидких топлив // Новые методы сжигания топлив и вопросы теории горения. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – С. 35-45.

189. О температуре вспышки топливных эмульсий / В.М. Иванов, Б.Н. Сметанников, М.Н. Коробова, И.В. Радовицкий // Химия и переработка топлив. – 1975. – Т. 30. – Вып. 2. – С. 49-55.

190. Adkins P. The burning of emulsified fuel in medium speed diesel engines // Fairplay Inst. Shipp Weekly. – 1982. – № 281, 5132. P. 27 – 29.

191. Стриха И.И. Эколого-экономические показатели работы котла ТГМЕ-206 при сжигании обводненных мазутов // Изв. вузов. Энергетика. – 1997. – № 7-8. – С.50-55.

192. Устройство для подачи водотопливной эмульсии в топку котла: пат. 2157484 Россия: МПК7 F 23 D 11/16, F 23 K 5/00 / В.К. Тучков, Р.А. Печеник, А.Д. Пинтюшенко, Л.Е. Герцман. Воен. инж.-техн. ун-т. - N 99111629/06; заявл. 01.06.1999; опубл. 10.10.2000.

193. Лаптев А.Г., Фарахов М.И. Гидромеханические процессы в нефтехимии и энергетике. – Казань: Изд-во Казанск. гос. ун-та, 2008. – 729 с.

194. Росляков П.В. Методы защиты окружающей среды: учебник для вузов. – М: Издательский дом МЭИ, 2007. – 336 с.

195. Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. Удаление оксидов азота из воздуха при воздействии микросекундного пучка электронов. Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24. – № 4. – С. 52-56.

196. Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. Удаление оксидов азота из дымовых газов с примесью диоксида серы импульсными пучками электронов. Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27. – № 7. – С. 74-79.

197. Конверсия оксидов серы и азота в воздухе под действием микросекундных пучков электронов / Г.В. Денисов, Д.Л. Кузнецов, Ю.Н. Новоселов, Р.М. Ткаченко // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72. – № 5. – С. 102-107.

198. Михайлов М.Ю. Технология абсорбционной очистки дымовых газов от NO_x и SO_2 с применением водно-щелочного раствора Трилона Б // Теплоэнергетика. – 2004. – № 12. – С. 38-40.

199. Ежова Н.Н. Современные методы очистки дымовых газов тепловых электростанций от диоксида углерода // Теплоэнергетика. – 2009. – № 1.
200. Вихрев Ю.В. О разработке новых систем связывания диоксида углерода на электростанциях // Энергетик. – 2009. – № 5. – С. 33-34.
201. Новый низкотемпературный процесс некаталитической очистки дымовых газов от оксидов азота / О.Н. Кулиш, С.А. Кужеватов, М.Н. Орлова [и др.] // Экология и промышленность России. – 2009. – № 11. – С. 18-21.
202. Вихрев Ю.В. Система селективного каталитического восстановления оксидов азота в Норвегии // Энергетик. – 2009. – № 4.
203. Термо- и фотокаталитическая очистка промышленных выбросов от углеводородов и оксидов азота / А.А. Макаров, А.В. Степанов, В.П. Лебедев, А.М. Макаров // Экология и промышленность России. – 2010. – № 6.
204. Ежев В.С. Получение азотной кислоты при очистке дымовых газов теплогенераторов от оксидов азота // Экология и промышленность России. – 2010. – № 4.
205. Визель Я.М., Игумнов В.С., Чижиков Ю.В. Безотходная сероочистка отходящих газов с помощью активных щелочных сорбентов: технология и экономика // Экология и промышленность России. – 2010. – № 6. – С. 4-8.
206. Абсорбционно-каталитический способ очистки дымовых газов от диоксида серы / А.Ю. Кочетков, Р.П. Кочеткова, Н.А. Коваленко [и др.] // Экология и промышленность России. – 2008. – № 5. – С. 18-21.
207. СО 34.37.605 Типовая инструкция по обслуживанию водоподготовительных установок, работающих по схеме химического обессоливания.
208. Зверева Э.Р., Ганина Л.В. Присадка к мазуту: патент на изобретение, заявка № 2007136395/04 от 01.10.2007 Рос. Федерация, положительное решение от 06.03.2009.
209. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2008 году. – Казань: Изд-во «Заман», 2009. – 510 с.
210. Тараканов О.В., Пронина Т.В. Применение карбонатных и смешанных шламов в производстве строительных растворов // Стройпрофиль. – 2006. – № 3 (49).
211. Новая техника и технологии, внедренные в Холдинге: ОАО «Татэнерго» / URL: <http://www.tatenergo.ru> (дата обращения 10.09.2010).
212. Сучков В.П., Киушкин Э.В. Сульфатсодержащее вяжущее из шламов ТЭЦ и отходов серной кислоты // Строительные материалы. – 2004. – № 11. – С. 14-16.
213. Water Treatment Plant Design. American Society of Civil Engineers, American Water Works Association. McGraw-Hill Publishing Company. 1990.
214. Самодуров С.И., Растегаев Г.Н., Лебедев В.Ю. Асфальтобетонная смесь. А.с. №851893, опубл. 1981. Бюл. № 28.
215. Вейцер Ю.И., Колобова З.А. Регенерация коагулянта из осадков водопроводных станций // Водоснабжение и санитарная техника. – 1974. – № 4. – С. 10-13.

216. Любарский В.М. Обработка гидроксидных осадков и поверхностных природных вод // Технология обработки осадков природных и сточных вод: материалы семинара. – М.: Общество «Знание», 1990.
217. Krasauskas J.W. Review of Sludge Disposal Practices // Journal AWWA. – 1969. – Vol. 61. – № 5. – P. 225.
218. Федосеев Б.С. Современное состояние водоподготовительных установок и водно-химических режимов ТЭС // Теплоэнергетика. – 2005. – № 7. – С. 2-9.
219. Путилов В.Я. Современные природоохранные технологии в электроэнергетике. – М.: Изд. дом МЭИ, 2007.
220. Павлов А.А. Применение техногенного сырья в производстве теплоизоляционных материалов на основе минеральных волокон // Современные наукоемкие технологии. – 2007. – № 9.
221. Сучков В.П., Киушкин Э.В. Способ получения вяжущего на базе пылевидных фракций карбонатного сырья: патент на изобретение RU №2200714.
222. Чумаченко Н.Г., Качкаева Н.М. Шпаклевка: патент на изобретение RU №2145331.
223. Сучков В.П. Гипсовые строительные материалы и изделия, полученные механохимической активацией техногенного сырья: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – СПб, 2009.
224. Донцова М.И., Медведев М.И. Способ получения коагулянта из шлама водоочистки: заявка на изобретение RU №93035355, опубл. 19.06.1995.
225. Амирханов Р.М. Оптимизация сжигания углеводородного топлива с обеспечением требований экологической безопасности электростанций ОАО «Башкирэнерго»: доклад на Башкирско-Саксонском экологическом форуме «Устойчивое развитие: природа, общество, человек».
226. Пояснительная записка к Проекту цеха по переработке шлама на Казанской ТЭЦ-1.
227. ГОСТ 14050-93 «Мука известняковая (доломитовая). Технические условия»
228. РД 34.37.306-87 «Методические указания по контролю состояния основного оборудования ТЭС, определению количества и химического состава отложений»
229. ГОСТ 50485-93 «Метод определения насыпной плотности уплотненных сыпучих материалов»
230. ГОСТ 30036.2-93 «Каолин обогащенный. Метод определения показателя адсорбции»
231. ГОСТ 13144-79 «Графит. Методы определения удельной поверхности»
232. ГОСТ 17818.4-90 «Графит. Метод определения зольности»
233. ГОСТ 19609.9-89 «Каолин обогащенный. Метод определения растворимости в воде».

234. ГОСТ 6258-85 «Нефтепродукты. Метод определения условной вязкости»
235. ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания»
236. ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности»
237. ГОСТ 21261-91 «Нефтепродукты. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания»
238. ГОСТ 3877-88 «Нефтепродукты. Метод определения серы сжиганием в калориметрической бомбе»
239. ГОСТ 1461-75 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности»
240. ГОСТ 6370-83 «Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей»
241. ГОСТ 2477-65 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды»
242. ГОСТ 5985-79 «Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа»
243. ГОСТ 6307-75 «Нефтепродукты. Метод определения наличия водорастворимых кислот и щелочей»
244. Ганина Л.В. Улучшение эксплуатационных свойств топочного мазута карбонатсодержащей присадкой: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Казань: Каз. гос. энерг. ун-т, 2011.
245. Ганина Л.В., Зверева Э.Р. Анализ ресурсосберегающих технологий в мазутном хозяйстве ТЭС // Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: сб. трудов XV Международной НТК студентов и аспирантов. – М.: МЭИ, 2009. – Т. 3. – С. 158-159.
246. Зверева Э.Р. Повышение технико-экономических и экологических показателей мазутных хозяйств // Труды Международного форума по проблемам науки, техники и образования. – Москва, 2009. – Т. 2. – С. 7.
247. Саляхова И.И., Фатхиева З.Ф., Ганина Л.В., Зверева Э.Р. Многофункциональная присадка // Образование и наука – производству: сб. трудов Межд. НТК. – Н.Челны, 2010. – Ч. 1. – Кн. 3. – С. 227-228.
248. Зверева Э.Р., Ганина Л.В., Андрюшина И.А. Экспериментальное исследование эффективности присадки к мазуту // Теплоэнергетика. – 2010. – № 6. – С. 69-71.
249. Зверева Э.Р., Ганина Л.В. Улучшение эксплуатационных свойств мазутов // ЭВРИКА-2007: сб. конкурсных работ Всеросс. смотра-конкурса научно-техн. творчества студентов. – Новочеркасск: ЮРГТУ, 2007. – С. 333-335.
250. Ганина Л.В., Зверева Э.Р. Повышение экологической безопасности мазутных хозяйств электростанций // Проблемы теплообмена и гидродинамики в энергомашиностроении: материалы докладов VI Всеросс. школы-семинара. – Казань: КазНЦ РАН, 2008. – С.402-404.

251. Зверева Э.Р. Использование карбонатного шлама в качестве присадки к котельным топливам: сб. трудов VI Международной научно-практической конференции научно-практической конференции. – Санкт-Петербург, 2010. – С. 111-116.
252. Лаптев А.Г., Зверева Э.Р., Ганина Л.В. Использование карбонатного шлама водоподготовки в мазутных хозяйствах электростанций // Труды Академэнерго. – 2011. – № 1. – с. 55-63
253. Школьников В.М. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости: ассортимент и применение. – М.: Химия, 1989. – 168 с.
254. Дияров И.Н., Батуева И.Ю. Химия нефти. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
255. Повышение экологической безопасности мазутных хозяйств / Э.Р. Зверева, А.Г. Лаптев, Л.В. Ганина, И.А. Андрияшина // Энергосбережение и водоподготовка. – 2009. – № 4 (60). – С. 20–21.
256. Белосельский Б.С. Топочные мазуты. – М.: Энергия, 1978. – 256 с.
257. Gregg S.J. Surface chemistry of solids. Chapman and Hall. – London, 1961.
258. Куценко С.А., Цымай Д.В. Термодинамическая оценка равновесных составов в системе $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{SO}_2$ // Известия ОГТУ. Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. – 2007. – № 4-3/268 (535).
259. Куценко С.А., Цымай Д.В. Термодинамическая оценка равновесных составов в системе $\text{MgCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{SO}_2$ // Известия ОГТУ. Естественные науки. – 2006. – № 7-8.
260. Магадеев В.Ш. Снижение токсичности дымовых газов тепловых электростанций. – М.: Энергоатомиздат, 2009. – 182 с.
261. Кизильштейн Л.Я. Друг и враг человечества – сера // Химия и жизнь. – 2005. – № 12. – С. 22-27.
262. Исследование влияния многофункциональной присадки на эксплуатационные свойства мазутов / Э.Р. Зверева, А.Г. Лаптев, Л.В. Ганина, И.А. Андрияшина // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2009. – № 11. – С. 16-21.
263. Зверева Э.Р., Ганина Л.В. Способы подготовки мазута к сжиганию // Математические модели в технике и технологиях: сб. трудов XX Межд. науч. конференции. – Ярославль: ЯГТУ, 2007. – Т.5. – С. 251-252.
264. Зверева Э.Р. Новая присадка к мазуту // Энергосбережение и водоподготовка. – 2011. – № 1 (69). – С. 54-57.
265. Зверева Э.Р. Повышение качества топочных мазутов // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 25. – № 4. – С. 99-104.
266. Гаврилов А.Ф., Малкин Б.М. Загрязнение и очистка поверхностей нагрева котельных установок. – М.: Энергия, 1980. – 328 с.
267. Кузнецов Н.В., Лужнов Г.И., Кропп Л.И. Очистка поверхностей нагрева котельных агрегатов. – М.-Л.: Энергия, 1966. – 328 с.
268. Зверева Э.Р., Ганина Л.В., Андрияшина И.А. Влияние присадки на эксплуатационные свойства топочных мазутов // Химия и технология топлив и масел. – 2009. – № 5. – С. 31-33.

269. Резников М.И., Липов Ю.М. Паровые котлы тепловых электростанций: учебник. – М.: Энергоиздат, 1981. – 240 с.
270. РД 34.26.105 «Методические указания по предупреждению низкотемпературной коррозии поверхностей нагрева и газоходов котлов»
271. Derksen Marso. Ultra-low NO_x combustion in industrial water-steam systems. VGB Power. Tech. Int. Ed, 2009. – № 4. – P. 37-48.
272. Зверева Э.Р. Присадки к топочным мазутам // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2011. – №1-2. – С. 7-17.
273. Роганов В.Р., Роганова С.М., Новосельцева М.Е. Обработка экспериментальных данных: учеб. пособие. – Пенза, 2007. – 172 с.
274. Демидова Ю.М. Ресурсосберегающая технология электрообработки воды для мини-ТЭЦ: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Казань: КГЭУ, 2010. – 196 с.
275. Клименко А.В., Зорин В.М. Теоретические основы теплотехники. Теплотехнический эксперимент: справочник. – Кн. 2. – М.: Изд-кий дом МЭИ, 2007. – 564 с.
276. ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений»
277. Львовский Е.Н. Статистические методы построения эмпирических формул: учеб. пособие. – М.: ВШ, 1988. – 239 с.
278. Трёмбовля В.И., Фингер Е.Д., Авдеева А.А. Теплотехнические испытания котельных установок. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 416 с.
279. Swift S.T., Butler K.D., Dewald W. Turbine oil quality and field application requirements // Turbine Lubrication in 21st Century, 2001.
280. Каталымов А.В., Любартович В.А. Дозирование сыпучих и вязких материалов. – Л.: Химия, 1990. – 230 с.
281. Зверева Э.Р., Лаптев А.Г., Ганина Л.В. Повышение экологической безопасности мазутных хозяйств // Журнал экологии и промышленной безопасности. – 2009. – № 3-4(43-44). – С. 52-54.
282. Штербачек З., Тауск П. Перемешивание в химической промышленности. – Л.: Госхимиздат, 1969. – 416 с.
283. Фарахов М.И., Лаптев А.Г., Афанасьев И.П. Сепарация дисперсной фазы из жидких углеводородных смесей в нефтепереработке и энергосбережение. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2005. – 134 с.
284. Баранов Д.А., Кутепов А.М. Процессы и аппараты. – М.: Изд. центр «Академия», 2005. – 304 с.
285. Стренк Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками. – Л.: Химия, 1975. – 384 с.
286. Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш В.М. Перемешивание в жидких средах: физические основы и инженерные методы расчета. – Л.: Химия, 1984.
287. Богданов В.В., Христофоров Е.И., Клоцунт Б.А. Эффективные малообъемные смесители. – Л.: Химия, 1989.
288. Лаптев А.Г., Фарахов Т.М. Оценка эффективности статических смесителей насадочного типа // Вестник КГЭУ. 2010. № 4. С. 20-24.

289. Аэров М.Э., Тодес О.М., Наринаский Д.А. Аппараты со стационарным зернистым слоем: Гидравлические и тепловые основы расчета. Л.: Химия, 1979.

290. Фарахов Т.М. Многофункциональные контактные устройства смешения котельного топлива с присадками и очистки газовых выбросов ТЭС: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2011.

291. Свидетельство Российской Федерации на полезную модель № 17764. Насадка для массообменных колонн. Фарахов М.И., Кудряшев В.Н., Лаптев А.Г., Шигапов И.М. [и др.] / 27.04.2001 г. Бюл. № 12.

292. Гельперин Н.И., Пибалк В.Л., Кастанян А.Е. Структура потоков и эффективность колонных аппаратов химической промышленности. – М.: Химия, 1977.

293. Squire Н.В. Reconsideration of theory of free turbulence // *Phyl. Mag.* – 1948. – № 39. – P. 1-14.

294. Миллионщиков М.Д. Турбулентные течения в пристеночном слое и в трубах // *Атомная энергия.* – 1970. – Т. 28. – № 3. – С. 207-220.

295. Галимзянов Ф.Г., Галимзянов Р.Ф. Теория внутреннего турбулентного движения. Уфа: Эксперт, 1999. 352с.

296. Фильдышев С.А. О распределении осредненных скоростей при равномерном турбулентном течении // *Труды инс-та. МИСИ.* – 1968. – № 55.– С. 23-31.

297. Альтшуль А.Д., Киселев П.Г. Гидравлика и аэродинамика. М.: Стройиздат, 1975. 323 с.

298. Кочин Н.Е., Кибель И.А., Розе Н.В. Теоретическая гидромеханика, Ч. 2. – М.: Наука, 1963. – 727 с.

299. Хинце И.О. Турбулентность, ее механизм и теория. – М.: Наука, 1963. 680 с.

300. Дьяконов С.Г., Елизаров В.И., Лаптев А.Г. Модель переноса в барботажном слое на контактных устройствах промышленных аппаратов // *Массообменные процессы и аппараты химической технологии: межвуз. сб. научн. тр.* – Казань: КХТИ, 1988. – С.8-25.

301. Лаптев А.Г., Фарахов М.И., Миндубаев Р.Ф. Очистка газов от аэрозольных частиц сепараторами с насадками. – Казань: Изд-во «Печатный двор», 2003.

302. Дьяконов С.Г., Елизаров В.И., Лаптев А.Г. Моделирование массотеплопереноса в промышленных аппаратах на основе исследования лабораторного макета // *ТОХТ.* – 1993. – Т. 27. – № 1. – С. 4-18.

303. Зверева Э.Р. Ресурсо-, энергосберегающая технология мазутных хозяйствах ТЭС: монография. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2010. – 186 с.

304. Косов В.В., Лившиц В.Н., Шахназаров А.Г. Методические рекомендации по оценке эффективности инвестиционных проектов. – М.: ОАО «НПО «Изд-во Экономика», 2000. – 421 с.

305. Шарнопольский Б.П. Методические основы современной оценки экономической эффективности инвестиций в техническое перевооружение и реконструкцию ТЭС: учебно-методич. пособие. – М.: ИУЭ ГУУ, ВИПК-энерго, ИПКгосслужбы, 2003. – 36 с.
306. Юшин В.В., Попов В.М., Кукин П.П. Техника и технология защиты воздушной среды: учеб. пособие. – М.: ВШ. 2005, – 391 с.
307. Временная методика определения предотвращенного экологического ущерба. – Москва, 1999.
308. Leslie R. Rudnick. Lubricant additives: chemistry and applications. – Taylor & Francis Group, 2009. – 796 p.
309. Зверева Э.Р., Лаптев А.Г., Ганина Л.В. Ресурсосбережение в топливных хозяйствах электростанций // Энергоресурсоэффективность и энергосбережение: сб. трудов X Международного симпозиума. – Казань, 2009. – Ч.1. – С. 378-383.
310. Зверева Э.Р., Ганина Л.В. Расчет эффективности применения многофункциональной присадки // Математические методы в технике и технологиях: сб. трудов XXI Межд. науч. конференции. – Саратов: СГТУ, 2008. – Т.6. – С. 21-22.
311. Ганина Л.В. Повышение качества топочного мазута на ТЭС // Повышение эффективности энергетического оборудования: материалы докладов V Всеросс. науч.-практ. конференции. – Иваново: ИГЭУ, 2010. – С. 299-304.
312. Колосов В.В., Лившиц В.И., Шахназаров А.Г. Методические рекомендации по оценке эффективности инвестиционных проектов Мин-во экономики РФ, М-во финансов РФ, ГК по строит-ву, архит. и жил. политики. – М.: ОАО «НПО»: Экономика, 2000. – 421 с.
313. Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа. – Л.: Энергия, 1985. – 226 с.
314. Исследование и опыт применения водомазутных эмульсий на энергетических котлах ТГМП-314 и ТГМ-96 / Н.А. Зройчиков, М.Г. Лысков, А.Б. Булгаков, Е.А. Морозова // Теплоэнергетика. – 2006. – № 6. – С. 31-35.
315. Радаев В.В. Опыт сжигания водомазутных эмульсий в топках котлов // Энергетик. – 2004. – № 12. – С. 26-27.
316. Кулагина Т.А. Топливоподготовка и физика горения обводненных топочных мазутов и водотопливных эмульсий // Вестник КГТУ. Теплообмен и гидродинамика. – 1998. – Вып. 14. – С. 146-156.
317. Кулагина Т.А. Эффективность подготовительных процессов сжигания водотопливных смесей в топках малого объема: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Омск: МГУИЭ, СФУ, 2009. – 39 с.
318. Образование и сжигание тонкодисперсных водомазутных суспензий на ТЭЦ-26 Мосэнерго / А.В. Захаренков, Г.В. Преснов, П.В. Бублей [и др.] // Электрические станции. – 2004. – № 3. – С. 19-21.
319. Воликов А.Н. Уничтожение замазученных вод отопительных котельных путем сжигания в виде водомазутных эмульсий // Промышленная энергетика. – 1999. – № 10. – С. 48-50.

320. Юсуфова В.Д., Гарзанов А.Л. Повышение эффективности использования водотопливных эмульсий на ТЭС с целью уменьшения вредных выбросов в атмосферу и утилизации нефтесодержащих сточных вод // Мало- и безотходные технологии в энергетике как средства защиты окружающей среды и повышения эффективности топливоиспользования: матер. Всесоюзн. совещ. – М.: ЭНИН, 1985. – Ч.2. – С. 179-185.
321. . Батуев С.П. Улучшение экономических и экологических параметров котельных при сжигании водомазутных эмульсий // Новости теплоснабжения. – 2008. – № 12 (100). – С. 29-34.
322. Никишина Ю.Г., Степанова А.И., Клетнев Г.С. Моделирование процесса приготовления водо-топливных эмульсий. Теоретическое моделирование процесса смешения // Проблемы энергетики. – 1999. – Ч. 1. – № 3-4. – С. 112-115.
323. Никишина Ю.Г., Степанова А.И., Островская Э.Н., Клетнев Г.С. Моделирование процесса приготовления водо-топливных эмульсий. Теоретическое моделирование процесса эмульгирования // Проблемы энергетики. – 1999. – Ч. 2. – № 5-6. – С. 99-103.
324. Никишина Ю.Г. Разработка аппаратов, направленных на охрану природы при использовании жидкого углеводородного топлива // Вестник ТИСБИ. – 2004. – Вып 2.
325. Геллер С.В. Водомазутная эмульсия - основа устойчивой и экономичной работы котлоагрегатов на любых видах топочного мазута // Экология и промышленность России. – 2010. – № 2. – С. 10-12.
326. Щелоков Ю.В., Шкедов В.М., Минакаев Х.Ф. Система контроля выбросов с дымовыми газами на Казанской ТЭЦ-1: материалы докладов. – Казань, 1998. – Т. II. – С. 280-282.
327. Зверева Э.Р., Ганина Л.В. Повышение технико-экономических и экологических показателей мазутных хозяйств // Энергетика Татарстана. – 2007. – № 2 (6). – С. 62-66.
328. Зверева Э.Р., Ганина Л.В. Способы подготовки мазута к сжиганию: сб. тр. 20-ой Межд. науч. конф. «Математические модели в технике и технологиях». – Ярославль, 2007. – Т. 5. – С. 251-252.
329. Зверева Э.Р., Лаптев А.Г., Ганина Л.В. Повышение технико-экономических показателей мазутных хозяйств // Известия вузов. Проблемы энергетики. – 2007. – № 11-12. – С. 12-18.
330. Лаптев А.Г., Николаев Н.А., Башаров М.М. Методы интенсификации и моделирования тепломассообменных процессов. – М.: Теплотехник, 2011. – 289 с.
331. Сугак Е.В., Войнов Н.А., Николаев Н.А. Очистка газовых выбросов с интенсивными гидродинамическими режимами. – 2-е изд. – Казань: изд-во «Отечество», 2009. – 224 с.
332. Зверева Э.Р., Фарахов Т.М., Исхаков А.Г. Снижение вредных выбросов тепловых электростанций // Вестник КГЭУ. – 2011. – № 1. – С. 39-45.

333. Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. Удаление оксидов азота из дымовых газов с примесью диоксида серы импульсными пучками электронов. Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27. – № 7. – С. 74-79.
334. Конверсия оксидов серы и азота в воздухе под действием микросекундных пучков электронов / Г.В. Денисов, Д.Л. Кузнецов, Ю.Н. Новоселов, Р.М. Ткаченко // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72. – № 5. – С. 102-107.
335. Лаптев А.Г., Фарахов М.И., Минеев Н.Г. Основы расчета и модернизация тепломассообменных установок в нефтехимии. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2010. – 574 с.
336. Лаптев А.Г., Фарахов М.И., Минеев Н.Г. Теоретические основы и модернизация аппаратов химической технологии. Повышение эффективности процессов и энергосбережение. – Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 595с.
337. Зиятдинова Л.Р. Поглощение диоксида углерода из дымовых газов в полых вихревых аппаратах: автореф. дис. ...канд. техн. наук. – Казань: КГТУ, 2009. – 159 с.
338. Ветошкин А.Г. Процессы и аппараты газоочистки: учебное пособие. – Пенза: Изд-во ПГУ, 2006. – 201 с.
339. Гумерова Г.Х., Дмитриев А.В., Николаев Н.А. Очистка низконапорных газовых выбросов энергетических установок в аппаратах вихревого типа с пористыми вращающимися распылителями // Промышленная энергетика. – 2009. – № 6. – С. 59-62.
340. Лаптев А.Г., Конахин А.М., Минеев Н.Г. Теоретические основы и расчет аппаратов разделения гомогенных смесей: учеб. пособие. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2007. – 426 с.
341. Очистка газовых выбросов ТЭС в аппаратах вихревого типа / А.В. Дмитриев, А.Н. Николаев, Н.А. Николаев, Д.Н. Латыпов // Промышленная энергетика. – 2006. – № 3. – С. 46-49.
342. Зиганшин М.Г., Ежов П.В., Дмитриев А.В. Эффективность очистки газовых выбросов парогенераторов ТЭС в аппаратах вихревого типа // Промышленная энергетика. – 2008. – № 9. – С. 49-53.
343. Калимуллин И.Р., Дмитриев А.В., Николаев А.Н. Увеличение эффективности очистки газовых выбросов промышленных предприятий в аппаратах с прямоточно-вихревыми контактными устройствами // Экология и промышленность России. – 2009. – № 12. – С. 11-13.
344. Зиятдинова Л.Р., Николаев А.Н. Очистка промышленных газовых выбросов от диоксида углерода в полых аппаратах вихревого типа // Экология и промышленность России. – 2009. – № 3. – С. 26-29.
345. Дмитриев А.В., Макушева О.С., Николаев А.Н. Очистка газовых выбросов в вихревых камерах с разбрызгивающим устройством // Экология и промышленность России. – 2010. – № 10. – С. 15-17.
346. Николаев А.Н., Дмитриев А.В., Латыпов Д.Н. Очистка газовых выбросов ТЭС, работающих на твердом и жидком топливе. – К.: ЗАО «Новое знание», 2004. – 135 с.

347. Лаптев А.Г., Фарахов М.И., Башаров М.М. Массообменная и энергетическая эффективность колонн с насадками // Химическая техника. – 2010. – № 10. – С. 38-40.
348. Лаптев А.Г., Фарахов М.И., Башаров М.М. Основы энергосберегающей модернизации аппаратов разделения веществ // Вестник Ивановского государственного энергетического университета. – 2011. – №1.
349. Кафаров В.В. Основы массопередачи. – 3-е изд. – М.: Высшая школа, 1979. – 439 с.
350. Александров И.А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. – М.: Химия, 1978. – 280 с.
351. Рамм В.М. Абсорбция газов. – изд. 2-е. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
352. Лаптев А.Г., Крылова А.Н., Башаров М.М. Модели тепло- и массоотдачи в пограничном слое и сравнительная эффективность насадочных аппаратов // Труды академэнерго. – 2011. – № 2. – С. 54-70.
353. Лаптев А.Г., Фарахов М.И. Разделение гетерогенных систем в насадочных аппаратах. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2006. – 342 с.
354. Войнов Н.А., Николаев Н.А. Пленочные трубчатые газожидкостные реакторы (гидродинамика, тепло- и массообмен). – Казань: изд-во «Отечество», 2008. – 272 с.
355. Лаптев А.Г. Модели пограничного слоя и расчет тепломассообменных процессов. – Казань: Издательство Казанского Университета, 2007. – 500с.
356. Олевский В.М. Пленочная тепло- и массообменная аппаратура. – М.: Химия, 1988. – 239 с.
357. Ясавеев Х.Н., Лаптев А.Г., Фарахов М.И. Модернизация установок переработки углеводородных. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2004. – 307 с.
358. Лаптев А.Г., Минеев Н.Г., Мальковский П.А Проектирование и модернизация аппаратов разделения в нефте- и газопереработке. – Казань: «Печатный двор», 2002. – 220 с.
359. Зверева Э.Р., Фарахов Т.М., Исхаков А.Р. Очистка газовых выбросов тепловых электростанций от диоксида углерода насадочными абсорберами // Энергетика Татарстана. – 2010. – № 4. – С. 46-49.
360. Аксельрод Ю.В. Газожидкостные хемосорбционные процессы. Кинетика и моделирование. – М.: Химия, 1989. – 240 с.
361. Лаптев А.Г., Минеев Н.Г. Разделение жидких и газовых гомогенных смесей в тарельчатых и насадочных аппаратах: учеб. пособие. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2005. – 200 с.
362. Овчинников А.А. Динамика двухфазных закрученных турбулентных течений в вихревых сепараторах. – Казань: ЗАО «Новое знание», 2005. – 288 с.

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ
о кафедре «Технология воды и топлива» КГЭУ и Инженерно-
внедренческом центре «Инжехим»

Кафедра «Технология воды и топлива на ТЭС и АЭС» (ТВТ) готовит дипломированных специалистов по специальности «Технология воды и топлива в энергетике» и по специализации «Технология и контроль воды».

Тематика научных исследований кафедры:

Энергосберегающие технологии и аппараты очистки газов и жидкостей; технология воды и топлива; обработка сточных вод энергообъектов промпредприятий электрохимическими методами (электрофлотация, электрокоагуляция, электролиз, электродиализ, электрохимическая активация) с целью обезвреживания; разработка бессточных безотходных технологических процессов для ТЭС, промпредприятий; обработка воды методом обратного осмоса; проблемы подготовки и сжигания энергетических топлив; исследование сорбционных свойств торфов и других природных сорбентов.

Заведующий кафедрой д.т.н., проф. Анатолий Григорьевич Лаптев.

ИВЦ «Инжехим» основан в 1991 году работает в направлении исследования и расчета массо- и теплообмена на контактных устройствах промышленных аппаратов, проектирования и модернизации аппаратов разделения и очистки веществ. Ведется разработка новых контактных элементов, высокоэффективных аппаратов и технологических схем для теплоэнергетической, химической, нефтеперерабатывающей и газовой отраслей промышленности (процессы теплообмена, ректификации, абсорбции, экстракции, сепарации, совмещенные процессы). Разрабатываются технические решения по перепрофилированию технологических установок для выпуска новой конкурентоспособной продукции и снижения энергозатрат. Выполняются рабочие проекты, и изготавливается нестандартное оборудование (насадки, барботажные тарелки, распределители фаз и т.д.).

ИВЦ «Инжехим» проводит весь цикл работ, включающий выполнение расчетов массо- и теплообменных установок, проектирование и поставку аппаратов, оснащение внутренними устройствами, монтаж и пуско-наладочные работы. Кроме вышеуказанного оборудования проектируются и изготавливаются демистеры, статические смесители и др. оборудование.

Директор ИВЦ «Инжехим» д.т.н., проф. Мансур Инсафович Фарахов

Кафедра «Технология воды и топлив» КГЭУ, 420066, г. Казань, ул. Красносельская, д.51, тел.(факс) (843)519-42-53, e-mail: tvt_kgeu@mail.ru
ООО ИВЦ «Инжехим», 420049, г. Казань, ул. Шалапина 14/83, тел.(факс): (843)570-23-18 E-mail: info@ingehim.ru, ingehim@kstu.ru , Web: <http://www.ingehim.ru>

В издательстве «Теплотехник» издано учебно – справочное пособие:

А.Г. Лаптев, Н.А. Николаев, М.М. Башаров

Методы интенсификации и моделирования тепломассообменных процессов. – М.: «Теплотехник», 2011. – 288 с.

В монографии представлены фундаментальные и прикладные исследования по совершенствованию тепломассообменного оборудования с использованием эффективных способов интенсификации процессов переноса. Даны конструктивные и сравнительные характеристики интенсифицированных контактных устройств. Рассмотрены теоретические и полуэмпирические методы математического моделирования интенсифицированного тепломассообмена с применением теории пограничного слоя и гидродинамической аналогии. Представлены уравнения для расчета гидравлического сопротивления и коэффициентов тепло- и массоотдачи в одно- и двухфазных средах при различных условиях движения потоков. Рассмотрена производственная задача по повышению эффективности ректификационной колонны выделения фенола.

Монография предназначена для научных и инженерно-технических работников нефтегазохимической промышленности и энергетики. Может быть полезной для преподавателей, аспирантов и студентов технических вузов.

ISBN 978-5-98457-104-3

Научное издание

*Эльвира Рафиковна Зверева
Фарахов Тимур Мансурович*

**ЭНЕРГОРЕСУРСΟΣБЕРЕГАЮЩИЕ
ТЕХНОЛОГИИ И АППАРАТЫ ТЭС
ПРИ РАБОТЕ НА МАЗУТАХ**

Монография

Печатается в авторской редакции авторов

Подписано в печать 05.05.12 Формат 60x90/16

Бумага офсетная Вид печати офсетная

Усл. печ. л.: 11,5 л

Тираж 500 экз. Заказ № 668

Издательство «Теплотехник», 121108, Кастанаевская ул, д. 3, кор. 1, кв. 36

Отпечатано с оригинал – макета авторов в ППП «Типография «Наука»,
121099, Москва, Шубинский пер, 6