

# **ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ В РЕСПУБЛИКЕ ТАТАРСТАН**

Доклады  
XVIII Международного симпозиума  
«Энергоресурсоэффективность и энергосбережение»

13–15 марта 2018 г.

**Казань**  
**2018**

УДК 620.22-022.53(082)

ББК 30.3я43

Н25

*Под общей редакцией директора  
ГАУ «Центр энергосберегающих технологий Республики Татарстан  
при Кабинете Министров Республики Татарстан»  
доктора технических наук, профессора,  
заслуженного энергетика Республики Татарстан,  
лауреата премии Правительства Российской Федерации  
в области науки и техники  
Е.В. Мартынова*

Составители:

*Е.В. Мартынов, В.В. Чесноков, С.В. Артамонова*

**Энергоресурсоэффективность и энергосбережение в Республике Татарстан: док. /**  
под общ. ред. Е.В. Мартынова; сост.: Е.В. Мартынов, В.В. Чесноков, С.В. Артамонова // XVIII  
Междунар. симп., Казань, 13-15 марта 2018 г. / – Казань: Издательство: ИП Шайхутдинов  
А.И., 420138, РТ, г. Казань, ул. Дубравная, д. 12, кв. 87, 2018. – 402 с.

ISBN 978-5-905861-21-5

Доклады XVIII Международного симпозиума посвящены актуальным проблемам повышения эффективности использования материальных и энергетических ресурсов, разработки и реализации региональных и производственных программ энергоресурсоэффективности.

Предназначены для специалистов, работающих в промышленности, энергетике, финансовых и банковских структурах, работников муниципальных образований, преподавателей учебных заведений, аспирантов и студентов.

*Материалы докладов публикуются в авторской редакции.*

*Ответственность за содержание тезисов возлагается на авторов.*

*Все права защищены. Материалы Сборника докладов не могут быть воспроизведены в любой форме или любыми средствами, электронными или механическими, включая фотографирование, магнитную запись или иные средства копирования или сохранения информации без письменного разрешения ГАУ «Центр энергосберегающих технологий Республики Татарстан при Кабинете Министров Республики Татарстан».*

ISBN 978-5-905861-21-5

© ГАУ «Центр энергосберегающих технологий  
Республики Татарстан при Кабинете Министров  
Республики Татарстан», 2018 г.  
© Оформление ИП Шайхутдинов А.И., 2018 г.



XVIII МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ  
«ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ»

ЖИДКОЕ КОТЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО: ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПЕРЕХОДА  
К РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Зверева Э.Р., Ахметвалиева Г.Р., Монгуш Ю.К.,

ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», г. Казань

Макарова А. О.,

Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань

LIQUID BOILER FUEL: USING NANOTECHNOLOGIES FOR TRANSITION  
TO RESOURCE-SAVING ENERGY

Zvereva E. R., Akhmetvalieva G. R., Mongush Y. K.,

Kazan State Power Engineering University, Kazan

Makarova A. O.,

Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, Kazan

**Аннотация**

Показано, что для создания композиционного топлива с улучшенными эксплуатационными характеристиками могут быть использованы методы и материалы нанотехнологий. Для уменьшения вязкости в различные виды углеводородного топлива могут быть добавлены малые количества наночастиц, приводящих к дополнительному структурообразованию, следствием которого может быть изменение реологических свойств за счет перехода к по-слойному сдвиговому течению. Проанализированы возможности применения углеродных нанотрубок и обезвоженного карбонатного шлама водоподготовки. Установлено наличие синергетического эффекта при совместном применении углеродных нанотрубок с карбонатным шламом. Показано, что выбор подходящих наночастиц и среды их диспергирования для конкретного вида углеводородного топлива позволяет существенно улучшить его эксплуатационные характеристики.

**Annotation**

It was shown that nanotechnology methods and materials can be used to create a composite fuel with improved performance characteristics. To reduce the viscosity of various types of hydrocarbon fuel, small amounts of nanoparticles can be added, leading to an additional structure formation, which may result in a change in rheological properties due to the transition to layerwise shear flow. The possibilities of using carbon nanotubes and dehydrated carbonate sludge of water treatment were analyzed. The presence of a synergistic effect in the joint application of carbon nanotubes with carbonate sludge has been established. It has been shown that the choice of corresponding nanoparticles and their dispersion medium for a particular type of hydrocarbon fuel can significantly improve its performance characteristics.

В последние годы наблюдалась устойчивая тенденция снижения качества топливного мазута, следствием чего может быть снижение экономичности, надежности тепловых электрических станций, котельных и других предприятий топливно-энергетического комплекса, а также ухудшение экологии окружающей среды. Для перехода к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике возникает необходимость разработки специальных присадок, улучшающих характеристики тяжелого остаточного котельного топлива.

Другой возможностью перехода к ресурсосберегающей энергетике является использование альтернативных видов жидкого котельного топлива, таких, как водоугольное топливо и водомазутные эмульсии, улучшение эксплуатационных характеристик которых имеет не меньшее значение. Более того, возможность использования трубопроводов для транспор-

тировки водоугольного топлива придает особое значение улучшению его реологических характеристик, способствующих энергосбережению. Учитывая тот факт, что при добыче, переработке и использовании нефтяного топлива образуется большое количество побочных вредных продуктов (оксидов серы, углерода, азота, ванадия и др.), создание оптимальных видов композиционного альтернативного топлива и улучшение его свойств за счет применения присадок являются актуальными задачами.

В данной работе нами показано, каким образом для улучшения реологических характеристик различных видов котельного топлива можно воспользоваться методами и материалами нанотехнологий.

Известно, что добавлениеnanoструктур, приводит во многих случаях к радикальной трансформации свойств традиционных материалов практически без изменения их химического состава только за счет склонности молекул в присутствии наночастиц к самоорганизации и самосборке, приводящей к появлению упорядоченных структур [1,2] и изменению функциональных характеристик исходных материалов. В частности, использование механизмов самопроизвольного самоупорядочения атомов вокруг наночастиц в жидких дисперсных системах может приводить к дополнительному надмолекулярному структурообразованию, следствием которого может быть уменьшение вязкости за счет перехода к послойному сдвиговому течению. Подобные изменения наблюдаются в небольшой области концентраций наночастиц. Степень изменения реологических свойств и величина оптимальной концентрации (во многих случаях это доли процентов и менее) при которой могут наблюдаться подобные явления, зависит от вида наночастиц и физико-химических свойств используемых сред. Поведение совершенно различных дисперсных систем (к которым относятся нефтяное топливо, водотопливные эмульсии и водоугольные суспензии) в присутствии наночастиц оказывается схожим. Это связано с тем, что для существования дополнительного структурообразования главными являются только два момента: сам факт введения наночастиц с избыточной поверхностной энергией в дисперсную систему и возможность перемещения и ассоциации молекул вокруг них за счет жидкого агрегатного состояния системы.

Эффект добавления малых количеств наночастиц (в том числе совместно с другими добавками, уже доказавшими ранее свою эффективность) может быть использован для улучшения реологических свойств различных видов углеводородного топлива, способствуя снижению энергоемкости и себестоимости продукции в технологических процессах [3,4]. Однако практическое использование данного эффекта требует решения двух вопросов. Во-первых, необходимо определить возможные виды наночастиц, которые можно добавлять в топливо. Во-вторых, требуется определить диапазон концентраций используемых наночастиц, для которого будут проявляться необходимые эффекты.

Известно, что наночастицы являются достаточно дорогими образованиями, использование которых может нанести вред окружающей среде. Поэтому в качестве наночастиц нами были выбраны углеродные нанотрубки (УНТ), которые с большим успехом уже применяются в различных областях энергетики. Несмотря на то, что углеродные нанотрубки являются биологически неразлагаемыми наночастицами, они полностью сгорают вместе с топливом, поскольку состоят из чистого углерода, а их каталитические свойства приводят к более полному сгоранию других компонентов топлива, что может оказаться важным для устранения негативных последствий использования тяжелого топлива. Механизм каталитической активности углеродных нанотрубок связан с тем, что они обладают высокой удельной поверхностью и при присоединении к ним различных радикалов образуют каталитические центры, которые могут быть использованы для гетерогенного катализа. Поскольку присоединение функциональных групп в первую очередь происходит к открытym краям и к де-



фектам поверхности, каталитическая активность открытых нанотрубок заметно превышает соответствующий параметр для замкнутых нанотрубок. В частности, углеродные нанотрубки, содержащие железо, являются эффективными катализаторами восстановления кислорода, поскольку железо-углеродные центры в них образуют активные центры. Было показано [5], что эффективный катализатор на основе углеродных нанотрубок может быть получен и без использования металла в присутствии малого количества азота, что предполагает новый механизм каталитической активности углеродных нанотрубок в восстановлении кислорода. Выяснилось [6], что аналогичный механизм имеет место и при наличии других атомов, таких, как фосфор, бор, сера, селен. Все вышеперечисленные атомы всегда присутствуют в составе топлива, а потому могут образовывать комплексы с углеродными нанотрубками. Восстановленный с их помощью кислород способствует более полному сгоранию всех компонентов топлива.

В настоящее время производство углеродных наноматериалов, к которым относятся различные виды углеродных нанотрубок, вышло за рамки лабораторных и полупромышленных установок, что дает возможность предположить экономическую целесообразность их использования. Выбирая для экспериментов углеродные нанотрубки отечественного углеродного наноматериала «Таунит» (<http://www.nanotc.ru>), мы руководствовались их относительной дешевизной и доступностью, а также нашим опытом работы с ними [7,8].

Другим видом использованных нами частиц, изменяющих реологические свойства топлива и способствующих уменьшению вредных выбросов в атмосферу [9], стали частицы обезвоженного карбонатного шлама, являющегося отходом процесса химводоочистки водоподготовительных устройств ТЭЦ и котельных. Проведенные нами ранее исследования показали, что применение дорогостоящих наночастиц в качестве добавок к углеводородному топливу в некоторой степени может быть заменено добавками микрочастиц обезвоженного карбонатного шлама – отхода, образующегося в процессе коагуляции и известкования природных вод на тепловых электростанциях. В качестве присадки к топливу целесообразно использовать тонкодисперсную фракцию обезвоженного карбонатного шлама с размером частиц не более 0,09 мм с суммарным содержанием карбонатов кальция и магния не менее 85%. Карбонатный шлам – это продукт, полученный химическим осаждением. Он обладает комплексом специфических физико-химических свойств, среди которых следует отметить разнообразный химический состав (карбонаты кальция, гидрооксиды магния и железа, соединения алюминия и т. д.), и уникальной структурой, характеризуемой высокой дисперсностью, пористостью и поверхностной активностью. По своему строению и качествам обезвоженный карбонатный шлам за счет большого количества пор, возникших при его обезвоживании, может быть отнесен кnanoструктурным образованиям. Однако следует отметить не только отсутствие каких-либо вредных экологических последствий применения данной добавки, но и снижение выбрасываемых оксидов серы на 36,5 мас. % при сжигании мазута марки М100 с использованием карбонатного шлама в количестве 0,1 мас. % при сернистости топлива 3,5 мас. % [9].

Предложенная концепция возникновения областей дополнительного структурообразования дисперсионной среды вокруг наночастиц в жидкости – позволяет, в основном, объяснить изменения вязкости, наблюдавшиеся нами для тяжелого котельного топлива (топливных мазутов) и жидкого водоугольного топлива при добавлении nanoструктурных образований. Согласно этой концепции область снижения вязкости приходится на малые концентрации наночастиц. Действительно, наилучшие результаты для мазута марки М100 при 75 оС, которые наблюдались нами, соответствовали концентрациям УНТ порядка 0,0125 мас. % [1].

Для подтверждения данной концепции нами были проведены дополнительные исследования концентрационных зависимостей условной вязкости различных видов котельного топлива. Результаты, полученные для водоугольного топлива, приведены в работе [10]. В данной работе приводятся данные, полученные нами для мазута марки М100 с добавлением углеродных нанотрубок, диспергированных в дипроксамине (концентрации 0,025 мас. % УНТ соответствует добавление 1,0 мас.% дипроксамина). На рис. 1 (слева) изображена концентрационная зависимость условной вязкости образцов мазута М100 с добавлением углеродных нанотрубок, диспергированных в дипроксамине. На рис. 1 (справа) исследована зависимость условной вязкости образца мазута, дополнительно включающего в себя 0,1 мас. % карбонатного шлама, от концентрации УНТ. Следует отметить, что поскольку УНТ диспергированы в дипроксамине, увеличение их концентрации приводит к одновременному увеличению концентрации дипроксамина. Уменьшение вязкости мазута может происходить как за счет увеличения концентрации дипроксамина (известно, что эта зависимость имеет линейный характер), так и за счет увеличения концентрации УНТ. Зависимость вязкости мазута от концентрации УНТ не так проста. Снижение вязкости на начальном этапе может смениться ее последующим ростом. Реально наблюдаемые процессы должны отражать обе тенденции.

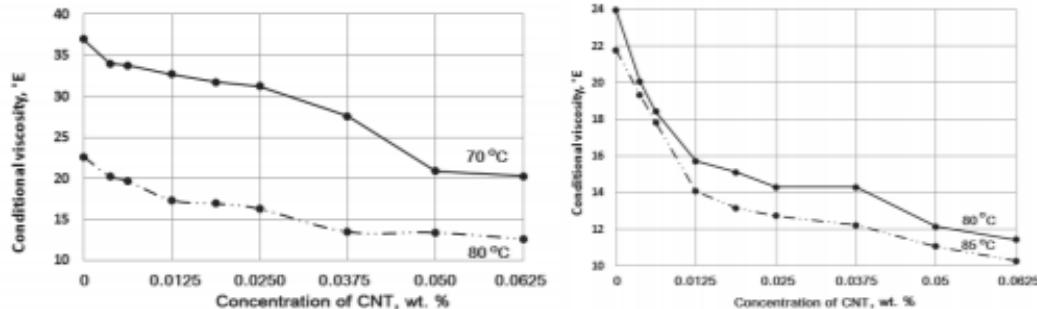


Рис. 1. Условная вязкость образцов мазута М100 с добавлением только суспензии УНТ в дипроксамине (слева) и с дополнительной присадкой 0,1 мас. % карбонатного шлама (справа) в зависимости от концентрации УНТ

Ход концентрационных зависимостей условной вязкости говорит о наличии перелома (прекращению резкого падения вязкости) в точке с концентрацией 0,0125 мас. %, который может свидетельствовать о существовании минимального значения вязкости за счет структурообразования под действием УНТ. Несмотря на сохраняющуюся тенденцию к уменьшению вязкости при дальнейшем увеличении концентрации УНТ с дипроксамином, использование больших концентраций наночастиц может стать экономически неоправданным. Сравнение рассматриваемых зависимостей (левые и правые кривые рис. 1) также говорит о наличии синергетического эффекта при совместном применении УНТ с карбонатным шламом. Кроме того, наличие карбонатного шлама в мазуте приводит к снижению выбрасываемых оксидов серы [9].

Таким образом, в работе показано, что для создания композиционного топлива с улучшенными эксплуатационными характеристиками могут быть использованы методы и материалы нанотехнологий. В частности, установлено, что использование концепции дополнительного структурообразования при наличии наночастиц, а также выбор подходящих наночастиц и среды их диспергирования для конкретного вида углеводородного топлива позволяет существенно улучшить его эксплуатационные характеристики.



XVIII МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ  
«ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ»

**Литература**

1. Zvereva E.R., et al. // Journal of Engineering and Applied Sciences. 2016. V. 11. P. 2950.
2. Zvereva E.R., et al. // Advances in Engineering Research. 2017. Vol. 133. P. 914.
3. Zvereva E.R., Zueva O.S., Khabibullina R.V. // Mat. Sci. Forum. 2016. V. 870. P. 666.
4. Zvereva E.R., Khabibullina R.V., Zueva O.S. // Solid State Phenom. 2017. V. 265. P. 374.
5. Gong K., Du F., Xia Z., Durstock M., Dai L. // Science. 2009. V. 323, P. 760.
6. Yang Z., et al // ACS Nano. 2012. V. 6 (1). P. 205.
7. Зуева О. С. и др. // Фундаментальные исследования. 2014. № 11-5. С. 1021.
8. Зуева О. С. и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. № 5. С. 1208.
9. Зверева Э. Р., Дмитриев А. В., Шагеев М. Ф. и др. // Теплоэнергетика. 2017. № 8. С. 50.
10. Зверева Э. Р. и др. // Вестник КГЭУ. 2017. № 3 (35). С. 77.