**Краткий научный отчет по проекту РФФИ № 16-08-00731\_а «Улучшение эксплуатационных и экологических характеристик жидких органических котельных топлив добавками, включающими углеродные нанотрубки» (за 2016 г.)**

**Руководитель проекта:**Зверева Эльвира Рафиковна, профессор кафедры «Технология воды и топлива» ФГБОУ ВПО КГЭУ, доктор технических наук.

**Исполнители:** Зуева Ольга Стефановна, профессор кафедры «Физика» ФГБОУ ВПО КГЭУ, канд. физ.-мат. наук; Дремичева Елена Сергеевна, доцент кафедры «Технология воды и топлива» ФГБОУ ВПО КГЭУ, канд. технических наук; Идиятуллин Булат Зямилович, ст. науч. сотр. КИББ КазНЦ РАН, канд. биол. наук; Хабибуллина Раиля Вагизовна, аспирантка кафедры «Технология воды и топлива» ФГБОУ ВПО КГЭУ; Ахметвалиева Гульнара Ренатовна студентка гр. ТВТм-1-11 ФГБОУ ВПО КГЭУ; Макарова Анастасия Олеговна, студентка гр. ПЭм-1-11 ФГБОУ ВПО КГЭУ; Салихзянова Динара Рустемовна, студентка гр. ТВТм-1-11 ФГБОУ ВПО КГЭУ; Хатмуллина Зульфия Фирдатовна студентка гр. ТВТм-1-10 ФГБОУ ВПО КГЭУ.

**Аннотация:**Настоящий проект направлен на разработку научно-технических основ комплексного использования органического котельного топлива при наличии добавок наночастиц, в том числе углеродных нанотрубок в виде суспензий в водных и неводных растворах различных поверхностно-активных веществ (ПАВ), а также на разработку и внедрение на их основе практических мероприятий, направленных на повышение эффективности процессов топливоподготовки и сжигания. В ходе выполнения работ по проекту проведены экспериментальные исследования реологических свойств нефтяного котельного топлива и показано улучшение (на 10-20 мас. %) вязкостных свойств мазута марки М100 с добавлениями наноструктурных образований (углеродных нанотрубок, диспергированных в водных и неводных средах; дипроксамина; обезвоженного карбонатного шлама водоочистки, а также их смесей). Обнаружено наличие значительного улучшения (в 1,5-2 раза) вязкостных свойств водоугольных суспензий – жидкого органического котельного топлива, приготовленного на основе мелкодисперсной фракции тощих углей Кузнецкого бассейна с добавлениями диспергированных в водном растворе ПАВ углеродных нанотрубок или при использовании карбонатного шлама.

Исследованы структурные особенности дисперсной фазы смесей котельного топлива с суспензией УНТ методами оптической спектроскопии и изучены диффузионные подвижности их компонент методом ядерного магнитного резонанса. На основании анализа литературных данных, описывающих вязкость растворов и расплавов гетерогенных систем различного состава в присутствии наночастиц, выявлены особенности механизма влияния внедряемых наноструктурных образований на эксплуатационные свойства котельного топлива. Для объяснения реологического поведения нефтяных и водоугольных гетерогенных систем предложено использовать модель гетеросфер – более упорядоченных областей, образующихся вокруг наночастиц, приводящих при некоторой их концентрации к послойному сдвиговому течению.

 Изучена коррозионная активность тяжелого котельного топлива в смеси с нанодисперсными структурами на поверхностях парогенераторов. Показано, что применение присадок способствует образованию более рыхлой структуры отложений в зоне высокотемпературных поверхностей нагрева, что благоприятствует снижению коррозии этих поверхностей и способствует более легкой очистке поверхностей нагрева котельных агрегатов. Разработаны схемы дозирования и смешения твердых и жидких присадок с органическим топливом. При проведении промышленных испытаний мазута с присадкой обезвоженного карбонатного шлама на филиале ОАО «Генерирующая компания» «Казанская ТЭЦ-1» показано снижение выбрасываемых оксидов серы на 36,5 мас. %. Произведена экономическая оценка предотвращенного удельного ущерба от выбросов оксидов серы в атмосферный воздух при сжигании мазута марки М100 с использованием карбонатного шлама в количестве 0,1 мас. %, составляющая при сернистости топлива 3,5 мас.% при расходе 138 240 т/год порядка 6 млн. руб./год.

На основании полученных экспериментальных данных по эксплуатационным свойствам котельного топлива с добавлениями наноструктурных образований определен тип среды диспергирования и интервал оптимальных концентраций добавок, составляющий 0,005-0,015 мас. % для углеродных нанотрубок и 0,1 мас. % для обезвоженного карбонатного шлама.

**Полное название Организации, предоставляющей условия для выполнения работ по Проекту физическим лицам:**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Казанский государственный энергетический университет"

**Полученные в ходе выполнения Проекта важнейшие результаты:**

--- Исследованы структурные особенности дисперсной фазы смесей котельного топлива с суспензией УНТ методами оптической спектроскопии и изучены диффузионные подвижности их компонент методом ядерного магнитного резонанса. Показано, что углеродные нанотрубки в водных дисперсиях ионных ПАВ (алкилсульфатов натрия, в первую очередь, додецилсульфата натрия, с концентрацией 100 мМ) равномерно диспергируются по объему дисперсной фазы за счет доминирования мицеллярной адсорбции молекул ПАВ на их поверхностях (функционализации поверхностей) и могут быть использованы для приготовления водотопливных эмульсий и водоугольного топлива.

--- Проведены экспериментальные исследования реологических свойств нефтяного котельного топлива – мазута марки М100 с добавлениями наноструктурных образований (углеродных нанотрубок, диспергированных в водных и неводных средах; дипроксамина; обезвоженного карбонатного шлама водоочистки, а также их смесей). Показано улучшение (на 10-20 мас.%) вязкостных свойств 1) водотопливных эмульсий на основе мазута марки М100 при использовании диспергированных в водном растворе ПАВ-додецилсульфата натрия углеродных нанотрубок (0,82 мас.% УНТ); 2) мазута марки М100 с добавлением карбонатного шлама (0,5 мас.%) или суспензии углеродных нанотрубок в дипроксамине (0,0063- 0,0125 мас. % УНТ), а также смесей тех же компонентов в указанных концентрациях.

--- Выполнены экспериментальные исследования реологических свойств водоугольной суспензии (ВУТ) – жидкого органического котельного топлива, приготовленного на основе мелкодисперсной фракции тощих углей Кузнецкого бассейна с добавлениями наноструктурных образований (углеродных нанотрубок, диспергированных в водных и неводных средах; дипроксамина; обезвоженного карбонатного шлама водоочистки, а также их смесей). Обнаружено наличие значительного улучшения (в 1,5-2 раза) вязкостных свойств водоугольных суспензий при использовании карбонатного шлама (0,5 мас.%) или диспергированных в водном растворе ПАВ-додецилсульфата натрия углеродных нанотрубок (0,0125 мас. % УНТ). Показано, что использование дипроксамина для диспергирования УНТ в качестве добавки к водоугольному топливу, наоборот, приводит к уменьшению его текучести.

--- На основании анализа литературных данных, описывающих вязкость растворов и расплавов гетерогенных систем различного состава в присутствии наночастиц, выявлены особенности механизма влияния внедряемых наноструктурных образований на эксплуатационные свойства котельного топлива. Для объяснения реологического поведения нефтяных и водоугольных гетерогенных систем предложено использовать модель гетеросфер – областей дополнительного структурообразования дисперсионной среды вокруг наночастиц в жидкости, приводящих при некоторой достаточно малой концентрации наночастиц к послойному сдвиговому течению.

--- Разработаны схемы дозирования и смешения твердых и жидких присадок с органическим топливом. Для обоснования целесообразности внедрения дозировочных комплексов в систему топливного хозяйства проведена оценка экономической эффективности использования жидкой присадки дипроксамин-157 и твердой присадки в виде обезвоженного карбонатного шлама.

--- Проведены промышленные испытания мазута с присадкой обезвоженного карбонатного шлама (0,1 мас.%) на филиале ОАО «Генерирующая компания» «Набережно-Челнинская ТЭЦ». В ходе добавления указанной присадки в воздуховоды котла показано снижение выбрасываемых в атмосферу оксидов серы на 36,5 мас. %. Произведена экономическая оценка предотвращенного удельного ущерба от выбросов оксидов серы в атмосферный воздух при сжигании мазута марки М100 с использованием карбонатного шлама в количестве 0,1 мас. %, составляющая при сернистости топлива 3,5 мас.% при расходе 138 240 т/год порядка 6 млн. руб./год.

--- Изучена коррозионная активность тяжелого котельного топлива с добавками наноструктурных образований. Показано, что применение присадок способствует образованию более рыхлой структуры отложений в зоне высокотемпературных поверхностей нагрева парогенераторов, что благоприятствует снижению коррозии этих поверхностей и способствует более легкой очистке поверхностей нагрева котельных агрегатов.

--- На основании полученных экспериментальных данных по эксплуатационным свойствам котельного топлива с добавлениями наноструктурных образований и дальнейшего развития теории, предложенной для описания процессов, происходящих в гетерогенных системах, выявлен механизм влияния нанодобавок на технологические свойства нефтяного и водоугольного топлива, определен тип среды диспергирования и интервал оптимальных концентраций добавок, составляющий 0,005-0,015 мас. % для углеродных нанотрубок и 0,1 мас. % для обезвоженного карбонатного шлама.

--- Результаты экспериментальных исследований опубликованы в виде 14 научных статей, в том числе в журналах Scopus (3), ВАК (2), РИНЦ (1), а также в сборниках трудов конференций (8) различного уровня (РИНЦ). Полученные результаты доложены на двух международных и трех всероссийских конференциях. Подготовлена и сдана в издательство монография (Э.Р. Зверева, Р.В. Хабибуллина. Использование присадок на предприятиях топливно-энергетического комплекса, объем 130 с.) Подготовлено и сдано в издательство учебно-методическое пособие (Э.Р. Зверева, Г.Г. Сафина. Г.Р. Ахметвалиева. Задачник по дисциплинам «Технология топлив и масел», «Переработка углеводородного топлива», объем 80 с.). Защищена магистерская диссертация (Хатмуллина З.Ф. Перспективы использования водотопливных суспензий и эмульсий на предприятиях ТЭК).

**Сопоставление полученных результатов с мировым уровнем:**Улучшение технологических свойств топлива возможно при введении в них специальных веществ – присадок. В последнее время при создании нетрадиционных присадок к маслам и топливам используются методы и материалы нанотехнологий, в том числе функциональные наноразмерные структуры, дисперсии в маслах и топливах, нанокатализаторы горения, моющие нанокомпоненты и др. Имеющиеся в мировой литературе результаты по применению углеродных нанотрубок в качестве нанодобавок на сегодняшний день относятся исключительно к моторному топливу. В качестве добавки к тяжелым котельным топливам углеродные нанотрубки не применялись. Опыт применения углеродных нанотрубок в качестве добавок к моторным (дизельному и биодизельному) топливам оказался успешным. Проведенные промышленные испытания котельного топлива с присадкой показали устойчивое снижение вредных примесей, образующихся при сжигании мазута: оксидов серы на 36,5 %. Это дает основания для изучения возможностей использования аналогичных добавок с целью улучшения эксплуатационных и экологических свойств органического котельного топлива, в том числе совместно с другими наноструктурными добавками, уже доказавшими ранее свою эффективность. В связи с вышеперечисленными фактами, работа по проекту имеет несомненный практический интерес и находится в русле мировых научных тенденций. Она строится на использовании современной экспериментальной базы, включающей приборы мирового уровня. Соответственно, полученные результаты публикуются в журналах, индексируемых в системах Web of Science и Scopus.

**Библиографический список научных публикаций  по проекту за 2016 г.:**

1. Зверева Э.Р., Зуева О.С., Хабибуллина Р.В., Мингалеева Г.Р , Ахметвалиева Г.Р., Салихзянова Д.Р., Хатмуллина З.Ф. Влияние присадок на основе углеродных нанотрубок на реологические характеристики жидкого котельного топлива //Химия и технология топлив и масел. 2016. № 5 (597). С. 15–19. [Zvereva E.R., et al. Effect of Carbon-Nanotube-Based Additives on Rheological Properties of Liquid Boiler Fuel // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2016. Vol. 52 (5). P. 488–494] – статья Web of Science, Scopus.

2. Зуева О.С., Макшакова О.Н., Идиятуллин Б.З., Файзуллин Д.А., Беневоленская Н.Н., Боровская А.О., Шарипова Э.А., Осин Ю.Н., Сальников В.В., Зуев Ю.Ф. Структура и свойства водных дисперсий додецилсульфата натрия с углеродными нанотрубками // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2016. – № 5. С. 1208-1215. [Zueva O.S., et al. Structure and properties of aqueous dispersions of sodium dodecyl sulfate with carbon nanotubes // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.) 2016. Vol. 65. No. 5. P. 1208–1215] – статья Web of Science, Scopus

3. Zvereva E.R., Zueva O.S., Khabibullina R.V. Improvement of Liquid Organic Fuel Oils Operational Characteristics with Additives //Materials Science Forum. 2016. Vol. 870. P. 666-670 – статья Scopus.

4. Зверева Э.Р., Зуева О.С., Хабибуллина Р.В., Хатмуллина З.Ф., Дремичева Е.С. Повышение показателей качества котельного топлива при использовании присадок // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2016. № 1-2. С. 28–36. – статья ВАК.

5. Зверева Э.Р., Хабибуллина Р.В., Дремичева Е.С., Ахметвалиева Г.Р., Гафиятова Д.Р. Изучение влияния деэмульгирующей присадки на свойства котельного топлива // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2016. № 9-10. С.144-148. – статья ВАК.

6. Дремичева Е.С., Гаврилов А.С. Снижение выбросов при совместном сжигании котельного топлива и отходов деревообработки на объектах теплоэнергетики // Молодой ученый. 2016. № 26 (130). С. 35-37 – статья РИНЦ.

7. Зуева О.С., Зверева Э.Р., Макарова А.О., Хабибуллина Р.В., Ахметвалиева Г.Р., Салихзянова Д.Р., Хатмуллина Д.Ф. Возможности использования углеродных нанотрубок, диспергированных в растворах ПАВ, в новых энергосберегающих технологиях / В сборнике: Энергоресурсоэффективность и энергосбережение в Республике Татарстан. Труды XVI Международного симпозиума "Энергоресурсоэффективность и энергосбережение". – Казань, 2016. С. 94-97 – статья в сборнике трудов конференции (РИНЦ).

8. Макарова А.О., Идиятуллин Б.З., Файзуллин Д.А., Зуева О.С. Агрегационное поведение молекул ПАВ на поверхности углеродных нанотрубок: / Сборник статей XXIII Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем» – Москва: ИФХЭ РАН, 2016. С. 369-377 – статья в сборнике трудов конференции (РИНЦ).

9. Зверева Э.Р., Зуева О.С., Хабибуллина Р.В. Влияние углеродных наноматериалов на реологические характеристики гетерогенных систем / Сборник статей XXIII Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем» – Москва: ИФХЭ РАН, 2016. С. 279-288 – статья в сборнике трудов конференции (РИНЦ).

10. Zvereva E.R., Makarova A.O., Khabibullina R.V., Akhmetvalieva G.R., Salikhzyanova D.R., Zueva O.S. The use of carbon nanotubes in the surfactant solution for developing new energy saving technologies / Proceedings of International Conference on Science and Technology. – Hanoi, 2016. Р. 407-412 – статья в сборнике трудов конференции (РИНЦ).

11. Макарова А.О., Файзуллин Д.А., Зуева О.С. Самоорганизация молекул ПАВ на поверхности углеродных нанотрубок по данным инфракрасной спектроскопии // В кн.: Когерентная оптика и оптическая спектроскопия. Казань: Изд-во Казанского университета, 2016. С. 114-117.– статья в сборнике трудов конференции.

12. Зуева О.С., Сальников В.В., Файзуллин Д.А., Деркач С.Р., Зуев Ю.Ф. Структура и свойства комплексов полисахаридов с углеродными нанотрубками. Материалы III Всероссийской конференции «Фундаментальная гликобиология». – Владивосток. Изд-во Морского гос. ун-та. 2016. С. 100 – тезисы доклада (РИНЦ).

13. Зверева Э.Р., Зуева О.С., Хабибуллина Р.В. Влияние углеродных наноматериалов на реологические характеристики гетерогенных систем / Сборник тезисов докладов и сообщений на XXIII Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем» – Москва: ИФХЭ РАН, 2016. С. 50 – тезисы доклада (РИНЦ).

14. Макарова А.О., Идиятуллин Б.З., Файзуллин Д.А., Зуева О.С. Агрегационное поведение молекул ПАВ на поверхности углеродных нанотрубок: исследование методами спектроскопии / Сборник тезисов докладов и сообщений на XXIII Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем» – Москва: ИФХЭ РАН, 2016. С. 81 – тезисы доклада (РИНЦ).