

ЭКОЛОГИЯ. СЕЛЬСКОЕ ХОЗЯЙСТВО**Дарибаев Ж.Е., Шевко В.М., Құтжанова А.Н., Ерназарова М.Б., Қарабаева А.М.****КҮЛ МЕН МҰНАЙ ШЛАМЫН ТЕРМИЯЛЫҚ ҚАЙТА ӨНДЕУ АРҚЫЛЫ
ОТЫННЫҢ ЖАНУ КИНЕТИКАСЫН ХОЛЬТ ӘДІСІМЕН ЗЕРТТЕУ****Дарибаев Ж.Е., Шевко В.М., Құтжанова А.Н., Ерназарова М.Б., Қарабаева А.М.****ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОСАДКА
СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ ЗОЛЫ ЧЕРЕЗ ХОЛТ****Daribaev Zh.E., Shevko V.M., Kutzhanova A.N., Ernazarova M.B., Karabaeva A.M.****STUDY OF KINETICS OF THERMAL PROCESSING OF SEWAGE SLUDGE
BY INCINERATION ASH USING HOLT**

УДК:77.4:66.046.44.59

В этой статье рассмотрены пути исследования кинетики выгорания топлива методом Хольта при термическом и агломерационном обжиге гранулированных отходов – золы ТЭЦ города Кентау и нефтяного шлама АО «ПетроКазakhstanОйлПродуктс» города Шымкент.

This article deals with the ways of researching of kinetic's burning out of fuel by the Holt's method at thermal and sintering roasting of the granulated waste – ashes of thermal power station of Kentau and oil mud joint-stock company "PetroKazakhstanOilProducts" of Shymkent city.

Қазақстанның көптеген аудандарындағы қоршаған ортаны қорғау мен табиғат байлықтарын үнемдеу мәселелеріне деген немқұрайлылықты адамдар арасындағы экологиялық білімнің әлі де кем соғып тұрғандығын байқатады. Осы жағдайларға терең үңіле отырып, табиғи қорларды тиімді пайдалану, оларды қалдықсыз технологиямен кешенді түрде өңдеу, ең бастысы экологиялық білімді дамыту маңызды шешім болып табылады.

Басқа елдердегі сияқты Қазақстанда мұнай-газ секторын дамыту жұмыстары экономикалық жағынан тиімді болғанымен, өндірістің бұл саласының дамуымен бірге қоршаған ортаның ластануы да артып отыр. Қазақстанның 2004-2015 жыл аралығындағы "Экологиялық қауіпсіздік тұжырымдамасында" 2004-2006 ж.ж. аралығында көрсетілген жоспарды Үкімет қаулысымен бекіту және оны іске асыру жөнінде айтылса, ал 2005-2007 ж.ж. аралығында қоршаған ортаны қорғау жөнінде, 2005-2015 ж.ж. аралығында шөлді-шөлейтті жерлерді қалпына келтіру және жердің құлазуын тоқтату бағытында жүргізілетін жұмыстарды Үкіметтің бюджеттік қаражатпен қамтамасыз ететіндігі туралы қарастырған [1].

Дегенмен, Үкімет тарапынан қомақты қаржы бөлініп, қоршаған ортаны қорғауға бет бұрғанда табиғи ортаның тазалығы мен сапасына басты назар аудару қажет.

Қоршаған ортаны ластаушы көздердің бірі Шымкент қаласындағы «ПетроКазakhstanОйлПродуктс» ААҚ-ы өндірісінен шығарылатын мұнай шламының мөлшері елеулі болып отыр. Қазақстанда мұнай шламының жалпы мөлшері 30 мың тоннадан астам болса, оның 6 мың тоннасы Шымкент мұнай зауытының үлесінде [2]. Бұл қазіргі кезде Оңтүстік Қазақстан облысы үшін өзекті мәселе болып табылады. Себебі мұнай шламы басқа өндіріс газдарымен бірге қоршаған ортаны ластаушы көз ретінде жақын маңда орналасқан аудандардың экологиялық жағдайларын нашарлатып отыр. Зауытқа жақын орналасқан «Жұлдыз» елді-мекеніне көп мөлшерде зиянды қалдықтар құйылып, су айдыны өзін-өзі тазарту мүмкіндігінен айрылды. Мұнда ауыр металдардың, пестицидтердің және фенолдардың мөлшері өсіп, өлі сулар пайда болды.

Мұнайды сақтау үшін резервуарда түзілген мұнай шламы құрамы және қасиеті бойынша, тазартқыш қондырғылардың мұнайлы шламдарынан өзгешеленеді. Шлам жинағыштар – ашық жерде орналастырылып, үлкен жер аумағын алып жатыр. Ол өртке қауіпті, сондай-ақ, мұнайлы өнімдердің булануы және жер асты суларына қосылып кету қаупі салдарынан қоршаған ортаны ластаушы негізгі көз болып табылады. Сондықтан мұнай шламдарын залалсыздандыру және ғайта өңдеу өте маңызды мәселе болып табылады.

Төменде мұнай шламның химиялық құрамы 1-кестеде келтірілген.

1-кесте – Мұнай шламының химиялық құрамы

Компонент аты	Мөлшері, салмақ, %		
	мұнайлы өнімдер	ылғал	күкірт
Мұнай шламы	82	16,2	1,8

Сонымен бірге, Кентау қаласында өте көп таралған, улылығы жағынан жоғары орын алатын өндіріс қалдықтарына жылу электр орталығына күл қалдығы жатады. Оның арнайы қалдық сақтау қоймасында сақталынып тұрғанына қарамастан, қазіргі кезде күл желдің әсерінен атмосфералық ауаға көтеріліп, қоршаған ортаға таралууда.

Жұмыста өндіріс қалдығы ретінде мұнай шламымен қоса, Қазақстандағы Кентау қаласында ең көп мөлшерде қалдық тастайтын ЖЭО-5 өндіріс орнының күлі негізгі шикізат орнына пайдаланылды. Ал күлдің химиялық құрамы (2-кесте) көмірдің жану нәтижесінде пайда болса, ондағы түзілетін кристалдық фаза кварцтан, магнетиттен, гематиттен және аз мөлшерде аморфты кристалдардан, минералдардан (кристоболит, муллит, топырақ тәріздес заттар) тұрады.

Зерттеу әдістері. Шикізат құрамындағы жанғыш заттардың жану үрдісінің кинетикасын анықтау үшін, жұмыс лабораториялық термиялық қондырғыда жүргізілді.

Күлден жасалынған түйіршіктер құрамындағы мұнай шламының жану кинетикасын зерттеу екі сатымен жүргізілді. Зерттеудің алғашқы сатысы лабораториялық термиялық пеште жүргізілсе, екінші сатыда зерттеу жұмыстары үлкейтілген агломерациялық қондырғыда жүзеге асырылды [3]. Онда зерттеу жұмыстары күлдің құрамына қосылған мұнай шламының жану кинетикасын Колмогоров-Ерофеев теңдеуімен өңдеу негізінде зерттелсе, ұсынылып отырған жұмыстың ерекшелігі – отынның жану кинетикасы Хольт әдісімен зерттелді. Көмір түйіршіктерінің жануы диффузияның ішкі немесе сыртқы режим түріне жататындығын айқындау үшін, өдеген кинетикалық қисықтар бойынша Хольт әдісімен мынадай теңдеу түріне келтірілді:

$$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha = K\tau \quad (1)$$

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = K\tau^m \quad (2)$$

2-кесте – Күлдің химиялық құрамы

Тотықтардың мөлшері, %									
SiO ₂	Al ₂ O ₃ +TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O+Na ₂ O	SO ₃	ҚСА	негіздік модулі	сипикагтық модулі
52,09	23,20	7,11	12,49	1,47	1,26	0,42	1,96	0,10	1,46

Мұндағы (1) теңдеу ауа құрамындағы оттегінің түйіршік бойындағы көміртегіге жету диффузиясын (ішкі диффузия) анықтауға мүмкіндік береді де, ал (2) теңдеу түзілген көміртегі тотықтарының түйіршіктің ішкі қабатынан шығу диффузиясын (сыртқы диффузия) сипаттайды. Оттегінің көміртегіге жету диффузиясын (ішкі диффузия) анықтайтын зерттеу нәтижелері 3-кестеде, сыртқы диффузияны анықтайтын зерттеу нәтижелері 4-кестеде көрсетілген.

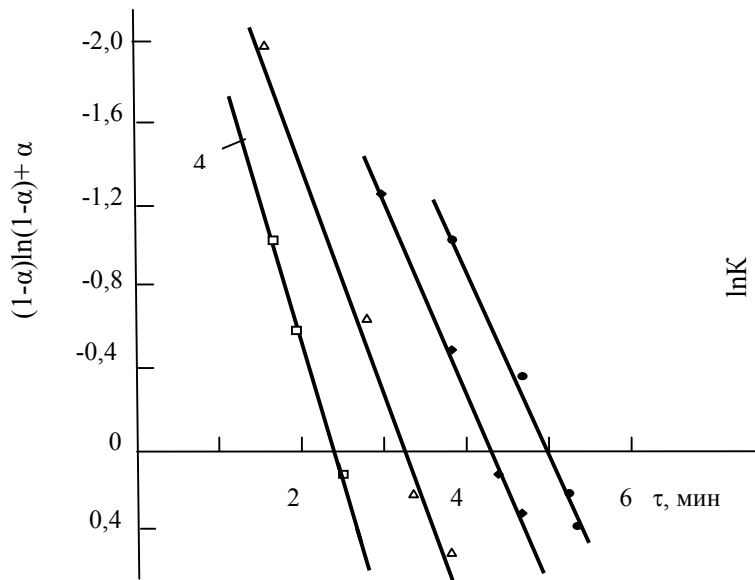
3-кесте – Ішкі диффузияны зерттеу мәндері

Реттік №	600 °C					
	α, %	1-α	ln(1-α)	(1-α)ln(1-α)	ln τ	
1	0,31	0,69	-0,372	0,054	3,64	
2	0,52	0,48	-0,734	0,168	4,70	
3	0,73	0,27	-1,309	0,376	5,16	
4	0,79	0,21	-1,561	0,462	5,35	
700 °C						
1	0,25	0,75	-0,288	0,034	2,99	
2	0,47	0,53	-0,635	0,134	3,64	
3	0,65	0,35	-1,050	0,283	4,38	
4	0,76	0,24	-1,427	0,417	4,61	
800 °C						
1	0,18	0,82	-0,198	0,017	1,95	
2	0,42	0,58	0,544	0,104	3,13	
3	0,72	0,28	-1,273	0,364	4,09	
4	0,85	0,15	-1,897	0,565	4,32	
900 °C						
1	0,29	0,71	-0,342	0,047	1,61	
2	0,42	0,58	-0,545	0,104	2,08	
3	0,64	0,36	-1,022	0,272	3,22	

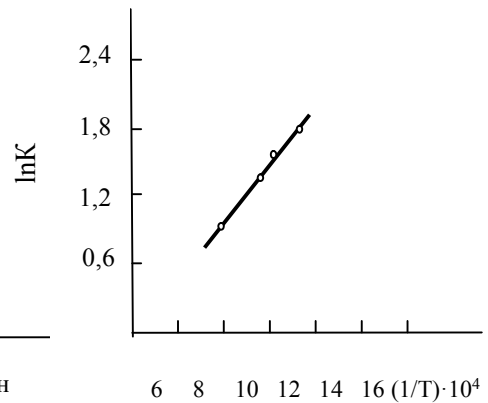
4-кесте – Сыртқы диффузияны зерттеу мәндері

Реттік №	α , %	$1-\alpha$	$\frac{1}{1-\alpha}$	$\ln \frac{1}{1-\alpha}$	$(\ln(\ln \frac{1}{1-\alpha}))$	τ
<i>600 °C</i>						
1	0,31	0,69	1,449	0,371	-0,991	3,64
2	0,52	0,48	2,088	0,734	-0,309	4,70
3	0,73	0,27	3,704	1,309	0,269	5,16
4	0,79	0,21	4,761	1,560	0,445	5,35
<i>700 °C</i>						
1	0,25	0,75	1,333	-0,287	-1,248	2,99
2	0,47	0,53	1,887	-0,635	-0,454	3,64
3	0,65	0,35	2,857	1,050	0,049	4,38
4	0,76	0,24	4,167	1,427	0,356	4,61
<i>800 °C</i>						
1	0,18	0,82	1,219	0,198	-1,619	1,95
2	0,42	0,58	1,724	0,545	-0,607	3,13
3	0,72	0,28	3,571	1,273	0,241	4,09
4	0,85	0,15	6,667	1,897	0,640	4,32
<i>900 °C</i>						
1	0,29	0,71	1,408	0,342	-1,073	1,61
2	0,42	0,58	1,724	0,545	-0,607	2,08
3	0,64	0,36	2,778	1,022	0,021	3,22

Бірақ (1) және (2) тендеулердегі К параметрін анықтау бұл кестелік мәндерді график түріне келтіру арқылы ғана мүмкін бола алады. Хольт тендеулері бойынша ішкі диффузияны анықтайтын график мәндері бойынша (3-кесте) сыртқы-кері диффузияның $f(\ln(\ln \frac{1}{1-\alpha}), \tau)$ тәуелділігі (1-сурет) мен 2-суретте кері диффузия әсер ететін жылдамдық константасы мен температура арасындағы тәуелділігі келтірілген.



1 – 600 °C; 2 – 700 °C; 3 – 800 °C; 4 – 900 °C.
1-сурет–Сыртқы диффузияның $f(\ln(\ln \frac{1}{1-\alpha}), \tau)$ тәуелділігі



2-сурет – Кері диффузия әсер ететін жылдамдық константасы мен температура арасындағы тәуелділік

Сонда m-нің 800, 900, 1000 және 1100 °C-да алынған мәндер, сәйкесінше, 0,6; 0,67; 0,79 және 0,8 болады да, $K_{600} = 3,8$ $K_{700} = 3,6$; $k_{800} = 3,3$ және $k_{900} = 2,45$ -ке тең. Оттегінің түйіршік қабатынан өтіп,

көміртегіге жеткенге дейінгі активтендіру энергиясын сипаттау үшін, алдымен, сол температураға тән реакция константалары 2-суреттегі $f(\alpha, \tau)$ түзулерінің абсцисса жазығы арасындағы

бұрыштарымен сипатталады да, олар мынадай шамаларға тең болады: $\ln k_1 = 1,34$; $\ln k_2 = 1,28$; $\ln k_3 = 1,19$; $\ln k_4 = 0,9$. Осылай айқындалған реакция константалары мен $1/T \cdot 10^4$ арасындағы $\text{tg}\varphi$ –ді есептеу арқылы активтендіру энергиясы анықталады. Мұндай тәуелділік 2-суретте көрсетілген.

Бұл графиктен $\text{tg}\varphi = (1,71 - 0,89)/(11,45 - 8,53) = 0,28$, $E = 8,314 \cdot 0,28 \cdot 10^4 = 2,33$ кДж/моль. Яғни сыртқы-кері диффузия әсеріне байланысты активтендіру энергия-

сын анықтау үшін $\ln\left(\ln \frac{1}{1-\alpha}\right) = \ln K + m \ln \tau$

теңдеуіндегі $\ln K$ график түзулерінің ордината жазықтығымен қиылысқан нүктелер мәнін көрсетеді. Бұл теңдеудегі m 1-суреттегі температура деңгейлеріне байланысты көміртегінің жану заңдылықтарын байқататын түзулердің абсцисса жазықтығы арасындағы $\text{tg}\alpha$ бұрыштарының мәнін анықтайды. Сондықтан, кері диффузияға тәуелді активтендіру энергиясы тотығу реакциясының жылдамдық константасы мен кері температура арасындағы тәуелділігі арасынан, 2-суретке сай анықталды.

Қорытынды

Сонымен, бұл ғылыми жұмыста:

– күл құрамына қосылған мұнай шламының жану кинетикасы Хольт теңдеуі негізінде

анықталып, ішкі және сыртқы диффузия мәндері анықталды;

– түйіршіктің ішкі қабатына бағытталған ауа құрамындағы оттегінің көміртегіні тотықтыру реакциясының активтендіру энергиясының мәні 23,6 кДж/моль болса, ал түзілген көміртегі тотығының түйіршіктің беткі қабатына шығуына байланысты тотығу реакциясының активтендіру энергиясы одан 6 есе аз, небәрі 2,33 кДж/моль болатындығы белгілі болды. Бұдан түйіршік бойындағы мұнай шламының жануына ішке қарай бағытталған диффузияның шектеуші фактор екендігін байқауға болады.

Әдебиеттер тізімі:

1. Экологиялық қауіпсіздік тұжырымдамасы // Егемен Қазақстан (10.12.2003 ж.). – Алматы, 2003.
2. Бишимбаев В.К. О рациональном использовании минерального и техногенного сырья Южно-Казахстанской области // Экологические проблемы Туркестанского региона: Междунар. эколог. конф. – Шымкент, 2001. – С. 25-30.
3. Құтжанова А.Н., Дәрібаев Ж.Е., Шевко В.М. Күлден дайындалған грануладағы мұнай шламының жану кинетикасына әсері // Қ.А. Ясауи атындағы ХҚТУ Хабаршысы. Түркістан, 2003, 87-91 б.

Рецензент: к.геогр.н., доцент Керимкулов А.