

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Дорохов Вадим Валерьевич



**ХАРАКТЕРИСТИКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И СОСТАВ  
ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ СЖИГАНИИ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЕЛЛЕТИРОВАННЫХ И ЖИДКИХ ТОПЛИВ ИЗ  
ОТХОДОВ**

Специальность 1.3.14 - Теплофизика и теоретическая теплотехника

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

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

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ АНТРОПОГЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ .....	18
1.1 Объемы антропогенных выбросов, генерируемых энергетическими предприятиями, и их влияние на окружающую среду .....	18
1.2 Способы снижения антропогенных выбросов энергетических установок .....	23
1.3 Способы нейтрализации газовых антропогенных выбросов .....	28
Выводы по первой главе .....	38
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СТЕНДЫ И МЕТОДИКИ.....	40
2.1 Методики исследования процессов термической конверсии композиционных топлив .....	40
2.2 Приготовление пеллетированных и жидких композиционных топлив .....	49
2.3 Исследование характеристик термического разложения и окисления .....	54
2.4 Изучение антропогенных газовых выбросов при сжигании композиционных топлив в модельной камере сгорания.....	56
2.5 Определение состава дымовых газов при сжигании композиционных топлив в полноразмерной испытательной камере сгорания.....	61
2.6 Мультикритериальный анализ эффективности композиционных топлив .....	64
Выводы по второй главе .....	65
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	67
3.1 Термогравиметрическое исследование характеристик термического окисления композиционных топлив.....	67
3.1.1 Твердые смесевые топлива.....	67
3.1.2 Водугольные суспензии .....	70
3.1.3 Суспензионные топлива с добавками биомассы.....	72

3.1.4 Суспензионные топлива с жидкими горючими компонентами.....	75
3.1.5 Топливные пеллеты.....	78
3.1.6 Синергетические эффекты при взаимодействии добавок в составе композиционных топлив.....	86
3.1.7 Влияние темпа нагрева и теплового потока .....	90
3.1.8 Кинетические характеристики термического окисления топливных смесей.....	92
3.1.9 Термическое разложение композиционных топлив и их компонентов .....	97
3.2 Состав дымовых газов при сжигании композиционных топлив.....	113
3.2.1 Нормирование газовых выбросов относительно массы сжигаемого топлива .....	136
3.2.2 Нормирование газовых выбросов относительно тепловой энергии, выделяемой при горении .....	142
3.2.3 Нормирование относительно удельных массовых выбросов загрязняющего вещества, поступающего в атмосферу в единицу времени .....	145
3.2.4 Нормирование относительно удельных максимальных выбросов .....	148
3.2.5 Нормирование относительно удельных массовых выбросов загрязняющего вещества, приходящегося на килограмм условного топлива .....	151
3.3 Сопоставление результатов измерений с использованием инфракрасной спектрометрии, масс-спектрометрии и газоанализаторов .....	156
3.3.1 Инфракрасные спектры дымовых газов .....	156
3.3.2 Газоаналитические системы.....	170
3.3.3 Сопоставление результатов с разных газоаналитических систем.....	174
3.4 Мультикритериальная оценка эффективности использования композиционных топлив .....	181
3.4.1 Суспензии.....	182

3.4.2 Пеллеты .....	187
Выводы по третьей главе .....	191
ГЛАВА 4 ИСПЫТАНИЯ В КАМЕРАХ СГОРАНИЯ.....	194
4.1 Сжигание композиционных топлив на основе угольного шлама.....	194
4.2 Сжигание композиционных топливных пеллет .....	205
Выводы по четвертой главе .....	213
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	215
СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	217
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	220
ПРИЛОЖЕНИЕ «А» РЕЗУЛЬТАТЫ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	259

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Несмотря на активное развитие систем получения энергии из возобновляемых источников, потребление ископаемых ресурсов для выработки энергии составляет более 80% [1, 2]. Из них на долю угля приходится 26,9%, нефтепродуктов – 31,6%, природного газа – 22,8% [3]. Добыча, транспорт и энергетическое использование ископаемых топлив наносят серьезный урон окружающей среде. Одними из наиболее вредных факторов использования ископаемых топлив являются выбросы парниковых газов, которые ускоряют глобальное потепление. При сжигании ископаемых топлив в атмосферу поступают оксиды серы и азота, являющиеся причинами выпадения кислотных дождей [4] и респираторных заболеваний живых организмов [5, 6]. Добыча угля открытым способом приводит к загрязнению близлежащих территорий мелкодисперсной пылью, транспорт нефти и нефтепродуктов нередко сопровождается их утечкой в лито- и гидросферу, а утечки природного газа в атмосферу оказывают существенное влияние на темпы глобального потепления [7]. Другой проблемой, связанной с использованием ископаемых топлив, является их исчерпаемость. Несмотря на осваивание новых месторождений угля, нефти и природного газа, при существующих объемах потребления запасов ископаемых ресурсов станет недостаточно по прошествии следующих 80–100 лет [8]. Одним из наиболее важных направлений в современном энергетическом секторе является создание новых технологий получения тепловой энергии, позволяющих снизить потребление ископаемых топлив и антропогенные выбросы в окружающую среду. Одним из возможных решений сформулированной проблемы служит вовлечение промышленных и коммунальных отходов, биомассы и других горючих компонентов в энергетический сектор путем создания композиционных жидких и твердых топлив [9–12]. Объемы таких отходов, ежегодно формирующихся во всем мире, значительно превышают возможности существующих технологий их переработки и утилизации [13]. Значительное количество этих отходов обладает

высоким энергетическим потенциалом. Их теплота сгорания составляет 3–24 МДж/кг [14, 15].

Одним из наиболее распространенных примеров угольных отходов служит шлам. В Китае ежегодно образуются более 300 миллионов тонн угольного шлама [16]. Доля формирующегося шлама к продаваемому углю в России, США и других странах сопоставима с Китаем. Несмотря на высокий энергетический потенциал угольных отходов (17–24 МДж/кг) [17], на сегодняшний день не существует эффективной технологии их вовлечения в топливный сектор. Основными методами обращения с ними служит складирование и захоронение [18, 19]. Учитывая высокие темпы образования угольных отходов, а также потенциальную экономическую и экологическую выгоду, развитие технологий термической утилизации угольных отходов с получением тепловой энергии представляет значительный интерес в странах с развитой угольной промышленностью, в том числе и России [20–23].

Другой группой отходов, формируемых в значительном объеме по всему миру, служат коммунальные. К ним относятся [24, 25]: картон, бумага, пластик, резина, осадки сточных вод и другие виды отходов жизнедеятельности человека. Количество коммунальных отходов в 2020 году составило около 235 млн метрических тонн [26]. Прогнозируется [27], что к 2050 году оно будет увеличиваться в два раза быстрее, чем рост мирового населения, если не произойдет качественного улучшения методов обращения с отходами. Утилизация таких отходов с каждым годом становится все более сложной задачей: свалки перестают соответствовать новым требованиям по пожарной безопасности и вызывают серьезные экологические проблемы, такие как загрязнение воды и земли, прилегающих к их территории. Методы термической утилизации приобретают все большее значение вследствие возможности снижения площадей, отводимых для накопления и захоронения отходов [28], а также возможности попутного производства тепловой и электрической энергии. Сложный компонентный и фракционный состав коммунальных отходов приводит к неравномерному горению, что влияет на стабильность работы мусоросжигательных установок с

колосниковыми решетками [29]. В сочетании с загрязнением атмосферы при сжигании отходов поиск технологии эффективной термической утилизации коммунальных отходов с выработкой тепловой и электрической энергии является одной из приоритетных задач [26].

Большим потенциалом в качестве энергоресурса обладают отходы сельского хозяйства и деревоперерабатывающей промышленности. К данным видам отходов относятся опилки и древесная стружка [23, 30], солома [31], подсолнечный [32] и рапсовый жмых [33], рисовая шелуха [34] и др. Преимуществами данной группы отходов является то, что биомасса представляет собой возобновляемый вид сырья для получения энергии. Топлива на основе растительных компонентов обладают углерод-нейтральным эффектом, поскольку сырье для их производства поглощает  $\text{CO}_2$  в ходе своего роста. Это компенсирует выбросы оксидов углерода в атмосферу при их сжигании. Отходы растительного происхождения обладают недостатком в виде низкой теплоты сгорания, что приводит к повышенному расходу топлива на объектах энергогенерации [25]. Некоторые присущие биомассе свойства, такие как гетерогенная и волокнистая структура, объемная форма и пониженная энергетическая плотность, высокая влажность и склонность к биоразложению, ограничивают ее применение.

Еще одним потенциальным источником энергии служат жидкие отработанные горюче-смазочные материалы [35, 36]. К числу наиболее распространенных отходов данной категории относятся отработанные машинные, турбинные, компрессорные и трансформаторные масла, а также нефтяные отходы. Как и в случае с угольными отходами, основными методами обращения с ними является консервация и захоронение на территории образующих отходы предприятий или на специально отведенных полигонах. К недостаткам такого подхода относится сокращение полезных земельных ресурсов, пригодных для ведения сельскохозяйственной или производственной деятельности. По мере накопления таких отходов возрастает риск их неконтролируемых разливов, приводящих к токсичному загрязнению почв и близлежащих водоемов. Это наносит значительный вред природе и населению в данной области. Полигоны и

накопители отходов представляют высокую пожароопасность и могут привести к остановке работы всего предприятия. В связи с этим на сегодняшний день существует устойчивая тенденция, направленная на поиск и разработку новых методов обращения с жидкими горючими отходами. Другим вариантом обращения с жидкими отходами является их очищение и перегонка, позволяющие реализовать их повторное использование [37]. Применимость таких методов в значительной мере зависит от объемов накапливаемых отходов и экономической целесообразности. Вторичная перегонка требует использования современных технологических систем, которые являются дорогостоящими при соблюдении правил техники безопасности и охраны окружающей среды. При использовании технологии вторичной перегонки подаваемое отработанное масло нагревают, поэтапно обезвоживают и подвергают вакуумной разгонке на отдельные фракции. Эти масла могут быть затем подвергнуты гидроочистке для получения товарной продукции. Побочные продукты включают осадок, образовавшийся при разгонке на фракции (используется как наполнитель для асфальта или в качестве наполнителя в топливных масляных смесях) и деметаллизированную фильтровальную корку (используется при формировании дорожных оснований). Другие отходы, образовавшиеся при вторичной перегонке, такие как гудрон, отработанная глина, шлам от центрифугирования и техническая вода, направляются на дополнительную обработку и/или захоронение.

Учитывая выше обозначенные преимущества и недостатки различных групп отходов, для решения проблем исчерпаемости ископаемых ресурсов и утилизации накапливаемых объемов отходов целесообразным представляется создание твердых и жидких композиционных топлив для применения на объектах генерации тепловой и электрической энергии [38–41] преимущественно на распределенных системах малой энергетики. Благодаря смешению различных групп отходов можно добиться нивелирования отрицательных эффектов и улучшения положительных свойств каждой из рассматриваемых групп отходов.

Целесообразно использование угольных отходов в качестве компонентов суспензионных топлив [40, 41]. В энергетическом секторе распространенными

композиционными жидкими топливами являются водоугольные (ВУТ) [41] и органоводоугольные (ОВУТ) [42]. Они представляют смесь воды, угольного компонента и/или отхода углеобогащения с массовыми долями, как правило, 30–50%. Для улучшения совокупности экологических и энергетических характеристик сжигания таких топлив используются дополнительные компоненты, например, биомасса [43], отработанные масла [44], коммунальные отходы [45]. По сравнению с углем и мазутом суспензионные топлива отличаются повышенными экологическими и экономическими индикаторами, а использование высокоэффективных (часто называют высокорекреационных), с точки зрения энергетики, добавок, позволяет им конкурировать с традиционными топливами по энергетическим индикаторам [42, 46].

Другим вариантом композиционных топлив являются пеллеты и брикеты на основе отходов. Благодаря совместному пеллетированию и брикетированию биомассы и угольных отходов удается добиться увеличения теплоты сгорания получаемого топлива [47, 48]. Сжигание пеллет, в которых содержится не менее 75% диспергированной древесины, приводит к снижению зашлакованности поверхностей котла, уменьшению выбросов оксидов азота и твердых частиц. В [49] показано, что значительное снижение риска шлакования достигается при использовании пеллет смешанного состава (солома и диспергированная древесина) с массовым содержанием древесины  $>70\%$ .

Рациональным представляется создание композиционных топлив с использованием низкосортных компонентов, например, торфа и бурого угля [50–54]. Мировые запасы торфяных ресурсов оцениваются в 250–500 млрд тонн [55]. Мировая добыча торфа для энергетических целей не превышает 7 млн. тонн в год [56]. Доля использования торфа в топливно-энергетическом секторе ограничивается его высокой зольностью и пониженной теплотворной способностью (прежде всего вследствие высокого содержания влаги и кислорода). Это приводит к повышенной удельной себестоимости производства энергии в совокупности с высокими удельными выбросам вредных веществ на единицу произведенной энергии по сравнению с другими видами биомассы [56, 57].

Торфяное топливо имеет совокупность экологических и экономических преимуществ, таких как минимальное содержание ртути, пониженная стоимость по сравнению с нефтью и природным газом, и конкурентоспособная цена относительно других биотоплив. Результаты исследований [58, 59] показывают, что состав торфяной золы оказывает положительное влияние на эмиссию частиц щелочных металлов в режиме прямого сжигания. При использовании биомассы с высоким содержанием золы добавка торфа способствует снижению темпов образования твердых частиц [58, 59]. В [60] показано, что при совместном сжигании биомассы с торфом снижаются концентрации газообразного хлора (осаждение которого вызывает коррозию элементов котла) в результате сульфатирования KCl соединениями серы в торфе и улавливания выделяющегося калия минералами, присутствующими в золе торфа [60]. В [61] с использованием методов мультикритериального анализа показано, что наилучшими композиционными топливами с учетом совокупности энергетических характеристик (теплота сгорания, зольность, задержка зажигания, температуры инициирования и стационарного горения) являются суспензии ВУТ, содержащие в своем составе бурый уголь с массовой долей около 50%. Производство композиционных топлив на основе биомассы с добавкой торфа или бурого угля, благодаря значительной сырьевой базе и повышенным потребительским свойствам конечного продукта (теплота сгорания более 21 МДж/кг), может стать рентабельным способом использования не востребуемых ресурсов.

#### **Степень разработанности темы исследования.**

На основании представленных выше данных правомерен вывод о том, что масштабное вовлечение различных групп отходов и низкосортного сырья в топливно-энергетический комплекс путем создания пеллетированных и жидких композиционных топлив на их основе позволит добиться значительного сбережения энергетических и финансовых ресурсов, утилизировать уже накопленные и вновь формирующиеся объемы отходов, а также снизить влияние энергетического сектора на экологическое состояние окружающей среды. Учитывая широкую номенклатуру сырья, потенциально пригодного для создания

композиционных топлив, а также влияние каждой конкретной добавки на итоговые характеристики композиционного топлива, целесообразным представляется комплексное исследование энергетических, экологических и технико-экономических характеристик композиционных топлив с использованием методик мультикритериального анализа [61–63].

**Целью диссертационной работы** является определение условий и способов снижения антропогенного воздействия объектов энергетики на окружающую среду при применении пеллетированных и жидких композиционных топлив на основе отходов углеобогащения, деревоперерабатывающего и сельскохозяйственной отрасли промышленности, коммунальных отходов, а также отработанных продуктов нефтепереработки.

Для достижения цели диссертационной работы решались **задачи**:

1) Определение номенклатуры основных продуктов сгорания в составе дымовых газов объектов энергетики, работающих на традиционных видах топлива, и влияния данных продуктов сгорания на здоровье человека и состояние окружающей среды;

2) Анализ современных технологий снижения концентраций продуктов сгорания в составе дымовых газов, а также методов утилизации и преобразования продуктов сгорания из состава дымовых газов;

3) Определение номенклатуры компонентов из числа различных групп отходов и их рациональных концентраций в составе пеллетированных и жидких композиционных топлив с учетом их экологических, энергетических и технико-экономических характеристик;

4) Разработка экспериментальных методик и создание стендов для исследований характеристик термического разложения и окисления пеллетированных и жидких композиционных топлив, а также состава продуктов их сгорания.

5) Определение характеристик термической конверсии и состава продуктов сгорания композиционных топлив с учетом их состава, температуры окислительной среды в камере сгорания, а также совокупности других факторов и

эффектов, оказывающих влияние на характеристики термического окисления и состав продуктов сгорания, на основе результатов параметрических экспериментальных исследований;

6) Формулирование обобщающих критериальных выражений, определяющих эффективность использования pelletированных и жидких композиционных топлив с учетом их экологических, энергетических и технико-экономических характеристик;

7) Сравнительный анализ показателей эффективности традиционных и альтернативных композиционных топлив в pelletированном и жидком агрегатном состояниях;

8) Проведение тестирования предложенных технических решений на полноразмерных стендах с выявлением потенциальных синергетических эффектов;

9) Разработка технических решений для снижения антропогенного воздействия объектов энергетики на окружающую среду при применении pelletированных и жидких композиционных топлив на основе отходов углеобогащения, деревоперерабатывающего и сельскохозяйственного комплекса, коммунальных отходов, а также отработанных продуктов нефтепереработки;

10) Формулирование рекомендаций по использованию результатов диссертационного исследования.

#### **Научная новизна работы:**

1. Разработаны научные основы и технические решения для снижения антропогенного воздействия объектов энергетики на состояние окружающей среды, заключающиеся в создании pelletированных и жидких композиционных топлив на основе угольных, деревоперерабатывающих, сельскохозяйственных и коммунальных отходов, отработанных продуктов нефтепереработки, а также низкосортных топлив.

2. Определены перечень компонентов смесевых топлив и их рациональные концентрации.

3. Установлены кинетические характеристики термического разложения и окисления, а также состав дымовых газов при сжигании pelletированных и

жидких композиционных топлив с использованием аналитического оборудования, лабораторных и испытательных стендов.

4. Сформулированы обобщающие мультикритериальные оценки для выделения номенклатуры композиционных топлив, учитывающих технико-экономические, энергетические и экологические показатели.

#### **Практическая значимость диссертации и использование полученных результатов.**

Практическая значимость работы заключается в обосновании возможности использования пеллетированных и жидких композиционных топлив на основе различных групп отходов и низкосортного сырья для генерации тепловой энергии с целью снижения антропогенного воздействия энергетического сектора на состояние окружающей среды. Для широкой группы пеллетированных и жидких композиционных топлив определены энергетические, экологические и технико-экономические параметры, позволяющие обосновывать рациональность использования данных топлив на энергетических объектах. Благодаря вовлечению компонентов из числа различных групп отходов можно добиться снижения стоимости топлива, и, как следствие, получаемой тепловой энергии. Вовлечение отходов в топливный сектор позволит минимизировать площади отвалов для угольных отходов и отработанных нефтепродуктов, а также утилизировать накапливаемые объемы коммунальных и лесопромышленных отходов.

#### **Методы исследования.**

Для исследования характеристик термического разложения и окисления композиционных топлив использовался термогравиметрический метод. Для определения характеристик зажигания и горения, а также состава дымовых газов композиционных топлив использовались несколько спроектированных экспериментальных стендов на основе высокоскоростных видеокамер, газоаналитического оборудования и ИК-спектрометра.

#### **Степень достоверности результатов проведенных исследований.**

Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждается оценками систематических и случайных погрешностей измеряемых величин, а

также использованием высокоточного современного оборудования и программно-аппаратных комплексов.

### **Связь работы с научными программами и грантами.**

Диссертационные исследования с твердыми смесями в виде пеллетов выполнены при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-79-10098 «Пеллетированные и брикетированные топлива из промышленных, сельскохозяйственных и коммунальных отходов». Исследования процессов термической конверсии композиционных жидких топлив из отходов проведены в рамках гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение № 075-15-2024-543 от 24.04.2024 «Фундаментальные исследования процессов горения и детонации в перспективных технологиях энергетики и двигателестроения».

### **Научные положения, результаты и выводы, выносимые на защиту:**

1) Для интенсификации термического разложения и окисления композиционных топлив предложен подход, основанный на использовании добавок в виде биомассы и нефтяных отходов в малых концентрациях (5–10%), позволяющий снизить предельные температуры инициирования горения на 5–7%, максимальные температуры выгорания – на 5–15%, варьировать относительные изменения значений энергии активации термического разложения и окисления на 25–55%;

2) Разработаны научные основы технологии секвестирования концентраций оксидов углерода, азота и серы в составе дымовых газов при выработке тепловой энергии, базирующейся на взаимном влиянии совокупности компонентов жидких и пеллетированных композиционных топлив на основе коммунальных и промышленных отходов на физико-химические и фазовые превращения при их термической конверсии. Использование композиционных топлив позволяет снизить в составе дымовых газов концентрации оксидов углерода на 5–30%, оксидов азота – на 25–80%, оксидов серы – на 35–150%;

3) Создан программно-аппаратный комплекс и разработан с его применением способ регистрирования компонентного состава дымовых газов,

закрывающийся в комбинации газоаналитического оборудования и ИК-спектроскопии. Комбинация средств измерения обеспечивает увеличение быстродействия системы, а также большую селективность измерений в быстропротекающих процессах термической конверсии композиционных топлив;

4) Результаты определения характеристик термической конверсии и состава дымовых газов показали, что наиболее эффективными топливными смесями являются “Угольный шлак 50%, вода 45%, опилки 5%” и “Угольный шлак 50%, вода 45%, отработанное турбинное масло 5%”. Целесообразно организовывать режим их термической конверсии при температурах окислительной среды 700–900 °С и коэффициенте избытка воздуха 1,67–1,78 в камере сгорания;

5) С применением испытательных стендов обоснована целесообразность вовлечения в топливно-энергетический сектор композиционных топлив с обеспечением расширения сырьевой базы, снижения стоимости получаемой энергии и утилизации отходов без снижения эффективности работы энергоустановок. Реализация данного подхода позволяет уменьшить концентрации в дымовых газах оксидов азота на 40–55%, а оксидов серы – на 60–400% по сравнению со сжиганием пылеугольного топлива.

**Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации.**

Личный вклад автора состоит в планировании экспериментальных исследований, выборе методов и средств регистрации определяемых параметров, проведении экспериментов и обработке полученных результатов, оценке систематических и случайных погрешностей, анализе и обобщении полученных экспериментальных данных, разработке рекомендаций по использованию результатов диссертационного исследования. В совместных публикациях вклад автора преобладающий, результаты получены лично автором либо при его непосредственном участии. Представление изложенных в диссертации и выносимых на защиту результатов, полученных в совместных исследованиях, согласовано с соавторами.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационных исследований докладывались и обсуждались в рамках следующих симпозиумов и конференций: II Всероссийская с международным участием конференция "Бутаковские чтения" (г. Томск, 2022 г.); III Всероссийская с международным участием конференция "Бутаковские чтения" (г. Томск, 2023 г.); XVII Всероссийская (IX Международная) научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Энергия-2022" (г. Иваново, 2022 г.); XXVIII Международный молодежный научный симпозиум имени академика М.А. Усова, посвященный 125-летию со дня рождения академика Академии наук СССР, профессора К.И. Сатпаева и 130-летию со дня рождения члена-корреспондента Академии наук СССР, профессора Ф.Н. Шахова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2024 г.); VII Минский международный коллоквиум по физике ударных волн, горения и детонации (г. Минск, 2023 г.); I Всероссийская конференция с международным участием "Енисейская теплофизика" (г. Красноярск, 2023 г.); 17-я Научная конференция по горению и взрыву (г. Москва, 2024 г.); XXXVIII Сибирский теплофизический семинар (г. Новосибирск, 2022 г.); XL Сибирский теплофизический семинар (г. Новосибирск, 2024 г.); The 3d International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments (ComPhysChem'24) (г. Самара, 2024 г.); 11 международный симпозиум «Неравновесные процессы, плазма, горение и атмосферные явления» (г. Сочи, 2024 г.), XII Всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения» (г. Новосибирск, 2024 г.).

**Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.**

Основные положения и результаты диссертации опубликованы в 25 научных работах, из них 5 научных статей в изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук (перечень ВАК), 7 – в изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus и/или Web of Science, 12 – в трудах всероссийских и международных конференций, 1 патент на изобретение.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка принятых сокращений и условных обозначений, списка используемой литературы из 346 наименований. Диссертация изложена на 261 странице печатного текста, содержит 62 рисунка, 34 таблицы, 1 приложение.

# ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ АНТРОПОГЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

## 1.1 Объемы антропогенных выбросов, генерируемых энергетическими предприятиями, и их влияние на окружающую среду

На сегодняшний день на территории Российской Федерации функционирует более 370 ТЭС мощностью  $\geq 25$  МВт [64, 65]. С учетом объектов мощностью от 5 МВт общее количество тепловых объектов энергетики превышает 880 [64, 65]. В доле общей выработки тепловой и электрической энергии в России на долю ТЭС приходится более 60%. На совокупную долю природного и попутного нефтяного газа приходится около 65%, угля – 30%, а мазута и дизельного топлива – менее 5%. Основное использование мазута приходится в качестве растопочного топлива для подсветки факела при сжигании низкорекреационных топлив, а также в случае недостатка природного газа в качестве резервного топлива. Дизельное топливо используется, преимущественно, в случаях децентрализованного энергоснабжения в удаленных и труднодоступных регионах. Сжигание нефтепродуктов для выработки тепловой и электрической энергии чаще всего нерентабельно ввиду их высокой стоимости относительно других энергоресурсов [66]. Также в энергетической системе России задействованы три ТЭЦ, использующих торф в качестве топлива – Кировская ТЭЦ-4, Тверская ТЭЦ-4 и Шарьинская ТЭЦ. На них торф используется лишь в качестве дополнительного топлива. В общей структуре энергогенерации на долю торфа приходится около 0,1%.

Учитывая общую тенденцию, направленную на снижение загрязняющих газовых выбросов от объектов энергетики, большое внимание уделяется экологическому аспекту их использования. К числу основных загрязняющих веществ, образующихся при сжигании традиционных видов топлив, относятся оксиды углерода ( $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ ), оксиды азота (главным образом,  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ ), оксиды серы ( $\text{SO}_2$ ) и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). При горении

топлив образуются мелкодисперсные твердые частицы ( $PM_x$ ), уносимые вместе с дымовыми газами в атмосферу. Главную опасность для здоровья людей и животных представляют летучие микрочастицы размерами до 2,5 мкм ( $PM_{2.5}$ ), поскольку они способны проникать сквозь биологические барьеры в организмы живых существ [67]. Частицы  $PM_{2.5}$  сокращают ожидаемую продолжительность жизни в среднем на 8.6 месяцев [68]. С влиянием  $PM_{2.5}$  связаны 3% смертей по причинам заболеваний сердечно-сосудистой и дыхательной системы и 5% от рака легкого [68]. Согласно [69], доля углеводородов в общем объеме антропогенных выбросов российских энергетических предприятий составляет порядка 28% от общего объема антропогенных выбросов, оксидов азота – порядка 27%, оксидов серы – около 21%, мелкодисперсных твердых частиц – около 19%, а угарного газа – порядка 4,5%.

Выбросы диоксида углерода ( $CO_2$ ) для дыхания человека и животных не представляют критической опасности. Если диоксида углерода становится слишком много, он начинает играть роль тепловой изоляции для планеты. Излучение Солнца свободно проходит через атмосферу. Обратное уходит тем меньше тепловой энергии, чем больше парниковых газов в газовой оболочке Земли. Поверхность планеты начинает нагреваться. Тают льды, изменяются климат и видовой состав флоры и фауны. Монооксид углерода (CO), напротив, несет прямую опасность для живых организмов [70, 71]. Попадая в легкие, CO активно связывается с гемоглобином, образуя карбоксигемоглобин, и препятствует транспортировке кровью кислорода, что приводит к развитию гипоксии [71]. В высокой концентрации угарный газ проявляет также прямое токсическое действие, в частности, угнетает тканевое дыхание в коре головного мозга [71].

Оксиды азота ( $NO_x$ ), улетающие в атмосферу, представляют серьезную опасность для экологии планеты, так как, превращаясь в  $HNO_2$  и  $HNO_3$  в воздушной среде, являются наиболее распространенными компонентами кислотных дождей [72], токсичны и вызывают раздражение слизистых оболочек. Диоксид азота ( $NO_2$ ) воздействует в основном на дыхательные пути и легкие, а также вызывает изменения состава крови, в частности, уменьшает содержание в крови гемоглобина

[73, 74]. Оксиды серы, попадая в атмосферу, способны преодолевать по воздуху сотни километров, прежде чем преобразоваться в  $H_2SO_4$  и вместе с дождем выпасть в качестве осадков. У людей, проживающих вблизи источников выбросов оксидов серы, зачастую проявляются хрипы и кашель, а также раздражение слизистых оболочек [72].

С точки зрения экологических характеристик, наиболее безопасным для здоровья населения и эффективным топливом является природный газ. Использование такого топлива не приводит к шлакованию и образованию золоотвалов, а также характеризуется меньшими концентрациями оксидов азота и серы в составе продуктов сгорания по сравнению с углями и мазутом [75, 76]. Основным компонентом природного газа является метан ( $CH_4$ ). Помимо метана в природном газе обычно содержатся и более тяжелые углеводороды–гомологи метана: этан ( $C_2H_6$ ), пропан ( $C_3H_8$ ), бутан ( $C_4H_{10}$ ) [77]. Основными продуктами сгорания природного газа являются углекислый газ ( $CO_2$ ) и водяной пар [75, 78, 79]. Данные компоненты являются основными “парниковыми газами”, приводящими к возникновению “парникового эффекта”. При сжигании 1 кг природного газа образуется около 2,6 кг  $CO_2$  и 2,2 кг водяного пара [78]. Тонна водяного пара, выбрасываемая в атмосферу Земли вместе с дымовыми газами, по своему влиянию на возникновение “парникового эффекта” сопоставима с 360 кг  $CO_2$ . В основных регулирующих экологическую политику документах (в частности, “Киотский протокол” (1997 г.) и “Парижское соглашение” (2015 г.)), направленных на сокращение выбросов газовых выбросов в атмосферу, нет упоминания о том, что водяной пар вносит значительный вклад в развитие “парникового эффекта”. Являясь самым активным парниковым газом, его накопление в атмосфере обуславливает более 70% от общего парникового эффекта. Для сравнения, на долю углекислого газа приходится 20–25% [78]. Это особенно важно с учетом того, какую долю в энергетике России и мира занимает природный газ. Совокупно на его долю приходится около четверти в общем объеме потребляемых в мире энергоресурсов [1–3].

На втором месте по объемам генерируемой тепловой энергии в мире находятся угольные ТЭС [3, 80]. На долю угля в энергетике приходится более четверти от общего объема генерируемой энергии [3, 80]. Основными странами-потребителями угольного топлива являются США, Россия, Индия и Китай [81, 82]. В условиях затрудненности обеспечения стабильных поставок природного газа, рядом Европейских государств принято решение о расконсервировании угольных ТЭС для ввода их в эксплуатацию [83, 84]. Основной проблемой при использовании угольного топлива является наносимый вред окружающей среде в ходе его добычи, переработки и сжигания. Под обогащением угля подразумевается процесс, при котором в топливе снижается содержание минеральных примесей и пустой породы, а также происходит разделение углей на сорта в зависимости от размера угольных частиц. В ходе процессов очистки и обогащения образуется большое количество угольных отходов, включающих шламы, фильтр-кеки, остатки угольной породы [85]. На сегодняшний день основным способом обращения с такими отходами является их складирование на открытых полигонах и захоронение [18, 19]. Мелкодисперсные частицы уносятся воздушными потоками и рассеиваются по близлежащим территориям, приводя к загрязнению почв и водоемов. При сжигании углей образуются дымовые газы, содержащие в своем составе оксиды углерода, азота и серы. Помимо данных оксидов, вместе с дымовыми газами угольных ТЭС в атмосферу попадает канцерогенное вещество – бензопирен, способствующее развитию онкологических заболеваний [84]. Не менее вредными выбросами, поступающими в атмосферу вместе с дымовыми газами, являются оксиды кремния и алюминия [84]. Попадая в легкие людей и животных, они оказывают абразивное воздействие, приводящее к разрушению легочной ткани и силикозу. Значительные экологические проблемы вызываются твердыми отходами угольных ТЭС, представляющими золу и шлак. Несмотря на то, что большая часть золы удаляется из дымовых газов фильтрационным оборудованием, с дымовыми газами ТЭС ежегодно в атмосферу поступает более 250 млн. тонн мелкодисперсных аэрозолей [86, 87]. Как и в случае с оксидами кремния и алюминия, зола, попадая в легкие, приводит к разрушениям легочной ткани, силикозу и пневмокониозу [86, 87].

В связи со значительным загрязнением окружающей среды, происходящим при добыче и эксплуатации угольного топлива, активно совершенствуются устройства, контролирующие и сдерживающие загрязнение окружающей среды [88]. Для строящихся ТЭС ужесточаются нормы выбросов оксидов серы и азота, а также твердых летучих частиц ( $PM_x$ ) [88, 89]. За счет ужесточения норм по выбросам загрязняющих веществ на величину от 1,5 до 2 раз в Китае удалось добиться снижения выбросов оксидов серы на величину 75% относительно показателей 2007 года [86, 87]. Для соблюдения новых требований необходимы значительные финансовые затраты на современное оборудование по очистке дымовых газов, а в ряде случаев – переводу энергетических объектов на использование дорогих малосернистых углей (в частности, такой подход достаточно распространен в Китае, Индии и Японии) [90].

Использование мазута на объектах генерации тепловой и электрической энергии, чаще всего, ограничивается этапом растопки котлоагрегата, а также использованием для подсветки факела при сжигании низкоореакционных топлив [52, 66, 91]. Сжигание мазута в качестве основного топлива на ТЭС нерентабельно ввиду его высокой стоимости относительно угля и природного газа [52, 66, 91]. Мазут характеризуется достаточно низкими экологическими характеристиками. В процессе нефтепереработки почти 60% серосодержащих веществ концентрируется в мазуте [92]. Мазуты классифицируют на малосернистые (содержание серы менее 0,5%), сернистые (от 0,5 до 2% серы) и высокосернистые (от 2 до 3,5% серы) [93, 94]. В большинстве регионов мира, использующих мазут в качестве топлива ТЭС, применение ограничивается малосернистой группой [93, 94]. Причинами этого является высокая коррозионная активность окислов серы, приводящая к преждевременному износу поверхностей теплообмена и дымоходов котла. Сжигание мазута характеризуется высокой долей зольного остатка, выбросами сажи и органических материалов [95]. Наличие в составе металлов, таких как ванадий, никель, свинец и медь, также приводит к высокотемпературной коррозии металлических поверхностей котлоагрегата [96].

## 1.2 Способы снижения антропогенных выбросов энергетических установок

Существующие технологии, направленные на снижение концентраций вредных веществ в составе продуктов сгорания, разделяются на три категории. К первой относятся способы предварительной очистки топлива и удаления загрязняющих веществ из его состава. Такие способы применяются, как правило, на углеобогащительных фабриках и нефтехимических производствах, обеспечивающих выпуск готового топлива [93, 97–101]. Также известны технологии электродугового обессеривания мазута, которые могут быть интегрированы непосредственно в производственный цикл ТЭС [92]. Данная группа способов основывается на физической и химической очистке [97, 99, 102, 103]. Физические способы основываются на различиях свойств разделяемых фракций (плотность, вязкость, поглощение и пропускание излучений и др.), позволяющих разделять органические и минеральные части топлива. Данные способы, в зависимости от используемого сырья, позволяют удалять до 30–50% от исходной топливной серы [99, 104]. Химические способы обессеривания основываются на взаимодействии очищаемого топлива с различными реагентами и катализаторами [97, 100, 101, 103, 104]. Ограничением таких способов служит возможное разрушение макроструктуры угля и нефтепродуктов. По этой причине температурные условия и давление в зоне реакции, а также используемые реагенты должны быть подобраны с учетом свойств химических связей исходного сырья.

В [102] предложен способ обессеривания угля путем удаления пиритной серы, заключающийся в промывке сырья водными растворами NaOH и Ca(OH)<sub>2</sub> при температуре 300–400 °С. С учетом предварительного обогащения угольной породы данный способ позволяет добиться удаления до 50% топливной серы и снизить ее содержание до 15 кг на тонну условного топлива. Другим способом обессеривания угля является его обработка паром при температуре 350–450 °С и предварительное окисление угля в воздушной среде при температуре 300 °С [103]. Несмотря на высокую долю удаляемой серы (70% от исходного серосодержания), применимость данного способа ограничивается ввиду высокой потери топливной органической

составляющей. В [97] предложен способ окислительного обессеривания мазута в присутствии пероксида водорода и солей металлов ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ) с последующим удалением окисленных серосодержащих соединений органическими растворителями (диметилформамидом и ацетонитрилом). Установлено, что наилучших результатов удается достичь при использовании окислительной системы, состоящей из пероксида водорода и  $\text{CuCl}_2$ . Наилучшими параметрами процесса окисления являются: температура  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , концентрация соли металла 0.16 масс.%, длительность окисления 30 минут. При использовании диметилформамида с долей воды об.10% для удаления серосодержащих соединений и наилучших параметров окисления мазута удается добиться удаления серы на уровне 70% от ее исходного содержания.

Второй группой способов снижения выбросов ТЭС является добавление серопоглощающих агентов (главным образом, из числа щелочных поглотителей) в камеру сгорания [102, 105]. Благодаря использованию данных способов удается добиться сокращения выбросов оксидов серы на величину до 15% от исходного серосодержания. Данный способ основан на химическом взаимодействии с серопоглощающими агентами топливной серы, выделяющейся в форме оксидов в процессе горения. В результате такого взаимодействия образуются твердые соединения, которые осаждаются в составе золошлаковых отходах или улавливаются системами пылегазоочистки системами ТЭС. В качестве серопоглощающих агентов чаще всего используются известняк ( $\text{CaCO}_3$ ) или известь ( $\text{CaO}$ ). В результате их взаимодействия с оксидами серы ( $\text{SO}_x$ ) образуются сульфат кальция ( $\text{CaSO}_4$ ) или сульфит кальция ( $\text{CaSO}_3$ ). В случае недостатка окислителя в зоне горения образуется сульфид кальция ( $\text{CaS}$ ), удаляемый вместе со шлаками и золой [102, 105]. Данный способ имеет ограниченную применимость в котлоагрегатах с топливоподачей в виде распыляемого топливного аэрозоля. Причиной этого служит высокое шлакование стенок котла. В данных условиях показатели удаления диоксида серы из дымовых газов не превышают 40% от тех, которых можно добиться при использовании топок с кипящим слоем. Данный результат обусловлен меньшими температурами в зоне горения (как правило, до 800

°С), и, как следствие, большей длительностью химического взаимодействия топливной серы и серопоглощающего агента [102, 105].

К третьей группе способов снижения антропогенных газовых выбросов ТЭС относятся адсорбционные [105–107], абсорбционные [105, 108–111] и каталитические [112–116] методы очистки дымовых газов. Суть адсорбционных способов заключается в избирательном извлечении загрязняющих компонентов из парогазовой смеси при помощи адсорбентов – твердых материалов высокой пористости с большой площадью удельной поверхности. Типичными используемыми адсорбентами являются активированный уголь [117], цеолиты искусственного и природного происхождения [118, 119], алюмогели [120] и силикагели [121]. Преимуществами адсорбционных способов является их высокая эффективность, а также возможность регенерации адсорбента с возвращением адсорбирующих свойств, либо его превращение в рыночный продукт с дальнейшей коммерциализацией. Однако адсорбционные способы обладают недостатками: малая скорость адсорбции, высокие капиталовложения на оборудование реакторов–адсорбентов, высокая стоимость восстановления свойств адсорбентов. Суть абсорбционных способов заключается в избирательной растворимости газовых и парогазовых смесей в жидкостях (физическая абсорбция), либо на избирательном связывании и извлечении загрязняющих веществ из состава газовых и парогазовых смесей в ходе химических реакций с веществами–поглотителями (хемосорбция). Чаще всего в роли абсорбентов выступают вода [122, 123], растворы аммиака [108, 122], карбонатные и едкие щелочные растворы [105, 122, 124, 125], суспензии гидроксида кальция [122], оксидов марганца и магния [110] и др. Использование воды в качестве абсорбента является наиболее простым и дешевым способом. Однако малая растворимость оксидов серы в воде приводит к большому расходу абсорбента и необходимости утилизации значительных объемов отработанных сточных вод [122, 123]. Другим распространенным способом абсорбции является использование суспензии известняка ( $\text{CaCO}_3$ ) [122, 126]. Преимуществами этого способа является получение гипса в результате абсорбции оксидов серы [127], а также высокая эффективность удаления оксидов серы и азота из дымовых газов.

При соблюдении технологического процесса эффективность данного способа может превышать 95% [127]. Абсорбция дымовых газов аммиачной водой [108, 122] позволяет получать аммиачные соли, применяемые в сельскохозяйственной отрасли в качестве удобрений. Эффективность очистки дымовых газов от оксидов серы при использовании аммиака составляет 90%, а от оксидов азота – от 70% до 90% [108, 122]. Главными недостатками абсорбционных способов является их высокая стоимость и сложная многостадийная структура. Только при большом количестве ступеней мокрой очистки скрубберы, барботажные и пенные аппараты позволяют совмещать высокую степень очистки дымовых газов с регенерацией поглотительных свойств абсорбентов. Это напрямую сказывается на стоимости возведения и обслуживания объектов энергетики, а значит, и на стоимости энергии для конечного потребителя.

Также при очистке дымовых газов применяются каталитические способы. Суть этих способов заключается в химическом превращении вредных загрязняющих веществ в безвредные в присутствии катализаторов [128]. В отличие от адсорбционных и абсорбционных способов, каталитические не подразумевают извлечения загрязняющих веществ непосредственно из парогазовой смеси. Вместо этого происходит трансформирование в безвредные соединения, либо в соединения, которые удаляются из дымовых газов. В качестве катализаторов используются оксиды алюминия, титана, циркония, марганца, магния и кремния, цеолиты, активированный уголь, сульфиты кальция и др. [128–133]. Наиболее распространенными катализаторами очистки дымовых газов от оксидов серы служат оксиды алюминия и марганца. При их использовании происходит образование сульфидов, атом серы из которых в дальнейшем участвует в образовании элементарной серы. Для очистки дымовых газов от оксидов азота чаще всего используются катализаторы в виде оксидов титана и алюминия. В реакциях каталитического восстановления оксидов азота активными компонентами служат благородные металлы, в частности, платиновые катализаторы [134]. Восстановление азота из его оксидов происходит при наличии газа-восстановителя, в качестве которого могут выступать угарный газ, метан, водород и др. [134].

Преимуществом каталитических способов является высокая эффективность удаления вредных примесей из состава дымовых газов. В зависимости от условий катализа, эффективность данных способов может составлять более 95% [128]. Главным недостатком каталитических способов является образование новых веществ, удаление которых необходимо производить другими доступными средствами. Это приводит к усложнению технологической схемы, удорожанию энергетического объекта, и, как следствие, росту стоимости энергии для потребителей. Используемые катализаторы обладают высокой стоимостью, что также снижает экономический эффект объекта генерации энергии.

Таким образом, пока не существует универсального решения, направленного на снижение антропогенного воздействия объектов генерации тепловой и электрической энергии на состояние окружающей среды. Использование совокупности рассматриваемых способов, например, обессеривание углей или мазута на этапе подготовки топлива совместно с каталитическим восстановлением азота на платиновых катализаторах, позволяет добиться высоких экологических показателей сжигания ископаемых топлив. Комбинация таких способов приводит к значительному удорожанию производимой энергии и не избавляет от проблемы накопления отходов на этапе извлечения и подготовки к использованию ископаемого топлива. Выделенные способы очистки дымовых газов применяются на крупных объектах генерации тепловой и электрической энергии, в то время как локальные объекты (районные и поселковые котельные, котельные при предприятиях и др.) чаще всего не оснащаются такими системами ввиду их высокой стоимости и крупных размеров. Таким образом, актуальным вопросом является разработка способов снижения антропогенного воздействия объектов энергетики на состояние окружающей среды, включающих в себя как снижение концентраций вредных веществ, поступающих с дымовыми газами в атмосферу, так и утилизацию накопленных объемов отходов различного происхождения.

### 1.3 Способы нейтрализации газовых антропогенных выбросов

Один из перспективных способов снижения антропогенного воздействия объектов энергетики на состояние окружающей среды заключается в переходе к композиционным топливам. Сложившаяся на сегодняшний день тенденция демонстрирует устойчивый рост спроса на топливные смеси с вовлечением различных групп отходов [135]. Это обусловлено влиянием совокупности факторов, таких как рост населения, урбанизация и экономический рост стран. Например, ежегодно перерабатывается менее 20% коммунальных отходов, а большая их часть захоранивается и отправляется на свалки [135, 136]. В связи с формированием и накоплением огромных объемов таких отходов необходимость в поиске эффективных и безопасных способов их утилизации становится важной задачей. Известные стратегии преобразования отходов в энергию имеют несомненные преимущества [137]: способствуют развитию экономики, ограничивают проблемы захоронения, повышают эффективность использования ресурсов и позволяют частично заменить ископаемое топливо дешевыми и возобновляемыми источниками. Коммунальные отходы характеризуются широкой доступностью и непрерывным производством, что позволит снизить внешнюю зависимость от импорта топлива и одновременно способствовать диверсификации источников энергии [138]. Около 50% содержания углерода в неопасных отходах имеет возобновляемое происхождение, что способствует снижению выбросов парниковых газов [25]. В литературных данных группа неопасных твердых бытовых отходов, которые могут использоваться в качестве потенциального топлива и не требуют сложной обработки (сортировка, сушка, измельчение), чаще всего объединена термином «refused derived fuel (RDF)» [135]. Пластик и картон/бумага являются основными компонентами RDF, доля которых варьируется от 50% до 80% [139]. В состав RDF входит 10–75% пластика высокой и низкой плотности, 10–85% бумаги и картона, 5–65% текстиля, 5–30% органических веществ (коммунальных, садоводческих и древесных отходов) и до 10% негорючей фракции [25,139,140].

По сравнению с традиционным топливом, RDF характеризуются высокой неоднородностью, пониженной объемной плотностью, высоким содержанием влаги, золы и хлора. Как следствие, эксплуатационные проблемы (шлакование, коррозия), повышенные затраты на транспортировку и хранение, а также сдерживающие факторы при обращении и транспортировке могут ограничить прямое использование RDF в качестве самостоятельного источника энергии в установках [25]. Уплотнение данного типа сырья при создании пеллет и гранул сможет решить некоторые из перечисленных проблем, поскольку обеспечится возможность выдержки соответствующих форм и размеров образцов. Это позволит использовать топливо на основе RDF в коммерческих и промышленных камерах сгорания, а также мусоросжигательных заводах [141]. В последние годы исследования направлены на изучение переработки коммунальных отходов в твердое топливо, уделяя особое внимание выявлению факторов, влияющих на производство высококачественных пеллет и брикетов [38]. Например, в [39] определены характеристики зажигания и физические свойства пеллет на основе скорлупы арахиса, рисовой шелухи, опилок и макулатуры. Пищевые отходы совместно с дворовым мусором рассматривались в качестве сырья для производства биотопливных гранул, механические характеристики которых оказались лучше, чем у пеллет, произведенных из одного компонента [142]. Концентрации опасных загрязняющих веществ при сжигании пеллет на основе осадка сточных вод и биомассы определены в [143]. Теплота сгорания, элементный и технический анализ, а также характеристики горения топливных брикетов из отходов переработки масличной пальмы изучены в [144]. Влияние соотношения древесных отходов и отходов полиэтилентерефталата в пеллетах на теплоту сгорания, зольность, прочность и плотность исследованы в [145]. Использование RDF в качестве добавки при производстве пеллет из древесной биомассы является одним из перспективных способов конверсии отходов [25, 142, 143]. Смешение коммунальных отходов с древесиной позволит нивелировать недостатки RDF, связанные с низким содержанием лигнина, неоднородностью состава, высоким содержанием хлора.

Другим примером композиционного топлива является водоугольное (ВУТ) [36, 146–149]. Оно представляет суспензию, состоящую из мелкодисперсных частиц угля и/или угольных отходов и воды. Как правило, доля твердого компонента в смеси варьируется в диапазоне 40–60%. Данный параметр может меняться в зависимости от требуемых эксплуатационных характеристик. Одним из преимуществ данной технологии является широкая сырьевая база, способствующая большой вариативности компонентов в составе топливных суспензий. В частности, компонентами суспензионных топлив могут служить угли и отходы их переработки [36, 146–149], а также промышленные и коммунальные отходы [44, 148, 150–152]. Использование высокорреакционных компонентов (отработанные масла, нефтепродукты) в составе композиционных топлив позволяет добиться сопоставимых, а иногда и повышенных энергетических характеристик, по сравнению с традиционными твердыми топливами [42, 46, 153]. В [153–155] обосновано, что водоугольные композиционные топлива обладают меньшими, по сравнению с каменным углем, концентрациями антропогенных выбросов в составе дымовых газов в процессе горения. Такого эффекта удается добиться благодаря химическим реакциям между водяным паром и компонентами газообразных продуктов сгорания угольного компонента, а также определенному снижению температуры в зоне горения. Помимо воды, использование различных добавок (в том числе биомассы) в составе суспензионных топлив также позволяет улучшить экологические характеристики горения. Например, исследования [16, 156, 157], направленные на совместное сжигание угля, угольных отходов и биомассы, обосновывают преимущества использования компонентов растительного происхождения. Одним из преимуществ является значительное снижение оксидов серы, образующихся при сжигании топливных смесей на основе угля и биомассы. Основной причиной этого эффекта является взаимодействие щелочных и щелочноземельных металлов, содержащихся в биомассе, с топливной серой, приводящее к образованию сульфидов в зольных остатках таких топлив [16]. В [157] обосновано, что концентрации оксидов азота также значительно снижались при увеличении доли биомассы (сосновых опилок). Максимальное снижение  $\text{NO}_x$

на 24% достигнуто при смешивании 50% биомассы с углем, что объяснялось некаталитическим эффектом, связанным со свободными радикалами. Еще одним важным преимуществом сжигания топливных смесей с добавкой биомассы является высокая степень выгорания таких топлив. Увеличение доли древесных опилок в топливной смеси от 0 до 70%, по оценкам авторов [157], привело к увеличению скорости выгорания в 3,5 раза. В [158, 159] представлены результаты сравнения экологических характеристик сжигания ВУТ, приготовленных на основе дистиллированной и технической воды. В результате анализа экспериментальных данных о сжигании полученных топливных суспензий отмечено, что использование технической воды, насыщенной ионами металлов, способно снизить выбросы оксидов серы и азота на 25% и 10%, соответственно.

Помимо суспензионных топлив на основе угля и угольных отходов, значительное количество исследований направлено на создание композиционных топлив на их основе для сжигания в сухом виде. Для снижения антропогенных выбросов, образующихся при горении сухого смешанного топлива, чаще всего используются добавки из числа растительных компонентов. Пониженное содержание азота и серы в большинстве видов биомассы способствует малым антропогенным выбросам при сжигании, а большая номенклатура отходов подходит для их утилизации путем совместного сжигания с углем. Например, в [160] проанализированы газовые выбросы, образующиеся при сжигании в лабораторной трубчатой печи ( $T_g=1077$  °C) двух марок угля, биомассы (кукурузная солома и рисовая шелуха) и их смеси (50/50%). Показано, что смешивание обоих углей с биомассой уменьшило выбросы  $CO_2$  на 22–44%,  $SO_2$  – на 55–80% и  $NO_x$  – на 31–54%. Снижение выбросов  $SO_2$  объяснялось низкой массовой долей исходной серы в биомассе и высоким содержанием щелочноземельных металлов в зольной части последней, которые могут удерживать газофазный  $SO_2$  в золе. Уменьшение концентраций  $NO_x$  связано с высокой долей летучих компонентов в биомассе и наличием  $CaO$  и  $MgO$  в ее зольной структуре, которые могут образовывать активные центры, катализирующие восстановление  $NO$ . В [161] определены характеристики горения смешанных топлив на основе антрацита и отходов

лесопильного предприятия. В ходе экспериментальных исследований установлено, что отходы лесопиления в смеси могут улучшить характеристики воспламенения и полноту сгорания антрацита. Высокая скорость выделения летучих веществ при сжигании древесных компонентов ускоряет процесс воспламенения антрацита и выгорание углерода, температура и длительность полного сгорания уменьшаются. Проанализирована динамика изменения концентраций  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}$  в процессе горения. При сжигании антрацита зарегистрированы два основных экстремума при росте значений  $\text{SO}_2$ : первый объясняется воспламенением и сгоранием органических соединений серы, второй экстремум связан со сжиганием неорганической серы, например,  $\text{FeS}_2$ . При увеличении доли древесных отходов от 30 до 100% длительность выгорания всей смеси значительно уменьшается (до 2,5 раз), происходит более быстрое выделение  $\text{SO}_2$ . Зарегистрирован один экстремум при росте концентраций. Повышение концентраций  $\text{NO}$  также сопровождалось двумя экстремумами, которые характеризовали стадии выделения летучих компонентов и последующего сгорания коксового остатка. Рассчитывались значения выбросов при различных массовых концентрациях отходов лесопиления в смеси. Показано, что при увеличении древесных компонентов от 0 до 50% коэффициент выбросов  $\text{SO}_2$  может быть уменьшен до 10 раз. Данный факт обусловлен следующими причинами: содержание серы в древесной биомассе ниже, чем в антраците; водяной пар, образующийся в результате сжигания биомассы, поглощал газообразный  $\text{SO}_2$ . При анализе выбросов  $\text{NO}$  коэффициент эмиссии данного газа уменьшился незначительно, так как содержание азота в древесных отходах выше, чем в антраците. Так же изучено влияние температурных условий сгорания на динамику выбросов  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}$ . Установлено, что повышение температуры приводит к увеличению полноты прогорания антрацита, что способствует росту выбросов  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}$ . Характеристики зажигания и горения топливных пеллет на основе угля и рисовой шелухи изучены в [162]. Определены времена задержки зажигания, длительности горения и выбросы  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{CH}_4$ . При увеличении доли биомассы от 0% до 40% энергия активации уменьшалась с 47,44 кДж/моль до 8,08 кДж/моль, задержка зажигания уменьшилась на 70%,

температура зажигания уменьшилась на 150 °С, а максимальная температура горения увеличилась на 116 °С. Увеличение доли рисовой шелухи приводило к росту выбросов NO. Это обусловлено тем, что данный вид биомассы содержит большое количество азота в своем элементном составе [162].

Для уменьшения доли оксидов углерода, попадающих в атмосферу в составе дымовых газов, целесообразно использовать топлива на основе биомассы и, в частности, отходов растительного происхождения. Такие топлива являются углеродно-нейтральными, поскольку CO<sub>2</sub>, образующийся при их сжигании, попадая в атмосферу в составе дымовых газов поглощается растениями в ходе их роста. Ввиду широкого спектра применения таких топлив, существует множество форм их сжигания, включающих сухие порошкообразные смеси, брикетированные топлива [163, 164] и жидкие смесевые топлива [165, 166] в виде эмульсий и суспензий. К основным преимуществам таких топлив относятся: низкие антропогенные выбросы [167, 168], высокая степень выгорания топлива [168, 169], возможность утилизации накопившихся отходов и расширение топливной базы энергетического сектора [163, 168]. Наибольшее распространение биотоплива получили в сферах пассажирских и грузоперевозок [170–172], а также теплофикации предприятий и жилых строений [173–175]. В секторе пассажирских и грузоперевозок биотоплива используются в виде эмульсий и суспензий, а в секторе теплофикации, чаще всего, в виде топливных брикетов и пеллет. В частности, в [165] провели численные и экспериментальные исследования характеристик горения водомасляных эмульсий в дизельном двигателе. Установлено [165], что концентрации NO<sub>x</sub> в дымовых газах снижались до 20%, а концентрация сажи – до 50%. При этом снижение удельного расхода топлива не зарегистрировано. Исследование [176] посвящено сравнению экологических характеристик горения двух видов биодизельного топлива (метиловый эфир пальмового масла и водная эмульсия эфира пальмового масла). Применение водной эмульсии вызвало снижение выбросов CO на 43%, NO<sub>x</sub> на 20%, в сравнении с топливом без воды. При сжигании водной эмульсии выделялось на 17% и 16% меньше CO<sub>2</sub>, чем в случае сжигания метилового эфира или дизеля, соответственно.

В [177] исследованы выбросы мелкодисперсных твердых частиц (PM) при сжигании смесевых топлив на основе традиционного дизеля, биодизеля и керосина. Создан стенд на основе дизельного четырехтактного четырехцилиндрового двигателя Fiat TD 313. Биотопливо производилось из подсолнечного растительного масла путем трансэтерификации. Для сравнения с традиционным дизельным топливом изготовлены 4 топливных смеси: дизельное топливо с объемной долей биодизеля 10% и 20% (обозначены BD10 и BD20 соответственно), керосин с добавлением 10% и 20% биодизеля (обозначены KB10 и KB20 соответственно). В [177] установлено, что использование смесевых топлив позволяет снизить выбросы PM<sub>1,0</sub> по сравнению с традиционным дизельным топливом на величину до 12%, 37%, 61% и 81% для топливных смесей BD10, BD20, KB10 и KB20, соответственно. Выбросы PM<sub>2,5</sub> по сравнению с традиционным дизельным топливом снизились на 21%, 25%, 41% и 52% для топливных смесей BD10, BD20, KB10 и KB20. Причиной этого является высокое содержание кислорода в составе биодизеля, что вызывает более полное сгорание и способствует окислению сажи. Важную роль играет довольно низкое содержание серы в смесевом топливе, особенно при использовании в качестве базового топлива керосина вместо дизельного топлива. Другим примером сопоставления биотоплив и традиционных реактивных топлив служит исследование [178]. Для проведения всех испытаний использовался небольшой экспериментальный реактивный двигатель. Параметры работы двигателя и антропогенные выбросы определены при эксплуатации топливных смесей на основе Jet-A и биотоплива из спирулиновых водорослей. Перечень испытуемых топлив: B20 (20% биотоплива с 80% Jet-A); B40 (40% биотоплива с 60% Jet-A); B60 (60% биотоплива с 40% Jet-A); B80 (80% биотоплива с 20% Jet-A); биотопливо B100. В ходе экспериментального исследования установлено, что использование добавки биотоплива позволяет снизить выбросы CO<sub>2</sub> при любой скорости вращения турбоагрегата. Так, при скорости вращения 30000 об/мин, выбросы CO<sub>2</sub> при использовании 100% Jet-A составили 3025 г/кг топлива, а при 80000 об/мин – 3095 г/кг топлива. При использовании B20 выбросы CO<sub>2</sub> составляли 3000–3050 г/кг топлива, при использовании B40 – от 2950 г/кг до 3010 г/кг топлива,

а при В60 – от 2920 г/кг до 2090 г/кг топлива. Повышение скорости вращения двигателя приводит к снижению выбросов СО. Как и в случае с выбросами СО<sub>2</sub>, максимальными выбросами СО характеризуется 100% Jet-A. Увеличение частоты вращения от 30000 об/мин до 80000 об/мин привело к снижению выбросов монооксида углерода при использовании 100% Jet-A от 138 г/кг топлива до 68 г/кг топлива. При использовании В20 выбросы СО снизились от 104 г/кг топлива до 48 г/кг топлива. Выбросы оксидов азота увеличивались при увеличении скорости вращения турбоагрегата. Например, при использовании 100% Jet-A выбросы NO<sub>x</sub> увеличились с 0,20 г/кг топлива до 1,20 г/кг. При использовании В20 аналогичный показатель варьировался в диапазоне 0,18–1,15 г/кг. Дальнейшее повышение доли биотоплива в составе смеси приводило к возрастанию выбросов NO<sub>x</sub>. Это обусловлено повышенной концентрацией кислорода в смесях, что приводит к дополнительному окислению азота в зоне горения.

При изготовлении композиционных пеллетированных топлив на основе биомассы большое внимание уделяется отходам сельскохозяйственного сектора. К наиболее распространенному виду таких отходов относится солома, полученная при выращивании разных видов культур (пшеница, рис, кукуруза). Совместное пеллетирование древесины и соломы является распространенным способом приготовления пеллет из биомассы [179, 180]. Древесина и солома представляют два разных типа растений, и их структура и состав сильно различаются. Древесина содержит больше лигнина и меньше золы, чем солома. Поэтому при гранулировании она имеет более высокую прочность и долговечность. В [49,181–183] приведены результаты исследования химического состава пеллет при смешении сельскохозяйственной биомассы с древесиной. В [181] исследованы прочностные характеристики пеллет на основе рисовой соломы и опилок. Наличие в составе пеллет более 25% опилок позволяет обеспечить плотность >600 кг/м<sup>3</sup>, увеличивает теплоту сгорания на 6–7% и снижает зольность на 24–49% [181].

Рациональным представляется способ снижения антропогенного воздействия объектов генерации тепловой энергии на состояние окружающей среды на базе газовых гидратов. Последние в природе чаще всего встречаются в условиях вечной

мерзлоты, в морях, озерах и океанах [184, 185]. Поскольку добыча и использование природных газовых гидратов на данный момент представляются крайне сложными и дорогостоящими процессами, все больше исследований направлено на изучение процессов гидратообразования и разработку технологий по их эффективному производству (синтезу) [186–188]. Газогидратные технологии предлагаются в качестве альтернативы сжижению природного газа для его транспортировки, поскольку производство и транспортировка сжиженного природного газа (СПГ) являются крайне затратными процессами [189]. После доставки СПГ требуется отдельная камера-испаритель, в которой он переводится в исходное газовое состояние. Известно несколько способов гидратообразования, основанных на разных способах взаимодействия воды и газа в реакторе [190–193]. В зависимости от используемого способа приготовления, можно выделить ключевые преимущества и недостатки. Так, к преимуществам способа, описанного в [190], относятся высокая скорость гидратообразования за счет постоянного перемешивания воды с газом, а также возможность создания газового гидрата из смеси газов. Описанный в [192] способ гидратообразования также отличается высокой скоростью роста кристаллогидратов. К недостаткам обоих способов относятся дороговизна и сложность предлагаемых технологий. Примеры простых и доступных технологий гидратообразования приведены в [191, 193]. В [191] получение газового гидрата основывается на создании определенных термобарических условий в реакторе (от 5 до 10 МПа). В [193] создается избыточное давление в реакторе с последующим перемешиванием воды и газа и формированием кристаллогидрата на границе фаз. Ключевым недостатком данных установок является невысокая скорость гидратообразования. Особенности роста кристаллов гидратов в различных тепловых условиях важно учитывать при разработке технологий их энергетического использования.

Прямое сжигание газового гидрата осложняется нестабильной скоростью диссоциации горючего газа и самоконсервацией поверхности гидрата [194]. Целесообразно использование газовых гидратов для интенсификации зажигания композиционных топлив. Для успешной реализации условий совместного

сжигания газовых гидратов и композиционных жидких топлив необходимо диссоциировать горючий газ из кристаллической решетки кристаллогидрата и использовать его для подсветки факела композиционного топлива. Это позволит интенсифицировать эндотермические процессы прогрева композиционного топлива, что позволяет дополнительно расширить компонентный состав для приготовления топливных композиций за счет вовлечения в топливный сектор низкорекреационных компонентов из числа различных групп отходов. Помимо горючего газа, побочным продуктом процесса диссоциации является вода с высокой степенью очистки [195, 196], пригодная для использования в коммунальных и промышленных целях. Водяной пар, поступающий в зону горения вместе с диссоциирующим газом, оказывает дополнительное положительное влияние на снижение антропогенных выбросов. Однако, несмотря на все потенциальные преимущества, технология совместного использования газовых гидратов и композиционных топлив пока не разработана.

На основе проведенного анализа правомерен вывод о том, что на сегодняшний день большое внимание уделяется разработке твердых и жидких композиционных топлив различного состава. Причинами этого являются повышенные значения экологических индикаторов сжигания таких топлив и снижение стоимости получаемой энергии за счет использования отходов и низкосортных компонентов. Большая часть исследований фокусируется на одном или двух исследуемых параметрах. Количество работ, посвященных комплексному исследованию характеристик термического окисления, зажигания и горения твердых и жидких композиционных топлив, не покрывает широкий перечень компонентов для создания композиционных топлив. Еще меньше исследований направлено на изучение кинетических характеристик термического окисления твердых и жидких композиционных топлив, а также установлению синергетических эффектов между топливными компонентами. В связи с этим целесообразным является проведение комплексного исследования, охватывающего широкий перечень твердых и жидких композиционных топлив, их характеристик, антропогенного влияния на состояния окружающей среды и технико-

экономического анализа практического внедрения. Проведение такого исследования позволит выявить рациональные составы композиционных топлив с учетом совокупности критериев (экономические, энергетические, экологические и др.), а также сформулировать рекомендации по практическому применению композиционных топлив на энергетических объектах.

### **Выводы по первой главе**

1. Определен перечень основных антропогенных выбросов объектов энергогенерации, работающих на природном газе, угле и мазуте. На долю углеводородов в общем объеме антропогенных выбросов российских энергетических предприятий составляет порядка 28% от общего объема антропогенных выбросов, оксидов азота – порядка 27%, оксидов серы – около 21%, мелкодисперсных твердых частиц – около 19%, а угарного газа – порядка 4,5%.

2. Установлено влияние загрязняющих веществ, поступающих вместе с дымовыми газами в атмосферу, на здоровье живых организмов и состояние окружающей среды.

3. Проанализированы современные технологии снижения антропогенных выбросов, внедряемые на объектах топливно-энергетического сектора. Выявлены преимущества и недостатки каждого рассматриваемого варианта. Установлено, что лишь комбинация подходов к снижению антропогенного воздействия энергетических объектов на состояние окружающей среды позволяет говорить об экологичной выработке тепловой энергии при сжигании ископаемых видов топлив.

4. Выполнен анализ современных альтернативных способов преобразования и утилизации газовых антропогенных выбросов, заключающихся в использовании пеллетированных и жидких композиционных топлив. Благодаря данному подходу можно добиться снижения концентраций загрязняющих веществ в составе продуктов сгорания, а также дополнительно снизить антропогенное воздействие топливно-энергетического сектора за счет утилизации группы отходов.

5. Проанализировано современное состояние исследований в области твердых и жидких композиционных топлив. Определены основные векторы развития: расширение компонентной базы; снижение концентраций загрязняющих веществ в составе продуктов сгорания; интенсификация зажигания композиционных топлив путем использования высокорреакционных добавок из числа нефтепродуктов и биомассы.

6. Установлено, что на сегодняшний день недостаточно результатов исследований комплексного влияния используемых компонентов композиционных топлив на кинетические характеристики топливной смеси и продукты сгорания такого композиционного топлива.

7. Обоснована целесообразность проведения комплексного исследования композиционных топлив на основе различных групп отходов с учетом кинетических характеристик термического окисления, зажигания, горения и составов продуктов сгорания. Выполнение мультикритериальных оценок эффективности композиционных топлив в перспективе позволит решить комплекс задач, стоящих перед топливно-энергетическим сектором.

## ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СТЕНДЫ И МЕТОДИКИ

### 2.1 Методики исследования процессов термической конверсии

#### КОМПОЗИЦИОННЫХ ТОПЛИВ

С развитием приборов и средств измерения совершенствуются экспериментальные стенды и методики, используемые для определения характеристик термической конверсии композиционных топлив. Благодаря развитию высокоскоростных видеокамер стало возможным достоверное определение временных характеристик быстропротекающих процессов прогрева, зажигания и горения твердых и жидких топлив, сжигаемых как в виде слоя, так и в виде распыляемого в камеру сгорания аэрозоля. Развитие средств регистрации компонентного состава дымовых газов позволило определять не только содержание основных продуктов сгорания в составе дымовых газов, но и наличие опасных канцерогенных веществ, содержащихся в малых концентрациях (как правило, от нескольких частиц до нескольких десятков частиц на миллион, ppm). Развитием термогравиметрии (ТГ) послужило создание комбинированных приборов, сочетающих методы ТГ–ДСК. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) представляет термоаналитический метод, при котором разница в количестве тепла, необходимого для повышения температуры исследуемого образца и эталона, измеряется как функция температуры. Синхронный ТГ–ДСК анализ позволяет одновременно определять изменение теплового потока и массы исследуемого образца в виде функций от температуры или времени с контролируемой скоростью нагрева образца и составом атмосферы в печи анализатора. Комбинация ТГ–ДСК методов позволяет определять эндотермические и экзотермические эффекты с образцом при его нагреве, сопровождающиеся потерей массы (испарение воды из состава композиционного топлива) и без ее убыли (плавление гелеобразного топлива).

Для получения экспериментальных данных о составе дымовых газов используются лабораторные и полупромышленные стенды, оснащаемые

газоанализаторами [197–199]. Так, например, в [198] определены значения  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_x$ , образующиеся при сжигании бурого угля и антрацита в топке с кипящим слоем при температуре  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . В качестве газоанализатора использовалась комбинация приборов MADUR GA-21 и MRU NOVA, оснащенных оптическими и электрохимическими сенсорами. По результатам экспериментов установлено, что при любых начальных условиях антрацит обладает меньшими выбросами  $\text{NO}_x$  в процессе горения, но также характеризуется большими значениями  $\text{N}_2\text{O}$  по сравнению с бурым углем. Антрацит содержит пиридиновый-N, который является основным источником  $\text{N}_2\text{O}$  при термическом разложении. Низкосортные угли более богаты пирроловым-N, который при термическом разложении превращается в  $\text{NO}_x$ . Повышенное давление уменьшает коэффициент диффузии между  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ , что ведет к снижению интенсивности окисления топливного азота до  $\text{NO}_x$ .

Другим примером использования газоанализатора является исследование [199], направленное на изучение процесса горения угольного шлама в котле с циркулирующим кипящим слоем, реализующим технологию дожигания дымовых газов. Применялся газоанализатор Testo 350 для измерения концентрации оксидов серы и азота. Результаты экспериментов подтвердили гипотезу о том, что при сжигании угольного шлама в котле с циркулирующим кипящим слоем можно добиться сверхнизких  $\text{NO}_x$ . Соответствующие условия достигаются при использовании технологии дожигания дымовых газов, которая заключается в подачи доли дымового газа обратно в камеру сгорания для достижения повышенных значений энергетических и экологических характеристик установки. В таком режиме концентрации оксидов серы и азота составили  $8,4\text{ мг/м}^3$  и  $38\text{ мг/м}^3$ .

В качестве альтернативы промышленным и лабораторным газоанализаторам все чаще используются ИК-спектрометры Фурье (FTIR) [200]. Спектроскопия в инфракрасной области основана на оценке взаимодействия инфракрасного излучения с веществом, при котором происходит возбуждение внутримолекулярных и межмолекулярных колебательных движений, вызываемое поглощением ИК-излучения при определенных длинах волн. Формируется абсорбционный спектр в ИК-области, характеристические линии на котором

соответствуют функциональным группам молекул, входящих в состав дымового газа. Основными преимуществами данного оборудования является высокая скорость измерения и широкий диапазон регистрируемых газов.

Например, в [201] использовалась трубчатая печь, в которую помещался зонд промышленного ИК-газоанализатора (Dx4000, Gaset, Finland), предварительно откалиброванного специально синтезированным газом  $N_2$  (85%),  $O_2$  (10%),  $CO_2$  (5%),  $CO$  (100 ppm),  $SO_2$  (200 ppm),  $NO$  (100 ppm),  $N_2O$  (50 ppm),  $NO_2$  (50 ppm), и  $HCN$  (50 ppm). Образец топлива массой 1 грамм помещался в центр печи, после чего с одной ее стороны подавался нагретый до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  воздух, а с другой вводился зонд газоанализатора. Состав дымовых газов измерялся в течение 20 минут после инициирования горения. Компонентами топливных смесей являлись каменный уголь, осадок сточных вод и промывочная вода, получаемая в процессе углеобогащения. В ходе сжигания каменного угля зарегистрированы два экстремума выбросов оксида серы. Первый соответствует выходу органической серы в процессе газофазного горения. Второй регистрировался при гетерогенном горении тугоплавких органических соединений серы и неорганических сульфидов, составляющих более 10% от общей топливной серы. Напротив, при горении осадка сточных вод и промывочной воды регистрируется один экстремум образования  $SO_2$  в процессе газофазного горения. Это обусловлено высоким содержанием ароматической и алифатической серы в составе данных отходов. Наименьшие значения оксидов азота зарегистрированы при совместном сжигании каменного угля и промывочной воды.

В [202] изучены закономерности совместного сжигания золы тяжелой нефти и осадка сточных вод с помощью ИК-спектрометра. Диапазон снимаемого спектра составлял  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ , разрешение –  $16\text{ см}^{-1}$ . По результатам измерений выделены несколько участков инфракрасного поглощения:  $3300\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  соответствуют -ОН (вода, фенолы);  $2358\text{ см}^{-1}$  и  $667\text{ см}^{-1}$  –  $CO_2$ ;  $2181\text{ см}^{-1}$  –  $CO$ ;  $1344\text{ см}^{-1}$  –  $SO_2$ . Результаты экспериментов показали, что совместное сжигание данных отходов характеризуется несколькими преимуществами. Осадок сточных вод интенсифицирует процессы зажигания и горения, а зола снижает температуру

в зоне горения. Наличие СаО в осадке сточных вод способствует уменьшению выбросов SO<sub>2</sub>. В [23] изучены характеристики процесса совместного сжигания угольной породы и арахисовой скорлупы. Доля арахисовой скорлупы варьировалась от 0% до 100%. Диапазон снимаемого спектра составлял 450–4000 см<sup>-1</sup>, а разрешение – 2 см<sup>-1</sup>. Для газов H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, C=O, фенол, C-O и NH<sub>3</sub> пиковые концентрации регистрировались в диапазонах волн 4000–3500 см<sup>-1</sup>, 2934 см<sup>-1</sup>, 2360 см<sup>-1</sup>, 2184 см<sup>-1</sup>, 1600–1900 см<sup>-1</sup>, 1200–1600 см<sup>-1</sup>, 1000–1200 см<sup>-1</sup> и 966 см<sup>-1</sup>, соответственно. Наименьшие концентрации продуктов сгорания зарегистрированы при сжигании смесового топлива 25% угольной породы, 75% арахисовой скорлупы. Несмотря на достаточно широкую распространенность газовой ИК-спектрии, на сегодняшний день существует довольно мало работ, посвященных сравнению данной методики с традиционными газоанализаторами, построенными на базе набора электрохимических и оптических сенсоров. Так, в [203] приведены результаты сравнения выбросов, образующихся в ДВС автомобиля в ходе его работы, измеренных при помощи FTIR и однокомпонентных анализаторов. Результаты показали достаточно высокую корреляцию между концентрациями CO, CO<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub>, измеренными двумя методиками. Традиционные газоанализаторы обладают недостатком в виде инерционности измерений. В [204] выполнено сравнение концентраций CO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>, полученных при изучении состава дымового газа двух вулканов. В мультикомпонентном газоанализаторе использовались оптический сенсор CO<sub>2</sub> и электрохимический сенсор SO<sub>2</sub>. Результаты показали, что измерения состава дымового газа вулкана, характеризующегося равномерным горением, хорошо коррелируют между двумя видами используемого оборудования. Разница в показаниях приборов в этом случае не превышала 3% от измеренных значений. При применении разных типов сенсоров для определения состава дымовых газов вулкана с неравномерным горением выделены заметные различия в полученных результатах. Так, газоанализатор показывал значительные флуктуации соотношения CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> в ходе процесса измерения. Показания, полученные при помощи FTIR, в течении всего измерения оставались монотонными. Для стабилизации показаний

мультикомпонентного газоанализатора потребовалось несколько часов, а итоговое соотношение  $\text{CO}_2/\text{SO}_2$  оказалось ниже на 13–25%.

На основе анализа литературных источников составлен перечень регистрируемых компонентов дымовых газов с указанием спектральных диапазонов, представленный в таблице 2.1. Накоплена достаточно большая информационная база данных с применением ИК-спектрометров для изучения состава продуктов сгорания различных видов топлив. Ее целесообразно использовать при переходе к анализу продуктов сгорания твердых и жидких композиционных топлив на основе типичных отходов.

Таблица 2.1 – Регистрируемые вещества и их спектральные диапазоны

Источник	Вещество	Диапазон спектра
[23]	$\text{H}_2\text{O}$	4000–3500 $\text{cm}^{-1}$
	$\text{CH}_4$	2934 $\text{cm}^{-1}$
	$\text{CO}_2$	2360 $\text{cm}^{-1}$
	$\text{CO}$	2184 $\text{cm}^{-1}$
	$\text{C}=\text{O}$	1600–1900 $\text{cm}^{-1}$
	фенол	1200–1600 $\text{cm}^{-1}$
	$\text{C}-\text{O}$	1000–1200 $\text{cm}^{-1}$
	$\text{NH}_3$	966 $\text{cm}^{-1}$
[205]	$\text{CO}$	2119 $\text{cm}^{-1}$
	$\text{CO}_2$	2360 $\text{cm}^{-1}$
	$\text{HCl}$	2798 $\text{cm}^{-1}$
	$\text{NO}_x$	1520 $\text{cm}^{-1}$
	$\text{SO}_2$	1342 $\text{cm}^{-1}$
[202]	О-Н (вода, фенолы)	3300–4000 $\text{cm}^{-1}$
	$\text{CO}_2$	2358 $\text{cm}^{-1}$ и 667 $\text{cm}^{-1}$
	$\text{CO}$	2181 $\text{cm}^{-1}$
	$\text{SO}_2$	1344 $\text{cm}^{-1}$
[206]	$\text{H}_2\text{O}$	3200–3400 $\text{cm}^{-1}$
	$\text{CO}_2$	3257–3723 $\text{cm}^{-1}$
	$\text{CO}$	2000–2200 $\text{cm}^{-1}$ и 2540–2590 $\text{cm}^{-1}$
	$\text{CH}_4$	2600–3200 $\text{cm}^{-1}$

Источник	Вещество	Диапазон спектра
[207]	H <sub>2</sub> O	3500–4000 см <sup>-1</sup> и 1250–2000 см <sup>-1</sup>
	CO <sub>2</sub>	2250–2400 см <sup>-1</sup> и 650–700 см <sup>-1</sup>
	CO	2000–2250 см <sup>-1</sup>
	NO <sub>x</sub>	1547–1668 см <sup>-1</sup>
	SO <sub>2</sub>	1300–1406 см <sup>-1</sup>
[204]	CO <sub>2</sub>	2100–2248 см <sup>-1</sup>
	SO <sub>2</sub>	2470–2535 см <sup>-1</sup>

Характеристики процесса горения композиционных топлив могут существенно различаться в зависимости от условий протекания процесса, определяемых группой факторов: температура в камере сгорания, тип окислителя, скорости нагрева топлива, компонентный состав и др. Поэтому для промышленного использования таких топлив необходимо подробно изучить совокупность определяющих факторов, влияющих на эффективность процесса их сжигания. В [208–210] установлено, что увеличение скорости нагрева топлива приводит к росту температуры его зажигания. В [209] объяснены основные причины. Первая заключается в том, что чем выше скорость нагрева, тем выше скорость выхода летучих с поверхности топлива. При выходе летучих поглощается часть тепла, что препятствует теплообмену между нагретым воздухом и топливом. Вторая причина состоит в том, что вокруг образца топлива имеется ограниченное количество кислорода, что может сдерживать рост скорости окислительных реакций при зажигании топлива, несмотря на быстро прогревающуюся камеру сгорания. В [153] показано, что чем выше скорость нагрева топлива, тем ниже температура начала выхода летучих, выше температура зажигания топлива и температура, при которой регистрировалась максимальная массовая скорость выгорания топлива.

Другим входным параметром, существенно влияющим на характеристики процесса горения топлива, является состав окислительной атмосферы в камере сгорания [17, 211, 212]. Наиболее часто в качестве газовой среды в камере сгорания используются O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>, а также их смеси с CO<sub>2</sub> и водяным паром [153, 213,

214]. В [153] установлено, что при совместном сжигании угля и нефтешлама в атмосфере  $O_2/CO_2$  и  $O_2/N_2$  наименьшей температуры зажигания смесового топлива ( $367\text{ }^\circ\text{C}$ ) удалось добиться в атмосфере  $O_2/N_2$  с соотношением компонентов 80/20. При сжигании аналогичного образца топлива в атмосфере 21%  $O_2/79\%$   $N_2$  температура зажигания составила  $403\text{ }^\circ\text{C}$ . Помимо кинетических характеристик процесса горения, состав окислительной атмосферы также влияет на состав продуктов сгорания. Например, в [215] представлены результаты исследования влияния соотношения  $O_2/CO_2$  в составе окислительной среды на состав продуктов сгорания угольной породы и полукокса. Установлено, что при увеличении доли кислорода в диапазоне 10–40%, содержание CO в составе продуктов сгорания уменьшилось в 5 раз, а степень выгорания топлива возросла в полтора раза. Концентрации оксидов азота в составе дымового газа также возросли при увеличении доли кислорода, что обусловлено повышенной скоростью выгорания топлива. Наименьших концентраций оксидов серы удалось достичь при содержании кислорода около 20% [215]. В [214] изучено влияние наличия пара в зоне реакции на характеристики процесса горения пылевидного угля. Добавлялись 10 и 20 об.% водяных паров в камеру сгорания и регистрировались начальные, конечные и максимальные температуры горения, скорости потери массы и индекс реакционной способности угля. Установлено, что добавление пара способствовало снижению температуры горения и времени выгорания, а также увеличению скорости потери массы образцами [214]. В [213] определено влияние  $H_2O$  на характеристики процесса термического окисления пылеугольного топлива в атмосфере  $O_2/CO_2$  с использованием ТГА. Регистрировались температура воспламенения, температура выгорания и комплексная реакционная способность трех видов китайских углей при различных концентрациях  $H_2O$  и  $O_2$  в атмосфере  $O_2/CO_2/H_2O$ . Обосновано, что присутствие  $H_2O$  приводит к увеличению задержки воспламенения, но скорость выгорания и реакционная способность топлива повысились. Влияние количества водяного пара, подаваемого при пиролизе угля, изучено в [216]. В ходе экспериментов пар смешивался с аргоном в количестве 2–67%. Результаты экспериментов показали, что увеличение доли водяного пара

приводило к росту концентрации  $\text{CO}_2$  и снижению концентрации  $\text{CO}$  в составе генераторного газа. При доле пара 2% содержание  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в газе составляло 72,4% и 26,8%. При доле водяного пара 67% содержание  $\text{CO}$  составило 34,4%, а  $\text{CO}_2$  – 63,8%. Это вызвано тем, что увеличение количества водяного пара приводило к более интенсивному и затяжному газофазному горению, способствующему выделению  $\text{CO}_2$  [216]. Исследование влияния атмосферы в топке с кипящим слоем на выбросы  $\text{NO}_x$  при пиролизе каменного угля представлено в [217]. Концентрация  $\text{NO}_x$  при пиролизе в воздушной атмосфере составляла 1,2 грамма  $\text{NO}_x$ /грамм топлива. При пиролизе в паровоздушной среде концентрация оксидов азота снизилась более чем в 1,5 раза. В [212] приведены результаты исследования характеристик зажигания и горения пеллет из осадка сточных вод и каменного угля. Эксперименты проводились в трех различных окислительных средах:  $\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Установлено [212], что замещение 10–30%  $\text{CO}_2$  водяным паром позволяет снизить времена задержки зажигания топлива на 10–40%. Это объяснялось высокой объемной теплоемкостью водяного пара по сравнению с  $\text{CO}_2$ . Характеристики процесса зажигания частиц каменного и бурого углей в паровоздушной окислительной среде изучены в [218]. Доля водяного пара варьировалась в диапазоне 0–40%. В экспериментах показано, что при доле водяного пара 10% удается добиться наименьших температур зажигания топливных частиц. Так, для каменного угля температура зажигания снизилась на 16 °С, а для бурого – на 19 °С. Дальнейшее увеличение количества водяного пара вело к повышению температуры зажигания. Также установлено, что использование водяного пара в составе окислительной среды влияет на образование  $\text{CO}$  и  $\text{NO}$ . Для каменного угля выделено снижение концентраций оксидов азота и повышение концентраций  $\text{CO}$  при увеличении доли водяного пара. При использовании бурого угля увеличение доли водяного пара повышало концентрации  $\text{CO}$  и  $\text{NO}$ . По результатам экспериментов [219] сформулирован вывод о том, что чем больше  $\text{O}_2$  в камере сгорания, тем меньше влияние водяного пара на скорость выгорания топлива. Также показано, что чем выше температура в камере сгорания, тем более заметен эффект водяного пара. Например, при температуре 700 °С скорость горения

при использовании водяного пара увеличилась на 5%, при температуре 1000 °C скорости реагирования возросли на 15–25% [219].

Существенное влияние на характеристики процесса горения топлив оказывает их компонентный состав, а также элементный состав используемых компонентов. В [22,208] обосновано, что использование топливных компонентов с высокой долей летучих способствует ранней инициализации процессов выхода летучих и зажигания. В [16] обосновано, что процесс совместного сжигания биомассы и угольного шлама отличается варьируемой кинетикой в зависимости от доли биомассы в составе. С увеличением количества биомассы растет энергия активации топливной смеси на этапе выхода летучих и снижается на этапе горения твердого коксового остатка. Характеристики процесса сжигания и состав дымовых газов суспензионных топлив на основе промывочной угольной воды, водопроводной воды, угля и угольного шлама изучались в [14]. В ходе исследования не обнаружено существенного различия в температурах горения между традиционной водоугольной суспензией на основе угля и водопроводной воды и смесями с угольным шламом и промывочной водой. Наилучшими характеристиками выгорания обладала суспензия на основе угольного шлама. Минералы в угольном шламе оказывали каталитическое воздействие и способствовали горению связанного углерода в смеси. Также установлено, что применение отходов коксования при создании суспензий повлияло на выбросы азотистых веществ при их сгорании. Предельные концентрации NO и HCN значительно увеличились при сгорании суспензии на основе промывочной воды и угля, суспензии на основе промывочной воды и угольного шлама по сравнению с суспензией на основе угля и водопроводной воды. Концентрации NO и HCN увеличились в 1,5 и 2 раза, что обусловлено высоким содержанием азота в составе промывочной воды и угольного шлама [14].

Выполненный анализ показал, что изменение условий нагрева топлива, состава газовой среды в камере сгорания и компонентного состава топливной смеси существенно влияет на кинетические характеристики процесса горения топлив. Широко изучены характеристики процессов совместного горения угля и биомассы.

Пока недостаточно изучены процессы горения водосодержащих смесевых топлив, особенно на основе побочных продуктов переработки угля. В процессе обогащения угля существенно меняются физико-химические свойства, минеральный и органический состав шлама. Соответственно, динамика термического окисления топлив может существенно отличаться при варьировании их состава.

## **2.2 Приготовление пеллетированных и жидких композиционных топлив**

В диссертационной работе использована совокупность компонентов для изготовления пеллетированных и жидких композиционных топлив. Данные компоненты представляют номенклатуру типичных видов отходов различных отраслей промышленности и коммунального сектора, а также низкосортные виды топлив. Компоненты из числа отходов выбирались с учетом транспортной доступности и объемов их формирования.

В качестве основного компонента при создании топливных пеллет выбрана диспергированная древесина (сосновые опилки), являющаяся типичным отходом деревоперерабатывающей отрасли промышленности. В качестве дополнительных компонентов использовались шлам угля марки К (коксуемый), торф, картон, пластик, а также смесь картона с пластиком и смесь сельскохозяйственных отходов растительного происхождения в виде соломы и рисовой шелухи с массовыми долями компонентов 1:1. Доля добавочных компонентов в составе пеллетированного топлива варьировалась в диапазоне 5–15 масс.%.

При выборе компонентов из числа коммунальных отходов (картон и пластик) учитывался состав типичных формируемых объемов. Так, согласно данным [220–224], определяющую долю в составе коммунальных отходов составляют бумага, картон, пластик, пищевые отходы. В [224] показано, что на долю бумаги и картона приходится суммарно около 47% от общего объема формируемых коммунальных отходов, а на долю пластика около 32%. Как следствие, в качестве добавочных компонентов при изготовлении топливных пеллет выбраны упаковочный картон и пластик. Выбор добавок из числа растительных отходов также обусловлен

объемами формирования данных компонентов. Солома является типичным сельскохозяйственным отходом, формируемым агропромышленным комплексом. Рисовая шелуха формируется в значительных объемах в соседнем с Томской областью регионе, Алтайском крае, с развитой сельскохозяйственной отраслью. Для установления взаимного влияния используемых добавок изготавливались пеллеты со смесью картона и пластика в равных долях. Данный вид добавки позволяет снизить временные и материальные затраты на сортировку коммунальных отходов.

Основным компонентом для приготовления суспензионных топлив являлся угольный шлам угля марки К (коксуемый), полученный на углеобогащательной фабрике Кемеровской области. Данный тип отхода является типичным побочным продуктом технологии обогащения угля и образуется на этапах его промывки и флотации. В ходе данного процесса формируется большое количество влажного мелкодисперсного угольного шлама с размерами частиц 80–140 мкм. На его долю приходится 10–12 масс.% от общего объема обогащаемого угля. Например, в Китае ежегодно образуется более 300 миллионов тонн угольного шлама [16]. Данный тип отходов имеет довольно высокую теплоту сгорания, что обосновывает перспективы извлечения дополнительной энергии путем его использования в качестве топлива. Также для сопоставления результатов изготавливались суспензионные топлива на основе каменного угля марки К. Дополнительными твердыми компонентами при приготовлении суспензионных топлив выступали солома и диспергированная древесина. В качестве жидких компонентов использовались отработанное турбинное масло, отработанное моторное масло и отработанное кулинарное масло. Данные горючие жидкости являются потенциальным сырьем вследствие высокого содержания в них летучих веществ, углерода и водорода, а также высокой теплотворной способности. При проведении экспериментов в инертной среде в качестве основного сырья выбран бурый уголь, являющийся перспективным компонентом для термохимической конверсии с целью повышения его энергетической ценности [225]. Результаты элементного и технического анализа твердых и жидких топливных компонентов представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Результаты технического и элементного анализа используемых топливных компонентов

Компонент	$W^a$ , %	$A^d$ , %	$V^{daf}$ , %	$Q_{s,v}^a$ , МДж/кг	$C^{daf}$ , %	$H^{daf}$ , %	$N^{daf}$ , %	$S_t^d$ , %	$O^{daf}$ , %
Уголь К	2,1	14,65	27,03	29,76	79,79	4,49	1,84	0,87	12,70
Угольный шлам	43,5	26,46	23,08	24,83	87,20	5,09	2,05	1,02	4,46
Бурый уголь	14,11	4,12	47,63	22,91	73,25	6,52	0,79	0,44	18,99
Опилки	7,0	1,60	83,40	18,10	52,50	6,58	0,22	следы	40,70
Солома	7,0	2,80	78,50	17,70	50,20	6,36	1,09	следы	42,35
Рисовая шелуха	6,3	10,90	69,12	15,90	44,0	5,90	0,40	0,10	49,60
Торф	9,9	20,70	57,70	11,80	64,10	3,70	1,50	1,00	29,60
Картон	5,0	3,00	79,80	17,50	46,30	6,30	0,30	0,20	46,90
Пластик	2,0	0,20	99,50	22,80	84,49	14,65	0,05	0,06	4,66
Отработанное турбинное масло [226]	–	0,03	98,90	44,99	85,10	14,10	0,30	0,40	0,10
Отработанное кулинарное масло [227]	–	0,24	99,15	39,24	71,84	10,14	0,06	0,01	17,71
Отработанное моторное масло	–	0,70	93,40	41,90	79,14	13,20	0,50	0,34	6,82

Приготовление композиционных топлив включало нескольких этапов. На первом используемые компоненты измельчались при помощи быстроходной роторной мельницы Pulverisette 14 (скорость вращения ротора 6000–20000 об/мин) и просеивались при помощи лабораторного сита РЛ-1 с комплектом сит (ГОСТ Р 51568-99) для достижения среднего размера частиц около 140 мкм. После этого компоненты высушивались в сушильном шкафу ШС-80-01 при температуре 105 °С в течение 2,5 часов. Взвешивание используемых компонентов осуществлялось при помощи аналитических весов ViBRA HT 84RCE (дискретность измерения  $10^{-5}$  г). Для приготовления суспензионного топлива использовалась магнитная мешалка AIBOTE ZNCLBS-2500. Процесс приготовления суспензионного топлива состоял

из двух этапов. На первом происходило смешивание жидких компонентов в течение 5 минут. На втором добавлялись твердые компоненты и происходило смешение в течение 10 минут. Все этапы смешивания происходили при скорости вращения ротора 1500 об/мин. На рисунке 2.1 представлен внешний вид типичного суспензионного топлива «50% угольный шлам, 50% вода».

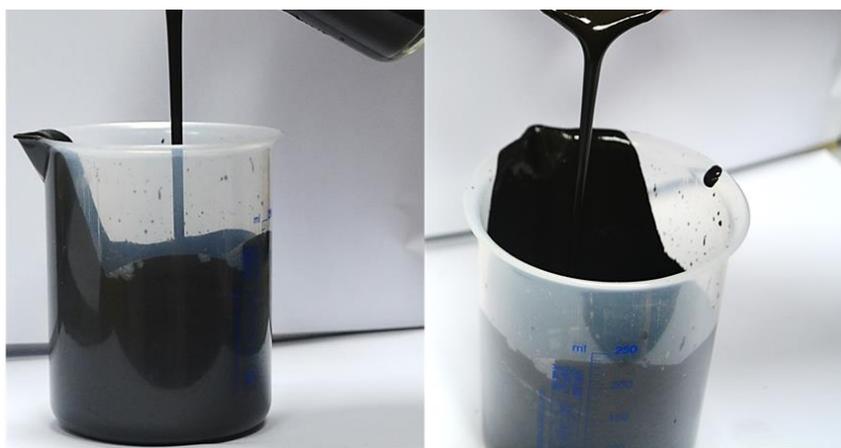


Рисунок 2.1 – Внешний вид суспензионного топлива с составом «50% угольный шлам, 50% вода» [228]

В суспензионных топливах доля твердой части варьировалась в диапазоне 40–70 масс.%, воды – от 30 до 50 масс.%. Данные соотношения выбирались исходя из современных представлений в области суспензионных топлив [36, 158, 229]. Массовые доли используемых добавок при изготовлении суспензионных топлив варьировались в диапазоне 5–15%. Такие доли добавок являются типичными при создании жидких композиционных топлив на основе угля и угольных отходов с использованием добавок из числа растительных [230, 231] и промышленных отходов [232].

При изготовлении pelletированных топлив навеска помещалась в пресс-форму и подвергалась прессованию с усилием на штоке 5 МПа в течение 30 секунд. Внешний вид получаемых образцов представлен на рисунке 2.2. Диаметр образцов составлял 12,7 мм, а толщина варьировалась в диапазоне 3,5–4,5 мм в зависимости от компонентного состава ввиду разной плотности получаемых образцов.



Рисунок 2.2 – Внешний вид пеллет: (1) 100% опилки; (2) 95% опилки, 5% картон; (3) 90% опилки, 10% картон; (4) 85% опилки, 15% картон [233]

Плотность образцов рассчитывалась на основании известной массы образцов, диаметра и толщины. Толщина образцов определялась при помощи цифрового микрометра Inforce 06–11–44 (диапазон измерения 0–25 мм, погрешность не более 2 мкм, шаг измерения 0,001 мм).

Таблица 2.3 – Плотности исследуемых топливных пеллет

Состав	Плотность, кг/м <sup>3</sup>
100% Опилки	1012
95% Опилки, 5% угольный шлам	1000
90% Опилки, 10% угольный шлам	1007
85% Опилки, 15% угольный шлам	1013
95% Опилки, 5% торф	1051
90% Опилки, 10% торф	1064
85% Опилки, 15% торф	1075
95% Опилки, 5% рисовая шелуха + солома	1017
90% Опилки, 10% рисовая шелуха + солома	1024
95% Опилки, 5% картон	1040
90% Опилки, 10% картон	1057
85% Опилки, 15% картон	1071
95% Опилки, 5% пластик	1008
90% Опилки, 10% пластик	1003
85% Опилки, 15% пластик	999
95% Опилки, 5% картон + пластик	1054

Состав	Плотность, кг/м <sup>3</sup>
90% Опилки, 10% картон + пластик	1062
85% Опилки, 15% картон + пластик	1069

Доля добавочных компонентов в составе пеллетированных топлив варьировалась в диапазоне 5–15 масс.%. Данный диапазон выбран с учетом анализа работ по тематике композиционных пеллетированных топлив [25, 234, 235], а также вследствие высокой зольности используемых компонентов, поскольку существуют ограничения по удельной зольности топливных пеллет [236]. В таблице 2.3 представлены плотности исследуемых пеллетированных топлив.

### 2.3 Исследование характеристик термического разложения и окисления

Для изучения стадий и характеристик термического разложения и окисления исследуемых топлив применен термогравиметрический анализатор METTLER-TOLEDO TGA/DSC 3+. Образец топлива массой 40 мг помещался в тигель из оксида алюминия и нагревался от 25 до 1100 °C со скоростью нагрева 20 °C/мин. В качестве окислительной среды использовался воздух при постоянном расходе 60 мл/мин. Систематическая погрешность измерения температуры составляла  $\pm 0,5$  °C, систематическая погрешность измерения массы равнялась 5 мкг. Анализатор подключался к персональному компьютеру и управлялся при помощи ПО STAR<sup>e</sup>. В ходе эксперимента регистрировались потеря массы образца при термической конверсии и величина теплового потока. При определении характеристик термического разложения вместо воздуха использовался азот при постоянном расходе 60 мл/мин. На основе полученных термогравиметрических профилей исследуемых топлив определялись значения энергии активации ( $E_a$ ) и константы скорости реакции ( $k_0$ ).

Термическое окисление твердого вещества описывается схемой:

Твердое вещество  $\rightarrow$  Летучие (газы+смолы) + твердый остаток.

В условиях неизотермической кинетики окисления твердого тела скорость гетерогенных твердотельных реакций описывается выражением:

$$\frac{dm}{d\tau} = k(T) \cdot f(m), \quad (2.1)$$

где  $m$  – масса образца;  $T$  – температура;  $k(T)$  – константа скорости, зависящая от температуры;  $f(m)$  – модель реакции.

Согласно уравнению Аррениуса, константа скорости равна:

$$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (2.2)$$

где  $E_a$  – энергия активации (кДж/моль);  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель ( $\text{с}^{-1}$ );  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ).

Так как изучаемый процесс протекает в неизотермических условиях, константы скорости  $k$  изменяются в ходе эксперимента в соответствии с уравнением Аррениуса. Как правило, процесс протекает таким образом, что температура образца линейно зависит от времени реакции, не меняясь по объему образца, и может описываться выражением:

$$T = T_0 + \beta \cdot \tau, \quad (2.3)$$

где  $T_0$  – начальная температура, К;  $\beta$  – скорость нагрева, К/мин.

Аррениусовская зависимость констант скорости на  $i$ -й стадии имеет вид:

$$k(T) = k_{0i} \exp\left(\frac{-E_{ai}}{R \cdot (T_0 + \beta \cdot \tau)}\right). \quad (2.4)$$

Уравнение скорости  $i$ -й стадии реакции первого порядка имеет вид [237]:

$$r_i = \frac{dm_i}{d\tau} = \exp\left(a_i - \frac{b_i}{T_0 + \beta \cdot \tau}\right) \cdot (m_{i\max} - m_i), \quad (2.5)$$

где  $a_i = \ln k_{0i}$ ;  $b_i = E_{ai}/R$ .

Величина скорости изменения массы образца определяется экспериментально как тангенс угла наклона касательной к кривой в заданных точках. Выбор параметров  $a_i = \ln k_{0i}$  и  $b_i = E_{ai}/R$  осуществляется путем линеаризации уравнения скорости соответствующей стадии:

$$\ln \frac{r_i}{m_{i\max} - m_i} = a_i - \frac{b_i}{T_0 + \beta \cdot \tau} \quad (2.6)$$

Это уравнение прямой линии в координатах  $\ln(r_i/(m_{i\max}-m_i))$  и  $1/T$ , где  $a_i$  – отсекаемый отрезок ординаты,  $b_i$  – тангенс угла наклона. Пример определения констант  $E_a$  и  $k_0$  представлен на рисунке 2.3.

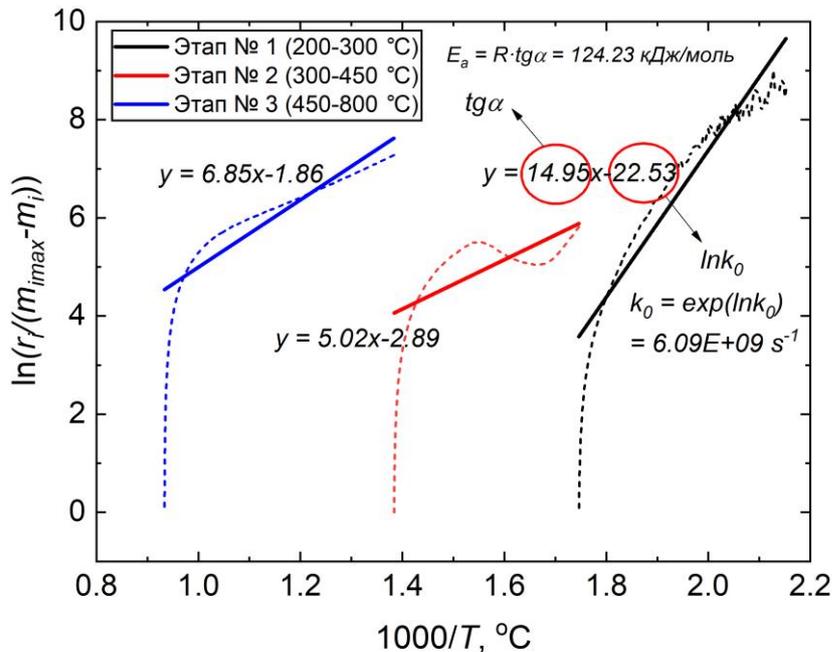


Рисунок 2.3 – Типичный пример определения констант химического реагирования (топливо: угольный шлак 70%, опилки 30%) [237]

Для исследуемого образца композиционного топлива выделено 3 характерных этапа термического окисления, протекающих в диапазонах температур 200–800 °C.

#### 2.4 Изучение антропогенных газовых выбросов при сжигании композиционных топлив в модельной камере сгорания

На рисунке 2.4 представлена схема стенда, используемого для определения характеристик горения и состава дымовых газов композиционных топлив. В качестве модельной камеры сгорания использовалась трубчатая муфельная печь

LOIP LF-50/500-1200 (внутренний диаметр керамической трубки 0,05 м, длина 0,5 м; диапазон варьирования температуры 100–1200 °С). Исследуемый образец топлива подавался в камеру сгорания при помощи координатного механизма. Для жидких композиционных топлив использовался держатель из нихромовой проволоки, позволяющий формировать отдельные капли. Для образцов твердых композиционных топлив, сжигаемых в виде пеллет и слоя, использовалась подложка из нержавеющей стали. В Приложении А приведен патент на изобретение «Стенд для исследования процессов сжигания и пиролиза композиционного жидкого топлива», являющееся развитием представленного на рисунке 2.4 экспериментального стенда.

Характеристики инициирования горения (времена задержки газофазного ( $\tau_{d1}$ ) и гетерогенного ( $\tau_{d2}$ ) зажигания) определялись при помощи высокоскоростной видеокамеры Phantom Miro C110. Запись велась с разрешением 1024x768 пикселей и скоростью съемки 1000 кадров в секунду, погрешность измерения составляла 0,001 с. Под временем задержки газофазного зажигания подразумевался временной интервал от начала теплового воздействия на исследуемый образец до момента инициации зажигания парогазовой оболочки вокруг топлива. Под временем задержки гетерогенного зажигания понимался временной интервал от начала теплового воздействия на исследуемый образец топлива до инициации зажигания твердого остатка. Все характеристики процессов зажигания и горения определялись на основе 5–7 повторяющихся измерений с исключением грубых ошибок. Показатель выгорания ( $A$ ) определялся как разница между массой топлива, подаваемого в камеру сгорания, и массой остатка навески топлива на держателе, включающего в себя зольный остаток и непрореагировавшую часть топлива. Температура зажигания ( $T_{ign}$ ) определялась следующим образом: образец топлива помещался в камеру сгорания, после чего при помощи видеорегистрации определялось наличие или отсутствие зажигания. Если зажигания не происходило, температура окислительной среды увеличивалась на 5 °С и эксперимент повторялся с новым образцом топлива. Температурой зажигания считалась та

температура, при которой происходило пять зажиганий образцов одного и того же топлива при пяти повторениях эксперимента.

Для определения максимальных температур горения ( $T_b$ ) использовался тепловизор Testo 885–2 (разрешение ИК-изображения 320x240 пикселей, диапазон измерения 0–1200 °С). Тепловизор устанавливался вместо видеокамеры, для определения максимальной температуры использовалась автоматически определяемая наиболее горячая точка на поверхности исследуемого образца.

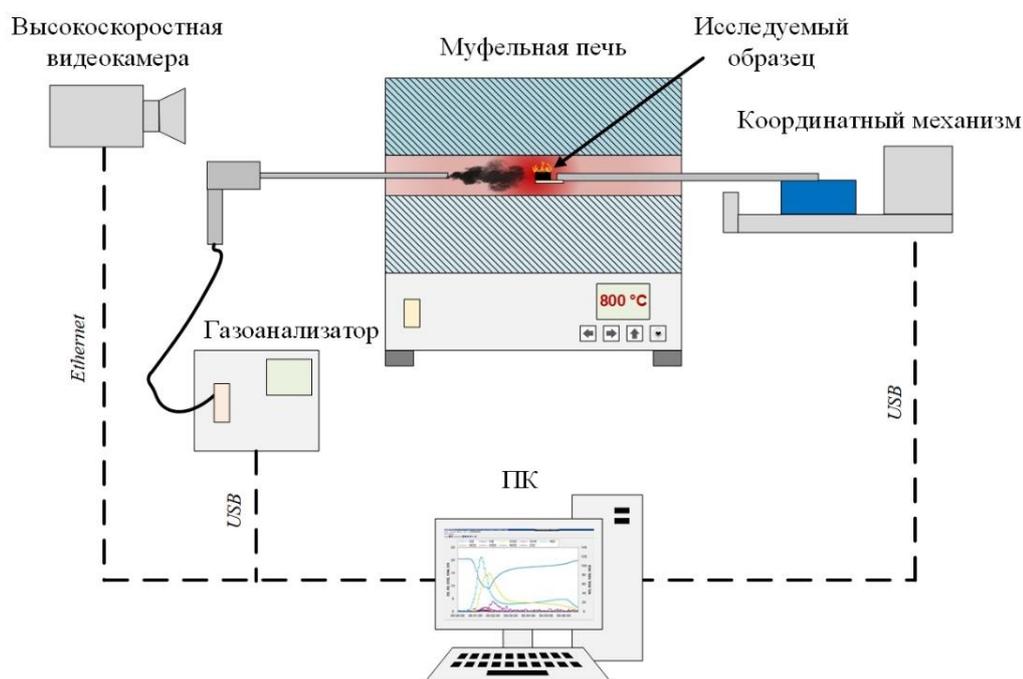


Рисунок 2.4 – Схема экспериментального стенда

Для определения удельной энергии сгорания исследуемых композиционных топлив использовался адиабатический бомбовый калориметр АБК-1В, устройство заправки кислородом УЗК-30м, аналитические высокоточные весы Vibra AF 225DRCE (дискретность  $10^{-6}$  г), ПК с предустановленным ПО. Калориметрический сосуд перед опытом заполнялся дистиллированной водой таким образом, чтобы вес сосуда вместе с водой составлял 2200 грамм. Точный вес сосуда с водой определялся взвешиванием на электронных весах, показания которых вводились в компьютер. Калориметрический сосуд с водой устанавливался в калориметр, где он окружался двумя коаксиально расположенными цилиндрическими оболочками,

разделенными воздушным зазором, что ограничивало теплообмен калориметрического сосуда с окружающей средой. В калориметрическую бомбу помещался исследуемый образец, после чего формировался фитиль из хлопковой нити, необходимый для инициации поджига исследуемого образца. После этого калориметрическая бомба закрывалась крышкой и заправлялась кислородом до достижения давления 30 атм. Снаряженная калориметрическая бомба погружалась в калориметрический сосуд. Калориметр закрывался откидной крышкой, на которой расположены контакты цепи зажигания и термометр калориметрического сосуда. В результате выделения энергии при сгорании пробы топлива температура калориметрического сосуда росла. Ближайшая к нему оболочка также имеет термометр, измеряющий её температуру с разрешающей способностью до  $0,00001$  °С. Программное обеспечение рассчитывало подъём температуры калориметрического сосуда с учетом поправки на теплообмен калориметрического сосуда с оболочкой. Количество энергии, выделившейся при горении, пропорционально произведению величины удельной энергии сгорания исследуемого образца на его массу. Измерение теплоты сгорания каждого компонентного состава композиционного топлива проводилось по 3 раза, после чего определялась средняя теплота сгорания на основе полученных результатов измерений.

Для определения концентраций основных компонентов дымовых газов использовался газоанализатор Тест-1, характеристики которого представлены в таблице 2.4. При проведении экспериментов образец подавался с одной стороны рабочего канала трубчатой печи, с противоположной стороны устанавливался зонд газоанализатора (Рисунок 2.4). В процессе проведения эксперимента отверстия, в которые подавались исследуемые образцы композиционных топлив и помещался зонд газоанализатора, плотно закрывались для предотвращения попадания атмосферного воздуха в камеру сгорания. Отбор пробы дымовых газов осуществлялся при помощи насоса, встроенного в корпус газоанализатора, и зонда газоанализатора, находящегося в камере сгорания. Набор фильтрующих элементов и влагоотделитель использовались для осушения дымовых газов и задержки частиц

сажи и летучей золы. После окончания каждого эксперимента газовые каналы и пространство муфельной печи продувались свежим воздухом для удаления остатков пробы. Коэффициент избытка воздуха в экспериментах с разными топливами составлял 1,67–1,78. В рамках одной серии выполнялись от 5 до 10 экспериментов, после чего данные анализировались, исключались грубые ошибки, оценивались погрешности.

Таблица 2.4 – Характеристики газоанализатора Тест–1

Газ	Тип сенсора	Диапазон измерения	Погрешность
O <sub>2</sub>	Электрохимический	0–25 об.%	± 0,2%, абсолютная
NO		0–1000 ppm	±5%, относительная
NO <sub>2</sub>		0–500 ppm	±7%, относительная
SO <sub>2</sub>		0–1000 ppm	±5%, относительная
H <sub>2</sub> S		0–500 ppm	±5%, относительная
CO <sub>2</sub>	Оптический	0–30 об.%	±2%, относительная
CH <sub>4</sub>		0–30 об.%	±5%, относительная
CO		0–30 об.%	±5%, относительная
H <sub>2</sub>		0–30 об.%	±5%, относительная

Определение средних по времени концентраций газов осуществлялось с помощью метода трапеций. Для этого площадь под кривой разбивалась на множество трапеций, ширина которых соответствовала временному интервалу, а высота концентрациям газа. После этого вычислялись площади каждой трапеции под кривой, которые затем складывались. Среднее значение рассчитывалось как отношение найденной площади ко всему интервалу времени, в течение которого регистрировалась концентрация газового компонента [254].

Для расчета использовалось следующее выражение:

$$C_{\text{итв}}^{\text{avg}} = \frac{\int_{t_0}^{t_n} C_{\text{ит}}(t) dt}{t_n} = \frac{\sum_{i=0}^n \frac{C_{\text{ит}}(t_i) + C_{\text{ит}}(t_{i+1})}{2} \cdot h}{t_n}, \quad (2.7)$$

где  $C_{itv}^{avrg}$  – средние значения концентраций дымовых газов (% или ppm);  $t_0$  – начало выделения газообразных продуктов термического разложения, с;  $t_n$  – окончание выделения газообразных продуктов термического разложения, с;  $h$  – шаг по времени, равный 1 с;  $C_{it}(t_i)$  – среднее значение концентрации газа в момент времени  $i$  (% или ppm).

Помимо указанного газоанализатора использовался ИК-спектрометр ИнфраЛЮМ ФТ-08 в комплекте с газовой кюветой (длина оптического пути – 100 мм; материал стекол – KBr). Циклическая запись спектра осуществлялась в диапазоне  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $0,5\text{ см}^{-1}$  и временем накопления 10 секунд. Анализ состава дымового газа проводился при помощи ПО InfraLUM, поставляемого вместе с ИК-спектрометром, а также библиотеки эталонных спектров. ИК-спектрометрия является необходимым и ценным методом углубленного исследования процессов горения разных по составу топлив, поскольку он позволяет непрерывно регистрировать образование и выделение достаточно большого количества компонентов в составе дымовых газов. Газообразные продукты сгорания анализируются по форме пика поглощения и оптической плотности. Отбор газовой пробы из камеры сгорания выполнялся при помощи зонда с подключенным к нему воздушным насосом. Поскольку при проведении экспериментов с суспензионным топливом в составе дымового газа содержится большое количество водяных паров, для осушения пробы использовался конденсатосборник, устанавливаемый между зондом и газовой кюветой.

## **2.5 Определение состава дымовых газов при сжигании композиционных топлив в полноразмерной испытательной камере сгорания**

На рисунке 2.5 представлена схема и внешний вид стенда для изучения характеристик горения композиционных пеллетированных топлив. Камера сгорания размерами  $250\times 250\times 400$  мм изготовлена из нержавеющей стали толщиной 5 мм с отверстиями для размещения зонда газоанализатора Тест-1 и подвода

воздуха. Загрузка пеллетированного топлива осуществлялась через дверцу в передней части камеры. Масса навески пеллет, размещаемых равномерным слоем, составляла 350 грамм. Инициирование зажигания пеллет осуществлялось газовой горелкой без использования дополнительных растопочных материалов. Регистрируемыми параметрами являлись состав дымовых газов, образующихся при горении, а также элементный состав золы. По окончании каждого эксперимента твердый остаток помещался в керамические тигли для дальнейшего анализа. Химический анализ золы проводился согласно стандартизированной методике (ГОСТ 10538-87).

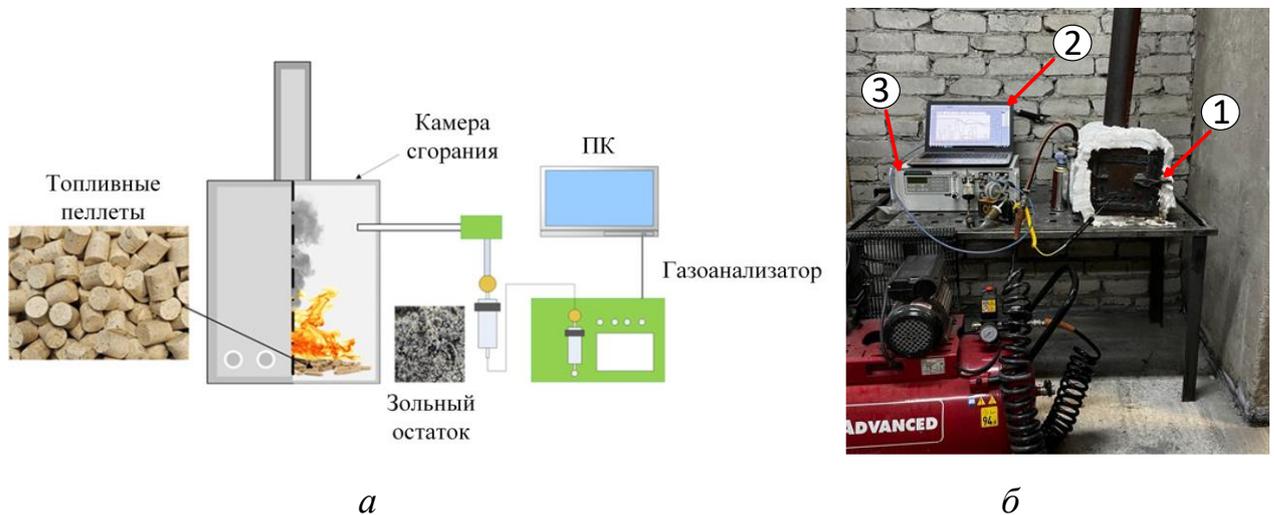


Рисунок 2.5 – Схема (а) и внешний вид (б) испытательного стенда для изучения состава дымовых газов при сжигании композиционных пеллетированных топлив (1 – камера сгорания, 2 – ПК, 3 – газоанализатор) [233]

На рисунке 2.6 представлена схема и внешний вид стенда, используемого для определения состава дымовых газов при сжигании композиционных топлив на основе угольного шлама. Размеры камеры сгорания составляли 500x500x200 мм. Коэффициент избытка воздуха в камере сгорания поддерживался в диапазоне 1,3–1,7 при помощи дутьевого вентилятора. Расход угольного топлива, подаваемого в камеру сгорания при помощи форсуночного устройства, составлял 2,4 кг/ч. Для зажигания угольного топлива, подаваемого в камеру сгорания, использовалась подсветка факела метаном, подаваемым в камеру сгорания с расходом 0,62 м<sup>3</sup>/ч.

Совместно с газом подавался воздух в форсуночное устройство, что позволяло реализовать первичную инжекцию. Поджог такой смеси реализовывался за счет протекания газовой смеси через два параллельно расположенных электрода, между которыми возникало короткое замыкание, приводящее к появлению электрической дуги и зажиганию газовой смеси.

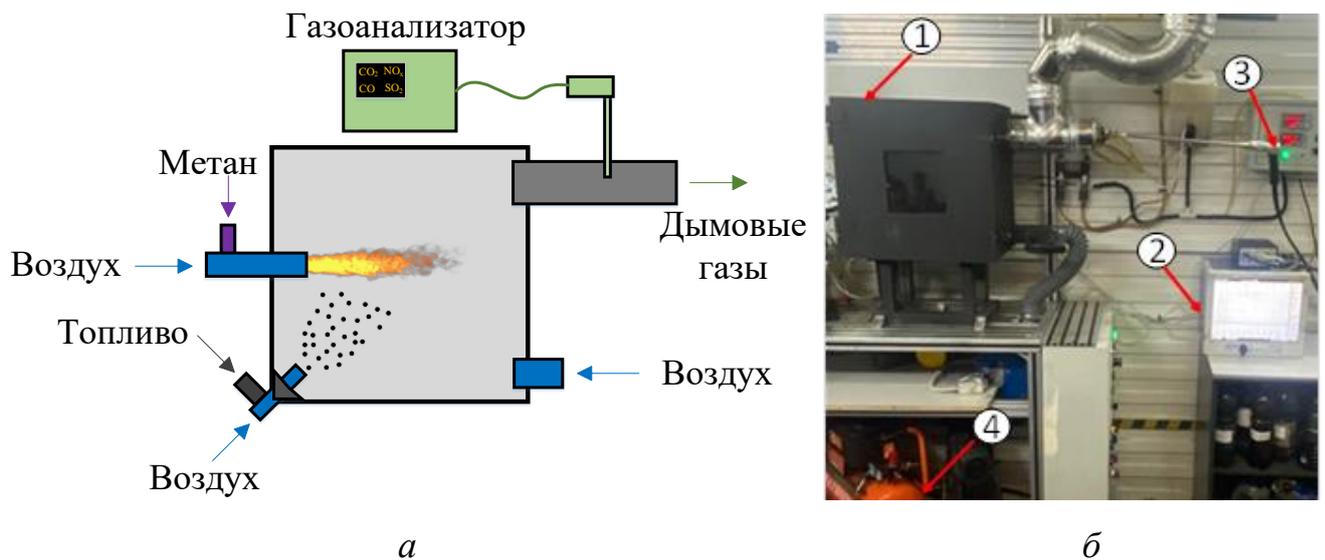


Рисунок 2.6 – Схема (а) и внешний вид (б) стенда для изучения состава дымовых газов при сжигании композиционных топлив на основе угля и угольного шлама в полноразмерной камере сгорания (1 – камера сгорания, 2 – регистратор температуры РМТ 59М, 3 – газоанализатор, 4 – воздушный компрессор)

Состав дымовых газов на выходе из камеры сгорания регистрировался при помощи газоанализатора Полар Универсал с группой сенсоров:  $O_2$  (0–25 об.%,  $\pm 0.2$  об.%),  $CO$  (0–500 мг/м<sup>3</sup>,  $\pm 6$  мг/м<sup>3</sup>; 0–12500 мг/м<sup>3</sup>,  $\pm 12$  мг/м<sup>3</sup>),  $CO_2$  (0–30 об.%,  $\pm 0.2$  об.%),  $NO$  (0–4000 мг/м<sup>3</sup>,  $\pm 3$  мг/м<sup>3</sup>),  $NO_2$  (0–500 мг/м<sup>3</sup>,  $\pm 6$  мг/м<sup>3</sup>),  $SO_2$  (0–5000 мг/м<sup>3</sup>,  $\pm 15$  мг/м<sup>3</sup>),  $H_2S$  (0–500 мг/м<sup>3</sup>,  $\pm 5$  мг/м<sup>3</sup>);  $CH_4$  (0–100 об.%,  $\pm 1$  об.%). Для определения температур горения топлива в камере сгорания устанавливался термопреобразователь сопротивления (типа ТПП, диапазон измерения 0–1700 °С, погрешность  $\pm 3$  °С, время отклика не более 3 с). Используемый датчик температуры подключался к регистратору РМТ 59М, данные с которого передавались на персональный компьютер.

Реализация сжигания пеллетированных композиционных топлив на объектах малой энергетики возможна с использованием твердотопливных пеллетных котлов мощностью от 10 до 1500 кВт [173, 238, 239]. Широкий диапазон мощностей производимого оборудования позволяет выполнять задачи по теплоснабжению как отдельных жилых и коммерческих помещений, так и крупных производственных площадок, промышленных объектов, коммерческих зданий и жилых комплексов [240]. Помимо этого, композиционные пеллетированные топлива могут использоваться в газификаторах и пиролизных котлах с получением твердых и газообразных горючих продуктов [240, 241]. Сжигание жидких композиционных топлив объектами малой энергетики, главным образом, представляется целесообразным с использованием жидкотопливных котлов, предназначенных для сжигания отработанных масел, нефтепродуктов, а также модернизированных для сжигания суспензионных топлив пылеугольных котлов [242–244]. Для объектов малой энергетики типичным диапазоном мощностей для такого вида котлов является 10–1500 кВт, а максимальная отапливаемая площадь – более 10 км<sup>2</sup>. Как и в случае с композиционными пеллетированными топливами, жидкие композиционные топлива на основе углей и различных групп отходов также могут использоваться в газификаторах и пиролизных реакторах [225, 245, 246]. При реализации таких условий термохимической конверсии предпочтение отдается низкосортным углям (в частности, бурому углю), поскольку при этом удается добиться получения твердого углеродного остатка бурого угля, сопоставимого по теплоте сгорания с каменными углями [225].

## **2.6 Мультикритериальный анализ эффективности композиционных топлив**

Для определения наиболее эффективных топлив с учетом регистрируемых энергетических и экологических характеристик вычислялись значения относительного показателя эффективности. Для этого использовался метод взвешенных сумм, состоящий из нескольких этапов [247]. Сперва выбиралось наилучшее значение по каждому из регистрируемых параметров. Затем значения

всех параметров нормировались относительно наилучшего значения, показатель эффективности которого равнялся 1. Для задержки газофазного и гетерогенного зажигания, температуры зажигания и концентраций антропогенных выбросов наилучшим значением являлось минимальное значение. Для теплоты сгорания, показателя выгорания и максимальной температуры горения в качестве наилучшего выбиралась максимальная величина. На заключительном этапе относительные показатели эффективности ( $A_n$ ) рассчитывались с применением выражения:

$$A_n = \sum w_j \cdot x_{ij}, \quad (2.8)$$

где  $w_j$  – весовой коэффициент каждого параметра,  $x_{ij}$  – нормализованное значение параметра.

Сумма всех весовых коэффициентов составляла 1. Наилучшим является топливо, показатель эффективности которого ( $A_n$ ) максимален. Значения весовых коэффициентов могут варьироваться в зависимости от приоритетности рассматриваемых параметров.

### **Выводы по второй главе**

1) Рассмотрены и проанализированы существующие методики исследований характеристик термической конверсии и состава дымовых газов традиционных и композиционных топлив.

2) Выполнен анализ типичных видов отходов, формирующихся на предприятиях различных отраслей промышленности и в коммунальном секторе. Определена номенклатура наиболее перспективных для создания композиционных топлив отходов и их доли в составе смесей.

3) Основываясь на существующих подходах к созданию смесевых топлив, разработаны методики приготовления жидких и пеллетированных композиционных топлив.

4) Разработаны методики исследования характеристик термической конверсии и состава дымовых газов композиционных топлив, основанные на применении современных средств регистрации, в частности,

термогравиметрического анализатора, высокоскоростной видеокамеры, газоанализатора и ИК-спектрометра.

5) Разработан подход к проведению мультикритериальной оценки композиционных топлив, позволяющий учитывать энергетические и экологические характеристики.

## ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 3.1 Термогравиметрическое исследование характеристик термического окисления композиционных топлив

#### 3.1.1 Твердые смесевые топлива

На рисунке 3.1 представлены кривые TG/DTG, полученные при термическом окислении (нагреве в окислительной газовой среде) сухих угольных шламов, биомассы, а также смесей на их основе. Кривая термического окисления угольного шлама значительно отличается от кривой, полученной для биомассы. Регистрируемый для угольного шлама процесс можно разделить на две стадии: сушка образца (от 25 до 225 °С) и его термическое окисление (от 325 °С до 921 °С). Наиболее интенсивно масса образца снижалась с 325 °С до 921 °С. На этом участке температур регистрировался протяженный экстремум скорости потери массы (Рисунок 3.1б). Данный эффект обусловлен низким содержанием летучих компонентов и стабильной углеродной структурой угольного шлама, что в результате не позволяло наглядно разделить стадии выхода и горения летучих и горение твердого коксового остатка. Стадии выхода и горения летучих веществ, а также потери массы, вызванной горением твердого углерода, накладывались друг на друга. Можно отметить, что на кривой скорости потери массы (Рисунок 3.1б) участок между 750 °С и 900 °С характеризовался небольшим изменением потери массы, которое обусловлено разложением сложных минеральных структур в шламе, таких как алюмосиликатные и алюминатно-кальциевые соединения [248]. На TG-профиле (Рисунок 3.1а), полученном для угольного шлама, зарегистрировано незначительное увеличение массы в диапазоне температур от 225 °С до 325 °С. Подобный эффект при термическом окислении биомассы и смесей с ее добавкой не регистрировался. Процесс набора массы может быть связан с хемосорбцией кислорода на поверхности шлама, сопровождающейся образованием кислородосодержащих комплексов. В [249] сформулирован вывод о том, что

подобное явление характеризует термическую реакционную способность образцов: чем выше прирост массы на начальном этапе, тем хуже реакционная способность топлива [249, 250]. Соответственно, реакционная способность угольного шлама ниже, чем у биомассы. Добавка ее к угольному шламу позволяет нивелировать данный недостаток шлама.

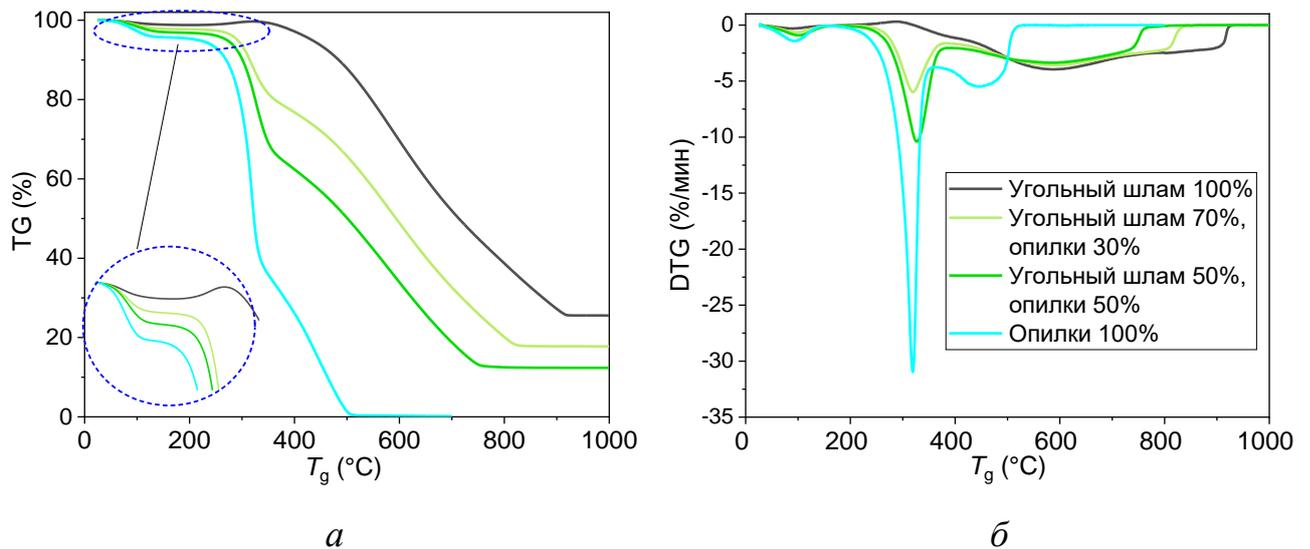


Рисунок 3.1 – TG (а) и DTG (б) кривые сухих компонентов и смесей на их основе при скорости нагрева 20 °С/мин [237]

Кривая TG для опилок значительно отличалась от угольного шлама. Термическое окисление характеризовалось тремя выделенными стадиями. Первая протекала от 25 °С до 140 °С и характеризовала процесс испарения влаги. Вторая происходила между 140–330 °С. В данном интервале температур масса образца значительно снижалась, что сопровождалось экстремумом на DTG кривой (Рисунок 3.1б). Наличие данного экстремума говорит об интенсивном высвобождении и последующем горении летучих веществ. Их доля в опилках достаточна высокая (Таблица 2.2). В случае опилок стадия выхода летучих протекает при достаточно низких температурах, что говорит о высокой реакционной способности данного топлива. Третья стадия протекала при температурах от 330 °С до 510 °С и характеризовалась ограниченным приростом скорости потери массы (Рисунок 3.1б). Данная стадия связана с горением

связанного углерода в биомассе, содержание которого ниже, чем летучих веществ (Таблица 2.2).

Профили потери массы для сухих смесей угольного шлама и биомассы внешне похожи друг на друга. TG-кривые смесевых топлив располагались между кривыми отдельных компонентов. Профили кривых TG и DTG для смесей имеют интегральный характер, который отражает поведение как угольного шлама, так и биомассы. Подобные явления отмечены в других исследованиях при совместном сжигании угольных топлив и биомассы [16, 22, 251]. Как и в случае с опилками, при термическом окислении смесей регистрировались три стадии, соответствующие удалению влаги (стадия №1,  $T_g = 25\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ ), выходу и горению летучих (стадия №2,  $T_g = 150\text{--}380\text{ }^\circ\text{C}$ ), окислению углеродного остатка (стадия №3,  $T_g = 380\text{--}847\text{ }^\circ\text{C}$ ). С увеличением массовой доли биомассы пиковые скорости потери массы на второй стадии увеличивались, поскольку содержание летучих компонентов в смеси возрастало. Стадия №3 связана со сгоранием связанного углерода в опилках и некоторого количества летучих веществ, выделяющихся из угольного шлама. За счет раннего выделения и активного горения летучих веществ из опилок интенсифицировался нагрев и дальнейшее зажигание шлама. Экспериментально установлено, что добавка диспергированной древесины к угольному шламу приводит к снижению предельной температуры зажигания топливной смеси (Таблица 3.1). Так, температура зажигания угольного шлама составляла  $497\text{ }^\circ\text{C}$ , а для смесевых топлив с долей диспергированной древесины 50% и 30% –  $297\text{ }^\circ\text{C}$  и  $296\text{ }^\circ\text{C}$ , соответственно.

Таблица 3.1 – Характеристики процесса термического окисления сухих компонентов и смесей на их основе

Состав	Потеря массы, %	$T_{ign}$ , $^\circ\text{C}$	$T_b$ , $^\circ\text{C}$	$R_{max}$ , %/мин	$T_{max}$ , $^\circ\text{C}$
Угольный шлам 100%	74,45	497	921	3,95	587
Угольный шлам 70%, опилки 30%	82,23	296	847	5,93	319
Угольный шлам 50%, опилки 50%	87,65	297	766	10,40	327
Опилки 100%	99,84	300	512	30,97	319

Также увеличение количества биомассы в смеси привело к смещению кривых DTG в сторону более низких температур. По сравнению с исходным угольным шламом, температура полного выгорания ( $T_b$ ) которого составила 921 °С, для топлив с массовой долей диспергированной древесины 30% и 50% температура выгорания равнялась 847 °С и 766 °С (Таблица 3.1), соответственно. Данный результат указывает на повышение реакционной способности смешанных топливных образцов. В [16] обосновано, что снижение температуры выгорания в основном связано с присутствием в биомассе щелочных веществ. Они оказывают выраженное каталитическое действие на деструкцию топливных смесей, способствуя ускоренному выгоранию топливных частиц. С увеличением содержания биомассы данный каталитический эффект усиливался [16].

### 3.1.2 Водоугольные суспензии

На рисунке 3.2 представлены TG-DTG кривые водоугольных суспензий. Процесс окисления суспензионного топлива также характеризовался тремя основными стадиями: испарение воды и сушка топлива (45–183 °С), выход и горение летучих (320–513 °С), окисление углеродного остатка (513–1004 °С). Наибольшие экстремумы скорости потери массы (Рисунок 3.2б) регистрировались на стадии испарения влаги, причем с увеличением ее количества величина экстремума возрастала. Вид кривых TG-DTG для последующих этапов, связанных с выделением летучих веществ и окисления коксовой части, для суспензионного топлива аналогичен сухому угольному шламу. Второй экстремум на кривой DTG для суспензий и шлама является протяженным и относительно невысоким, границы стадии окисления органической и неорганической части угольного шлама четко не выражены. Установлено, что при использовании суспензии удалось добиться снижения минимальной температуры инициирования зажигания (Таблица 3.2).

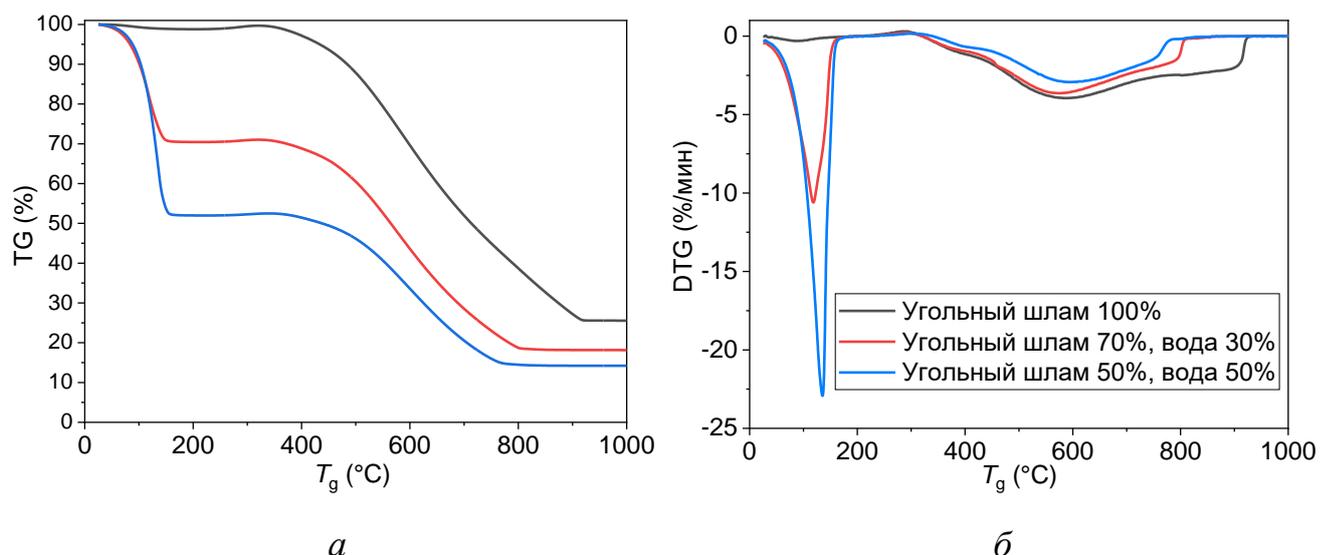


Рисунок 3.2 – TG (а) и DTG (б) кривые водоугольных суспензий при варьировании доли влаги при скорости нагрева 20 °С/мин [237]

Для топлива с составом «50% угольный шлам, 50% вода» минимальная температура зажигания составила 475 °С, в то время как для сухого угольного шлама критическая температура инициирования горения равна 497 °С. Повышение доли воды в составе топливной суспензии привело к снижению температуры полного выгорания топлива. Для суспензии с долей воды 30%, полного выгорания топлива удалось достичь при температуре 807 °С, а для суспензии с долей воды 50% – при 771 °С.

Таблица 3.2 – Характеристики процесса термического окисления суспензионного топлива при варьировании доли влаги

Состав	Потеря массы, %	$T_{ign}$ , °С	$T_b$ , °С	$R_{max}$ , %/мин	$T_{max}$ , °С	$R_{comb\_max}$ , %/мин	$T_{comb\_max}$ , °С
Угольный шлам 100%	74,45	497	921	3,95	587	–	–
Угольный шлам 70%, вода 30%	81,86	513	807	10,60	118	3,64	576
Угольный шлам 50%, вода 50%	85,78	475	771	22,93	135	2,92	593

Испарение воды способствует образованию пустот и трещин во внешней структуре и во внутренних слоях навески. Существование данных пустот интенсифицирует диффузию кислорода внутрь топлива, что увеличивает степень его реагирования.

### 3.1.3 Суспензионные топлива с добавками биомассы

Результаты термогравиметрического анализа суспензий с добавками биомассы представлены на рисунке 3.3. В качестве добавок рассмотрены два наиболее распространенных типа биомассы: сосновые опилки и пшеничная солома. Показано, что термическое окисление компонентов биомассы характеризуется несколькими различиями. Во-первых, максимальные скорости потери массы для опилок (Рисунок 3.3б) в два раза превышали аналогичные значения для соломы (Рисунок 3.3г). Это объясняется содержанием летучих компонентов, которых в опилках больше (Таблица 2.2). Во-вторых, на стадии высвобождения летучих из соломы регистрировались два характерных экстремума на кривой скорости потери массы. Первый располагался в температурном диапазоне от 150 °С до 250 °С, второй – от 260 °С до 360 °С. Данные температурные диапазоны относятся к разложению основных компонентов биомассы: гемицеллюлозы и целлюлозы, деструкция которых преимущественно протекает при 220–315 °С и 315–400 °С, соответственно. Солома в своем составе содержит большее количество целлюлозы, разложение которой приводит к формированию второго экстремума на кривой DTG на стадии выхода летучих. В опилках же преобладающим веществом является гемицеллюлоза [252]. Третья особенность связана с температурой выгорания опилок и соломы. В случае опилок кривые TG-DTG смещались в область меньших температур. Температура полного выгорания образца опилок составила 512 °С, а солома полностью прореагировала при 630 °С (Таблица 3.3). Высокое содержание лигнина приводит к более медленному разложению и повышению температуры, при которой начинается удаление летучих компонентов и, соответственно, окисление коксовой части.

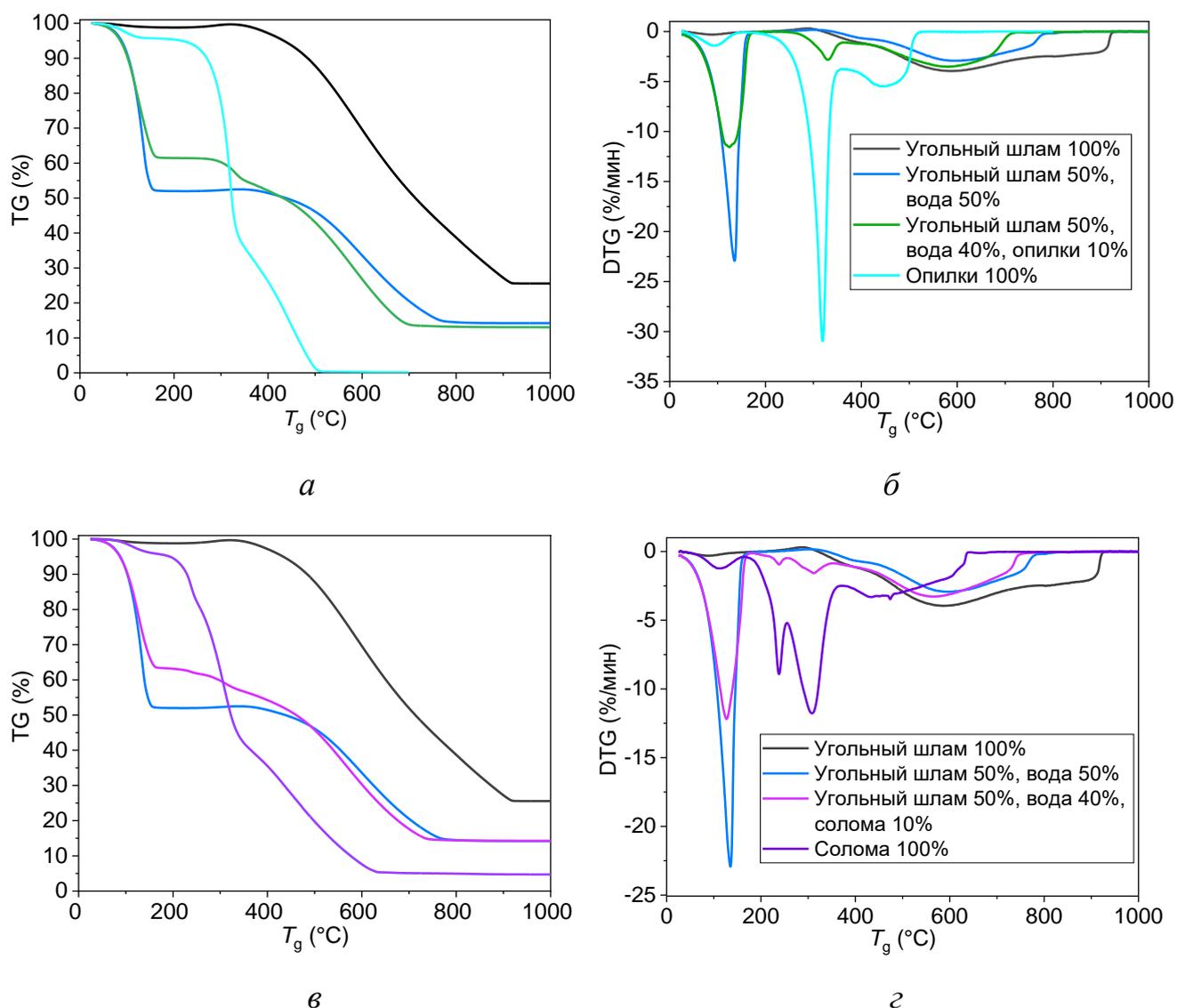


Рисунок 3.3 – TG и DTG кривые суспензионных топлив с добавками опилок (а,б) и соломы (в,г) при скорости нагрева 20 °С/мин [237]

Разное содержание минеральных веществ в биомассе также влияет на температуры выгорания компонентов и длительности данного процесса. Согласно данным о зольности (Таблица 2.2) и результатам TG-анализа (Рисунок 3.3а,в), неорганической минеральной составляющей в соломе больше, чем в опилках.

Описанные для отдельных компонентов биомассы особенности хорошо согласуются с полученными данными для суспензионных топлив с добавками биомассы. Аналогично соломе, стадия выхода летучих для суспензионного топлива с 10% соломы в составе характеризовалась двумя выраженными экстремумами на кривой DTG (Рисунок 3.3г).

Смесь «угольный шлак 50%, вода 40%, опилки 10%» характеризовалась лишь одним экстремумом на кривой скорости потери массы, но его величина оказалась на 7% выше аналогичного эффекта для смеси с соломой. Данный результат свидетельствует о том, что интенсивность выделения летучих для топлива с добавкой диспергированной древесины выше несмотря на то, что температура зажигания для данных суспензий практически не различалась (Таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Характеристики процесса термического окисления суспензионных топлив с добавками биомассы

Состав	Потеря массы, %	$T_{ign}$ , °C	$T_b$ , °C	$R_{max}$ , %/мин	$T_{max}$ , °C	$R_{comb\_max}$ , %/мин	$T_{comb\_max}$ , °C
Угольный шлак 100%	74,45	497	921	3,95	587	–	–
Угольный шлак 50%, вода 50%	85,78	475	771	22,93	135	2,92	593
Угольный шлак 50%, вода 40%, опилки 10%	86,96	465	704	11,56	124	3,52	580
Угольный шлак 50%, вода 40%, солома 10%	85,74	467	740	12,18	127	3,28	567
Опилки 100%	99,84	300	512	30,97	319	–	–
Солома 100%	95,30	284	632	11,74	308	–	–

Если анализировать профиль кривой DTG, связанный с окислением твердой углеродной части (350–740 °C), то существенные отличия между кривыми для суспензионных топлив с добавкой биомассы и без нее не зарегистрированы. Основная особенность заключалась лишь в протяженности кривой, которая для топлив с биомассой меньше. Применение диспергированной древесины и соломы в составе суспензионных топлив способствовало снижению температуры выгорания до 10%.

### 3.1.4 Суспензионные топлива с жидкими горючими компонентами

На рисунке 3.4 представлены TG-DTG профили, полученные при термическом окислении отработанного турбинного масла (Рисунок 3.4а,б) и отработанного кулинарного масла (Рисунок 3.4в,г), а также суспензий с их добавками. Максимальными значениями потери массы характеризовались отработанные масла (>99%). Полная потеря массы достигалась в диапазоне температур 386–488 °С (Таблица 3.4). Процесс совместного сжигания смесей с отработанными маслами разделяется на четыре стадии: выход влаги (<160 °С); выделение и сгорание легких летучих компонентов масел (200–400 °С); выделение и сгорание летучих из угольного шлама и горение углеродного остатка (350–750 °С); окисление сложных минеральных структур в шламе (700–800 °С).

При сравнении TG-DTG кривых топливных суспензий с добавками отработанных масел видно, что характеристики процесса зажигания суспензионного топлива с добавкой турбинного масла выше. На этапах выхода летучих и горения твердого остатка суспензии с добавкой 10% отработанного кулинарного масла и 5% отработанного турбинного масла имеют близкие скорости потери массы (3,31 %/мин и 3,51 %/мин, соответственно), температуры зажигания (457 °С и 456 °С, соответственно) и температуры полного выгорания (763 °С и 767 °С, соответственно) (Таблица 3.4). Следовательно, чтобы достичь близких характеристик горения, потребуется увеличивать расход отработанного кулинарного масла при приготовлении смесей. Эти условия существенно влияют на экологические характеристики процесса горения, которые будут обсуждаться далее. С увеличением доли отработанного масла (на примере турбинного, Рисунок 3.4в,г) снижались пиковые значения на кривой ДТГ на стадии выхода влаги из-за изменения массового соотношения компонентов топлива. При этом потеря массы и пиковые значения ДТГ на стадии выделения и сгорания летучих увеличивались, а протяженность пика, связанного со сжиганием связанного углерода и выгоранием коксового остатка, уменьшалась.

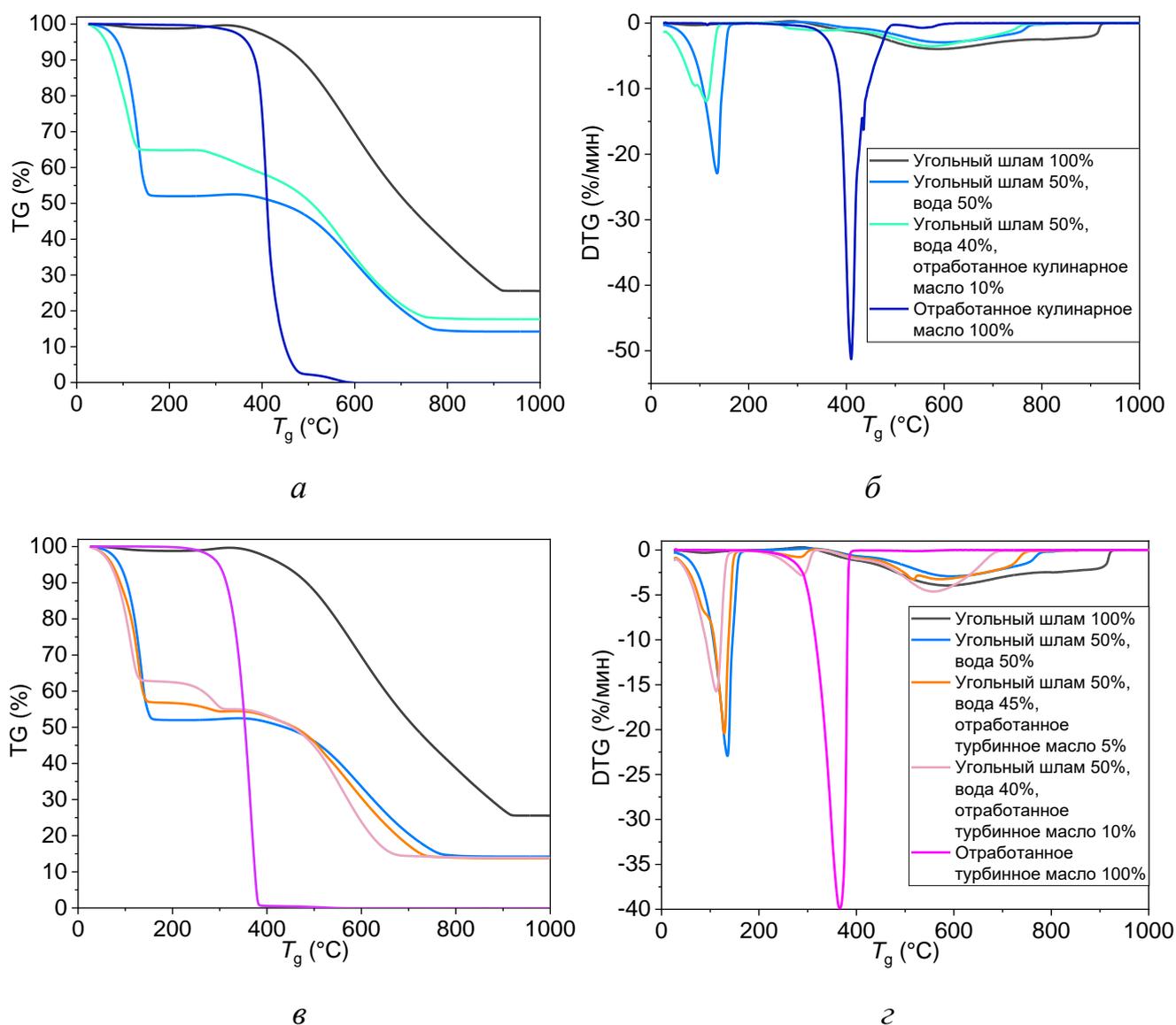


Рисунок 3.4 – TG и DTG кривые суспензионных топлив с добавками отработанного кухонного масла (*a, б*) и отработанного турбинного масла (*в, г*) при скорости нагрева 20 °С/мин [237]

Кривые ТГ постепенно смещались в низкотемпературную область, что связано с повышением эффективности выгорания смесей (Рисунок 3.4*a, в*). Так, температура полного выгорания суспензии с добавкой 10% турбинного масла составила 689 °С, что на 80 °С ниже, чем у суспензионного топлива без добавок (Таблица 3.4). Из-за низкого содержания летучих и высокой зольности угольный шлам достаточно долго выгорает. Смешивание угольного шлама с водой и жидким горючим компонентом улучшает пористость и снижает зольность смесей. В

процессе испарения воды и выгорания масла в образце угольного шлама образуются пустоты, что улучшает контакт угольных частиц с кислородом.

Таблица 3.4 – Характеристики процесса термического окисления суспензионных топлив с добавками отработанных масел

Состав	Потеря массы, %	$T_{ign}$ , °С	$T_b$ , °С	$R_{max}$ , %/МИН	$T_{max}$ , °С	$R_{comb\_max}$ , %/МИН	$T_{comb\_max}$ , °С
Угольный шлам 100%	74,45	497	921	3,95	587	–	–
Угольный шлам 50%, вода 50%	85,78	475	771	22,93	135	2,92	593
50% Угольный шлам, 45% вода, 5% отработанное турбинное масло	86,26	456	767	20,42	129	3,31	518
50% Угольный шлам, 40% вода, 10% отработанное турбинное масло	86,1	451	689	15,74	112	4,63	551
50% Угольный шлам, 40% вода, 10% отработанное кулинарное масло	82,33	457	763	11,93	113	3,51	571
Отработанное турбинное масло	100	354	386	39,88	366	39,88	366
Отработанное кулинарное масло	100	377	488	51,28	410	–	–

С другой стороны, тепловая энергия, выделяющаяся в процессе сгорания летучих из масла, ускоряет прогрев частиц шлама, что способствует лучшему сгоранию всей смеси. В таблице 3.4 приведены параметры совместного сжигания суспензий с отработанными маслами. Значения  $T_{ign}$  для смесей снижались при добавлении масел на 4–5%, наилучший эффект достигнут при использовании 10% турбинного масла. Температура зажигания составила 451 °С. Горючие жидкости содержат много масляных компонентов с низкой температурой кипения. Их выделение происходит при более низкой температуре, что напрямую влияет на температуру воспламенения всей смеси.

### 3.1.5 Топливные пеллеты

Термогравиметрические (ТГ) и дифференциальные термогравиметрические (ДТГ) профили, характеризующие процесс термического окисления смесевых пеллет на основе сельскохозяйственных отходов, торфа и угольного шлама, представлены на рисунке 3.5. Потеря массы образцов, характерные температуры процесса и скорости потери массы приведены в таблице 3.5. Процесс термического окисления биомассы характеризуется тремя основными этапами: дегидратация (25–150 °С); пиролиз наименее термически стабильных фракций (в основном гемицеллюлозы и целлюлозы) (250–380 °С); разложение лигнина и остатков целлюлозы (>400 °С). При температурном режиме 25–150 °С поверхностная вода и адсорбированная вода испарялись из материала, что соответствовало образованию небольшого эндотермического экстремума на кривых DTG. Интенсивная потеря веса при температурах 250–380 °С являлась результатом разложения целлюлозы и гемицеллюлозы. Гемицеллюлоза разлагается при относительно низких температурах (200–300 °С) из-за низкой степени полимеризации, аморфной структуры и более коротких углеводных цепей. При пиролизе гемицеллюлозы (250–300 °С) деполимеризация гемицеллюлозы и фрагментация моносакхаридных звеньев протекают одновременно. Третий этап, протекающий в области высоких температур (>400 °С), соответствует сжиганию углерода и пиролизу более стабильных фракций биомассы, главным образом лигнина, деградация которого реализуется в широком диапазоне температур. Устойчиво лигнин разлагается при температурах 300–500 °С. В области высоких температур также может происходить трансформация минеральной части, например, при разложении карбонатов в биомассе, богатой кальцием. На кривых ТГ и ДТГ (Рисунок 3.5) видно, что значения степени выгорания и скорости потери массы для пеллет на основе диспергированной древесины без добавок максимальны. Принимая во внимание, что значение температуры при максимальной скорости потери массы обратно пропорционально реакционной способности, смесевые пеллеты имели более низкую реакционную способность по сравнению с пеллетами из опилок.

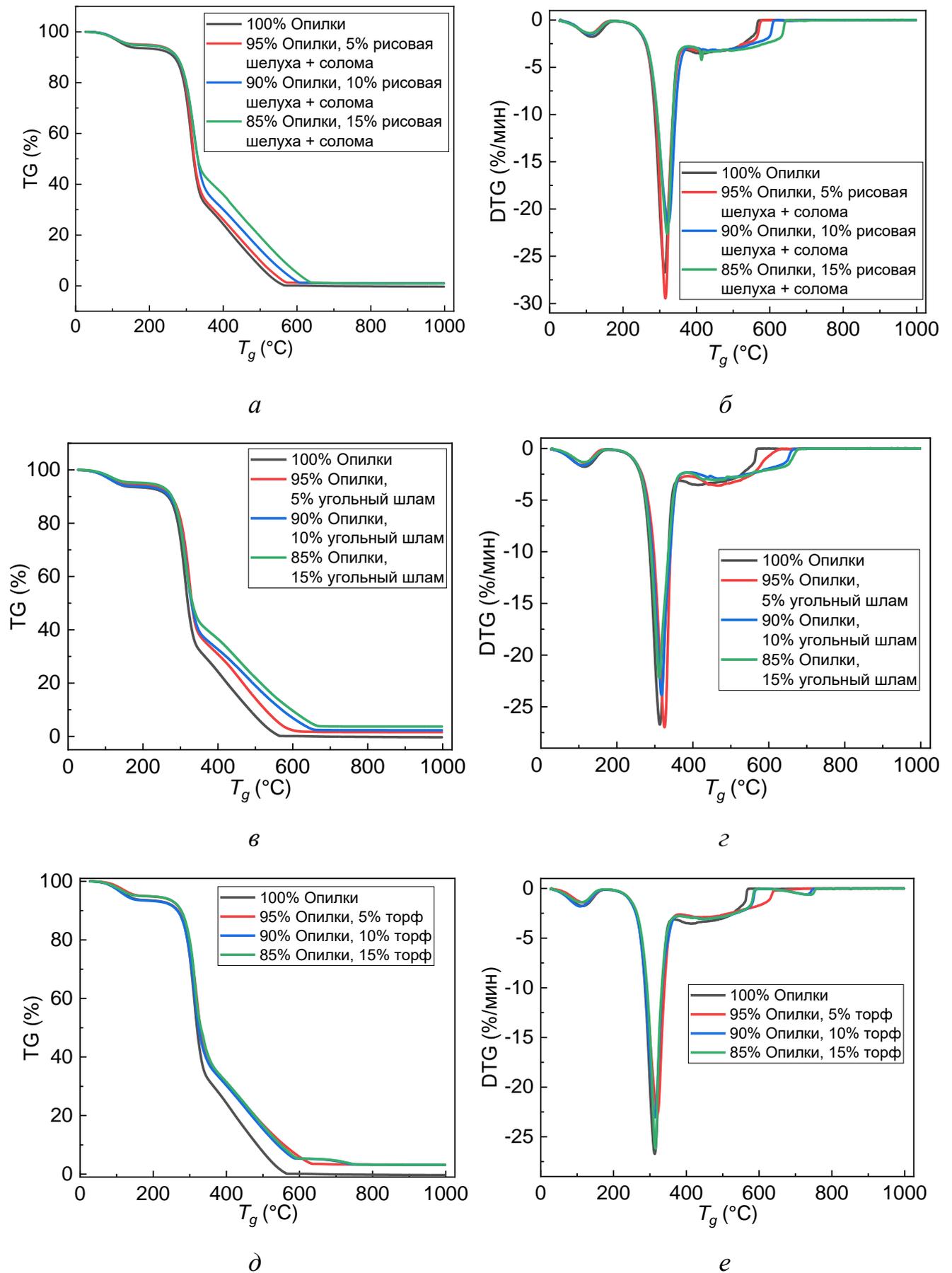


Рисунок 3.5 – TG и DTG кривые пеллет с добавками рисовой шелухи и соломы (*a, б*), угольного шлама (*в, з*) и торфа (*д, e*) при скорости нагрева 20 °C/мин [253]

Термическое окисление смесевых пеллет сместилось в область более высоких температур. Конечные температуры сгорания возросли по сравнению с пеллетами без добавок. Например, с 568 °С для пеллет из опилок до 676, 626 и 761 °С для пеллет с угольным шламом, смесью соломы и рисовой шелухи, торфом, соответственно.

Таблица 3.5 – Характеристики термического окисления пеллет на основе сельскохозяйственных отходов, торфа и угольного шлама

Состав	Потеря массы, %	$T_{ign}$ , °С	$T_b$ , °С	$R_{max}$ , %/мин	$T_{max}$ , °С
100% Опилки	98,59	287	568	26,72	313
95% Опилки, 5% рисовая шелуха + солома	98,25	293	577	21,84	320
90% Опилки, 10% рисовая шелуха + солома	98,12	293	610	21,45	323
85% Опилки, 15% рисовая шелуха + солома	97,98	294	626	21,26	324
95% Опилки, 5% торф	97,02	288	713	23,55	313
90% Опилки, 10% торф	96,81	289	747	23,04	314
85% Опилки, 15% торф	96,57	289	761	22,79	314
95% Опилки, 5% угольный шлам	96,63	292	629	23,98	317
90% Опилки, 10% угольный шлам	94,86	293	647	23,86	318
85% Опилки, 15% угольный шлам	93,09	298	676	22,20	326

В частности, применение добавок увеличило температуры и длительности процессов 3 стадии окисления образцов, так как зольность используемых компонентов выше, чем у опилок (Таблица 2.2). Разложение минеральной части этих компонентов требовало более высоких температур.

Применение смеси соломы и рисовой шелухи (Рисунок 3.5а,б) в количестве 5% практически не повлияло на характеристики термического окисления пеллет в виду малой доли используемой добавки. Увеличение количества растительной биомассы до 10% и 15% более наглядно демонстрировало влияние последней. Рисовая шелуха и солома характеризуются более высоким содержанием лигнина, что снижает скорость реагирования данных компонентов (Таблица 3.6). Смещение кривых DTG для пеллет с 10% и 15% добавок шелухи и соломы в сторону более

высоких температур иллюстрирует тот факт, что окисление данных смесевых топлив требует подвода большего количества тепловой энергии.

Таблица 3.6 – Анализ волокнистого состава [252,254]

Компонент	Целлюлоза, %	Гемицеллюлоза, %	Лигнин, %
Опилки	32,63	37,23	22,16
Солома	36,70	34,40	28,90
Рисовая шелуха	30,42	28,03	36,02
Картон	75,00	≤10,00	15,00

В случае применения угольного шлама (Рисунок 3.5*в,г*) участок между 550 и 750 °С характеризовался небольшим изменением потери массы, которое обусловлено разложением сложных минеральных структур в шламе, таких как алюмосиликатные и алюминатно-кальциевые соединения [248]. С ростом доли шлама этот эффект усиливался, протяженность пика на кривой DTG возрастала. Значительное содержание золы в угольном шламе привело к тому, что относительно других пеллет, итоговая потеря массы оказалась минимальной.

Наибольшие температуры, характеризующие окончание термического окисления, зафиксированы при использовании торфа (Рисунок 3.5*д,е*). Температуры возросли на 33–25% относительно исходной диспергированной древесины. Помимо основных компонентов биомассы (лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы) торф содержит гуминовые кислоты (15–40%), битумы (2–10%) и водорастворимые вещества (1–5%), разложение которых замедляет процесс потери массы пеллетов. Так в промежутке 280–350 °С, происходит экзотермическое окисление полисахаридов или других термолабильных компонентов торфа, а также гуминовых кислот. В диапазоне температур 650–750 °С фиксировался дополнительный экстремум на кривой DTG при использовании торфа в количестве 10% и 15%. В данной области происходит эндотермическое разложение термостабильных компонентов торфа и битумов. Отрицательный тепловой эффект пиролиза битумов обусловлен протеканием реакций декарбоксилирования.

Варьирование доли торфа в составе пеллет не сильно сказалось на кривой потери массы. Кривые TG для всех концентраций торфа расположены достаточно близко.

На рисунке 3.6 представлены термогравиметрические (TG) и дифференциальные термогравиметрические (DTG) профили, характеризующие процесс термического окисления исследуемых топливных пеллет с добавками картона, пластика и их смеси. Потеря массы образцов, характерные температуры процесса и скорости потери массы приведены в таблице 3.7.

Выделены три основных этапа термического окисления: дегидратация (25–165 °C); выход летучих, характеризующийся наибольшей потерей массы образца (205–385 °C); термическое окисление твердого остатка (385–589 °C). К дегидратации исследуемых образцов относится испарение поверхностной и адсорбированной из атмосферы при хранении влаги. Этот процесс сопровождался потерей массы в диапазоне 5–6,5% от исходной. Наибольшей потерей массы на данном этапе характеризовались пеллеты, изготовленные без использования добавок, ввиду большей влагопоглотительной способности опилок по сравнению с используемыми добавками. Следующий этап (205–385 °C) характеризовался, преимущественно, разложением целлюлозы и гемицеллюлозы, составляющих основу опилок и картона.

На третьем этапе протекали процессы разложения лигнина и дожигания углеродного остатка, например, при разложении карбонатов кальция и магния, содержащихся в древесине. Наименьшей термической стабильностью характеризовалась гемицеллюлоза, начало разложения соответствовало температурному диапазону 205–230 °C [255]. Разложение целлюлозы интенсифицировалось при температурах выше 280 °C [255]. Разложение лигнина инициировалось при температуре  $\geq 250$  °C. Наиболее интенсивно данный процесс протекал при температуре выше 400 °C. Максимальная скорость термического окисления зарегистрирована для пеллет без добавок ( $R_{\max} = 26,72$  %/мин при 313 °C). Использование добавок картона, пластика и смеси картона с пластиком приводило к снижению максимальной скорости потери массы до 25,1 %/мин, 21,9 %/мин и 24,6 %/мин, соответственно.

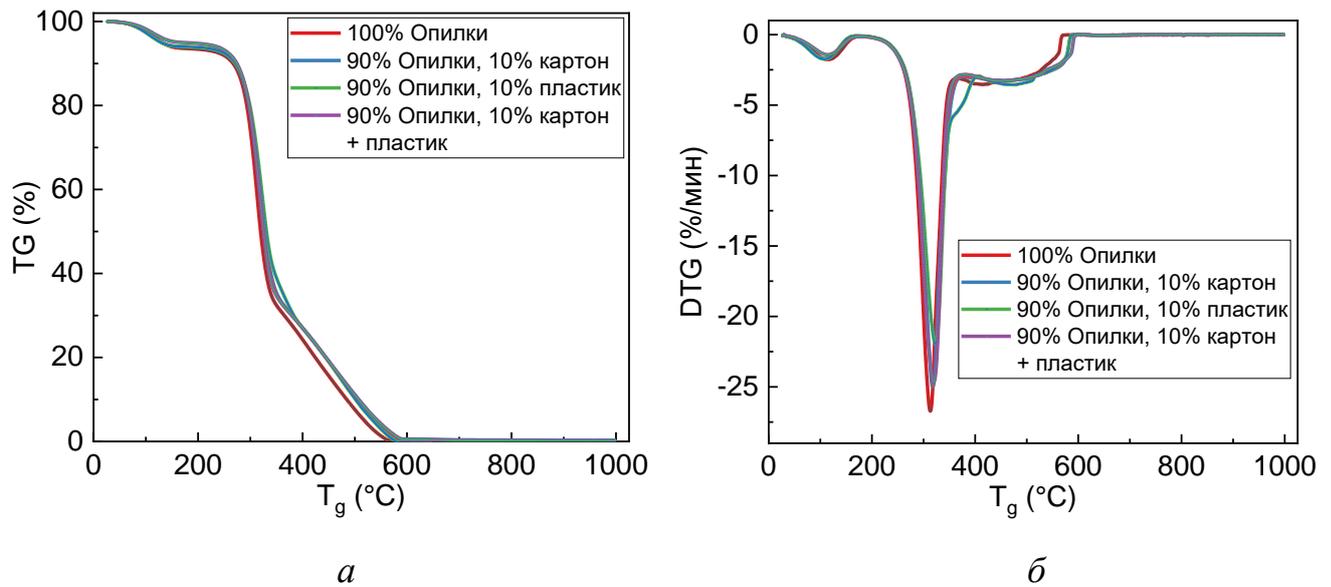


Рисунок 3.6. – TG (а) и DTG (б) кривые пеллет с добавками 10% картона, пластика и их смеси при скорости нагрева 20 °С/мин [233]

Добавление пластика в состав пеллет привело к возникновению дополнительной стадии термического окисления, протекающей в диапазоне температур 352–394 °С. Этот участок характеризовался дехлорированием пластика с последующим термкрекингом и образованием углеводородов при повышенных температурах [256, 257]. За счет снижения доли гемицеллюлозы (Таблица 3.6) в составе пеллет при использовании добавки картона наблюдалось уменьшение максимальной скорости термического окисления по сравнению с пеллетами без добавок (Таблица 3.7).

В ходе термического окисления образца пеллетированного топлива с добавкой смеси картона и пластика наблюдалось наложение DTG-кривых на участке дехлорирования пластика и разложения целлюлозы в составе опилок и картона. Аналогичный эффект отмечался в работах по совместному пиролизу биомассы и пластиковых отходов [258, 259], что позволяет сделать заключение о взаимодействии между пластиком и биомассой в ходе совместного термического окисления.

Таблица 3.7 – Характеристики термического окисления пеллет

Состав	Потеря массы, %	$T_{ign}$ , °C	$T_b$ , °C	$R_{max}$ , %/мин	$T_{max}$ , °C
100% Опилки	98,59	287	568	26,72	313
95% Опилки, 5% картон	98,34	284	605	28,00	318
90% Опилки, 10% картон	98,07	286	580	25,01	318
85% Опилки, 15% картон	97,76	288	592	26,22	324
95% Опилки, 5% пластик	98,75	287	618	21,70	322
90% Опилки, 10% пластик	98,81	288	581	21,94	323
85% Опилки, 15% пластик	98,69	290	652	16,43	334
95% Опилки, 5% картон + пластик	98,63	287	614	23,59	317
90% Опилки, 10% картон + пластик	98,66	285	589	24,63	320
85% Опилки, 15% картон + пластик	98,79	286	666	21,82	324

На рисунке 3.7 представлены термогравиметрические (TG) и дифференциальные термогравиметрические (DTG) профили исследуемых топливных пеллет с варьированием доли используемых добавок картона (*a, б*), пластика (*в, г*) и их смеси (*д, е*). Показано, что при термическом окислении пеллет с добавкой картона увеличение доли данной добавки приводило к смещению окончания термического окисления в область повышенных температур ввиду значительного увеличения содержания целлюлозы в составе исследуемых образцов. При сопоставлении результатов, полученных в ходе термического окисления топливных пеллет с добавками пластика 5–15%, можно отметить, что увеличение доли пластика приводит к росту скорости потери массы на участке DTG-кривых, соответствующем этапу дехлоризации, от 5,25 до 9,01 %/мин. Также отмечено, что при использовании добавки пластика с долей 15% температура окончания термического окисления является максимальной и составляет 652 °C, в то время как при долях пластика 5% и 10% в составе топливного пеллета температуры окончания термического окисления составили 618 и 581 °C, соответственно.

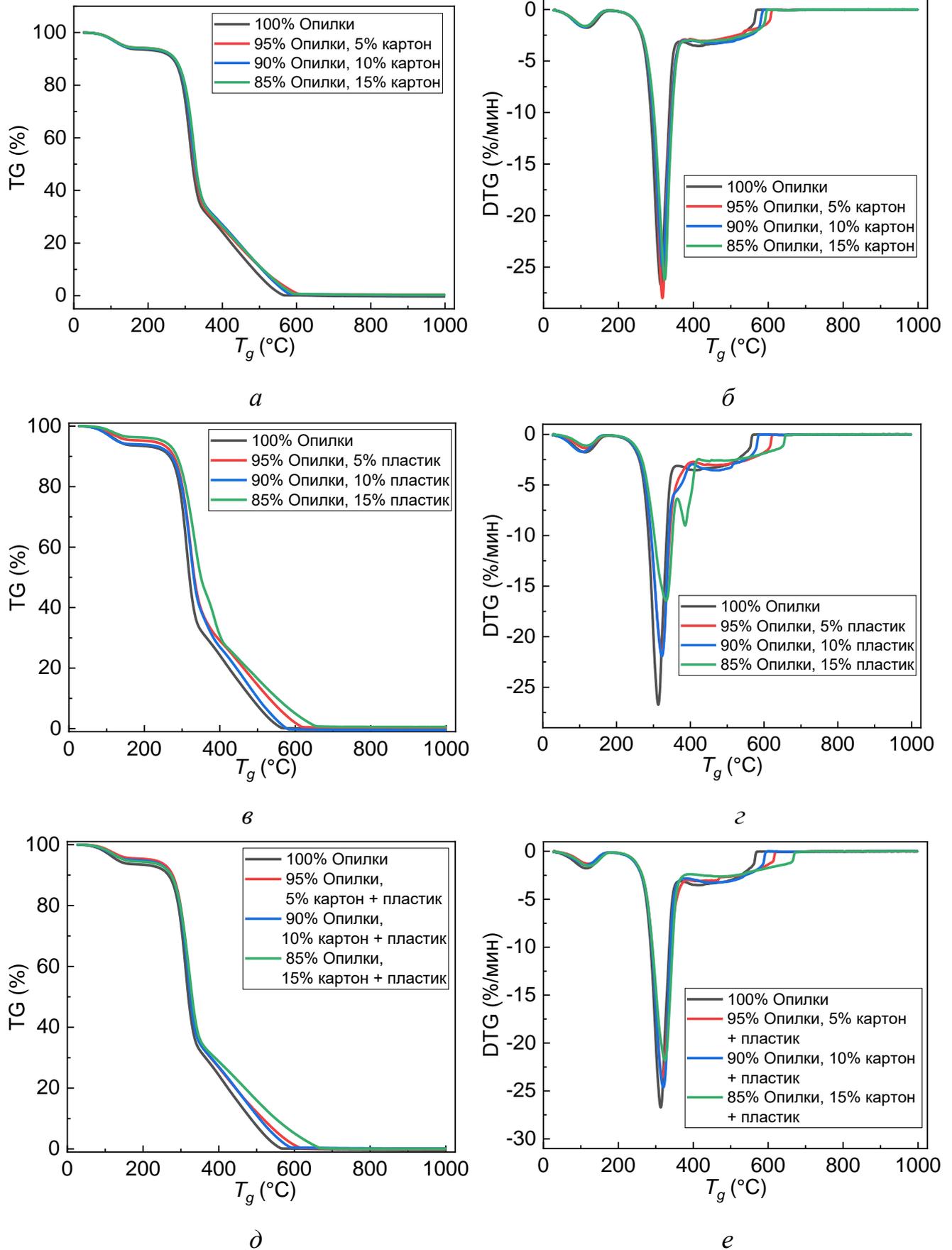


Рисунок 3.7 – TG и DTG кривые пеллет с добавками 5–15% картона (*a,б*), пластика (*в,з*) и их смеси (*д,е*) при скорости нагрева 20 °C/мин [233]

При термическом окислении пеллет со смесью пластика и картона в количестве 5–15% установлено, что синергетический эффект взаимного влияния картона и пластика на процесс дехлорирования сохраняется вне зависимости от доли добавки. Топливные пеллеты с концентрацией добавки 15% характеризуются значительно большей температурой окончания термического окисления, составляющей 666 °С (Таблица 3.7), чем при использовании добавки в размере 5% и 10% (614 °С и 589 °С, соответственно). При использовании всех видов рассматриваемых добавок с концентрацией 10% регистрировались наименьшие температуры окончания термического окисления, что говорит о том, что такое соотношение диспергированной древесины и добавочных компонентов позволяет добиться скорости термического окисления, наиболее приближенной к исходным пеллетам из опилок без добавок.

### **3.1.6 Синергетические эффекты при взаимодействии добавок в составе композиционных топлив**

Для выявления взаимного влияния компонентов в составе композиционного топлива рассматривалось термическое окисление суспензий: «50% угольный шлам, 40% вода, 10% отработанное турбинное масло»; «50% угольный шлам, 40% вода, 10% опилки»; «40% угольный шлам, 40% вода, 10% отработанное турбинное масло, 10% опилки». Кривые TG-DTG приведены на рисунке 3.8. Полученные характеристики процесса термического окисления суспензий представлены в таблице 3.8.

Для исследования закономерностей взаимодействия угольного шлама и добавок (биомассы и отработанного масла) при совместном сжигании применялась методика расчета относительных отклонений между теоретическими и экспериментальными кривыми TG. В рамках данной методики отклонение кривой TG рассчитывалось с применением выражений:

$$TG_{cal} = x_1 TG_{exp\_1} + x_2 TG_{exp\_2} + \dots + x_n TG_{exp\_n}, \quad (3.1)$$

$$\Delta TG = (TG_{exp} - TG_{cal}) / TG_{exp} \cdot 100\%, \quad (3.2)$$

где  $TG_{cal}$  и  $TG_{exp}$  – расчетное и экспериментальные значения для смеси;  $x_1 \dots x_n$  – доля компонента (угольного шлама, воды, биомассы, масла) в смеси;  $TG_{exp_1} \dots TG_{exp_n}$  – экспериментальные значения  $TG$ , полученные для отдельных компонентов смеси. Таким образом,  $\Delta TG$  представляет относительное отклонение расчетной  $TG$  кривой от измеренных экспериментальных значений.

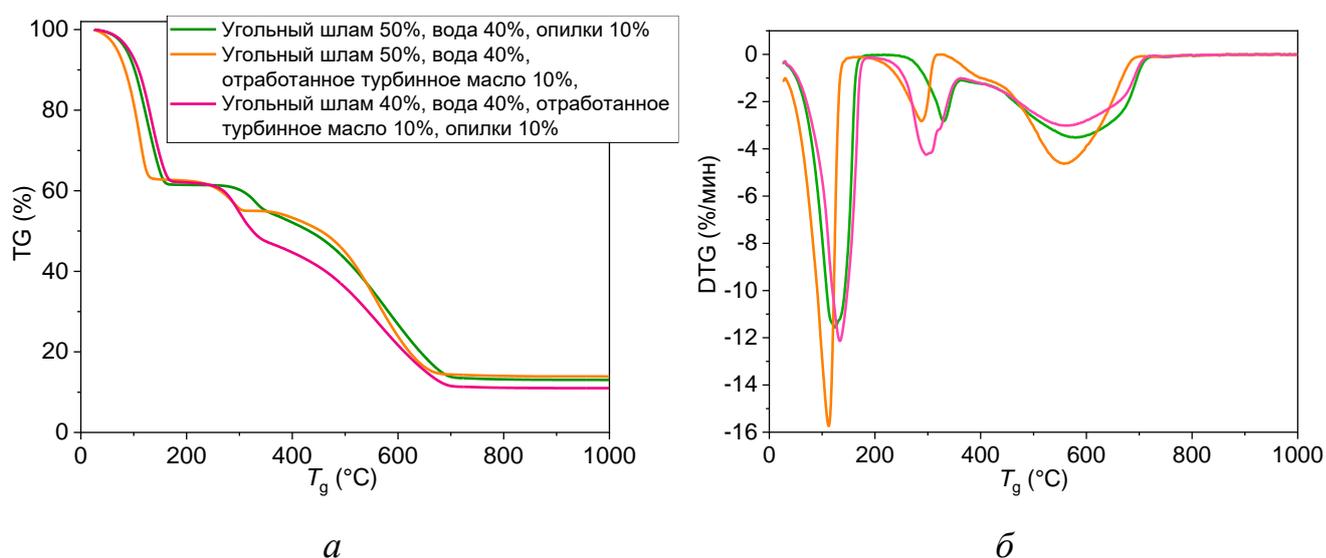


Рисунок 3.8 –  $TG$  (а) и  $DTG$  (б) кривые суспензионных топлив с добавками турбинного масла и биомассы при скорости нагрева  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  [237]

При отсутствии взаимодействия между отдельными компонентами смеси относительный показатель  $\Delta TG$  будет стремиться к нулю. Если  $\Delta TG$  имеет отрицательное значение, то расчетное значение выше экспериментального, что указывает на наличие взаимодействия компонентов смесевых топлив и подразумевает усиление реакции окисления всей смеси.

Положительное значение  $\Delta TG$ , напротив, говорит о присутствии ингибирующего эффекта на процесс термического окисления. На рисунке 3.9 приведены относительные отклонения между теоретическими и экспериментальными термогравиметрическими кривыми композиционных топлив.

Таблица 3.8 – Характеристики термического окисления суспензионных топлив с добавками отработанного турбинного масла и опилок

Состав	Потеря массы, %	$T_{ign}$ , °C	$T_b$ , °C	$R_{max}$ , %/мин	$T_{max}$ , °C	$R_{comb\_max}$ , %/мин	$T_{comb\_max}$ , °C
50% угольный шлам, 40% вода, 10% отработанное турбинное масло	86,1	451	689	15,74	112	4,63	551
Угольный шлам 50%, вода 40%, опилки 10%	86,96	465	704	11,56	124	3,52	580
40% угольный шлам, 40% вода, 10% отработанное турбинное масло, 10% опилки	89,01	335	705	12,14	134	4,25	297

Вид кривых  $\Delta TG$  на рисунке 3.9 указывает на наличие синергетических эффектов взаимодействия компонентов суспензий. Выделены три интервала, на которых наиболее выражены данные взаимодействия. Первый соответствует стадии испарения влаги. В присутствии отработанного турбинного масла процесс обезвоживания угольной смеси интенсифицировался вследствие более высоких скоростей испарения горючей жидкости. При добавлении диспергированной древесины установленный эффект становился менее выраженным, так как биомасса удерживала впитанную влагу. Несмотря на это, отклонение экспериментальных данных от расчетных достаточно большое и составляет до 38%. Это отражает положительное влияние добавок на процесс обезвоживания смеси и ее дальнейший прогрев. Второй участок обусловлен выделением и сгоранием летучих веществ из используемых добавок. Определена важная закономерность. Для смеси «угольный шлам 50%, вода 40%, опилки 10%» значение экстремума на втором участке положительное. Данный результат отражает умеренное влияние компонентов смеси друг на друга. Интенсивность процессов дегазации и сжигания летучих веществ из биомассы на данном этапе ингибировалась угольным шламом.

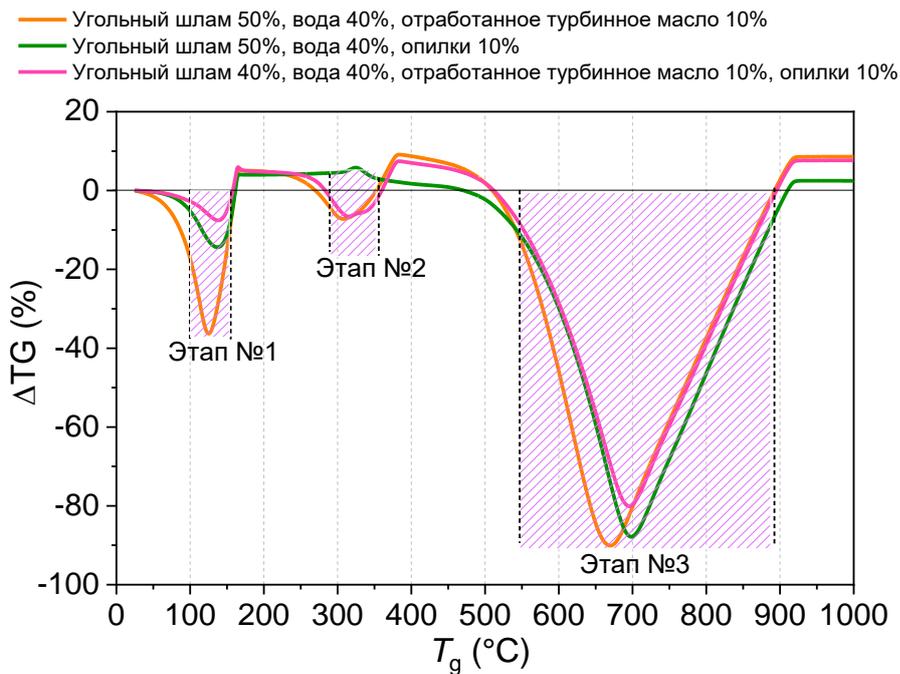


Рисунок 3.9 – Отклонение теоретических и экспериментальных кривых TG суспензионных топлив при скорости нагрева 20 °С/мин [237]

Опилки обладают более высокой реакционной способностью, чем угольный шлам. При совместном сжигании раннее выделение летучих веществ и их сгорание приводило к возникновению разницы температур между частицами угольного шлама и опилками. Тепло, выделяющееся при горении летучих из биомассы, активно поглощалось частицами шлама, тем самым скорость реакции окисления биомассы снижалась, замедлялся выход летучих компонентов. Более того, мелкие частицы угольного шлама покрывали поверхность частиц биомассы при их смешивании. Это препятствовало диффузии летучих веществ биомассы наружу, что приводило к снижению скорости их выделения. Присутствие отработанного турбинного масла нивелировало данные тенденции. Для смеси «40% угольный шлам, 40% вода, 10% отработанное турбинное масло, 10% опилки» обнаружен противоположный эффект, при котором экспериментальная кривая TG оказалась меньше расчетной, что говорит о возникающих синергетических эффектах между опилками и маслом в составе смеси. Применение двух высокореакционных компонентов приводило к формированию газового облака, горение которого сопровождалось выделением достаточно большого количества энергии,

достаточного для окисления находящихся в глубинных слоях навески опилок. Также масло формировало на поверхности опилок тонкую пленку, защищающую частицу биомассы от ингибирующего воздействия угольного шлама. Тепловой поток, формирующийся при сгорании данной пленки, прогревал частицу топлива, что интенсифицировало ее окисление. Данные эффекты также проявлялись при взаимодействии турбинного масла с частицами угольного шлама. Третья стадия связана, в основном, со сжиганием углеродного остатка угольного шлама. На данном этапе регистрировались масштабные стимулирующие горение эффекты, вызванные присутствием добавок в смеси. Максимальная разница между теоретическими и экспериментальными данными составляла 87%, т.е. регистрируемая в ходе эксперимента потеря массы образца практически вдвое ниже, чем рассчитанное значение. Полученный результат указывает на взаимодействие между добавками (опилки и/или турбинное масло) и шламом, которое объясняется тепловыми и каталитическими эффектами при их совместном сжигании. Например, относительно низкая температура воспламенения полукокса из биомассы и количество теплоты, выделяющееся при его сгорании, способствовали окислению частиц шлама. Соединения щелочноземельных металлов в биомассе могли выступать в качестве катализаторов, способствующих окислению частиц шлама. Последний участок на кривой  $\Delta TG$  связан со стадией выгорания углеродной основы шлама и разложения минералов. На этой стадии значения  $\Delta TG$  для смесей являются положительными, что указывает на ингибирующие взаимодействия компонентов на стадии выгорания.

### **3.1.7 Влияние темпа нагрева и теплового потока**

На рисунке 3.10 представлены TG–DTG профили, полученные при термическом окислении суспензии «угольный шлам 50%, вода 40%, опилки 10%» в условиях варьирования скоростей нагрева. Воспроизводились условия при следующих скоростях нагрева: 20, 30 и 50 °C/мин. На DTG профилях (Рисунок 3.10б) видно, что увеличение темпа нагрева приводило к росту скоростей испарения влаги и выхода летучих. Также в экспериментах установлено, что по

мере роста скорости нагрева топлива температура его зажигания увеличивалась на 42–83 °С. Изменение скорости нагрева образцов повлияло на температуру выгорания топлив (Таблица 3.9). Аналогичные результаты получены в [208–210].

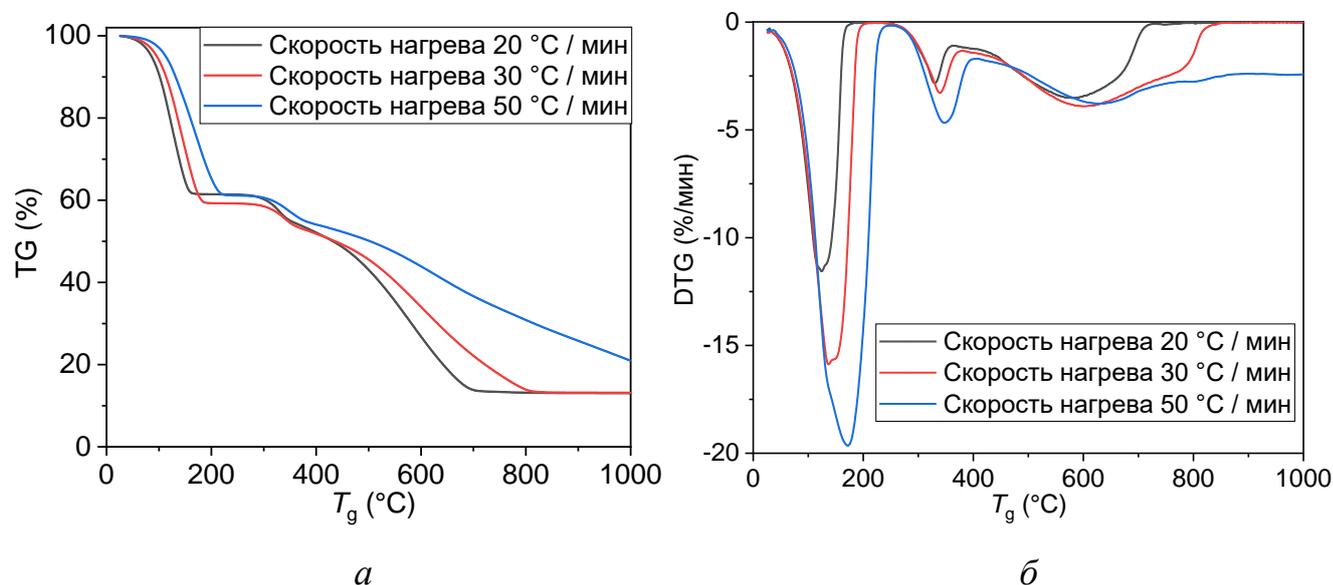


Рисунок 3.10 – TG (а) и DTG (б) кривые композиционного топлива «Угольный шлам 50%, вода 40%, опилки 10%» при скорости нагрева 20–50 °С/мин [237]

Данные результаты обусловлены поглощением теплоты при выходе летучих, интенсивность выделения которых увеличивается при росте темпа нагрева топлива, что препятствует интенсификации процесса зажигания [153]. Ограниченное количество окислителя вокруг поверхности топлива замедляло процессы зажигания топлива, несмотря на быстро прогревающуюся камеру сгорания.

Таблица 3.9 – Характеристики процесса термического окисления суспензионного топлива «угольный шлам 50%, вода 40%, опилки 10%» при различных скоростях нагрева

Скорость нагрева, °С/мин	Потеря массы, %	$T_{ign}$ , °С	$T_b$ , °С	$R_{max}$ , %/мин	$T_{max}$ , °С	$R_{comb\_max}$ , %/мин	$T_{comb\_max}$ , °С
20	86,96	465	780	11,75	124	3,58	580
30	86,85	507	845	16,21	137	3,86	600
50	79,06	548	–	19,29	172	3,62	632

На представленных TG–DTG профилях видно, что температура выгорания суспензии с добавкой диспергированной древесины при увеличении скорости нагрева от 20 °С/мин до 30 °С/мин возрастает на 65 °С, а увеличение скорости нагрева до 50 °С/мин приводит к тому, что топливо не успевает полностью выгореть даже при достижении температуры 1000 °С.

### 3.1.8 Кинетические характеристики термического окисления топливных смесей

При кинетическом анализе характеристик термического окисления (энергия активации, константа скорости реакции) выделены три этапа: (1) 200–300 °С – сжигание летучих компонентов из биомассы и горючих жидкостей; (2) 300–450 °С – горение коксовой части биомассы и начало выхода летучих веществ из угольного шлама; (3) 450–800 °С – выгорание полукокса биомассы, летучих угольного шлама и коксового остатка угольных частиц. Все кинетические параметры для трех стадий представлены в таблице 3.10. Процесс окисления высоколетучих топлив (биомассы и масел) заканчивался до 600 °С. Поэтому для них третья стадия ограничивалась диапазоном температур 450–600 °С. Установлено, что энергия активации сухого угольного шлама в диапазоне температур 300–800 °С практически не изменялась и составила около 81 кДж/моль. На участке 200–300 °С значения  $E_a$  не определялись, так как при данных температурах выделение газообразных летучих веществ еще не начиналось. Аналогичный результат получен и для смесей угольного шлама с водой, для которых требовались повышенные температуры для интенсификации процессов зажигания.

Значения  $E_a$  для суспензий на участке 300–450 °С превышали установленные для сухого шлама, причем с увеличением доли воды разница возрастала (от 37% до 48%). Энергия активации является показателем минимальной потребности в энергии для инициации и поддержания реакции горения.

Таблица 3.10 – Кинетические параметры процесса термического окисления исследуемых топлив при скорости нагрева 20 °С/мин

Состав	Этап 1 200–300 °С		Этап 2 300–450 °С		Этап 3 450–600 °С	
	$E_a$ (кДж/моль)	$k_0$ (с <sup>-1</sup> )	$E_a$ (кДж/моль)	$k_0$ (с <sup>-1</sup> )	$E_a$ (кДж/моль)	$k_0$ (с <sup>-1</sup> )
Опилки 100%	121,74	2,24E+09	77,44	4,18E+04	112,93	7,52E+05
Солома 100%	87,01	3,24E+06	38,14	9,03E+00	91,91	7,71E+03
Отработанное турбинное масло 100%	136,53	1,22E+11	174,67	3,69E+13	–	–
Отработанное кулинарное масло 100%	–	–	206,57	7,22E+013	228,61	5,02E+14
Состав	Этап 1 200–300 °С		Этап 2 300–450 °С		Этап 3 450–800 °С	
Угольный шлам 100%	–	–	80,77	1,1E+03	81,52	8,15E+01
Угольный шлам 70%, опилки 30%	124,23	6,09E+09	41,71	1,80E+01	56,92	6,42E+00
Угольный шлам 50%, опилки 50%	119,33	2,36E+09	39,14	1,23E+01	54,07	2,5E+01
Угольный шлам 70%, вода 30%	–	–	128,06	6,44E+07	67,39	3,8E+01
Угольный шлам 50%, вода 50%	–	–	157,64	1,12E+10	75,46	1,11E+02
Угольный шлам 50%, вода 40%, опилки 10%	114,48	6,84E+06	55,43	1,92E+02	78,28	2,65E+02

Угольный шлам 50%, вода 40%, солома 10%	76,45	2,82E+05	57,34	2,47E+02	73,71	1,14E+02
Угольный шлам 50%, вода 40%, отработанное турбинное масло 10%	107,95	2,97E+08	80,77	1,34E+04	96,89	8,87E+03
Угольный шлам 50%, вода 40%, отработанное кулинарное масло 10%	145,78	5,90E+10	77,95	4,91E+03	72,55	9,00E+01
Угольный шлам 40%, вода 40%, отработанное турбинное масло 10%, опилки 10%	121,076	3,96E+09	41,30	1,52E+01	62,79	1,32E+02

Следовательно, для испарения и дальнейшего зажигания водосодержащих топлив требуется большее количество энергии, о чем свидетельствует повышенное значение показателя  $E_a$  (Таблица 3.10). Энергии активации опилок и соломы значительно различались на разных стадиях (Таблица 3.10). Так, значения энергии активации для биомассы составляли 87,01–121,74 кДж/моль на участке температур от 200 до 300 °С и уменьшались до 38,14–77,44 кДж/моль при 300–450 °С. Затем значения возрастали до 91,91–112,93 кДж/моль при температурах выше 450 °С. Подобное поведение зарегистрировано для большинства смесей, в составе которых

присутствовала биомасса. Это явление обусловлено реакциями, протекающими на разных стадиях сжигания биомассы. Так, стадия снижения энергии активации связана с выделением и сгоранием летучих веществ, а стадия роста соответствует горению полукокса. Увеличение энергии активации указывает на более сложный процесс деструкции, сопровождающийся образованием углеродного остатка с плотной структурой, обладающей низкой скоростью термического окисления. Аналогичные тенденции отмечены в [16, 260]. На всем диапазоне температур энергии активации для сухих смесей угольного шлама и диспергированной древесины снижались с увеличением содержания биомассы. Высокое содержание биомассы приводило к высвобождению большего количества летучих веществ при пониженной температуре. Интенсифицировался теплоперенос, реакция горения смешанных образцов ускорялась, о чем и свидетельствует снижение энергии активации. Дополнительное уменьшение  $E_a$  обусловлено каталитическим действием щелочных металлов в биомассе. В [16] обосновано, что щелочные металлы оказывают значительный каталитический эффект на разрыв связей C–C и снижают значения энергии активации реакций окисления.

Положительный эффект добавок соломы и диспергированной древесины в составе водоугольных суспензий выражается в том, что процесс выделения летучих для данных топлив начинался при пониженных температурах (на участке 200–300 °C) в сравнении с водоугольной суспензией без добавок. При этом величина энергии активации для данного процесса на 11–50% ниже. Показано (Таблица 3.10), что энергия активации для суспензионного топлива с добавкой соломы ниже, чем для смеси «угольный шлак 50%, вода 40%, опилки 10%», при том же количестве биомассы. Это также может быть связано с более высоким содержанием щелочных металлов в соломе, которое оказывало каталитическое действие на термохимическую деструкцию углеродной основы шлама.

Сравнение двух отработанных масел показало, что для выделения летучих и последующего зажигания отработанного турбинного масла требуются пониженные температуры (участок 200–300 °C), при этом величина  $E_a$  для него ниже и составляла 136,53 кДж/моль. Энергия активации отработанного кухонного

масла на участке выхода и сгорания летучих (300–450 °С) равнялась 206,57 кДж/моль. Для воспламенения данного компонента требуется дополнительная энергия и повышенные температуры. Подобная тенденция сохранилась и для смеси с его добавкой. Несмотря на то, что выход газообразных продуктов начался на участке температур 200–300 °С, значение энергии активации превысило на 26% аналогичное значения для смеси с турбинным маслом. Однако стадия горения полукокса топлива с составом «50% угольный шлак, 40% вода, 10% отработанное кулинарное масло» обладала лучшими кинетическими параметрами, в сравнении со смесью с турбинным маслом. Целесообразно выделить состав «40% угольный шлак, 40% вода, 10% отработанное турбинное масло, 10% опилки». Рассчитанные значения энергии активации для данного топлива близки к показателям сухих смесей шлама и диспергированной древесины. С точки зрения кинетических параметров зажигания, комбинация всех компонентов в данном составе смогла нивелировать достаточно высокое содержание воды и ускорить процессы зажигания и выгорания.

Диапазон изменения значений  $E_a$ , рассчитанных по результатам проведенных опытов, удовлетворительно согласуется с результатами [16, 260, 261]. В [16] установлено, что средние энергии активации для трех диапазонов температур (200–350 °С, 350–450 °С, 450–600 °С) составили 78–101 кДж/моль, 28–113 кДж/моль и 22–113 кДж/моль для сухого угольного шлама, древесины и соломы, соответственно. Диапазон варьирования показателя  $E_a$  для смесей из данных компонентов составил 22–91 кДж/моль. В [260] установили, что энергия активации для угля в диапазоне температур 300–600 °С поддерживалась на уровне 80–100 кДж/моль. Для смеси угля и композиционных топливных пеллет на основе биомассы регистрировали участки снижения (от 120 до 15 кДж/моль) и повышения энергии (от 15 до 110 кДж/моль) активации с ростом температуры, что связывали со стадиями горения летучих и полукокса. В [261] рассчитали среднее значение энергии активации для бамбука, риса и сосны, которые составили 163, 167 и 162 кДж/моль, соответственно. В [262] установили, что среднее значение энергии активации для смеси рисовой шелухи и опилок равнялись 170,01 кДж/моль.

### 3.1.9 Термическое разложение композиционных топлив и их компонентов

На рисунке 3.11 представлены полученные характеристики термического разложения бурого угля (размеры частиц 200–300 мкм) при трех скоростях нагрева (10, 20, 30 °С/мин). На дифференциальных термогравиметрических профилях (Рисунок 3.11б) определены участки, соответствующие трем стадиям [263]: испарение влаги (1 стадия); выход летучих (2 стадия); разложение твердого остатка (3 стадия). Увеличение скорости нагрева образцов приводит к росту скорости испарения влаги в ходе 1 стадии и большему градиенту температуры внутри исследуемых образцов вследствие интенсификации процессов прогрева образцов и образования водяных паров из абсорбированной влаги. Максимальная скорость потери массы на данной стадии соответствует диапазону от 1,39 до 3,58 %/мин и достигается при температурах 107–135 °С.

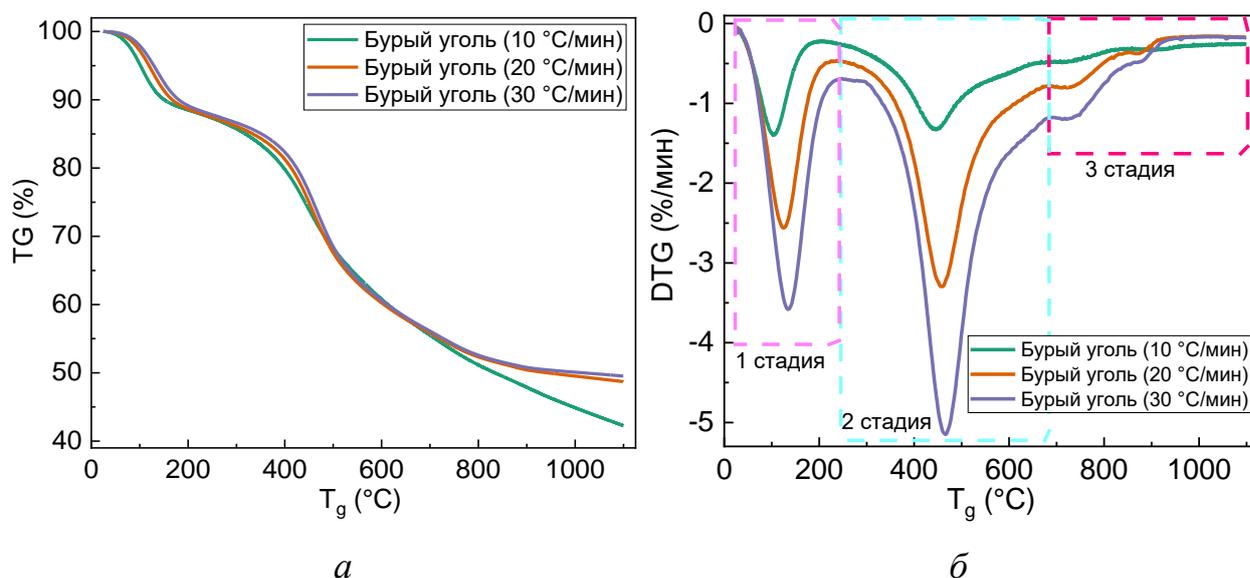


Рисунок 3.11 – TG- (а) и DTG-кривые (б) бурого угля при варьировании скорости нагрева в диапазоне 10–30 °С/мин

Максимальная скорость потери массы ( $R_{dec\_max}$ ) при термическом разложении бурого угля достигалась на этапе выхода летучих (2 стадия). С увеличением скорости нагрева в диапазоне 10–30 °С/мин скорость потери массы исследуемых образцов возрастает (1,33–5,15 %/мин) вследствие интенсификации термического

разложения. Как и в ходе 1 стадии, увеличение скорости нагрева приводит к смещению температуры достижения максимальной скорости потери массы ( $T_{\text{dec\_max}}$ ) в область повышенных температур (Таблица 3.11). Аналогичные тенденции отмечены в [264–267]. Причиной этого служит повышенный градиент температуры в объеме исследуемого образца при росте скорости нагрева. Напротив, чем ниже скорость нагрева, тем равномернее прогрев образца, и, как следствие, меньшая температура достижения максимальной скорости потери массы. При скорости нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  значение  $T_{\text{dec\_max}}$  составляет  $444\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а при  $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  –  $T_{\text{dec\_max}} = 466\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В условиях наиболее равномерного прогрева (скорость нагрева составляет  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ) скорость потери массы является наименьшей, а потеря массы в ходе термического разложения снижается с ростом скорости нагрева с  $57,74\%$  до  $50,47\%$ .

На рисунке 3.12 представлены термогравиметрические профили бурого угля при варьировании размеров частиц в диапазоне  $100\text{--}1000\text{ мкм}$ . Помимо трех фракций с разными размерами частиц ( $100\text{--}200\text{ мкм}$ ,  $200\text{--}300\text{ мкм}$  и  $500\text{--}1000\text{ мкм}$ ), использована смесь этих трех фракций в равных долях ( $33\%$ ).

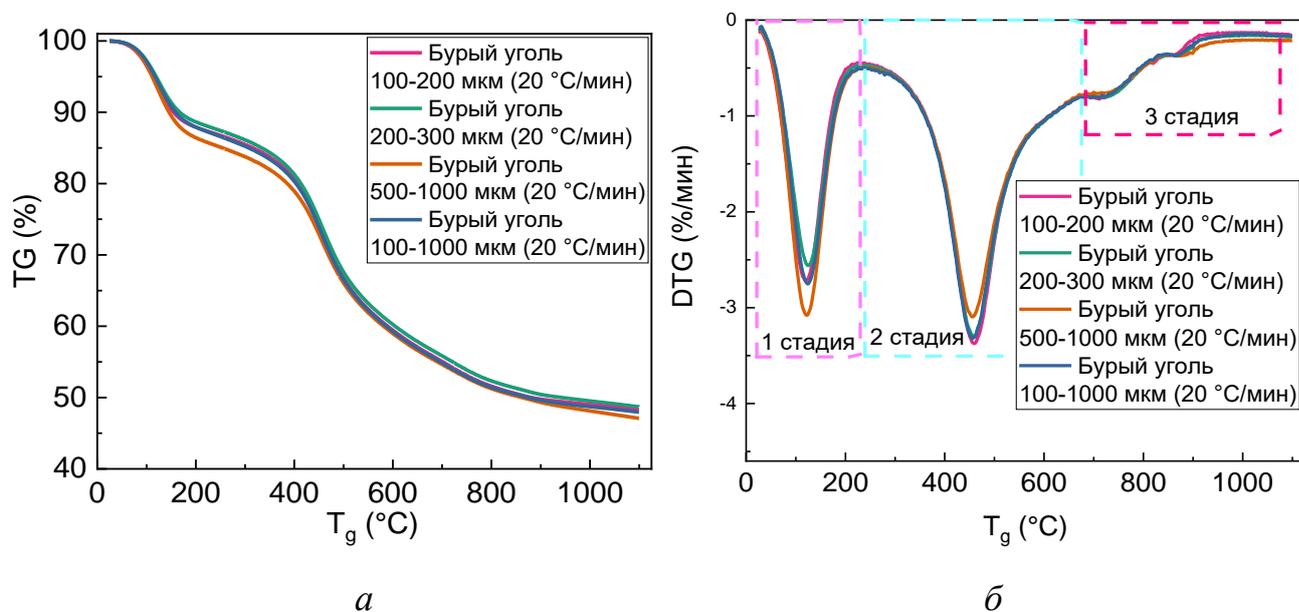


Рисунок 3.12 – TG- (а) и DTG-кривые (б) бурого угля при варьировании размеров твердых частиц

Использование данной смеси мотивировано тем, что в реальных пиролизных установках размеры частиц углей составляют от нескольких десятков мкм до нескольких мм [268, 269] и редко фильтруются перед подачей в реактор. Максимальной скоростью потери массы на этапе испарения влаги характеризуются образцы бурого угля с размерами частиц 500–1000 мкм. Причиной этого служит наличие пустот (пористая упаковка) между крупными частицами бурого угля, способствующих быстрому выходу образующихся паров. Для образцов бурого угля с размерами частиц 500–1000 мкм зарегистрирована наименьшая температура начала термического разложения и максимальная скорость потери массы (Таблица 3.11). Это обусловлено повышенными скоростями конвективного теплообмена между высокотемпературной газовой средой и глубинными слоями образцов.

Таблица 3.11 – Характеристики термического разложения бурого угля с различными размерами частиц

Состав	Скорость нагрева, °С/мин	Потеря массы, %	$T_{in}$ , °С	$R_{dec\_max}$ , %/мин	$T_{dec\_max}$ , °С
Бурый уголь 100–200 мкм	10	53,19	291	1,58	447
Бурый уголь 100–200 мкм	20	51,66	304	3,37	460
Бурый уголь 100–200 мкм	30	52,00	310	4,81	464
Бурый уголь 200–300 мкм	10	57,74	271	1,33	444
Бурый уголь 200–300 мкм	20	51,29	274	3,30	456
Бурый уголь 200–300 мкм	30	50,47	298	5,15	466
Бурый уголь 500–1000 мкм	10	66,18	269	1,35	446
Бурый уголь 500–1000 мкм	20	52,92	272	3,10	455
Бурый уголь 500–1000 мкм	30	51,88	294	4,95	462
Бурый уголь 100–1000 мкм	10	59,62	271	1,35	448
Бурый уголь 100–1000 мкм	20	52,04	284	3,32	455
Бурый уголь 100–1000 мкм	30	51,23	295	5,01	468

Интересные результаты получены при изучении термического разложения смеси трех навесок бурых углей с разным размером частиц (100–1000 мкм).

Максимальная скорость потери массы на этапе испарения влаги для такой смеси ниже, чем для образцов с размером частиц 500–1000 мкм, и близка к образцу с размером частиц 100–200 мкм. Данный результат обусловлен присутствием мелких частиц в составе топливной смеси, заполняющих пустоты между более крупными и замедляющих испарение влаги. На этапе выхода летучих максимальная скорость потери массы смеси бурых углей также приближается к величинам аналогичного параметра углей с размерами частиц 100–200 и 200–300 мкм. Это подтверждает значительное влияние именно мелкодисперсных частиц на термическое разложение всей смеси.

На рисунке 3.13 представлены кривые потери массы (Рисунок 3.13а) и скорости потери массы (Рисунок 3.13б) исследуемых композиционных топлив. На зарегистрированных кривых выделены три этапа: испарение влаги из исследуемого образца (1 стадия); выход летучих из бурого угля и диспергированной древесины, испарение отработанного моторного масла (2 стадия); термическое разложение твердого остатка (3 стадия). Максимальной скоростью потери массы в ходе 1 стадии характеризуется образец «50% бурый уголь, 50% вода». Использование добавки отработанного моторного масла (ОММ) приводит к снижению скорости испарения влаги практически в два раза за счет формирования масляной пленки на поверхности исследуемого образца, ограничивающей испарение воды. В ходе второй стадии, в зависимости от исследуемого топлива, регистрировались один или два экстремума на кривой скорости потери массы. Для образцов «100% бурый уголь» и «50% бурый уголь, 50% вода» отмечен один экстремум скорости потери массы при температуре 460 °С, характерный выходу летучих в ходе термического разложения бурого угля. При использовании смесевых топлив с добавкой диспергированной древесины и отработанного моторного масла установлены два экстремума на кривой скорости термического разложения. Первый экстремум (при температуре 317 °С с добавкой ОММ и при температуре 375 °С с добавкой диспергированной древесины) соответствует стадии термического разложения используемых добавок, а второй – бурого угля. Меньшая температура начала разложения биомассы, в частности, диспергированной древесины, обусловлена

тем, что уголь в основном состоит из ароматических соединений с более сильными  $C=C$  связями, разложение которых требует большего количества подведенной энергии по сравнению с макромолекулярной структурой биомассы, состоящей из относительно слабых связей [266, 270]. Основными компонентами биомассы являются целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин, температуры термического разложения которых соответствуют диапазону от 220 до 400 °С [271]. Температура, соответствующая экстремумам на кривой потери массы при термическом разложении диспергированной древесины, составляет 375 °С, скорость потери массы при этом составляет 2,18 %/мин. Использование добавки масла характеризуется наличием экстремума DTG-кривой при температуре 317 °С, значение данного экстремума составляет 2,51 %/мин.

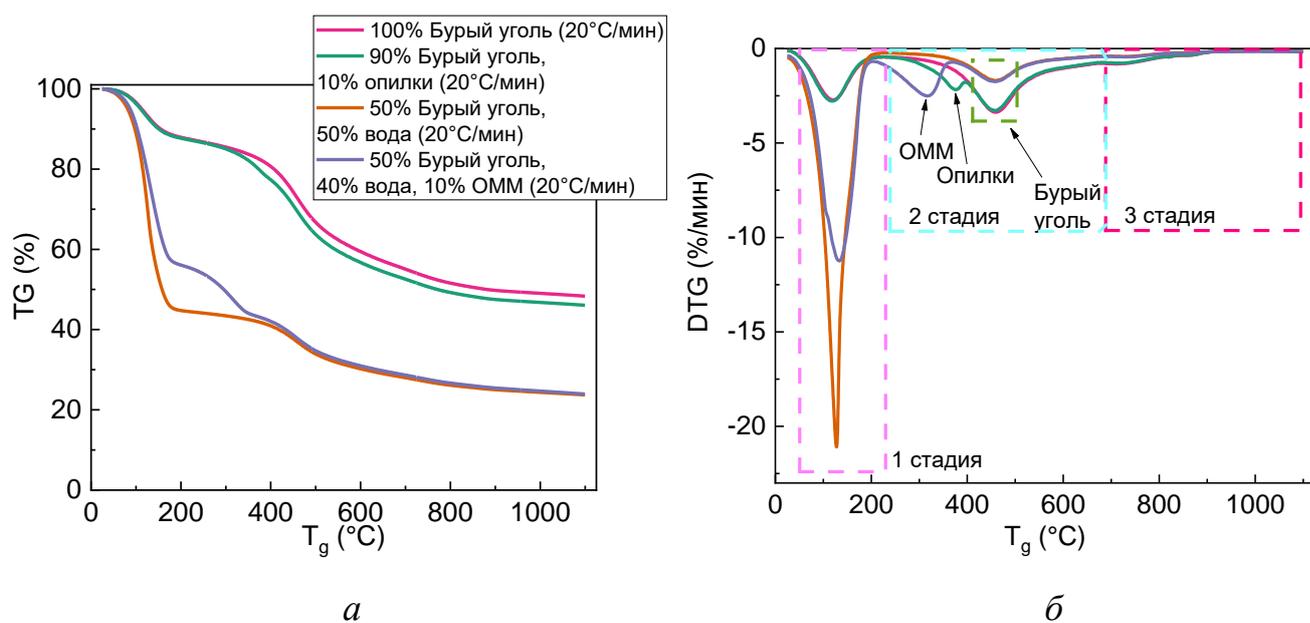


Рисунок 3.13 – TG- (а) и DTG-кривые (б) композиционных топлив

В таблице 3.12 представлены параметры термического разложения исследуемых топлив. Минимальная потеря массы (51,66%) зарегистрирована при термическом разложении бурого угля. Добавка диспергированной древесины с массовой долей 10% увеличивает потерю массы образцом до 53,93% за счет замещения бурого угля диспергированной древесиной с большим содержанием летучих. Максимальная потеря массы (76,28%) наблюдается при термическом

разложении водоугольной суспензии «50% бурый уголь, 50% вода». При использовании добавки отработанного моторного масла потеря массы образцом снизилась до 76,06% за счет наличия в составе отработанного масла механических примесей, не подверженных термическому разложению.

Таблица 3.12 – Характеристики термического разложения композиционных топлив

Состав	Скорость нагрева, °С/мин	Потеря массы, %	$T_{in}$ , °С	$R_{max}$ , %/мин	$T_{max}$ , °С	$R_{dec\_max}$ , %/мин	$T_{dec\_max}$ , °С
100% Бурый уголь 100–200 мкм	10	53,19	291	1,58	447	1,58	447
100% Бурый уголь 100–200 мкм	20	51,66	304	3,37	460	3,37	460
100% Бурый уголь 100–200 мкм	30	52,00	310	4,81	464	4,81	464
90% Бурый уголь, 10% опилки	10	55,19	237	1,48	447	1,48	447
90% Бурый уголь, 10% опилки	20	53,93	242	3,28	456	3,28	456
90% Бурый уголь, 10% опилки	30	52,89	249	4,99	464	4,99	464
50% Бурый уголь, 50% вода	10	79,70	294	10,23	109	0,67	444
50% Бурый уголь, 50% вода	20	76,28	298	21,09	128	1,69	460
50% Бурый уголь, 50% вода	30	74,92	302	26,94	134	2,61	468
50% Бурый уголь, 40% вода, 10% ОММ	10	83,11	214	6,87	113	1,27	292
50% Бурый уголь, 40% вода, 10% ОММ	20	76,06	216	11,24	134	2,51	317
50% Бурый уголь, 40% вода, 10% ОММ	30	75,11	224	16,25	145	3,76	331

Также важно отметить, что использование композиционных топлив с высокорреакционными добавками диспергированной древесины и отработанного моторного масла позволяет уменьшить температуру начала термического разложения ( $T_{in}$ ) на величину до 26% (Таблица 3.12).

Для исследования взаимодействия используемых компонентов топлив при совместном термическом разложении применялась методика расчета относительных отклонений между теоретическими и экспериментальными

кривыми потери массы [272]. Отклонение кривой потери массы ( $\Delta TG$ ) рассчитывалось с применением выражений (3.3) и (3.4):

$$TG_{cal} = x_1 TG_{exp\_1} + x_2 TG_{exp\_2} + \dots + x_n TG_{exp\_n}, \quad (3.3)$$

$$\Delta TG = (TG_{exp} - TG_{cal}) / TG_{exp} \cdot 100\%, \quad (3.4)$$

где  $TG_{cal}$  и  $TG_{exp}$  – расчетное и экспериментальные значения для смеси;  $x_1 \dots x_n$  – доля компонента в смеси;  $TG_{exp\_1} \dots TG_{exp\_n}$  – экспериментальные значения  $TG$ , полученные для компонентов смеси. В случае отсутствия взаимодействия между компонентами в составе смесового топлива, показатель  $\Delta TG$  стремится к нулю. Отрицательная величина  $\Delta TG$  означает наличие взаимодействия между компонентами топливной смеси в сторону ускорения протекающих реакций. Положительная величина  $\Delta TG$  иллюстрирует ингибирующий эффект при взаимодействии компонентов композиционного топлива.

На рисунке 3.14 представлены расчетные (сплошные линии) и экспериментальные (пунктирные линии) кривые потери массы, а также отклонения расчетных и экспериментальных кривых потери массы. Наибольшая величина (до 27%) коллективного эффекта от взаимодействия компонентов при совместном термическом разложении выделена на стадии испарения влаги из состава суспензионных топлив (Рисунок 3.14б). Наличие частиц бурого угля, обладающего гидрофильными свойствами, интенсифицирует кипение и испарение воды за счет создания дополнительных центров парообразования. При использовании добавки отработанного моторного масла величина данного эффекта снижается до 10% за счет масляной пленки, ограничивающей выход паров воды с поверхности исследуемого образца. Также положительный коллективный эффект (до 6%) зарегистрирован при термическом разложении отработанного моторного масла (диапазон температур 300–400 °С), поскольку наличие частиц бурого угля позволяет интенсифицировать данный процесс по аналогии с испарением воды. Обобщение полученных результатов показало, что в масштабах всего процесса термического разложения взаимодействие между компонентами способствовало коллективным эффектам не более 7% как в сторону ускорения процесса термического разложения, так и его замедления.

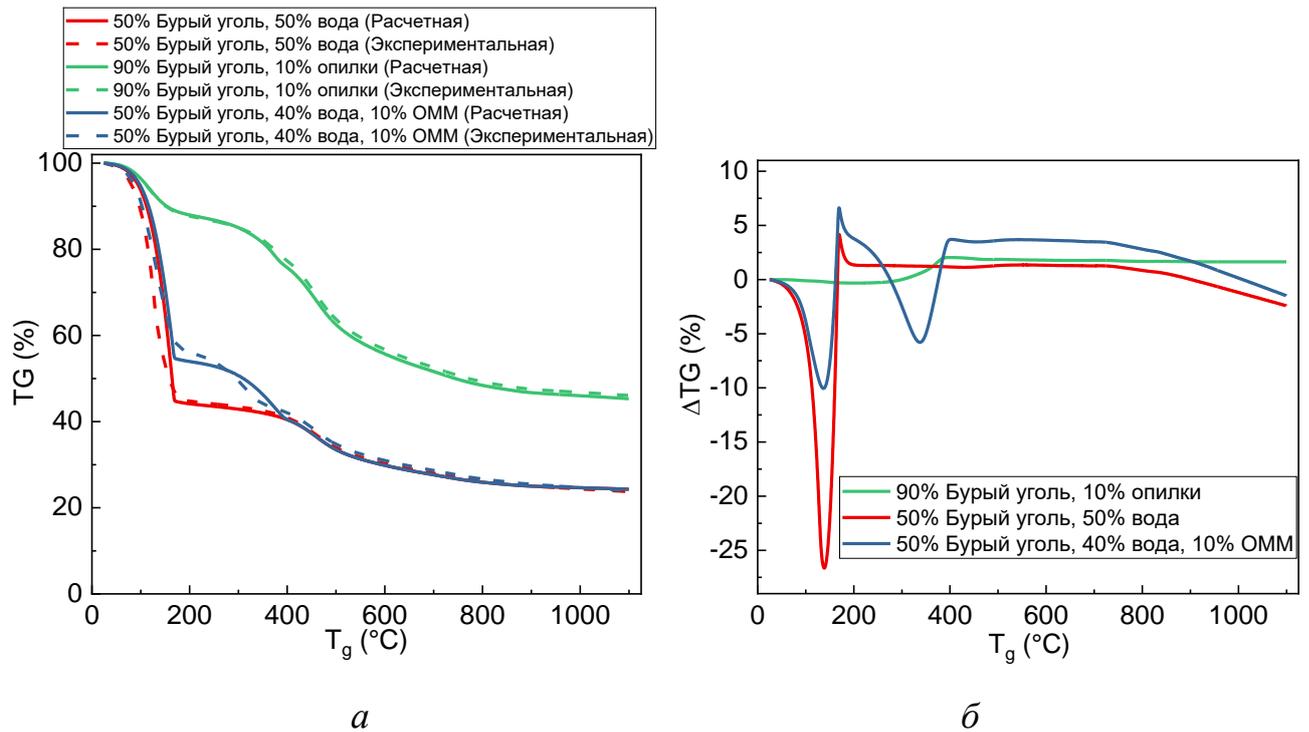


Рисунок 3.14 – Теоретические и экспериментальные кривые потери массы исследуемых композиционных топлив (а), а также их отклонение (б)

На основе полученных термогравиметрических кривых определены энергии активации ( $E_a$ ) и константы скорости реакции ( $k_0$ ) процесса термического разложения исследуемых топлив при разной степени их конверсии. Энергия активации представляет пороговый энергетический барьер для инициирования химических реакций и играет определяющую роль в кинетическом анализе и при математическом моделировании протекающих процессов [263, 273]. На рисунке 3.15 и далее представлены значения степени конверсии исследуемых топлив, определяемые как отношение разности между начальной и текущей массой исследуемого образца к его начальной массе.

На рисунке 3.15 продемонстрированы установленные значения энергии активации термического разложения бурого угля с разным размером частиц при варьировании степени его конверсии. Выделены несколько экстремумов при варьировании размера частиц бурого угля. Это указывает на комплексное влияние дисперсности твердых частиц на процесс термического разложения бурого угля. С одной стороны, чем больше размер частиц бурого угля, тем больше градиент

температуры между внутренней частью и поверхностью каждой частицы. С другой стороны, чем меньше размер частиц, тем затруднительнее конвективный теплообмен между поверхностью исследуемого образца и его глубинными слоями ввиду медленного проникновения конвективных потоков вглубь навески. Этими двумя факторами можно объяснить сложно прогнозируемые эффекты влияния размера частиц на кинетику процесса термического разложения в [274–276]. В проведенных опытах наибольшие значения энергии активации зарегистрированы при использовании бурого угля с размерами частиц 200–300 мкм (Таблица 3.13). Использование бурого угля с размерами частиц 500–1000 мкм приводит к возникновению полостей между частицами, тем самым увеличивается конвективный теплообмен между глубинными слоями образца и разогретой газовой средой в камере термоанализатора. Использование мелких частиц (100–200 мкм), напротив, способствует уменьшению размеров пор в навеске и приводит к усилению кондуктивного теплообмена между слоями образца. Это косвенно подтверждается тем, что энергия активации при термическом разложении бурого угля с размерами частиц 100–200 мкм на этапе выхода летучих (степень конверсии между 0,15 и 0,50) практически не изменяется (процесс протекает равномерно). Наименьшая энергия активации (144,02 кДж/моль) среди рассматриваемых образцов зарегистрирована при использовании бурого угля с дисперсностью частиц 500–1000 мкм (Таблица 3.13). Это коррелирует с результатами, представленными в таблице 3.12. В частности, бурый уголь с размером частиц 500–1000 мкм характеризовался наибольшей потерей массы при термическом разложении, а также наименьшей величиной  $T_{\text{dec\_max}}$ . Это обосновывает наибольшую реакционную способность в сравнении с другими исследуемыми образцами. Смесь бурого угля с разными размерами частиц характеризуется наименьшими величинами  $E_a$  в диапазоне степеней конверсии 0,05–0,40, соответствующем испарению влаги и выходу летучих, однако при степени конверсии  $>0,40$  величина энергии активации для данной смеси принимает значение большее, чем у угля с размером частиц 500–1000 мкм.

Таблица 3.13 – Кинетические параметры процесса термического разложения бурого угля различной дисперсности

Бурый уголь (100–200 мкм)			Бурый уголь (200–300 мкм)		
$\alpha$	$E_a$ (кДж/моль)	$k_0$ (с <sup>-1</sup> )	$\alpha$	$E_a$ (кДж/моль)	$k_0$ (с <sup>-1</sup> )
0,05	52,05	1,30E+05	0,05	47,21	4,23E+04
0,1	58,99	7,75E+05	0,1	56,58	2,45E+05
0,15	147,48	3,89E+10	0,15	96,19	2,41E+07
0,2	222,60	2,02E+14	0,2	154,18	1,71E+10
0,25	256,86	5,52E+15	0,25	266,21	1,54E+16
0,3	258,79	2,35E+15	0,3	501,82	6,35E+27
0,35	248,52	3,50E+14	0,35	465,35	1,65E+25
0,4	219,05	2,16E+12	0,4	732,98	4,92E+28
0,45	243,38	2,28E+12	0,45	505,33	1,17E+23
0,5	257,55	2,84E+11	0,5	67,89	3,98E+05
<b>Среднее значение</b>	<b>196,53</b>	<b>8,42E+14</b>	<b>Среднее значение</b>	<b>289,37</b>	<b>5,56E+27</b>
Бурый уголь (500–1000 мкм)			Бурый уголь (100–1000 мкм)		
$\alpha$	$E_a$ (кДж/моль)	$k_0$ (с <sup>-1</sup> )	$\alpha$	$E_a$ (кДж/моль)	$k_0$ (с <sup>-1</sup> )
0,05	44,15	4,53E+04	0,05	41,42	4,82E+04
0,1	46,06	8,91E+04	0,1	32,60	1,26E+05
0,15	160,93	2,77E+12	0,15	35,08	1,80E+05
0,2	100,76	3,15E+07	0,2	78,76	3,72E+05
0,25	157,32	2,16E+10	0,25	128,12	3,09E+08
0,3	237,51	3,03E+14	0,3	163,16	2,58E+10
0,35	341,96	1,01E+19	0,35	233,38	4,36E+13
0,4	202,94	2,66E+11	0,4	140,03	1,62E+08
0,45	95,80	8,20E+05	0,45	120,42	6,99E+06
0,5	52,80	5,11E+05	0,5	77,38	3,49E+05
<b>Среднее значение</b>	<b>144,02</b>	<b>1,01E+18</b>	<b>Среднее значение</b>	<b>105,03</b>	<b>4,37E+12</b>

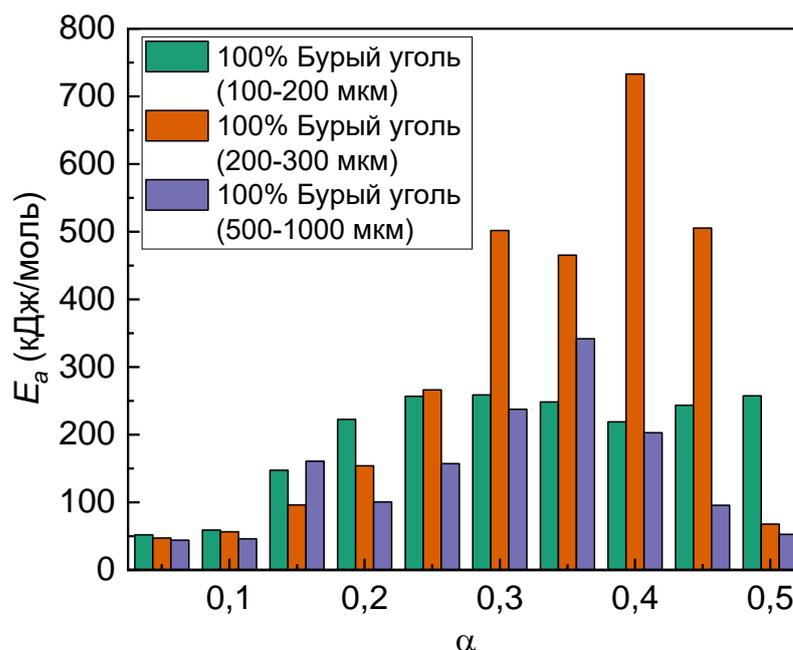


Рисунок 3.15 – Значения энергии активации при термическом разложении бурого угля разной дисперсности с учетом степени конверсии образцов

Также установлены значения энергии активации при разной степени конверсии композиционных топлив (Рисунок 3.16). Показано, что при термическом разложении жидких композиционных топлив на этапе испарения воды (степень конверсии 0,05...0,50 для «50% бурый уголь, 50% вода» и степень конверсии 0,05...0,40 для «50% бурый уголь, 40% вода, 10% ОММ») достигались меньшие значения энергии активации (не более 41,53 кДж/моль), остающиеся постоянными в течение всего процесса испарения (Таблица 3.14). Далее в обоих случаях зарегистрировано небольшое (на 12–17 кДж/моль) снижение энергии активации, обусловленное стадией переходного процесса между окончанием испарения воды и началом термического разложения бурого угля (в случае «50% бурый уголь, 50% вода») или отработанного моторного масла (в случае «50% бурый уголь, 40% вода, 10% ОММ»). При дальнейшем росте степени конверсии отмечено увеличение энергии активации, вызванное началом испарения отработанного моторного масла и пиролизом бурого угля. Установлено, что добавка 10% ОММ приводит к увеличению максимальной энергии активации практически в 3 раза по сравнению с термическим разложением компонентов водоугольной суспензии, что

обусловлено повышенной долей летучих в составе ОММ. При термическом разложении бурого угля и его смеси с диспергированной биомассой минимальная энергия активации зарегистрирована при степенях конверсии  $\leq 0.10$ . Это соответствует этапу испарения влаги.

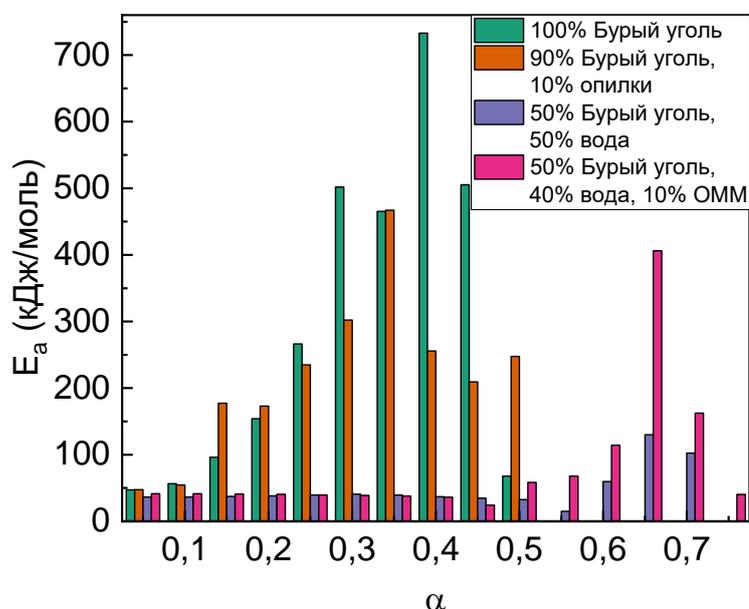


Рисунок 3.16 – Значения энергии активации при термическом разложении композиционных топливных смесей с учетом степени конверсии образцов

Дальнейший рост степени конверсии характеризовался увеличением энергии активации, вызванным выходом летучих диспергированной древесины и бурого угля. Как и в случае с топливной суспензией с добавкой ОММ, диспергированная древесина с высокой долей летучих в составе способствовали росту максимальной энергии активации при термическом разложении топливной композиции относительно исходного бурого угля. Максимальная энергия активации сухой топливной смеси «90% бурый уголь, 10% опилки» достигнута при степени конверсии 0,35 и составляет 466,99 кДж/моль, что на 80% превышает максимальную энергию активации при термическом разложении исходного бурого угля (258,79 кДж/моль при  $\alpha=0,30$ ). Использование композиционных топлив позволяет достигнуть повышенных значений скорости термического разложения, определяемой константой скорости реакции ( $k_0$ ). По сравнению со средней

величиной  $k_0$  для «100% Бурый уголь» ( $k_0 = 8,42E+14$ ), величина аналогичного параметра для композиционных топлив «90% Бурый уголь, 10% опилки» и «50% Бурый уголь, 40% вода, 10% ОММ» оказалась выше на 11 и 7 порядков, соответственно.

Таблица 3.14 – Кинетические параметры процесса термического разложения исследуемых топлив

100% Бурый уголь (100–200 мкм)			90% Бурый уголь, 10% опилки		
$\alpha$	$E_a$ (кДж/моль)	$k_0$ (с <sup>-1</sup> )	$\alpha$	$E_a$ (кДж/моль)	$k_0$ (с <sup>-1</sup> )
0,05	52,05	1,30E+05	0,05	47,50	4,21E+04
0,1	58,99	7,75E+05	0,1	54,65	2,53E+05
0,15	147,48	3,89E+10	0,15	177,42	7,39E+12
0,2	222,60	2,02E+14	0,2	172,97	4,05E+11
0,25	256,86	5,52E+15	0,25	234,82	7,17E+14
0,3	258,79	2,35E+15	0,3	302,22	1,15E+18
0,35	248,52	3,50E+14	0,35	466,99	1,31E+26
0,4	219,05	2,16E+12	0,4	255,69	4,03E+14
0,45	243,38	2,28E+12	0,45	209,27	3,02E+11
0,5	257,55	2,84E+11	0,5	247,53	8,79E+11
<b>Среднее значение</b>	<b>196,53</b>	<b>8,42E+14</b>	<b>Среднее значение</b>	<b>216,91</b>	<b>1,31E+25</b>
50% Бурый уголь, 50% вода			50% Бурый уголь, 40% вода, 10% ОММ		
$\alpha$	$E_a$ (кДж/моль)	$k_0$ (с <sup>-1</sup> )	$\alpha$	$E_a$ (кДж/моль)	$k_0$ (с <sup>-1</sup> )
0,05	36,59	5,46E+04	0,05	41,39	4,83E+04
0,1	36,59	1,12E+05	0,1	41,53	9,88E+04
0,15	37,50	1,69E+05	0,15	41,09	1,54E+05
0,2	38,19	2,28E+05	0,2	40,60	2,14E+05
0,25	39,65	2,83E+05	0,25	39,65	2,83E+05
0,3	40,73	3,41E+05	0,3	38,83	3,58E+05

0,35	39,53	4,24E+05	0,35	37,94	4,42E+05
0,4	36,99	5,38E+05	0,4	36,22	5,49E+05
0,45	34,92	6,67E+05	0,45	24,18	9,63E+05
0,5	32,59	8,28E+05	0,5	58,49	4,62E+05
0,55	15,01	2,07E+06	0,55	68,00	1,54E+06
0,6	59,70	5,98E+05	0,6	114,28	3,56E+08
0,65	130,11	1,11E+09	0,65	406,13	9,00E+22
0,7	102,50	5,10E+06	0,7	162,59	3,13E+09
			0,75	40,32	1,34E+06
<b>Среднее значение</b>	<b>48,62</b>	<b>8,01E+07</b>	<b>Среднее значение</b>	<b>79,42</b>	<b>6,00E+21</b>

В [277] представлены кинетические характеристики термического разложения угля и торрефицированной древесины, а также смеси на их основе с соотношением компонентов 4,7:1. Установлено, что при термическом разложении угля величина константы скорости реакции составляет  $4,20E+18$ , в то время как при разложении смесевое топлива, в зависимости от стадии протекающего процесса, величина константы скорости реакции составляет от  $9,09E+17$  до  $8,47E+21$ . В [278] демонстрируются результаты экспериментального исследования термического разложения угля, опилок и их смесей в различных долях. Показано, что при совместном термическом разложении увеличение доли опилок приводит к существенно нелинейному (как правило, кратному) росту константы скорости реакции на этапе выхода летучих. Так, по сравнению с разложением угля, при добавлении опилок 20 масс.% величина константы скорости реакции возрастает на 45%, а при доле добавки 40 масс.% – практически в 9 раз.

Теплота сгорания твердого остатка ( $Q_{char}$ ) термического разложения жидких композиционных топлив представлена в таблице 3.15. По сравнению с исходным бурым углем, теплота сгорания которого составляет 22,91 МДж/кг (Таблица 2.2),  $Q_{char}$  при термическом разложении исследуемых топливных смесей оказалась выше на 26–30% за счет испарения влаги из используемых компонентов, а также

процессов выхода летучих и карбонизации, существенно влияющих на теплоту сгорания [279]. При этом, разница в теплоте сгорания между различными составами композиционных топлив не превышает 3% ввиду идентичного содержания связанного углерода в получаемых образцах, лимитируемого, в первую очередь, долей бурого угля и наличием не подверженных термическому разложению компонент.

Таблица 3.15 – Теплота сгорания твердого остатка термического разложения жидких композиционных топлив

Топливо	$Q_{\text{char}}$ , МДж/кг
100% Бурый уголь	29,57
90% Бурый уголь, 10% опилки	28,91
50% Бурый уголь, 50% вода	28,82
50% Бурый уголь, 40% вода, 10% ОММ	29,41

На рисунке 3.17 представлены термогравиметрические кривые pelletированных топлив, полученные в окислительной и инертной газовых средах. Термическое разложение в инертной газовой среде характеризуется двумя последовательно протекающими стадиями: испарение влаги с поверхности образцов, протекающее в температурном диапазоне 40–185 °С, и выход летучих, происходящий в температурном диапазоне от 185 до 906 °С. В свою очередь, при термическом окислении исследуемых образцов выделяется три характерные стадии: испарение влаги ( $40\text{ °С} \leq T_g \leq 185\text{ °С}$ ), выход и горение летучих ( $185\text{ °С} \leq T_g \leq 396\text{ °С}$ ) и термическое окисление твердого углеродного остатка ( $396\text{ °С} \leq T_g \leq 647\text{ °С}$ ). В таблице 3.16 представлены характеристики термического разложения и окисления образцов pelletированных топлив. Термическое разложение опилок характеризуется большей максимальной скоростью потери массы ( $R_{\text{max}}=18,08\text{ \%/мин}$ ) по сравнению с pelletами с добавкой угольного шлама ( $R_{\text{max}}=17,37\text{ \%/мин}$ ). Данный результат обуславливается большей долей летучих в составе опилок, замещение которых угольным шламом снижает интенсивность выхода летучих.

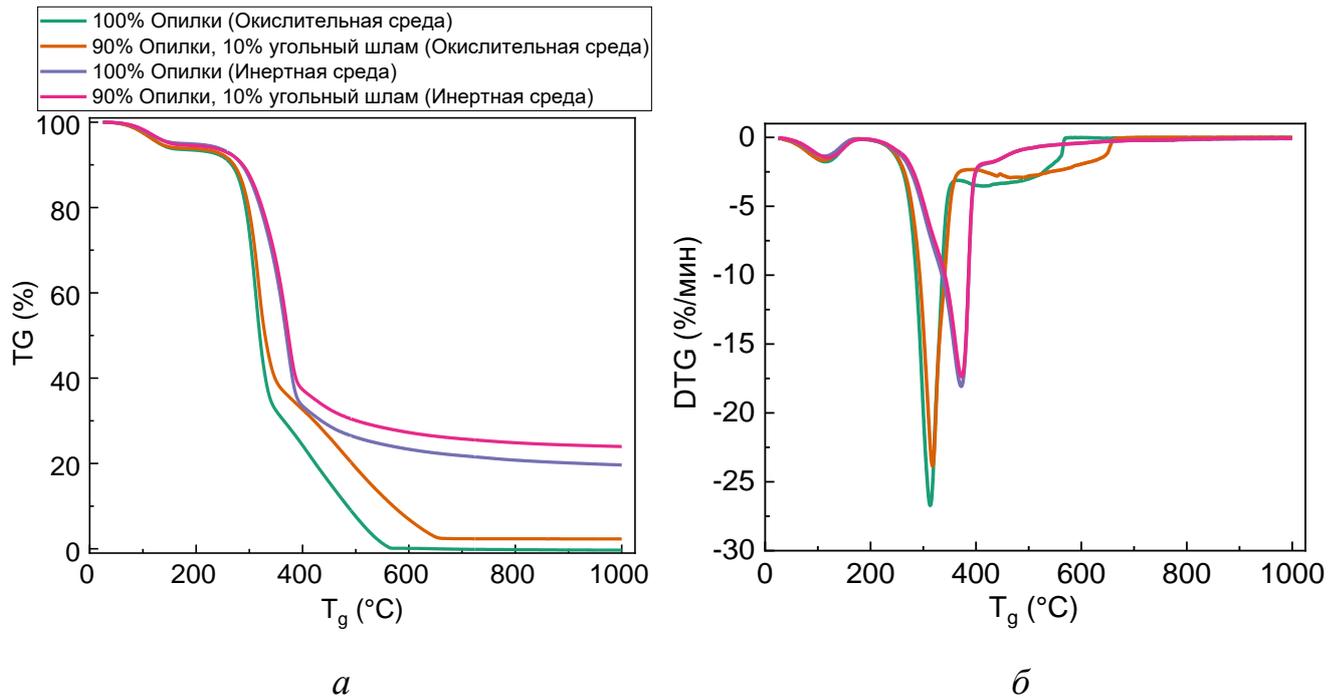


Рисунок 3.17 – TG (а) и DTG (б) кривые исследуемых топливных пеллет в окислительной и инертной газовой среде

Таблица 3.16 – Характеристики термического разложения и окисления исследуемых топливных пеллет

Состав	Потеря массы, %	$T_{ign}, ^\circ\text{C}$	$T_b, ^\circ\text{C}$	$R_{max}, \%/мин$	$T_{max}, ^\circ\text{C}$
100% Опилки (Окислительная среда)	98,59	287	568	26,72	313
100% Опилки (Инертная среда)	80,35	–	906	18,08	372
90% Опилки, 10% угольный шлак (Окислительная среда)	94,86	293	647	23,86	318
90% Опилки, 10% угольный шлак (Инертная среда)	75,03	–	858	17,37	373

Также важно отметить, что при использовании инертной газовой среды наблюдается смещение экстремумов DTG-кривой относительно результатов, полученных в окислительной среде. Причиной этого служит тот факт, что в окислительной среде летучие в процессе выхода с поверхности образца пеллетированного топлива закипают, интенсифицируя теплообмен и ускоряя выход летучих. В свою очередь, в инертной газовой среде интенсивность выхода

летучих меньше, максимальная скорость на этом этапе составляет 18,08 %/мин, а в окислительной среде – 26,72 %/мин (Таблица 3.16).

### 3.2 Состав дымовых газов при сжигании композиционных топлив

На рисунке 3.18 представлены типичные для проведенных опытов тренды изменения концентраций  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}$  в процессе горения композиционных топлив.

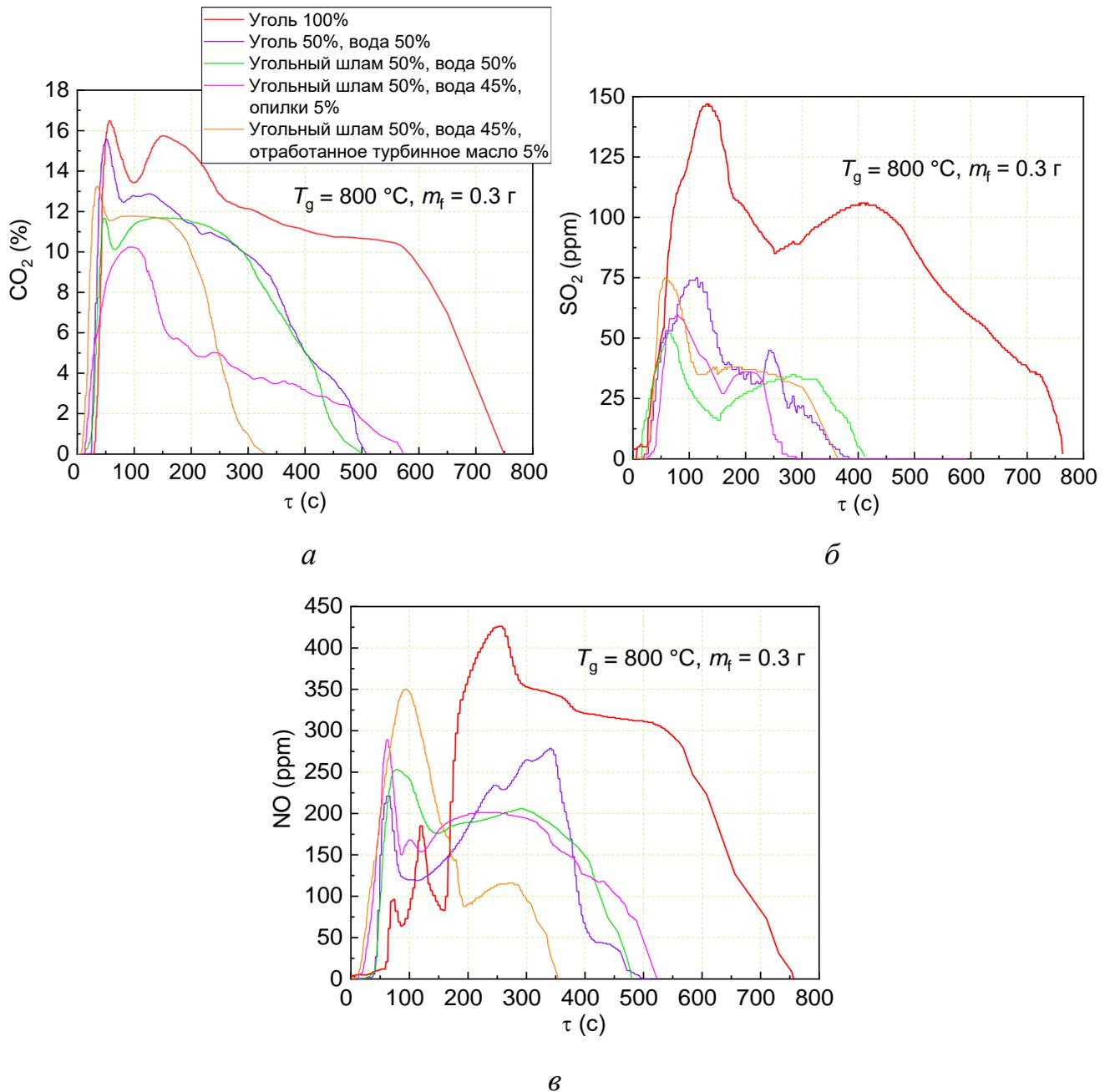


Рисунок 3.18 – Тренды изменения концентраций газов в продуктах горения разных видов топлив:  $\text{CO}_2$  (а),  $\text{SO}_2$  (б),  $\text{NO}$  (в) [280]

Таблица 3.17 иллюстрирует значения зарегистрированных концентраций антропогенных газов, образующихся при сжигании топлив, при варьировании массы навески и температуры в камере сгорания. Анализ зарегистрированных значений показал, что сжигание угля характеризуется наибольшими выбросами загрязняющих веществ вне зависимости от массы навески и температуры в камере сгорания. При сжигании суспензий средние концентрации  $\text{CO}_2$  ниже на 12–52%,  $\text{SO}_2$  – 24–90%,  $\text{NO}_x$  – 28–60% по сравнению с углем. Снижение концентраций загрязняющих веществ при горении суспензий обусловлено совокупностью причин: составом исходных компонентов; содержанием влаги; температурным режимом горения; дополнительными синергетическими эффектами, основанными на взаимодействии компонентов дымовых газов, выделяющихся при горении компонентов топлив, с парами воды и компонентами золы. Содержание исходной серы, азота и углерода в суспензиях ниже вследствие того, что 45–50% смеси составляла вода. Однако установлены условия, при которых снижение концентраций непропорционально количеству замещенного водой угольного компонента. Например, снижение концентраций оксидов углерода или азота для суспензий с примесью масла несколько меньше, чем 50%. Данный результат обусловлен отличающимися от угля характеристиками сгорания данной суспензии. Наличие масла в ней интенсифицировало процессы зажигания и последующего горения [45,147], высокая теплотворная способность жидкости увеличивала температуру в зоне горения, топливо быстрее прогревалось и лучше сгорало. Также в ходе проведения экспериментов регистрировался эффект микро-взрывного разрушения (диспергирования) капель суспензии с примесью масла. Данный процесс обусловлен нагревом капли, при котором интенсифицировались физико-химические превращения, вызывающие ее разрушение. При нагревании вода в каплях испарялась первой, так как она более летучая, чем масло. Испарение приводило к микро-взрывному разрушению углеводородной основы. Это происходило при температуре, значительно превышающей температуру кипения воды. Микро-взрывное дробление увеличивало полноту выгорания топлива за счет того, что мелкие фрагменты исходных капель имели лучшие характеристики

(главным образом, меньшую инерционность) процесса зажигания. Также увеличивалась площадь поверхности реагирования топлива с окислителем. Следовательно, интенсифицировалось горение за счет усиления перемешивания воздуха и топлива [281, 282]. Степень выгорания такой суспензии выше, чем у угля. Следовательно, большая часть содержащихся в суспензии углерода, азота и серы вступили в реакции окисления и разложения. Установлены условия, при которых снижение рассматриваемых выбросов выше 45–50%. Данный результат объясняется возникающими при горении химическими взаимодействиями между отдельными компонентами смесевых топлив.

Таблица 3.17 – Зарегистрированные значения концентраций антропогенных выбросов при сжигании исследованных топлив на единицу массы угля [280]

Температура, °С		700 °С		
Масса, г	Состав	CO <sub>2</sub> , %	SO <sub>2</sub> , ppm	NO, ppm
0,15	Уголь 100%	4,73	35	194
0,30		6,29	32	153
0,45		6,02	31	197
0,15	Уголь 50%, вода 50%	3,29	4	90
0,30		3,96	8	107
0,45		4,46	12	111
0,15	Угольный шлам 50%, вода 50%	3,37	7	91
0,30		3,77	11	110
0,45		4,77	21	119
0,15	Угольный шлам 50%, вода 45%, опилки 5%	3,57	4	108
0,30		3,45	6	92
0,45		4,22	13	109

0,15	Угольный шлам 50%, вода 45%, отработанное турбинное масло 5%	4,29	9	93
0,30		4,18	10	106
0,45		4,88	18	127
0,15	Уголь 100%	6,82	77	226
0,30		10,98	76	236
0,45		10,01	89	290
0,15	Уголь 50%, вода 50%	5,87	16	139
0,30		7,13	30	145
0,45		6,15	33	178
0,15	Угольный шлам 50%, вода 50%	4,79	16	128
0,30		5,59	38	143
0,45		6,29	33	160
0,15	Угольный шлам 50%, вода 45%, опилки 5%	5,29	15	165
0,30		5,27	21	145
0,45		5,57	30	144
0,15	Угольный шлам 50%, вода 45%, отработанное турбинное масло 5%	5,07	39	157
0,30		6,59	39	160
0,45		5,93	49	169

Температура, °С		900 °С		
Масса, г	Состав	CO <sub>2</sub> , %	SO <sub>2</sub> , ppm	NO, ppm
0,15	Уголь 100%	8,84	90	327
0,30		12,38	97	410
0,45		12,04	121	450
0,15	Уголь 50%, вода 50%	6,51	31	196
0,30		9,02	51	228
0,45		9,17	79	258
0,15	Угольный шлам 50%, вода 50%	6,77	35	167
0,30		7,93	61	188
0,45		8,87	90	205
0,15	Угольный шлам 50%, вода 45%, опилки 5%	5,73	34	172
0,30		6,37	45	193
0,45		6,23	62	204
0,15	Угольный шлам 50%, вода 45%, отработанное турбинное масло 5%	6,36	50	186
0,30		8,26	63	262
0,45		7,76	92	272

Например, присутствие водяного пара в газовой среде в процессе сжигания водосодержащих топлив влияло на физическую и химическую кинетику горения. В процессе испарения воды снижалась температура пламени [282]. Пониженная температура непосредственно влияла на динамику выхода NO<sub>x</sub> и SO<sub>x</sub> (снижалась

скорость их формирования), так как механизм образования данных оксидов сильно зависит от температуры, причем с ее ростом зависимость становится нелинейной [283, 284]. Согласно оценкам [283, 284], а также результатам проведенных в настоящем исследовании экспериментов, влияние температуры на концентрации образующихся оксидов азота при переходе от пылеугольного топлива к водоугольным суспензиям может составлять до 20% от общего объема соответствующих выбросов загрязняющего вещества. О данной тенденции свидетельствовали результаты экспериментов, полученные в процессе сжигания топлив при трех разных температурах в камере сгорания (Таблица 3.17). Также из-за наличия воды увеличивалось количество свободных радикалов  $H_2$  и  $OH$ , которые способствовали восстановлению  $NO$  следующим образом [285, 286]:

$$2NO + H_2 \rightarrow 2HNO; \quad 2HNO + H_2 \rightarrow 2H_2O + N_2; \quad NH_3 + OH, O, H \rightarrow NH_2 + H_2O;$$

$$NH_2 + NO \rightarrow N_2 + H_2O.$$

Дополнительным фактором, влияющим на снижение эмиссии оксидов серы и азота, является взаимодействие элементов минеральной части угольного шлама и биомассы с оксидами азота и серы. Например, коксовый остаток обеспечивал каталитическую поверхность для восстановления  $NO$  в газовой фазе с помощью  $CO$  ( $NO + CO \rightarrow 1/2N_2 + CO_2$ ), что, по оценкам [287], составляет около 50% восстановления  $NO$ , образующегося на первичной стадии при сжигании углей. В [287, 288] обосновано, что присутствие  $CaO$ ,  $MgO$  и  $Fe_2O_3$  в топливе приводит к образованию активного слоя, который может катализировать восстановление  $NO$ . В дополнение к этому, оксиды железа (присутствуют в зольной части угля, отходов углеобогащения и биомассы [289]) могут в присутствии  $CO$  восстанавливать  $NO$  до свободного азота:  $3CO + Fe_2O \rightarrow 3CO_2 + 2Fe$ ;  $2Fe + 3NO \rightarrow 3/2N_2 + Fe_2O_3$  [290]. Высокая концентрация воды в суспензионном топливе и температура в печи также интенсифицируют активность  $Fe_2O_3$  [290].

В диапазоне температуры от 800 до 900 °C снижение концентраций оксидов серы вызвано химическим реагированием серных соединений с веществами на основе металлов, что приводило к образованию серы, оксидов амфотерных металлов, сульфитов и сульфатов, которые осаждались в золу [151, 289]. Биомасса

в своем составе содержит значительное количество соединений щелочных и щелочноземельных металлов, которые могут взаимодействовать с оксидами серы следующим образом [288]:  $\text{MeO} + \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{MeSO}_4$ ;  $\text{MeCO}_3 + \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{MeSO}_4 + \text{CO}_2$  (Me: K, Ca, Na, Mg). Это является основной причиной того, что именно для суспензии с добавкой диспергированной древесины зафиксированы самые низкие значения концентрации оксидов серы при горении (Таблица 3.17). Помимо этого, биомасса в своем составе содержит меньше азота и серы (Таблица 2.2), что влияет на общее азото- и серосодержание топливной смеси. В ряде работ [162, 168, 291] установлено, что за счет совокупности вышеобозначенных факторов при совместном сжигании угля и биомассы можно добиться снижения выбросов оксидов азота на величину до 70%, а оксидов серы – на величину до 4 раз.

На основе опубликованных работ [14, 162, 168, 280, 291–293] и полученных в настоящем исследовании результатов разработаны схемы образования и секвестирования оксидов азота и серы, представленные на рисунке 3.19. Ключевыми факторами, влияющими на снижение концентраций оксидов азота и серы в данных схемах, является наличие водяного пара в зоне горения, а также присутствие щелочных и щелочноземельных металлов. Стрелками на схемах показаны пути протекания реакций, приводящих к образованию химических соединений. Также на данных схемах представлены температурные условия протекания соответствующих реакций. Можно отметить, что для протекания процессов взаимодействия оксидов серы и металлов необходимы большие температуры (более 850 °С), чем для начала образования оксидов серы вследствие разложения сульфатов ( $\geq 550$  °С) и пирита ( $\geq 800$  °С). Данные температурные условия хорошо согласуются с условиями в ходе экспериментов в настоящей работе, поскольку температуры в зоне горения всех исследуемых топлив превышали 850 °С. Данная характеристика композиционных топлив будет обсуждаться в разделе 3.4.

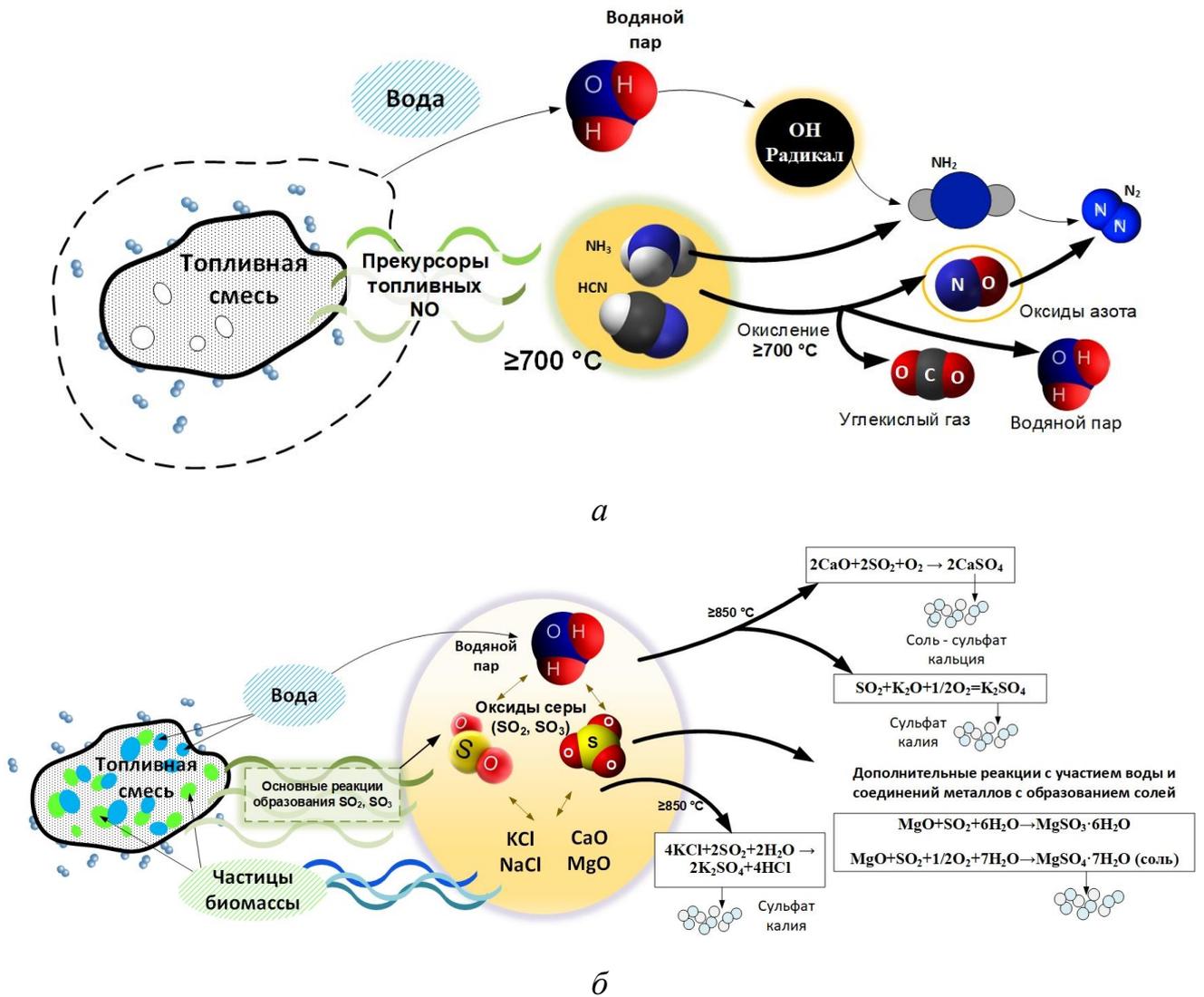


Рисунок 3.19 – Схемы образования и секвестрирования оксидов азота (а) и серы (б) при сжигании жидких композиционных топлив

На рисунке 3.20 представлены средние значения концентраций компонентов дымовых газов, образующихся при горении смесевых пеллет при варьировании типа, доли добавки и температуры в камере сгорания. На рисунке 3.20а видно существенное влияние добавки торфа на концентрации диоксида углерода в дымовых газах. Установлено, что торф способствовал росту выбросов  $\text{CO}_2$  в пределах 1–15%. Применение торфа увеличило общее углеродосодержание смесевых пеллет. Установленный рост концентраций хорошо согласуется с долей добавки в температурном диапазоне 700–800 С. При повышенных температурах

сгорания данный эффект ослабевал, концентрация  $\text{CO}_2$  изменялась в диапазоне 6,7–7,3 об.%.

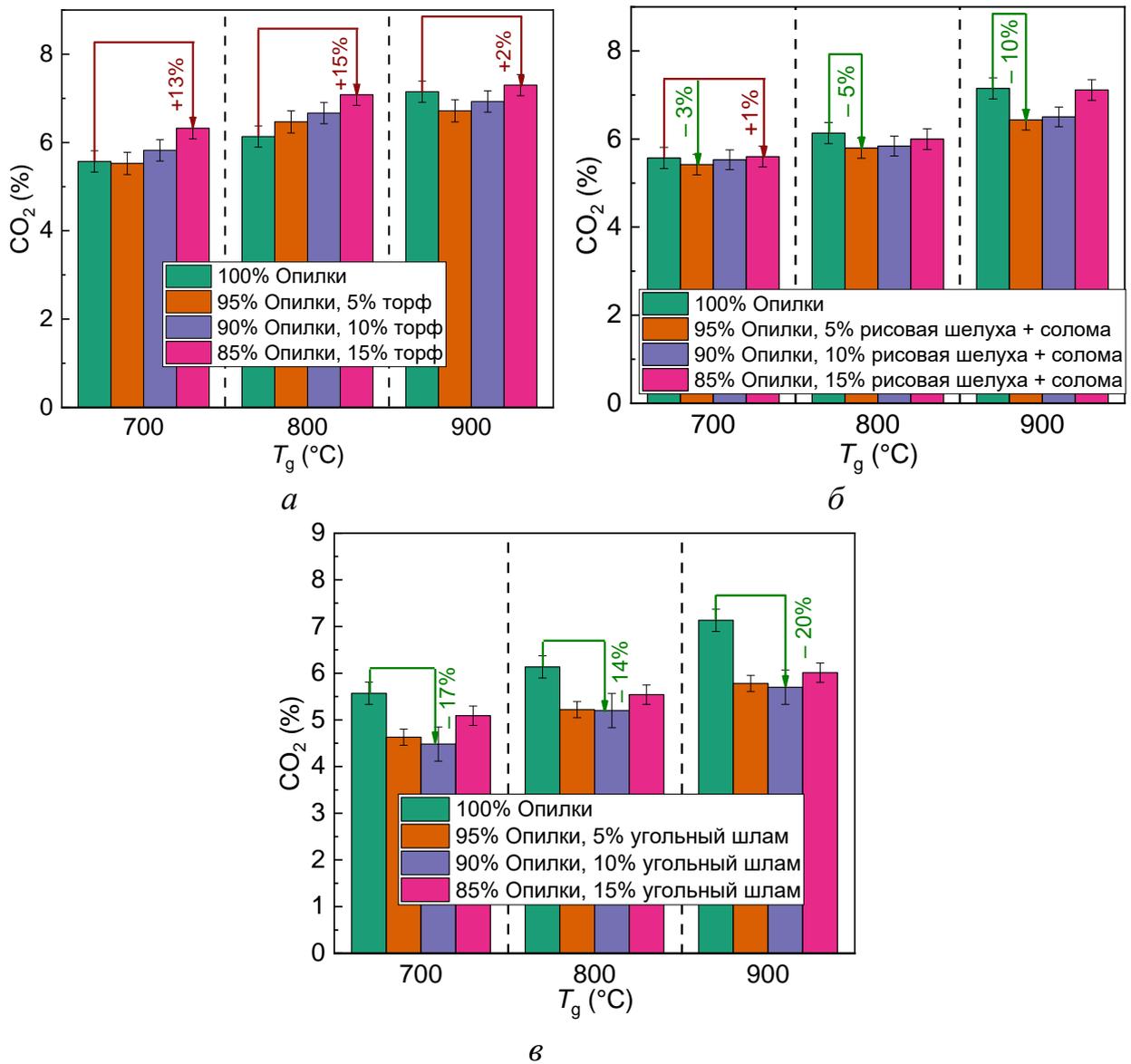


Рисунок 3.20 – Значения концентраций  $\text{CO}_2$  в дымовых газах при сжигании композиционных pelletированных топлив [253]

Установлено, что средние концентрации  $\text{CO}_2$  при сжигании смеси опилок, соломы и рисовой шелухи (Рисунок 3.20б) практически не отличались от значений, полученных при горении pellet из опилок. Разница в концентрациях варьировалась от 1 до 10%. Это обусловлено тем, что элементный состав данных топлив очень схож (Таблица 2.2), в частности, содержание углерода.

Установленные различия вызваны изменениями в распределении частиц топлива по размерам, что привело к различиям в структуре топливного слоя и условиям доступа кислорода к частицам. Тенденции, связанные со снижением средних концентраций  $\text{CO}_2$  зафиксированы при сжигании пеллет с добавками угольного шлама (Рисунок 3.20*в*). Выбросы  $\text{CO}_2$  уменьшились на 17–20% в сравнении с опилками без добавок. В процессе проведения экспериментов регистрировалась особенность выделения газа  $\text{CO}_2$  при использовании шлама. Рост концентраций до пикового значения происходил достаточно быстро (до 100 с), однако после происходило быстрое падение концентраций до низких значений (около 2%). После чего наблюдалось медленное (около 600 с) снижение концентраций. Таким образом, длительность участка с низкими концентрациями  $\text{CO}_2$  во многом превосходила длительность зоны пиковых величин выбросов. При сравнении трендов выделения углекислого газа при горении опилок и их смесей со шламом установлено, что концентрации  $\text{CO}_2$  для пеллет со шламом ниже, но продолжительность выделения газа дольше. Это обусловлено более сложной и прочной угольной структурой, термическое окисление которой требует больше времени.

Установлено, что при использовании торфа в составе пеллет концентрации  $\text{CO}$  возрастали на 24% и 77% при температурах 700 и 800 °С, соответственно (Рисунок 3.21*а*). Однако при 900 °С концентрации  $\text{CO}$  для опилок без добавок и с торфом соизмеримы (отличия менее 5%). Одним из параметров, влияющим на концентрации  $\text{CO}$  при сжигании пеллетированных топлив, является содержание влаги [183]. Высокая влажность компонента приводит к снижению температуры в зоне горения и неполному выгоранию. Среди всех рассмотренных компонентов топливных пеллет торф характеризуется наибольшим значением влажности (Таблица 2.2). Согласно полученным результатам, данный фактор нивелировался лишь при температуре 900 °С, при которой скорость испарения внешней и внутренней влаги во много раз превышала темпы снижения температуры в области горения пеллета.

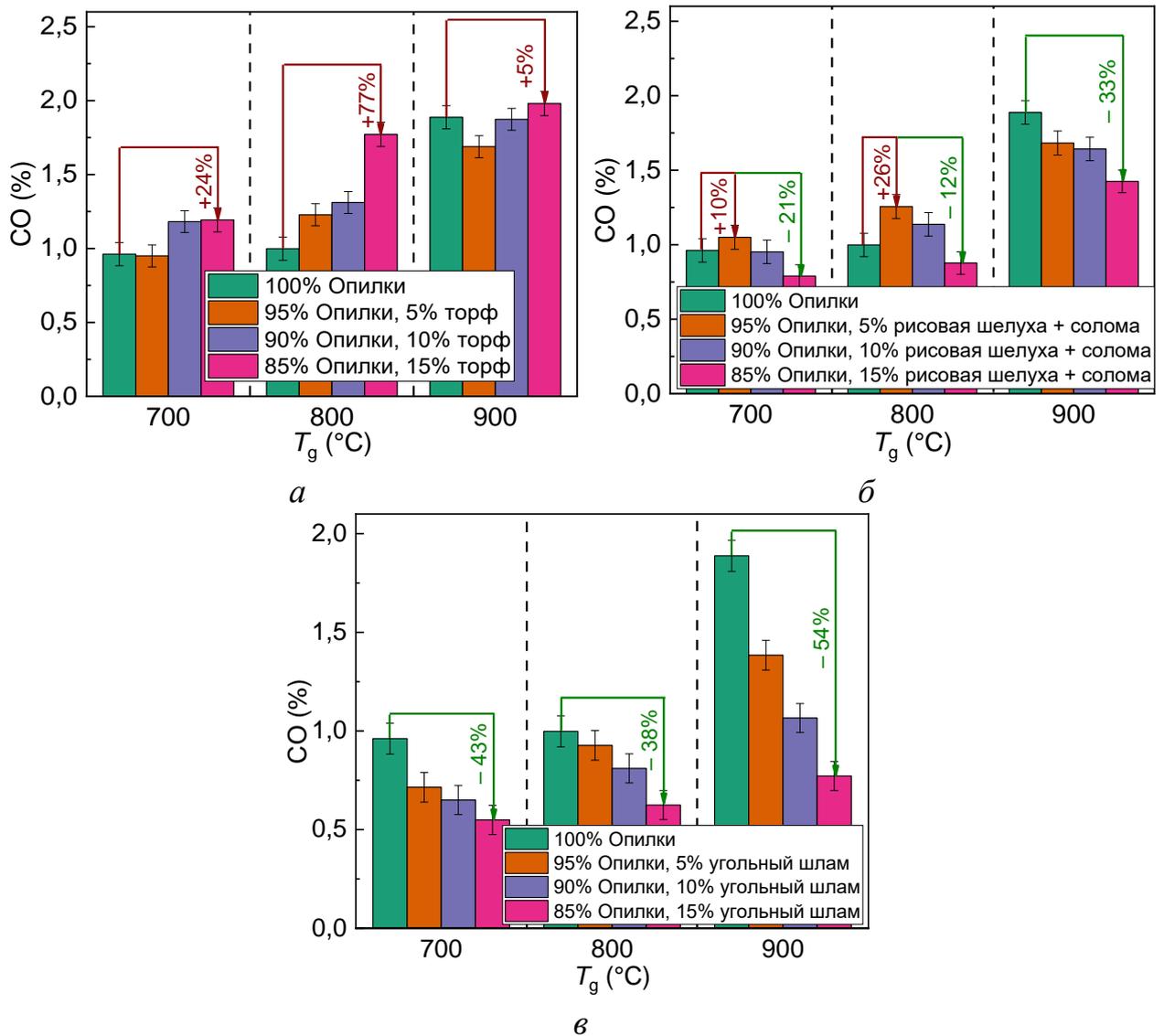


Рисунок 3.21 – Значения концентраций CO в дымовых газах при сжигании композиционных пеллетированных топлив [253]

Повышенное содержание золы в торфе, в составе которой преобладают кальциевые, натриевые и алюминиевые соединения [56, 59], вызывает локальное обеднение кислородом в слое пеллета из-за образования слоя расплавленной золы вокруг частиц диспергированной древесины, что приводит к формированию большего количества CO.

Обратный результат получен в случае добавки смеси рисовой шелухи и соломы к древесным пеллетам (Рисунок 3.21б). Наибольший положительный эффект, с точки зрения выбросов CO, получен при максимальной температуре сжигания. Замещение 15% опилок растительной биомассой позволяет снизить концентрации CO на 33%. Меньшие доли растительной биомассы и температуры

горения привели либо к росту, либо незначительному снижению количества выделяемого газа CO. В целом отмечено, что доля смеси соломы и рисовой шелухи равная 15% является наиболее предпочтительной с точки зрения концентраций CO. Подобное соотношение компонентов благоприятно повлияло на структуру образца. Более пористая структура обугленной соломы и шелухи интенсифицировала проникновение кислорода в коксовый остаток, что улучшало выгорание газообразных компонентов. Также на состав дымовых газов, в частности, концентрации CO, влияет повышенное количество газообразных щелочных соединений, важным компонентом которых является KOH(г) [183]. Атмосфера с большим количеством газообразных K-соединений влияет на окисление CO до CO<sub>2</sub> при горении. Увлечение газообразных калиевых соединений происходит за счет замещения K<sup>+</sup> на Ca<sup>2+</sup> в силикатных структурах. При замене опилок растительной биомассой количество газообразных K-соединений увеличивается. Следовательно, больше CO будет окислено до CO<sub>2</sub>.

Применение угольного шлама в составе пеллет из опилок привело к существенному снижению выбросов CO, причем с ростом доли шлама концентрации монооксида углерода снижались интенсивнее (Рисунок 3.21*б*). Концентрации уменьшились на 10–54% в зависимости от количества добавки и температуры в камере сгорания. Зарегистрированный эффект обусловлен интенсификацией термического окисления материала биомассы за счет теплоты, генерируемой при горении угольного шлама, энергетическая плотность которого выше (Таблица 2.2). Также за счет большого количества алюминиевых силикатов (в золе угольного шлама) зола приобретает спеченную, но все же пористую и проницаемую цилиндрическую форму. Это способствует росту доли кислорода в приповерхностных слоях и интенсифицирует процесс выгорания коксового остатка.

В процессах сжигания биомассы выбросы NO<sub>x</sub> в основном формируются из топливного азота, тогда как их образование из окислительной среды (быстрые и термические оксиды азота) в рассматриваемом температурном диапазоне

незначительно (Рисунок 3.22). Следовательно корреляция между содержанием азота в топливе и выбросами  $\text{NO}_x$  высокая.

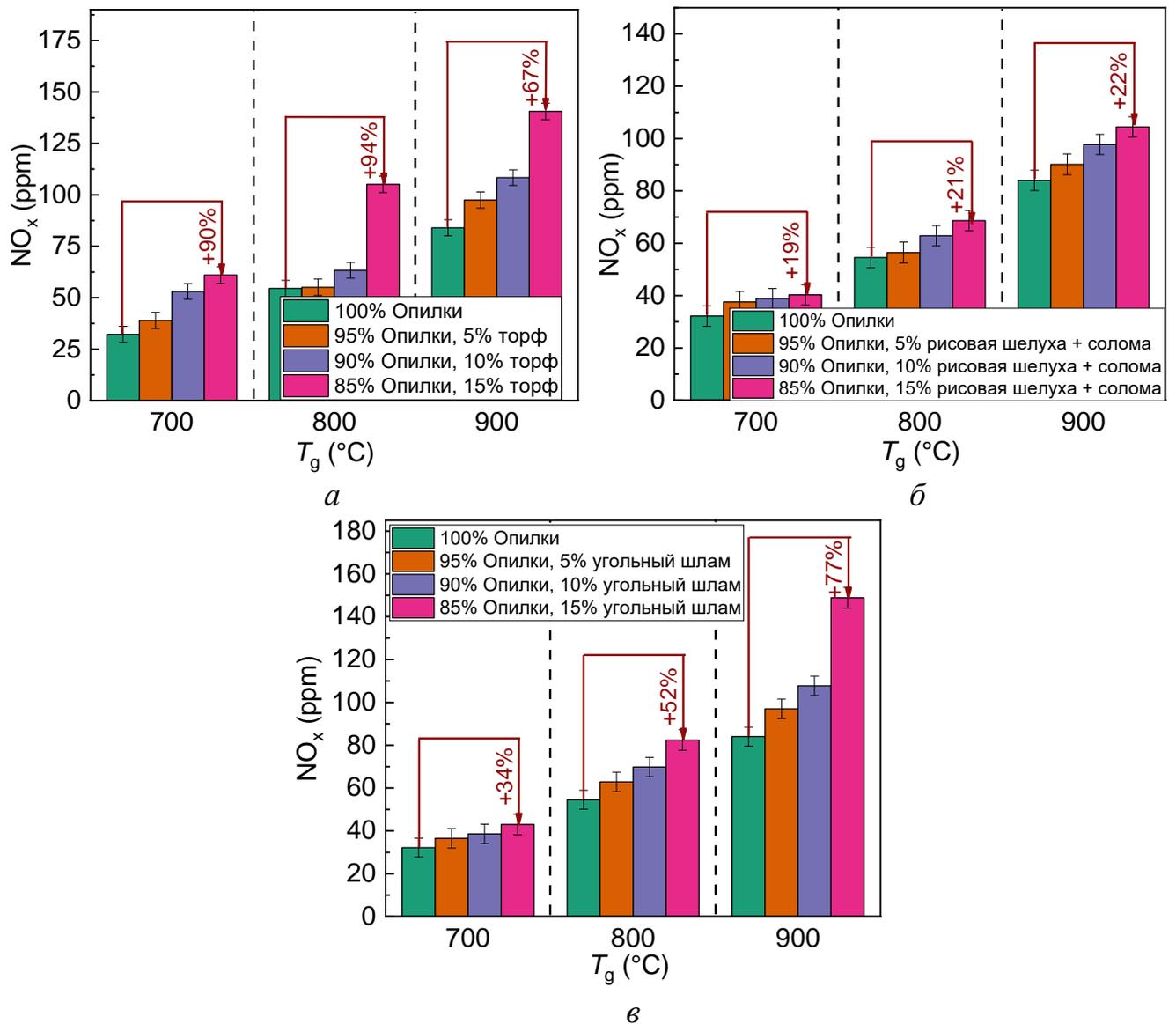
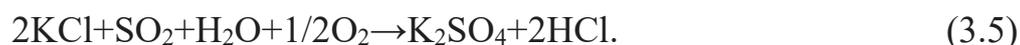


Рисунок 3.22 – Значения концентраций  $\text{NO}_x$  в дымовых газах при сжигании композиционных pelletированных топлив [253]

Так, с увеличением содержания N в топливе следует ожидать повышенные значения  $\text{NO}_x$ . В рамках данного исследования получен аналогичный результат. Вследствие повышенного содержания азота в торфе, угольном шламе и соломе выбросы  $\text{NO}_x$  увеличились на 5–94% в сравнении с выбросами от сжигания древесных опилок (Рисунок 3.22). Рост концентрации добавки и температуры в камере сгорания интенсифицировали процесс образования оксидов азота. Таким

образом, для минимизации выбросов оксидов азота в атмосферу массовые концентрации рассматриваемых добавок не должны превышать 10 об.%. В этом случае рост концентраций  $\text{NO}_x$  не будет превышать 25%.

Отмечено, что при сжигании всех видов пеллет регистрировались достаточно низкие концентрации оксидов серы (Рисунок 3.23), которые не превышают установленные мировые нормы по выбросам оксидов серы в окружающую среду [294, 295]. Диапазон варьирования концентраций  $\text{SO}_2$  составил 2–20 ppm. Совместное сжигание древесной и растительной биомассы позволило снизить концентрации окислов серы до 2,5 раз. Интересная тенденция зарегистрирована при сжигании смеси опилок и торфа (Рисунок 3.23). Несмотря на высокое серосодержание торфа (Таблица 2.2), концентрации оксидов серы снизились до 3 раз. Последнее обусловлено реакциями гомогенной и гетерогенной сульфатации  $\text{KCl}$  и захватом щелочи частицами золы с последующим выделением  $\text{HCl}$ . Общая реакция сульфатирования имеет вид:



В [296] установлено, что при сгорании топливной частицы биомассы калий из соединения  $\text{KCl}$  улавливается в камере сгорания вследствие реакций с минералами из золы или соединениями в дымовых газах. В этом случае торф выступает одним из главных источников химически активных компонентов золы (т.е.  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ca}$  и/или  $\text{Si}$ ) для улавливания щелочей. В частности, при сжигании биомассы с торфом гетерогенный процесс сульфатирования хлорида калия в камере сгорания происходит за счет органической серы и сульфатов из торфа.

Гомогенный механизм включает образование аэрозоля сульфата щелочного металла из хлорида щелочного металла в газовой фазе. Сера в торфе окисляется до  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  в процессе горения и сульфатирует газообразный  $\text{KCl}$ . При этом концентрации  $\text{SO}_2$  в продуктах сгорания снижаются:



В [296] отмечено, что скорость сульфатации в газовой фазе лимитируется наличием триоксида серы ( $\text{SO}_3$ ). Ниже 900 °C окисление  $\text{SO}_2$  происходит медленно.

Данный процесс становится значимым вследствие радикалов и каталитического действия компонентов частиц летучей золы [296].

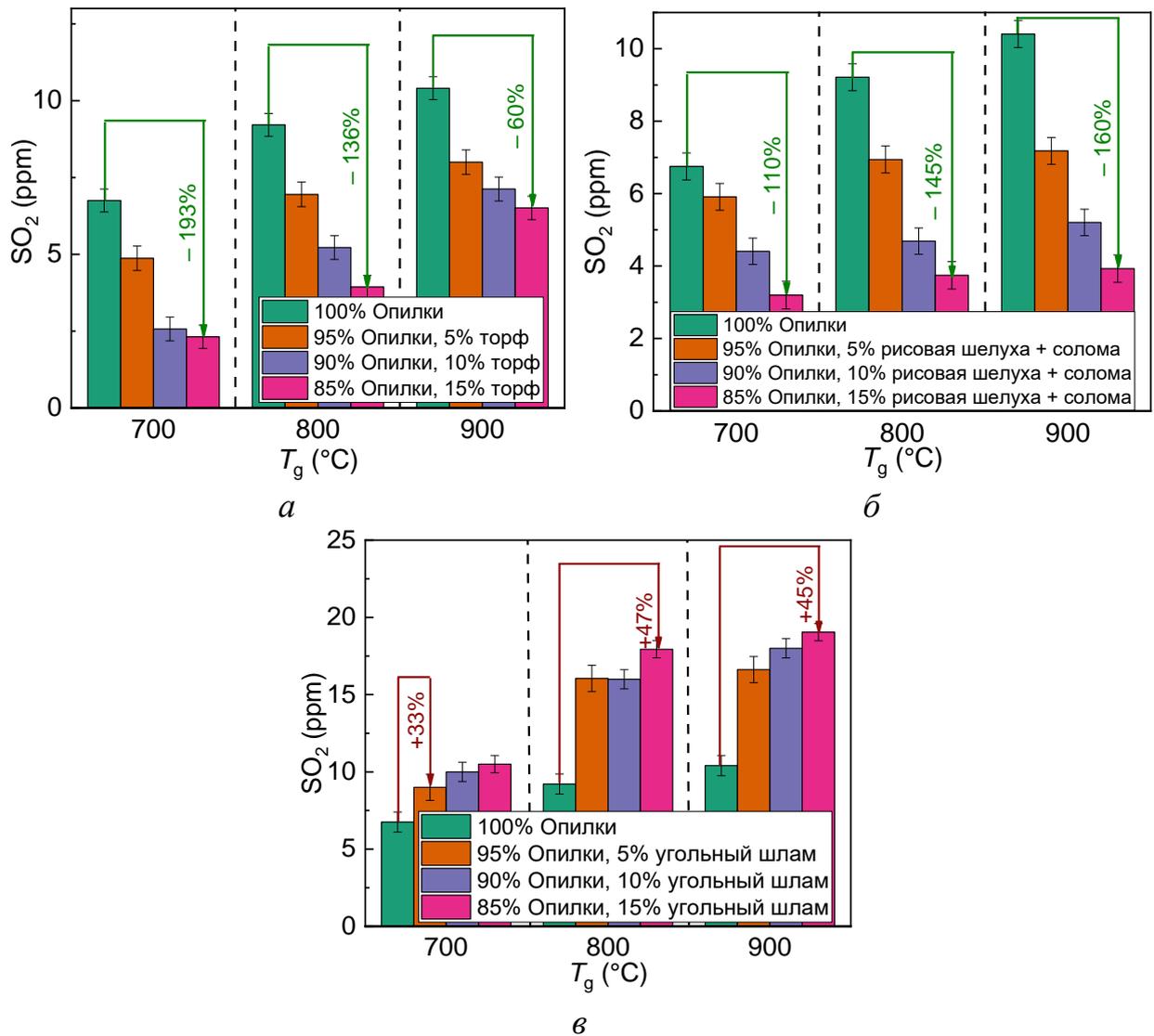


Рисунок 3.23 – Значения концентраций  $SO_2$  в дымовых газах при сжигании композиционных пеллетированных топлив [253]

Представленная теория указывает на то, что избыток серы, обеспечиваемый торфом, отрицательно не повлиял на выбросы оксидов серы. С другой стороны, показано, что применение угольного шлама в составе пеллет из биомассы привело к росту концентраций оксидов серы в виду увеличения общего серосодержания смеси. Концентрации возросли на 33–47%. При этом доля серы в угольном шламе значительно (до 5 раз) ниже, чем в торфе. Щелочные металлы в составе опилок

вступали в реакцию с силикатами из шлама. Это сдерживает дополнительное образование сульфатов щелочных металлов.

На рисунке 3.24 представлены средние концентрации диоксида углерода, образованные при сжигании древесных пеллет с добавками RDF. Установлено (Рисунок 3.24б), что добавка пластиковых отходов приводит к росту выбросов углекислого газа до 15%. Это в большей степени обусловлено ростом содержания углерода в образце топлива (Таблица 2.2):



Содержание углерода в пластике, по сравнению с опилками, выше в 1,5 раза (Таблица 2.2). С ростом доли пластика и температуры окислительной среды в камере сгорания концентрации  $\text{CO}_2$  возрастали. Также при увеличении содержания пластика от 5% до 15% и температуры 700 до 900 °С интенсифицировались реакции метанизации вследствие усиленного термического растрескивания пластиков, что влияло на рост концентраций  $\text{CO}_2$ :



Применение в составе пеллет картона (Рисунок 3.24а) способствовало снижению диоксида углерода, которое составило 10–24 %. Картон в своем составе содержит меньше углерода. Следовательно, меньше углекислого газа образуется при его сжигании. Также, в отличие от опилок, в составе картона не содержится гемицеллюлоза, значительно меньше лигнина (Таблица 3.6), термическое окисление которого при температурах свыше 500 °С сопровождается активным выделением  $\text{CO}_2$ , вследствие крекинга и преобразования функциональных групп карбоксила ( $\text{CO}=\text{}$ ) и  $\text{COOH}$ . С ростом доли картона снижение концентраций  $\text{CO}_2$  усиливается. Для пеллет с добавками смеси картона и пластика получен промежуточный результат (Рисунок 3.24в). Выбросы  $\text{CO}_2$  выше, чем у образцов с картоном, но ниже, чем у пеллет с пластиком. Но если принять во внимание, что на практике картонные и пластиковые отходы вывозятся на свалки, что влияет на глобальное потепление из-за анаэробного разложения, то пеллеты на основе

картонных и пластиковых отходов являются рациональным топливом для снижения выбросов парниковых газов.

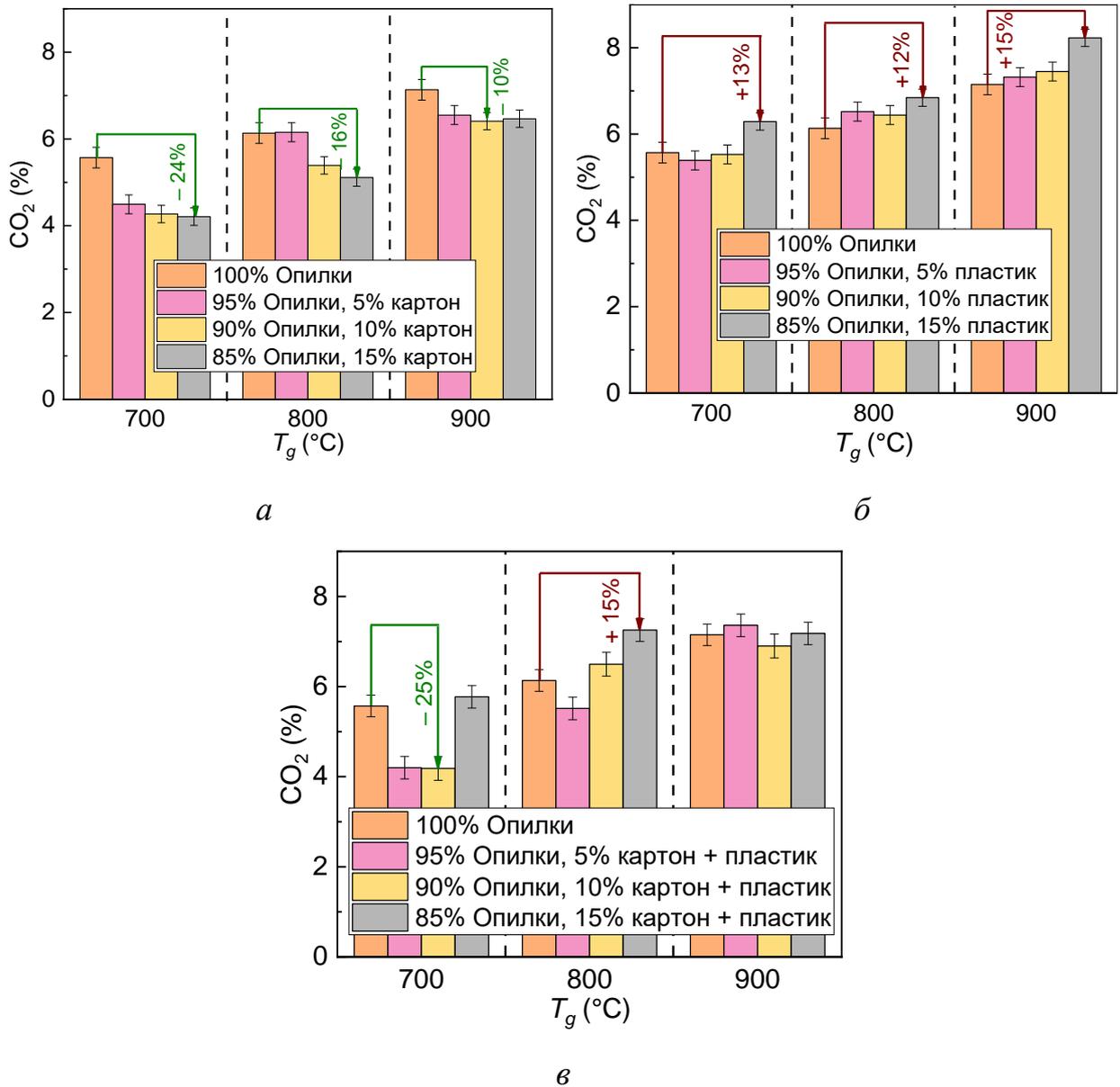


Рисунок 3.24 – Средние концентрации  $\text{CO}_2$  в дымовых газах при сжигании пеллет с добавками картона (а), пластика (б), смеси картона и пластика (в) [233]

Установлено (Рисунок 3.25а), что использование картона в качестве добавки к древесным пеллетам способно снизить концентрации монооксида углерода на 5–46%. Поскольку опилки являются сырьем с наибольшим содержанием лигноцеллюлозы, термическое окисление этого материала требует гораздо больше кислорода, что приводит к относительно высокому количеству  $\text{CO}$ . С другой

стороны, добавление в пеллеты картона, состоящего по большей части из целлюлозы (Таблица 3.6), позволяет улучшить процесс воспламенения и горения материала. Следовательно, недожог топлива снижается. Рост выбросов СО (Рисунок 3.25б) в случае применения пластиковых отходов в составе пеллет может быть вызван высоким содержанием углерода в пластике, который при горении высвобождался в форме  $\text{CO}_2$  и СО:



Также в ходе эксперимента отмечено, что в процессе горения пеллеты с пластиком дольше сохраняли исходную форму после выгорания. На подложке сохранялся зольный каркас по форме пеллета. При горении древесных пеллет и пеллет с добавкой картона образец быстро распадался. Образовавшаяся в ходе пеллетирования пленка пластика на поверхности пеллета способствовала сохранению формы образца при горении. С другой стороны, ее наличие осложняет доступ кислорода к поверхности топлива и способствует росту концентраций СО в составе дымовых газов. Поскольку частицы пластика несколько крупнее частиц диспергированной древесины, процессы термохимической конверсии (сушка, удаление летучих веществ и сжигание углеродного остатка) для крупных частиц не протекали также последовательно, как для мелких. Скорость распространения фронта реакции через слой пеллета для более крупных частиц пластика ниже, поскольку частицы диспергированной древесины в нижней части слоя потребляли большое количество окислителя и ограничивали его диффузию вверх, вызывая обеднение кислородом в верхней части слоя образца. Это стало причиной увеличения СО [297].

Применение смеси картона и опилок также вызвало рост концентраций монооксида углерода при температурах выше  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  (Рисунок 3.25в). Разница в концентрациях составила 25–46%. Данный результат в большей степени обусловлен наличием пластика в смеси. Также более слабые межмолекулярные связи между поверхностями гидрофобного расплавленного пластика и гидрофильными картоном и древесиной могли повысить термостойкость смешанного образца. Перенос массы и тепла на границе раздела фаз осуществлялся

гораздо сложнее, чем в одной фазе [298]. Это приводило к повышенной энергии активации реакции разложения. Это могло стать также причиной увеличения выбросов CO. Агломерация золы от трех разных компонентов также является причиной неравномерного потока горячего воздуха, проходящего через слой сырья. Это препятствовало выгоранию углерода в газовой фазе и полукоксе.

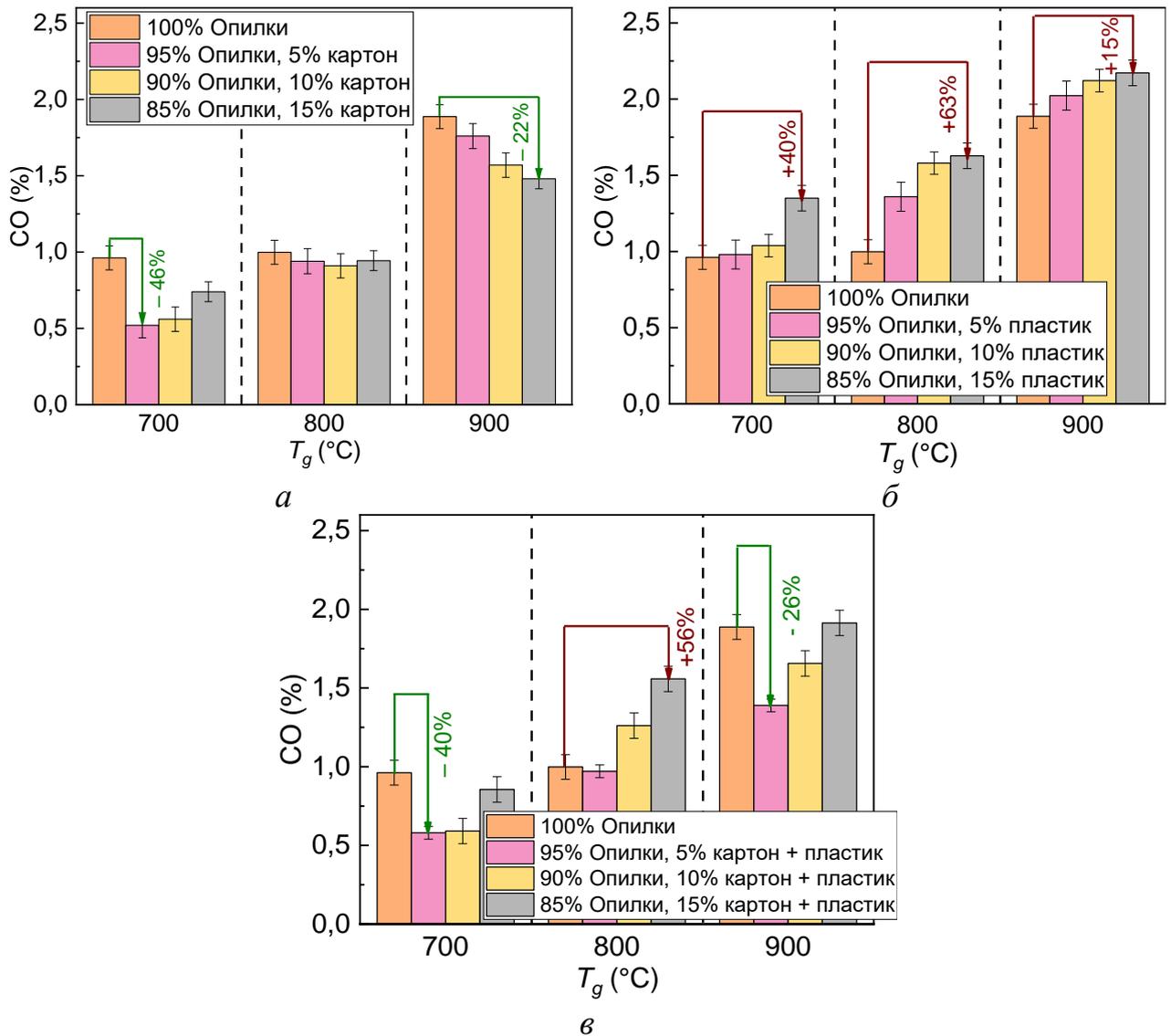
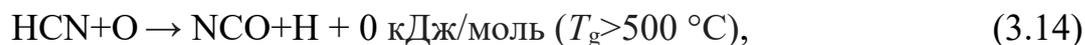
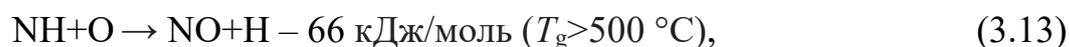


Рисунок 3.25 – Средние концентрации CO в дымовых газах при сжигании пеллет с добавками картона (а), пластика (б), смеси картона и пластика (в) [233]

На рисунке 3.26 представлены средние концентрации оксидов азота, образующихся при горении пеллет. Так как температуры в камере сгорания ниже

1300 °С. Предполагается, что основная часть выбросов NO<sub>x</sub> образована путем окисления азота, связанного в топливе [299]:



Установлено, что сжигание пеллет без добавок характеризовалось максимальными выбросами оксидов азота. Концентрации NO<sub>x</sub> снизились на 22–78% в зависимости от типа и концентрации используемой добавки и температурных условий сжигания. N-содержащие соединения в биомассе и отходах могут приводить к образованию HCN и NH<sub>3</sub> в ходе выделения летучих веществ, оба из которых могут дополнительно окисляться до NO [300]:



Применение картона в составе пеллет существенным образом не повлияло на выделение азотосодержащих частиц, так как в опилках и картоне содержится примерно равное количество азота (Таблица 2.2). При горении пеллет с картоном выбросы NO снизились на 38–69%, значения не превысили 30 ppm (Рисунок 3.26а). Это обусловлено высокой скоростью горения частиц картона, которые выгорали быстрее древесных компонентов. В результате еще в процессе выгорания опилок внутри пеллета образовывались твердые углеродные остатки (char), которые связывались с атомарным азотом и участвовали в восстановительных процессах. Поэтому при горении пеллет с примесью картона N<sub>2</sub> образовывался легче, чем NO [300]. Также последующее гетерогенное горение топливных пеллет (после удаления летучих веществ) приводило к образованию большего количества N<sub>2</sub>O в результате восстановления NO<sub>x</sub>:



Кроме того, высокая зольность картона увеличивала содержание минеральных веществ (таких как CaO и MgO), которые образовывали активные центры, катализирующие восстановление NO [301] вследствие реакций:



Все эти факторы одновременно способствовали снижению выбросов NO при сжигании пеллет с картоном.

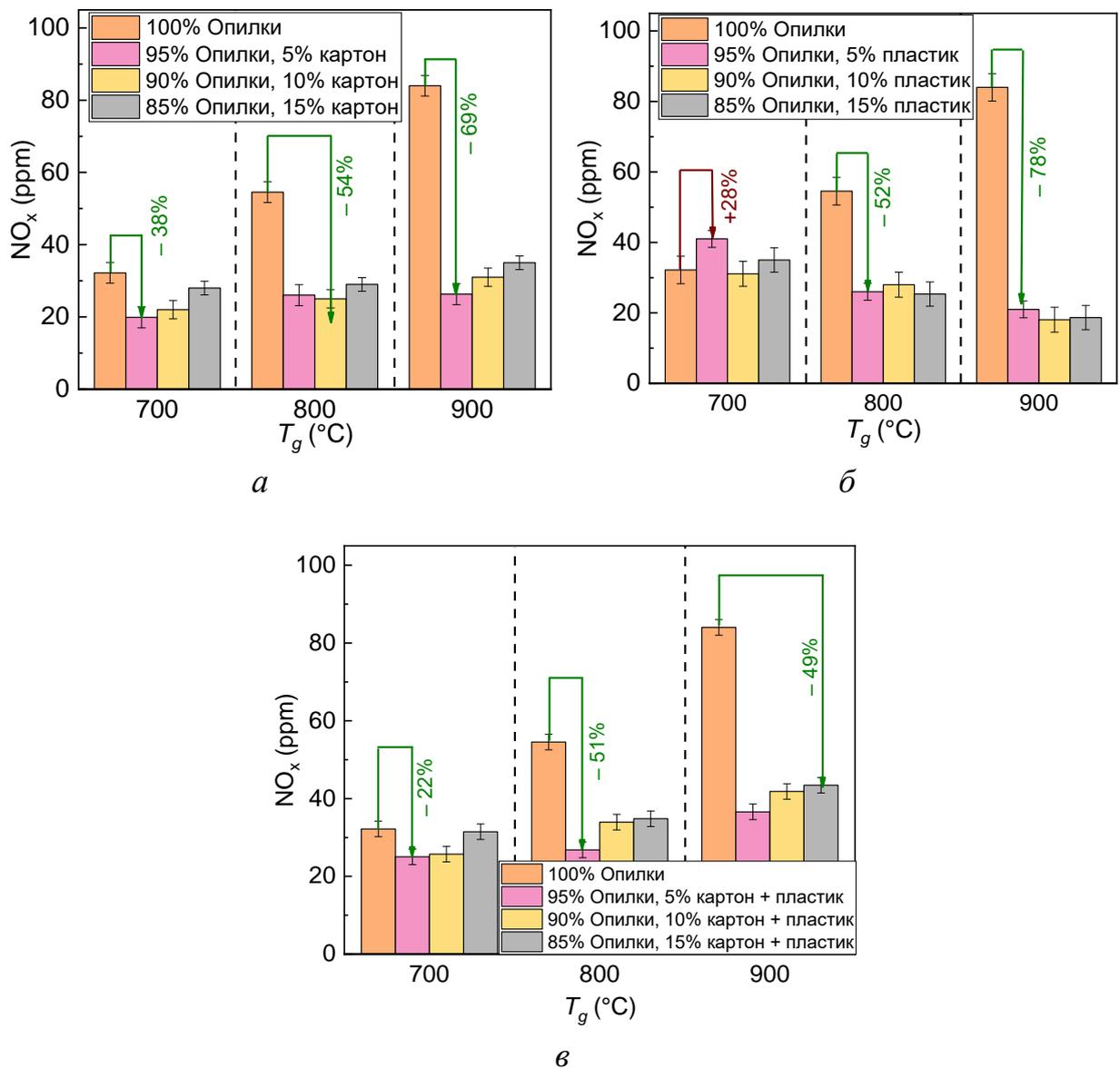
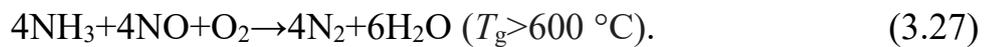


Рисунок 3.26 – Средние концентрации NO<sub>x</sub> в дымовых газах при сжигании пеллет с добавками картона (а), пластика (б), смеси картона и пластика (в) [233]

Смешение древесных пеллет и пластика (Рисунок 3.26б) позволило уменьшить выбросы оксидов азота на 52–78% по нескольким причинам. Содержание азота в пластике в 4 раза ниже, чем в опилках (Таблица 2.2). Пластик характеризуется высоким содержанием летучих веществ, что создает восстановительную атмосферу в процессе горения. В этом случае выделяется больше молекул  $\text{NH}_3$ , которые могут действовать как восстановитель в процессе термического удаления  $\text{NO}_x$  [301]:



Повышенные концентрации  $\text{CO}$  (Рисунок 3.25б) ингибируют образование  $\text{NO}_x$  вследствие реакции (3.23), так как окись углерода увеличивает скорость восстановления  $\text{NO}$  по сравнению с различными углеродосодержащими материалами [299]. Установлена характерная особенность для пеллет с добавкой пластика. С ростом температуры концентрации оксидов азота снижались. Это обусловлено увеличением скорости реакций восстановления  $\text{NO}_x$  с помощью окиси углерода в условиях повышенных температур.

Применение смеси картона и пластика в качестве добавки к пеллетам также способствовало уменьшению концентраций оксидов азота на 22–51% (Рисунок 3.26в). Значения концентраций  $\text{NO}_x$  для данного типа пеллет располагаются в том же диапазоне, что и для образцов с картоном и пластиком. Наличие пластика в смеси отходов позволило снизить содержание азота в топливе, а каталитически активные вещества, такие как кальций, магний, железо и калий, присутствующие в зольной части картона, увеличивали скорость реакции восстановления  $\text{NO}$ .  $\text{NO}$ , образующийся при гетерогенном горении пеллет, может повторно адсорбироваться на поверхности углеродного остатка и образовывать  $\text{N}_2$  в результате последующей реакции с  $\text{NO}$ .

На рисунке 3.27 изображены средние концентрации оксидов серы, образующиеся при сжигании пеллет различного компонентного состава. По результатам экспериментов установлено, что все рассматриваемые образцы

характеризовались низкими концентрациями  $\text{SO}_2$ , которые не превышали 12 ppm. Полученный результат свидетельствует о высоком экологическом потенциале данных топлив, с точки зрения снижения выбросов оксидов серы в атмосферу. Применение отходов в составе древесных пеллет значительным образом не сказалось на выбросах оксидов серы, разница в концентрациях не превышает 5 ppm и располагается в пределах погрешности. По результатам исследований минимальные выбросы  $\text{SO}_2$  зарегистрированы при использовании картона в составе пеллет (Рисунок 3.27а). Причем с ростом доли добавки эффект усиливался.

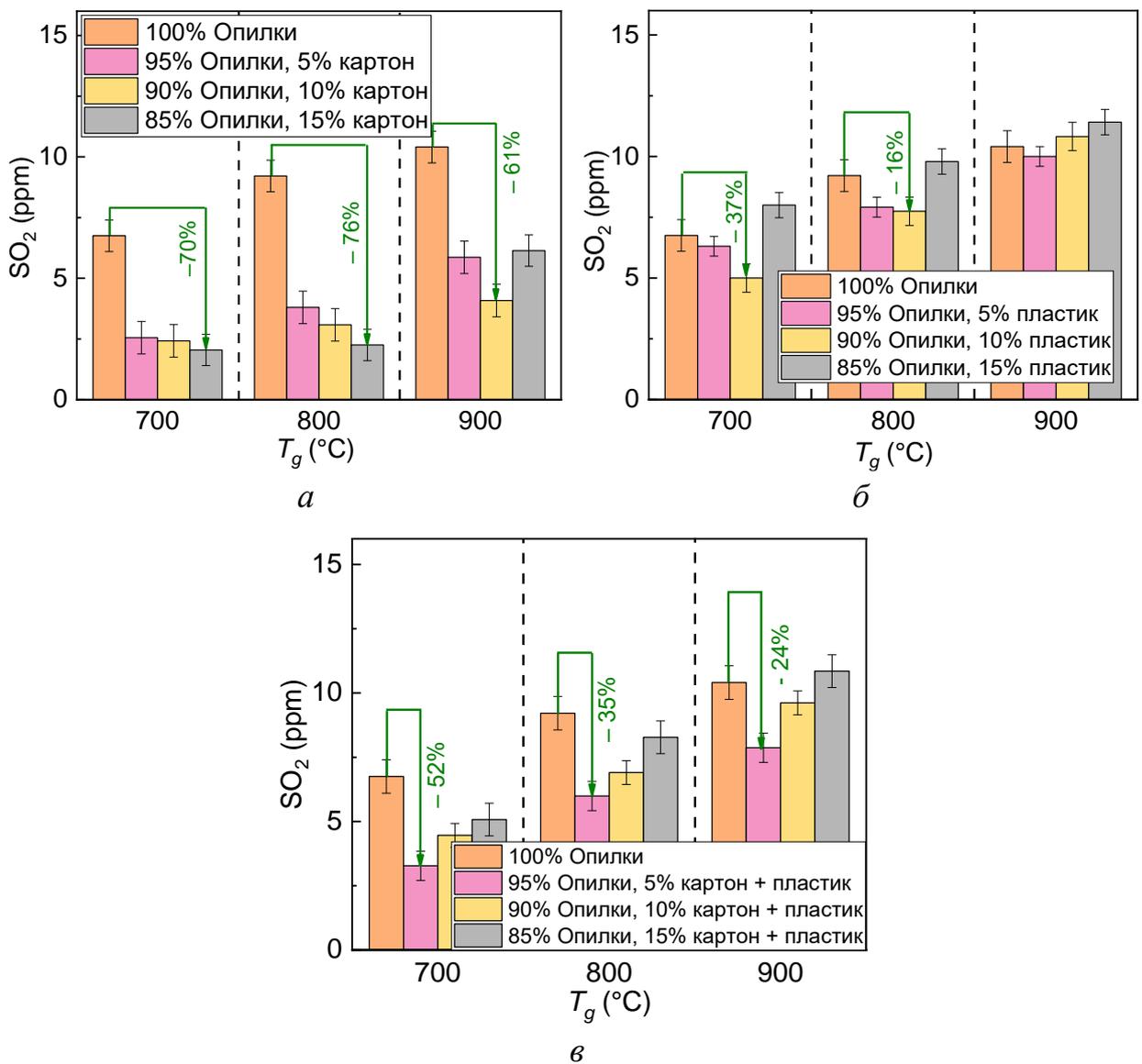


Рисунок 3.27 – Средние концентрации  $\text{SO}_2$  в дымовых газах при сжигании пеллет с добавками картона (а), пластика (б), смеси картона и пластика (в) [233]

Полученный результат обусловлен пониженным содержанием серы в картоне, а также химическими взаимодействиями между минеральными веществами (такими как CaO и MgO) в зольной части картона и оксидами серы, в результате которых сера удерживалась в составе зольного остатка. Применение пластика в значительной степени не повлияло на выбросы оксидов серы (Рисунок 3.27б). Средние концентрации для пеллет из опилок и образцов с добавкой пластика различались не более чем на 3 ppm. Схожий результат получен и в случае применения смеси пластика и картона (Рисунок 3.27в).

### 3.2.1 Нормирование газовых выбросов относительно массы сжигаемого топлива

В рамках данного раздела проводилась оценка влияния массы сжигаемой навески на концентрации вредных газов. Выбирались три значения массы топлив: 0,15, 0,30, 0,45 гр. Далее они сжигались в камере сгорания при трех разных температурах с одновременной регистрацией концентраций образующихся при горении газов. После проведения экспериментов рассчитывались средние значения концентраций газов CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> по формуле (3.28). Затем вычислялось отношение средней концентрации выбросов ( $C_j^{avg}$  (ppm)) к массе сжигаемого топлива ( $m_i$  (г)):

$$P_j = \frac{C_j^{avg}}{m_i}, \text{ (ppm/г)}, \quad (3.28)$$

где  $P_j$  – нормированное относительно массы значение концентраций загрязняющих веществ (ppm/г или для CO<sub>2</sub> %/г);  $j$  – тип загрязнителя, включая CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>;  $i$  – вид топлива.

На рисунке 3.28 представлены значения нормированных по массе навески значений концентраций углекислого газа при разных температурах в муфельной печи. Зависимости приведенных к массе концентраций  $P$  характеризовались нелинейным снижением значений с увеличением массы навески. Это свидетельствует о том, что кратное увеличение массы сжигаемого топлива (в 2 и 2,5 раза) не приводило к такому же росту концентраций загрязняющих веществ.

Установленный характер сохранялся для всех трех температур. Зафиксированный рост концентраций связан с несколькими причинами. С ростом массы топлива увеличивался объем выделяющихся при горении газов. Газовый поток интенсивнее поступал к сенсорам газоанализатора, измеренные концентрации возрастали. Однако при сжигании топлив массой равной 0,3 грамма и более измеренные концентрации существенно не изменялись. Несмотря на то, что объем газов возрастал, концентрация отдельного компонента газовой смеси (относительно всего объема газа) сохранялась на неизменном уровне. Данный результат позволил определить минимальные предельные массы образцов топлив (0,3 грамма) в рамках данной методики эксперимента.

Наименьшие значения концентраций соответствовали массе 0,15 грамм при температуре 700 °С. Сжигание малой порции топлива в совокупности с достаточно низкой температурой в камере привели к тому, что образованных газов недостаточно для стабильной работы газоаналитического оборудования, особенно относительно концентраций  $\text{SO}_2$ . Например, для выбросов  $\text{CO}_2$  разница концентраций для 0,15 и 0,30 грамм намного выше, чем для 0,30 и 0,45 грамм (среднее отклонение составило 17% и 9%, соответственно). Рассев экспериментальных данных при горении топлива массой 0,15 грамм показывает, что такое значение массы образца попало в зону ограничений методики проведения эксперимента.

Отмечено, что на выбросы  $\text{CO}_2$  увеличение массы оказало значимое влияние. Данный результат ожидаем, так как углерода в угле и угольном шламе в расчете на сухое беззольное состояние содержится 77% и 73%, соответственно. Оксиды углерода являются основным компонентом в дымовых газах при горении угольных топлив. Следовательно, при увеличении массы навески в 2 и 2,5 раза массовое содержание углерода в ней повышалось намного интенсивнее, чем серы и азота, содержание которых соответствует диапазону 0,22–2,26% (Таблица 2.2). Поэтому масштабы влияния массы навески на концентрации  $\text{CO}_2$  выше, чем у других газов. Максимальный показатель  $P_{\text{CO}_2}$  (Рисунок 3.28) соответствовал углю, так как его абсолютные значения (Таблица 3.17) выше, чем у всех суспензий вследствие

большого массового содержания углерода в смеси. Топливами с наименьшими значениями показателя  $P_{CO_2}$  оказались «угольный шлам 50%, вода 50%» и «угольный шлам 50%, вода 45%, опилки 5%».

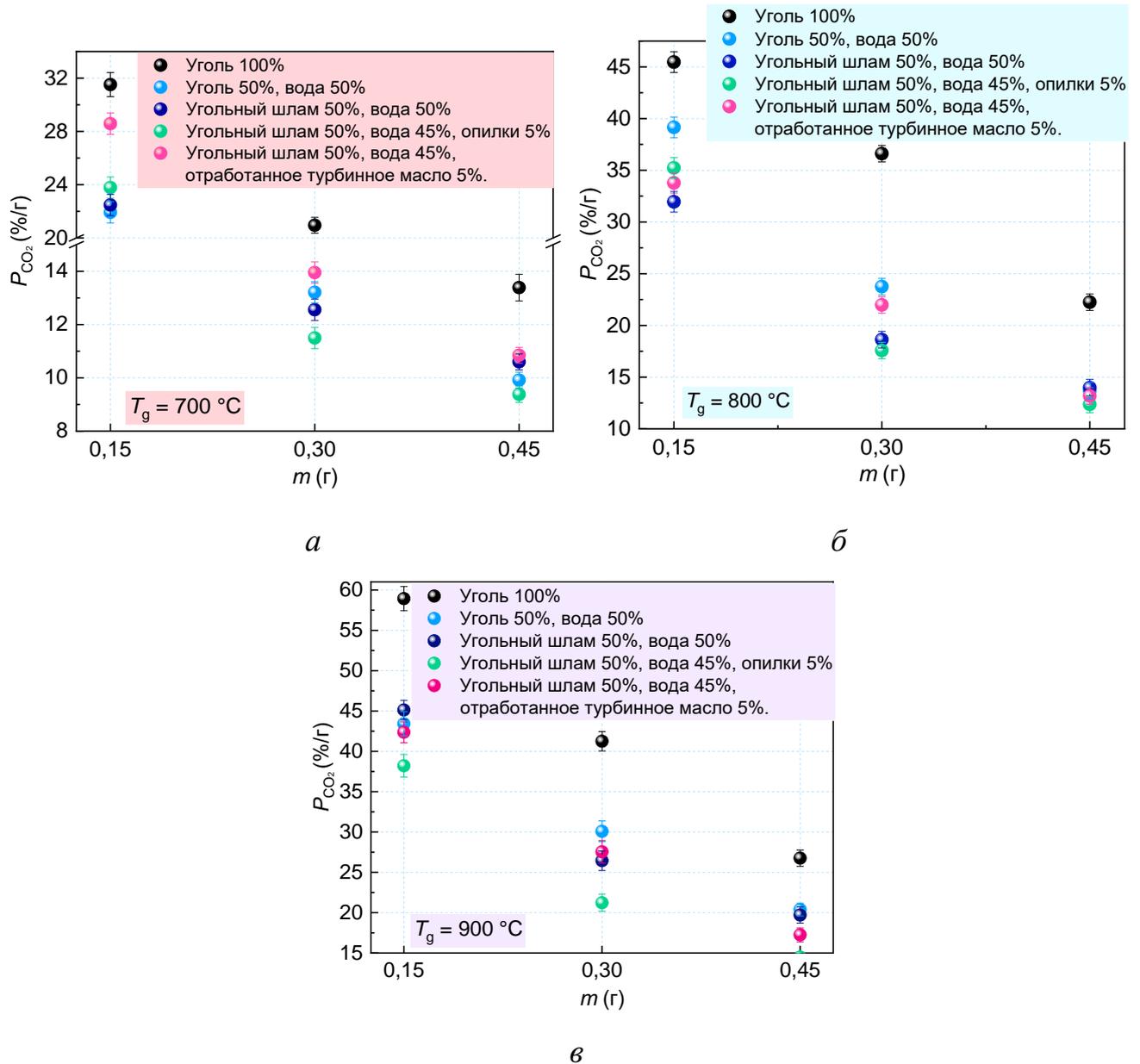


Рисунок 3.28 – Нормированные относительно массы значения концентрации  $CO_2$

[280]

Показатель  $P_{SO_2}$  (Рисунок 3.29) характеризовался нестабильной динамикой изменения при повышении массы навески топлива. Регистрация концентраций данного компонента при малых порциях и температурах усложнялась условиями

проведения эксперимента (ограниченный поток газа к сенсорам, а также конденсация последнего на фильтрах и влагоотделителе). Зарегистрированные значения  $\text{SO}_2$  для суспензий массой 0,15 грамм при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  не превышали 9 ppm (Таблица 3.17), что соответствует пределам погрешности сенсора газоанализатора. Дальнейшее увеличение массы положительным образом сказывалось на чувствительности прибора по отношению к данному газу, и при массе 0,45 грамм регистрация концентраций  $\text{SO}_2$  для суспензий являлась более достоверной.

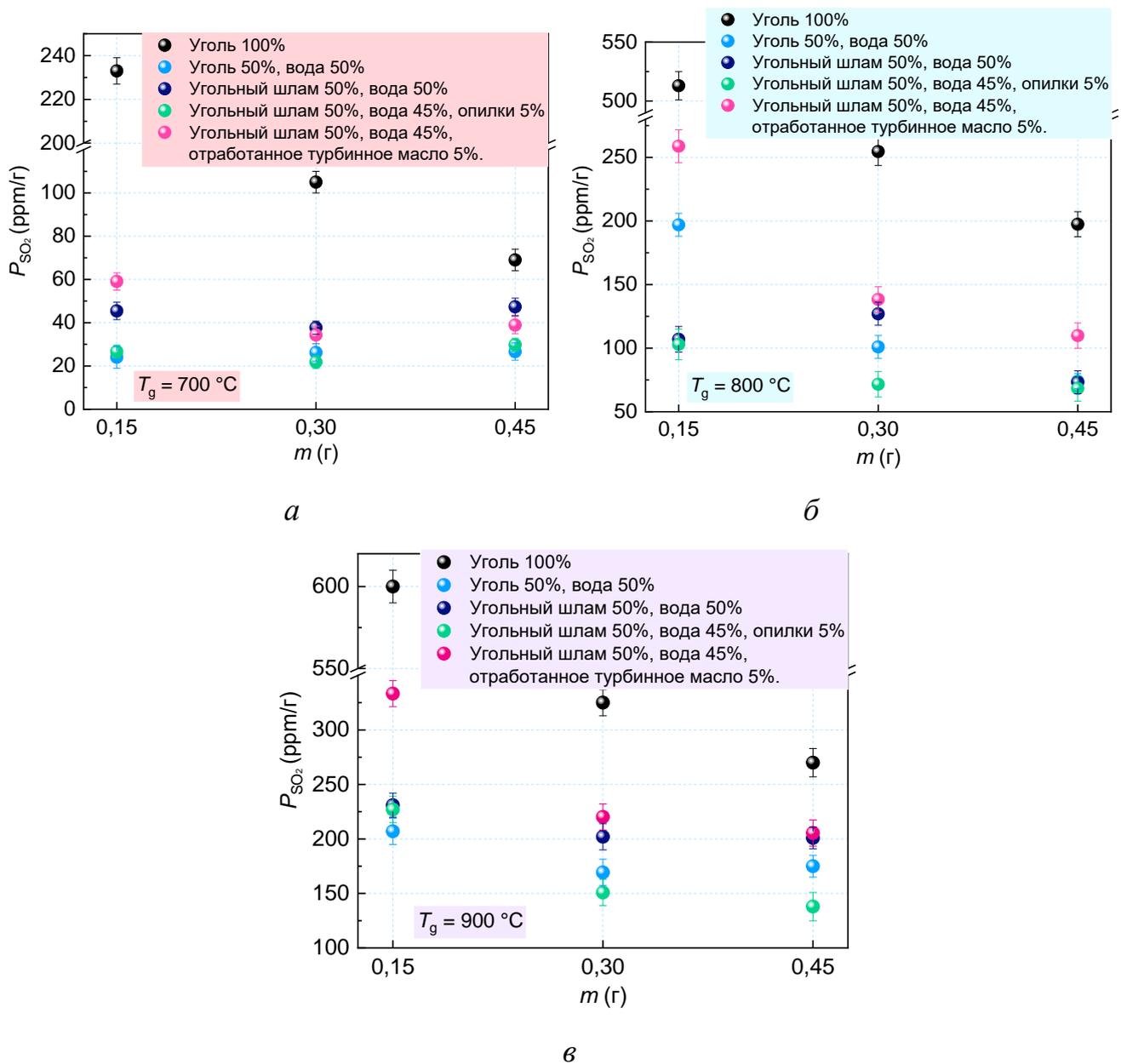


Рисунок 3.29 – Нормированные относительно массы значения концентрации  $\text{SO}_2$

С ростом температуры данная тенденция сохранялась. Однако в тех же условиях уголь характеризовался более высокими и стабильными показаниями концентраций  $\text{SO}_2$ , которые для всех трех масс лежали в диапазоне 31–35 ppm. (Таблица 3.17). Это свидетельствует о том, что концентрация  $\text{SO}_2$  в газовой смеси при горении угля значительно выше, предел чувствительности газоанализатора позволял их улавливать даже при малой порции последнего. Аналогично выбросам  $\text{CO}_2$ , наименьшими значениями показателя  $P_{\text{SO}_2}$  характеризовалась суспензия «угольный шлам 50%, вода 45%, опилки 5%». Данный результат обусловлен присутствием биомассы в составе суспензии и ее влиянием на процессы сероулавливания и удержания серы в золе.

Для значений показателя  $P_{\text{NO}}$  регистрировался схожий с  $P_{\text{CO}_2}$  характер изменения значений с ростом массы пробы (Рисунок 3.30). Также установлено, что разница значений концентраций NO для навесок массой 0,15 и 0,30 грамм больше (почти в 2 раза), чем для 0,30 и 0,45 грамм. Предпочтительными в соответствии с вычисленными показателями  $P_{\text{NO}}$  оказались суспензии «угольный шлам 50%, вода 50%» и «угольный шлам 50%, вода 45%, опилки 5%». Анализ результатов экспериментов показал, что в абсолютных единицах выбросов  $\text{NO}_x$  сжигание угольного шлама имеет больший экологический потенциал, чем суспензионные топлива на основе каменного угля (Таблица 3.17).

В области температур сжигания 800–900 °С концентрации оксидов азота для смесей на основе угольного шлама (за исключением суспензионного топлива с добавкой отработанного турбинного масла) соответствовала диапазону 138–275 ppm, для суспензионного топлива на основе угля этот диапазон составил 128–205 ppm. Такой результат обусловлен более низкими значениями характерных температур в зоне горения, меньшим количеством азота в угольном компоненте (Таблица 2.2), а также пониженной теплотворной способностью отходов углеобогащения по сравнению с каменноугольной пылью. Добавка биомассы также положительно повлияла на выход NO. Большая часть биомассы выгорает в газовой фазе (около 75% при температурах выше 800 °С) [161], при этом топливный азот преимущественно трансформируется в  $\text{NH}_3$ , который может окисляться до NO, но

также он действует как восстанавливающий агент в дальнейших реакциях с NO и образованием  $N_2$ .

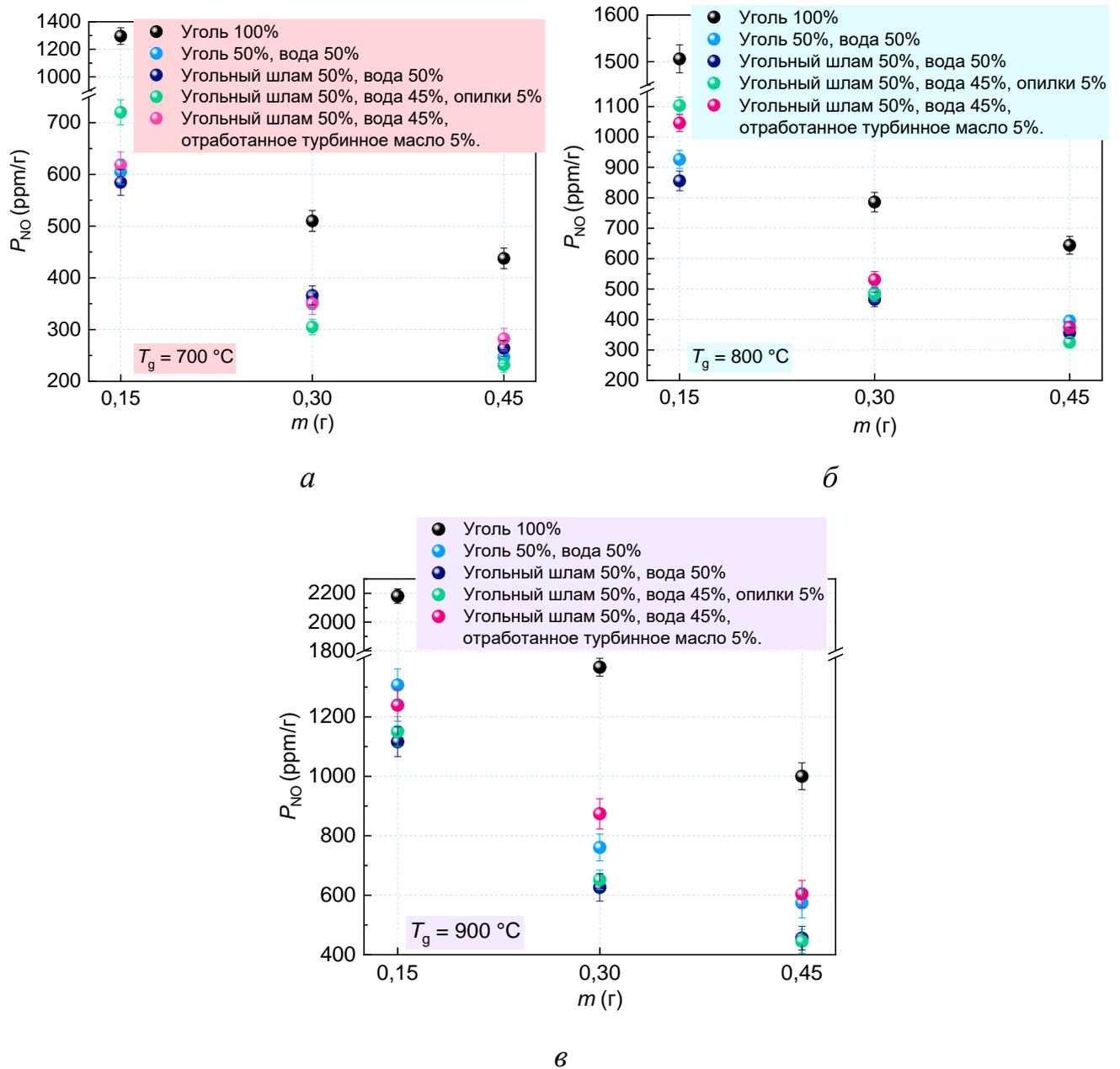


Рисунок 3.30 – Нормированные относительно массы значения концентрации  $NO_x$

[280]

В составе углей содержится меньше летучих, а топливный азот в основном трансформируется в HCN, который имеет более низкий потенциал для восстановления NO до  $N_2$  [302].

### 3.2.2 Нормирование газовых выбросов относительно тепловой энергии, выделяемой при горении

Нормирование относительно единицы тепловой энергии проводилось при учете теплоты сгорания суспензий и массы сжигаемого топлива. Для выработки идентичного угля количества тепловой энергии требуется увеличить расход суспензионного топлива. На основе данных о теплоте сгорания компонентов (Таблица 2.2) рассчитывались (по аддитивному принципу) теплоты сгорания готовых суспензий. Далее вычислялись массовые коэффициенты, указывающие, во сколько раз требуется увеличить массу топлива для выработки одного и того же количества энергии.

Значение нормированного показателя ( $E_j$  (ppm/кДж)) вычислялось по формуле:

$$E_j = \frac{C_j^{avg}}{m_i \cdot Q_{s,V}^a}, \quad (3.29)$$

где  $Q_{s,V}^a$  – высшая теплота сгорания топлива (МДж/кг).

Для изучения выбросов при условии выработки идентичного количества тепловой энергии рассчитывались соотношения «концентрации газа/тепловая энергия» (формула 3.29) для различных загрязняющих веществ и топлив. Нормирование относительно единицы тепловой энергии проводилось при учете теплоты сгорания суспензий и массы сжигаемого топлива.

В таблице 3.18 представлены значения теплотворной способности для суспензий и угля, а также массовый коэффициент, указывающий, во сколько раз требуется увеличить массу суспензий для выработки идентичного угля количества тепловой энергии. Результаты нормирования показателя  $E$  для различных загрязняющих веществ и топлив представлены на рисунке 3.31. Показано, что увеличение массы суспензий в 2–2,7 раза относительно угля привело к росту значений относительных показателей  $E_{CO_2}$  для смесей до аналогичных параметров для угля.

Таблица 3.18 – Низшая теплота сгорания суспензий и угля [280]

Состав	Уголь 100%	Уголь 50%, вода 50%	Угольный шлам 50%, вода 50%	Угольный шлам 50%, вода 45%, опилки 5%	Угольный шлам 50%, вода 45%, отработанное турбинное масло 5%
Теплота сгорания, МДж/кг	25,79	12,89	9,62	10,52	11,87
Массовый коэффициент	1	2	2,68	2,45	2,17

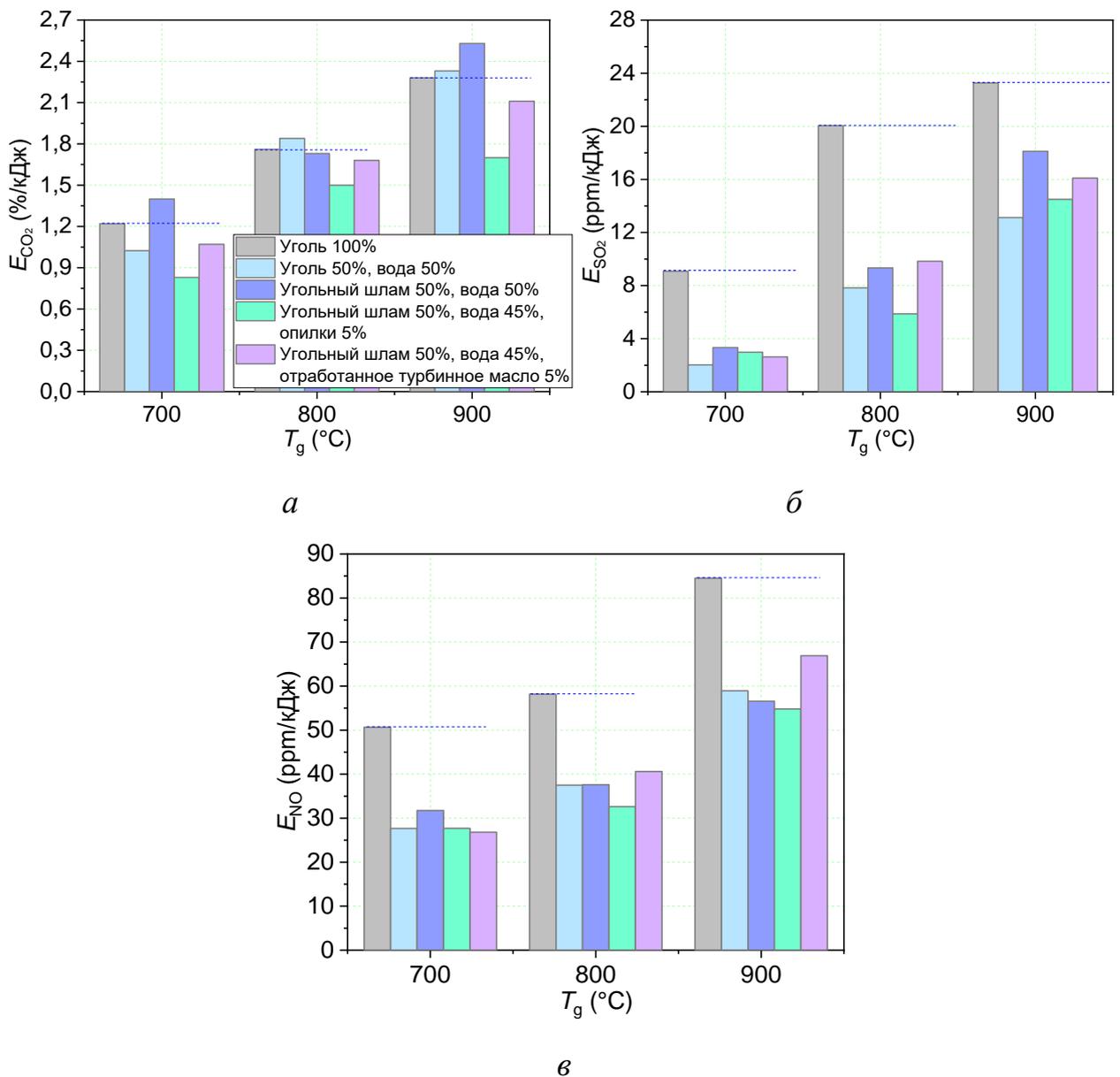


Рисунок 3.31 – Нормированные относительно количества тепловой энергии значения концентрации газовых выбросов [280]

Разница значений для суспензионных топлив (на основе угля и угольного шлама) и угля не превышала 16%. Причиной этого является то, что при увеличении массы суспензии более чем в два раза содержание углерода в ней становится соизмеримым с содержанием последнего в угле. Следовательно, сравнительно одинаковое количество углерода участвовало в реакциях окисления в процессе горения. Выработка идентичного количества тепловой энергии в этом случае сопровождалась близкими концентрациями оксидов углерода (Рисунок 3.31а). Однако смеси с добавками биомассы и отработанного масла характеризовались снижением показателя  $E_{CO_2}$  на 4–32% по сравнению с углем.

Особый интерес представляют нормированные значения показателя по выбросам оксидов серы и азота. Для всех суспензий рассчитанные показатели  $E_{SO_2}$  и  $E_{NO}$  оказались ниже, чем у угля на 20–70%. Как уже упоминалось ранее, влияние массы навески топлива на концентрации оксидов серы и азота значительно ниже, чем для  $CO_2$ . В таблице 3.17 показано, что изменение концентраций  $SO_2$  и  $NO$  соответствует изменению в 25% при варьировании массы навески до 2,5 раз (температура воздуха в камере 800–900 °С). Следовательно, можно ожидать, что нормирование относительно тепловой энергии, предполагающее варьирование массы топлива, не должно вызвать резкого роста концентраций оксидов серы и азота при сжигании суспензий. Рациональными, с точки зрения показателей  $E_{SO_2}$  и  $E_{NO}$ , являются суспензии «угольный шлам 50%, вода 45%, опилки 5%» и «уголь 50%, вода 50%». Смесь с биомассой характеризовалась наименьшими значениями концентраций оксидов серы и азота (Таблица 3.17), а суспензионное топливо на основе каменного угля обладает наивысшей теплотворной способностью среди других суспензий, что обуславливает наименьший расход такого топлива. Полученный результат позволяет сделать вывод о том, что в реальных условиях увеличение расхода суспензионного топлива для выработки идентичного угля количества тепловой энергии не приведет к кратному увеличению концентраций антропогенных газов.

### 3.2.3 Нормирование относительно удельных массовых выбросов загрязняющего вещества, поступающего в атмосферу в единицу времени

Массовые выбросы  $M_j$  (мг/с) загрязняющего вещества  $j$ , поступающего в атмосферу с дымовыми газами, рассчитывалось согласно уравнению [303]:

$$M_j = C_j \cdot V_{dg} \cdot B_c, \quad (3.30)$$

где  $C_j$  – массовая концентрация газа при  $\alpha_0 = 1,4$  (мг/нм<sup>3</sup>);  $V_{dg}$  – объем сухих дымовых газов при  $\alpha_0 = 1,4$  при горении 1 кг топлива (нм<sup>3</sup>/кг);  $B_c$  – расчетный расход топлива (т/ч).

Значение массовой концентрации загрязняющего газа  $C_j$  рассчитывалось с помощью измеренной в экспериментах концентрации газа  $C_j^{avg}$  (мг/нм<sup>3</sup>) с применением уравнения:

$$C_j = C_j^{avg} \cdot \frac{\alpha}{\alpha_0}, \quad (3.31)$$

где  $\alpha$  – коэффициент избытка воздуха в месте отбора пробы.

Коэффициент избытка воздуха с достаточной степенью точности может быть найден по кислородной формуле:

$$\alpha = \frac{21}{21 - O_2}, \quad (3.32)$$

где  $O_2$  – измеренная концентрация кислорода в месте отбора пробы дымовых газов (%).

Объем сухих дымовых газов  $V_{dg}$  в упрощенном варианте рассчитан по формуле:

$$V_{dg} = K \cdot Q_i^r, \quad (3.33)$$

где  $Q_i^r$  – низшая рабочая теплота сгорания топлива (МДж/кг);  $K$  – коэффициент, учитывающий характер топлива и равный для каменных углей 0,365.

Расчетный расход топлива  $B_c$  (т/ч) определялся по соотношению:

$$B_c = \left(1 - \frac{q_4}{100}\right) \cdot B_i, \quad (3.34)$$

где  $B_i$  – расход  $i$ -го вида топлива (т/ч);  $q_4$  – потери тепла от механической неполноты сгорания топлива (%).

Так как эксперименты проводились в лабораторных условиях, и обеспечить непрерывный поток топлива не представлялось возможным, то вместо величины расхода топлива на котел принималось отношение массы ( $m_i$ ) сжигаемого топлива к времени его полного прогорания (совпадало с временем регистрации концентраций выбросов).

Таким образом, с учетом формул (3.31–3.34), соотношение (3.30) для расчета суммарного количества газа  $j$  принимало вид:

$$M_j = C_j^{avrg} \cdot \frac{15}{21 - O_2} \cdot K \cdot Q_i^r \cdot \left(1 - \frac{q_4}{100}\right) \cdot \frac{m_i}{t_i}. \quad (3.35)$$

На рисунке 3.32 представлены рассчитанные значения нормированных коэффициентов выбросов  $CO_2$ ,  $SO_2$  и  $NO_x$  при сжигании топлив. Данные показатели характеризуют количество определенного загрязняющего вещества, выбрасываемого в атмосферу в единицу времени при сжигании топлива при нормальной работе и фиксированной нагрузке.

Установлено, что для угля значения показателя в отношении выбросов  $CO_2$ ,  $SO_2$  и  $NO$  выше, чем у суспензий, на 35–79%, 53–80% и 50–85%, соответственно. Величина  $M_{SO_2}$  для смеси с биомассой минимальна. Последнее объясняется возникающими в процессе горения взаимодействиями оксидов серы с соединениями металлов, которые содержатся в опилках [304]. В относительных единицах разница между значениями  $M_{SO_2}$  для суспензионных топлив «угольный шлам 50%, вода 45%, опилки 5%» и «угольный шлам 50%, вода 50%» составила 12%.

В отношении выбросов оксидов углерода и азота суспензионное топливо с составом «угольный шлам 50%, вода 50%» обладает наименьшими значениями  $M_{CO_2}$  и  $M_{NO_x}$ .

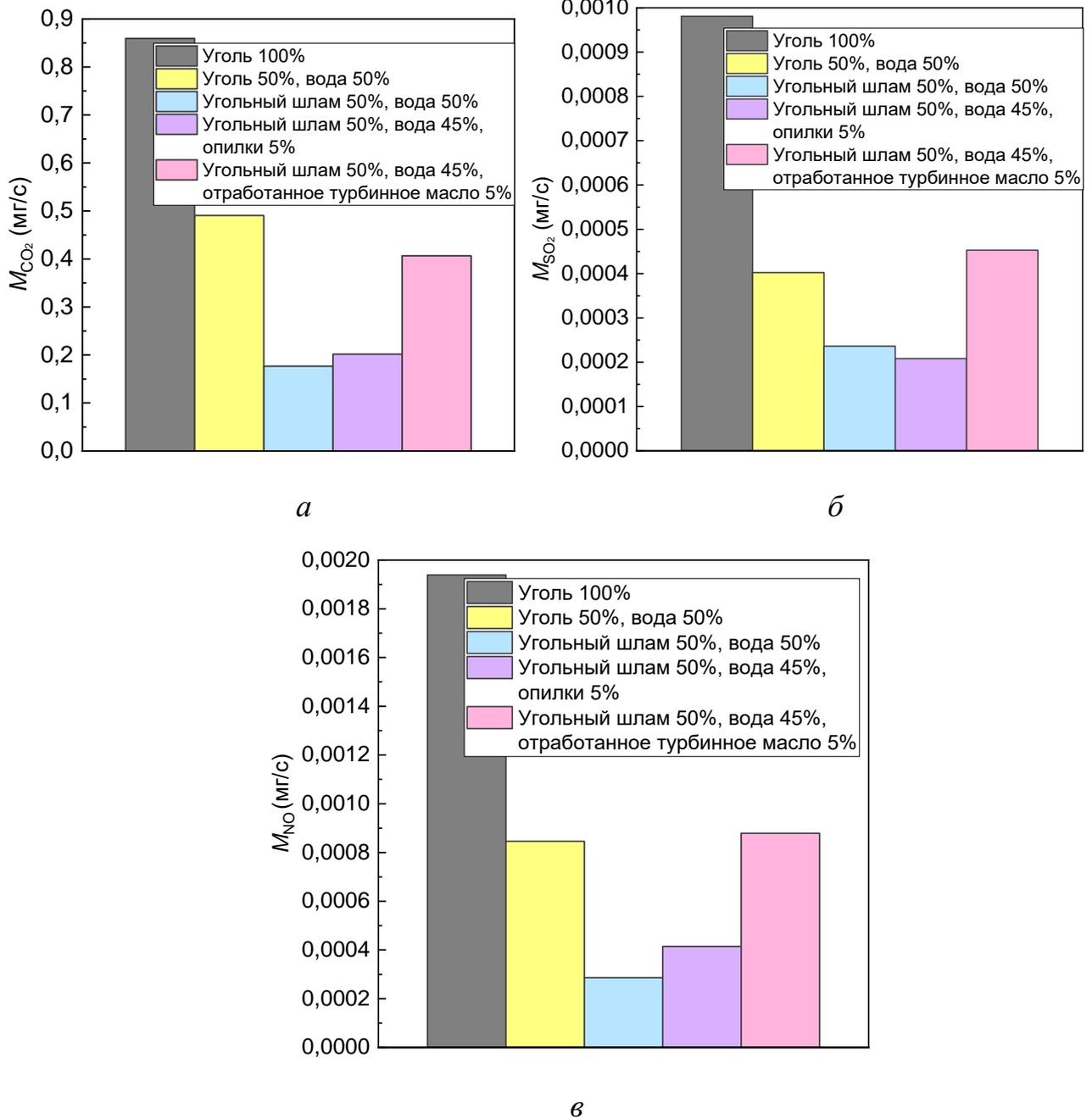


Рисунок 3.32 – Суммарное количество углекислого газа (а), оксидов серы (б) и оксидов азота (в), поступающих в атмосферу в составе дымовых газов [280]

Полученные результаты еще раз подтверждают эффективность применения отходов углеобогащения в качестве основы для изготовления суспензионных топлив. Также высокую эффективность демонстрирует композиционное топливо с добавкой диспергированной древесины в своем составе.

### 3.2.4 Нормирование относительно удельных максимальных выбросов

Определение максимальных выбросов загрязняющих веществ ( $M_j^{\max}$ , мг/с) в атмосферу от котлоагрегатов проводилось согласно [303].

Максимальные выбросы газов определялись по формуле:

$$M_j^{\max} = C_j^{\max} \cdot V_{dg} \cdot B_i \cdot 10^{-3}, \quad (3.36)$$

где  $C_j^{\max}$  – измеренная максимальная концентрация вещества в уходящих газах при сжигании  $i$ -го вида топлива при н.у. (мг/м<sup>3</sup>);  $V_{dg}$  – удельный объем сухих дымовых газов, образующихся при сгорании 1 кг  $i$ -го вида топлива при  $\alpha = 1,4$  (м<sup>3</sup>/кг);  $B_i$  – расход  $i$ -го вида топлива (кг/с).

Расчет удельного объема сухих дымовых газов выполнялся по формуле:

$$V_{dg} = V_g^0 + (\alpha - 1) \cdot V^0 - V_{H_2O}^0, \quad (3.37)$$

где  $V^0$ ,  $V_g^0$  и  $V_{H_2O}^0$  – удельный объем воздуха, удельный объем дымовых газов и водяных паров соответственно при стехиометрическом сжигании 1 кг топлива при н.у. (м<sup>3</sup>/кг);  $\alpha$  – коэффициент избытка воздуха.

Для твердого и жидкого топлива расчет выполнен на основе химического состава сжигаемого топлива по формулам:

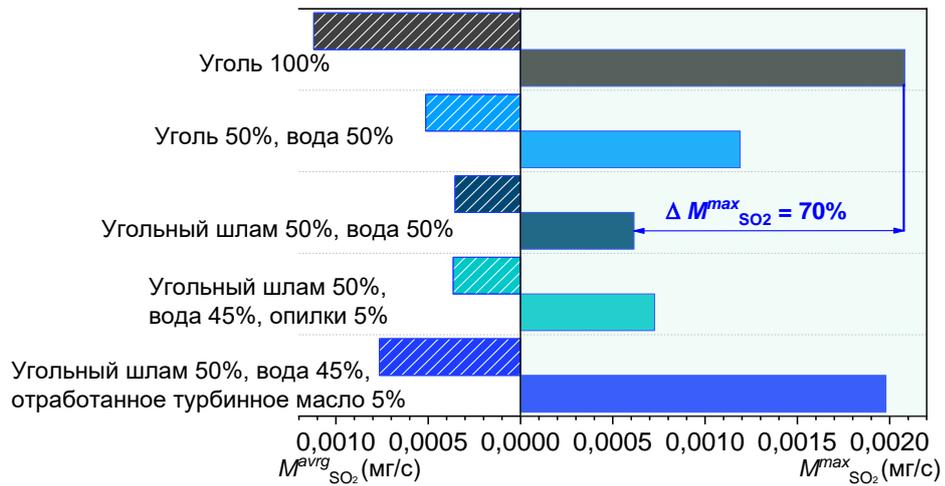
$$V^0 = 0.0889 \cdot (C^r + 0.375 \cdot S^r) + 0.265 \cdot H^r - 0.0333 \cdot O^r, \quad (3.38)$$

$$V_{H_2O}^0 = 0.111 \cdot H^r + 0.0124 \cdot W^r + 0.0161 \cdot V^0, \quad (3.39)$$

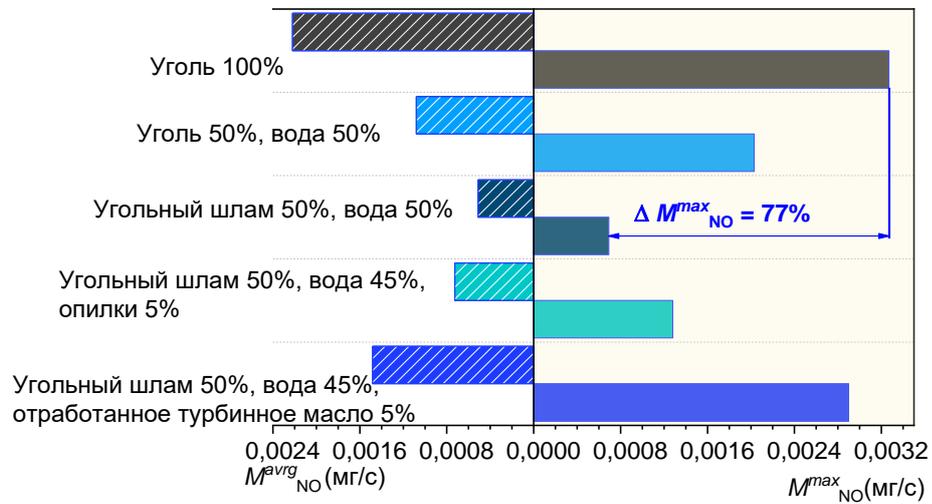
$$V_g^0 = V_{RO_2} + V_{N_2}^0 + V_{H_2O}^0 = 1.866 \cdot \frac{C^r + 0.375 \cdot S^r}{100} + 0.79 \cdot V^0 + 0.8 \cdot \frac{N^r}{100} + V_{H_2O}^0, \quad (3.40)$$

где  $C^r$ ,  $S^r$ ,  $H^r$ ,  $O^r$ ,  $N^r$  – содержание в рабочей массе топлива углерода, серы (органической и колчеданной), водорода, кислорода и азота, соответственно (%);  $W^r$  – влажность рабочей массы топлива (%).

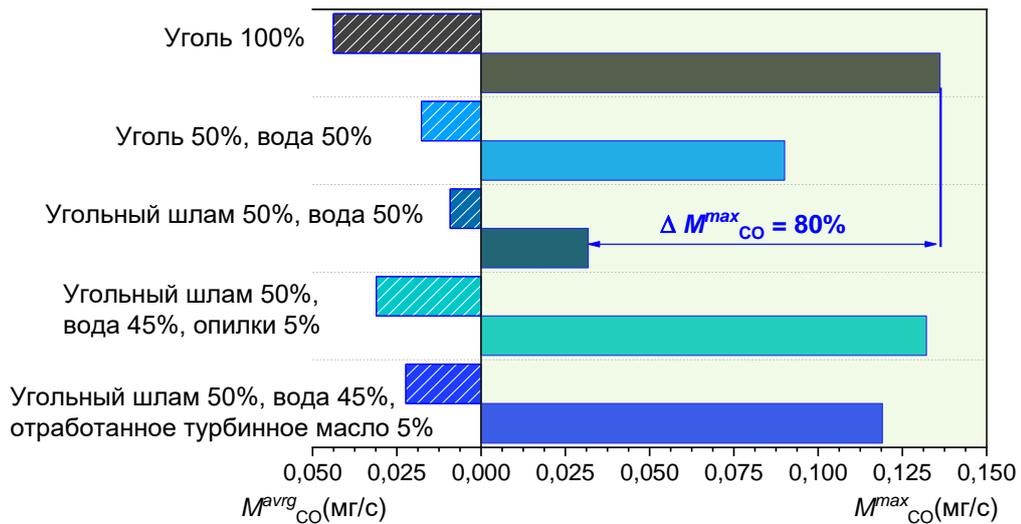
Рассчитанные максимальные и средние массовые концентрации оксидов серы, азота и монооксида углерода в продуктах сгорания для всех суспензий и угля показаны на рисунке 3.33. Данная методика расчета не применима для CO<sub>2</sub>. Поэтому в рамках данного раздела проводился расчет по выбросам SO<sub>2</sub>, NO и CO.



а



б



в

Рисунок 3.33 – Сравнение удельных максимальных и средних концентраций загрязняющих веществ [280]

Максимальные значения удельных выбросов загрязняющих веществ соответствуют горению угля. Однако разница значений этих выбросов между углем и суспензионным топливом с добавкой отработанного масла не превышала 15%. В абсолютных единицах пиковые значения  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{CO}$  для угля составляли 180, 604 и 26910 ppm, а для суспензии с маслом 164, 512 и 22520 ppm, соответственно. Экспериментально установлено, что процессы выделения и сгорания летучих сопровождались активным ростом концентраций загрязняющих веществ. Именно на стадии выделения летучих выбросы  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$  достигали своих максимальных значений при горении суспензий. Начальный период горения сопровождается активным высвобождением азото- и серосодержащих веществ [305]. Из-за высокого содержания кислорода в зоне горения на этой стадии азот и сера окислялись с образованием  $\text{NO}$  и  $\text{SO}_2$  в газовой фазе, что и приводило к пиковым значениям данных газов. Отработанное турбинное масло содержит 98% летучих (Таблица 2.2). Их интенсивное выделение и последующее горение может вызывать высокие значения концентрации антропогенных газов. После выделения летучих наступала следующая стадия – горение твердой коксовой части, в течение которой концентрации рассматриваемых газов снижались, в частности, концентрации  $\text{CO}$  достигали минимальных значений. Однако при достижении определенных значений концентрации  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}$  начинали снова увеличиваться до второго пикового значения (Рисунок 3.18). Данный рост связан с процессами окисления и термического разложения оставшихся в коксовой части азото- и серосодержащих компонентов с ростом температуры. Отмечалось, что при горении суспензий второй экстремум эмиссии  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}$  значительно ниже первого. Далее выбросы резко снижались и достигали начальных концентраций  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}$  на стадии горения полукокса. Этот результат означает, что основным источником газообразных серы и азота при сжигании угольного шлама с добавками (диспергированная древесина и отработанное турбинное масло) являлись летучие вещества.

Эмиссия  $\text{NO}$  для угля на стадии горения полукокса обладала совершенно другим характером изменения концентраций по сравнению с суспензионными

топливами (Рисунок 3.18в). Концентрации NO при сжигании каменного угля характеризовались наличием продолжительного и повышенного экстремума на стадии сжигания твердого коксового остатка (Рисунок 3.18в). Последнее указывает на то, что горение твердого коксового остатка является важным источником эмиссии NO для угля, что приводит к заметному росту средних удельных концентраций оксидов азота. По этой причине максимальные удельные концентрации NO и CO для топлив с отработанным турбинным маслом и диспергированной древесиной достаточно высокие и соизмеримы с выбросами, образующимися при горении угля. Однако средние удельные концентрации для этих же топлив значительно ниже, так как на стадии горения коксовой части образовалось значительно меньше оксидов азота, углерода и серы, чем при горении угля (Рисунок 3.18).

Тренды изменения концентраций SO<sub>2</sub> для угля также имеют второй экстремум значений (Рисунок 3.18), который численно выше, чем у суспензий. Достаточно высокое содержание серы, в частности, в коксовой части каменного угля являлось основной причиной, вызывающей такой характер эмиссии SO<sub>2</sub> на данной стадии горения. Схожим характером обладала и суспензия на его основе.

### **3.2.5 Нормирование относительно удельных массовых выбросов загрязняющего вещества, приходящегося на килограмм условного топлива**

Определение массового удельного выброса загрязняющего вещества ( $M'_j$ , г/кг у.т.), приходящегося на килограмм условного топлива (у.т.), проводилось по формуле:

$$M'_j = N_j \cdot Q_{\text{у.т.}}, \quad (3.41)$$

где  $N_j$  – удельный выброс загрязняющего вещества (по теплу), приходящегося на единицу вводимого в топку котлоагрегата тепла (г/МДж);  $Q_{\text{f.e.}}$  – теплота сгорания условного топлива, равная 29,3 МДж/кг у.т.

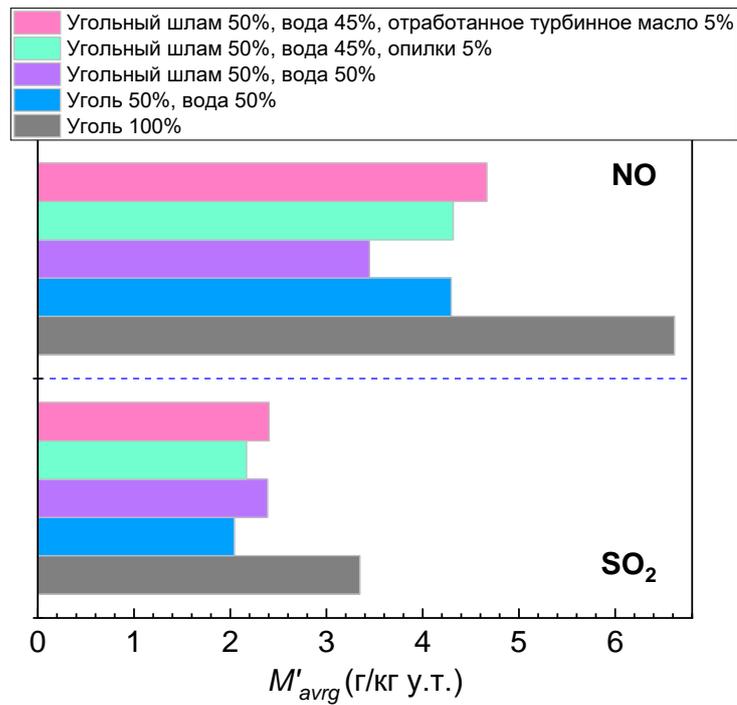
Величина  $N_j$  рассчитывалась по формуле:

$$N_j = \frac{M_j^{\text{avg}}}{B_i \cdot Q_{i.}^r}, \quad (3.42)$$

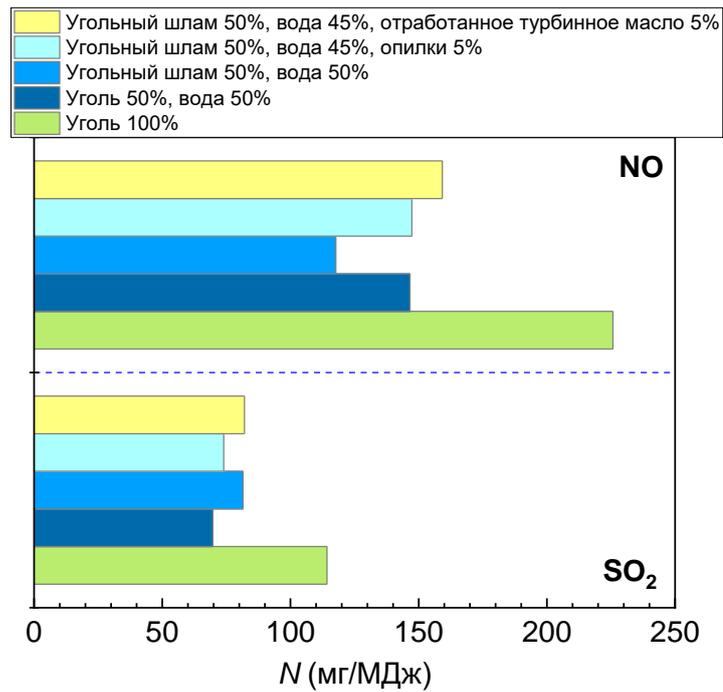
где  $M_j^{avg}$  – средние выбросы загрязняющих веществ в атмосферу от котлоагрегатов (вычислялись аналогично максимальным выбросам по формуле (3.36)) (мг/с).

Для сравнения экологических характеристик горения разных типов топлив применяются два распространенных подхода. Первый заключается в расчете удельного массового выброса, означающего количество вредного вещества в граммах или миллиграммах, образовавшегося при сжигании 1 кг (грамма) топлива. Часто этот показатель пересчитывают на единицу массы условного топлива (г/кг у.т. или кг/т у.т.) (формула 3.41). Второй подход заключается в расчете удельного выброса (по теплу) (мг/МДж) – количество вредного вещества в миллиграммах, отнесенного к 1 МДж освобожденной в топке котла химической энергии топлива (формула 3.42).

На рисунке 3.34 представлены результаты вычисленных значений удельных концентраций загрязняющих веществ, отнесенных к килограмму условного топлива и 1 МДж тепловой энергии. На основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что в относительных единицах суспензионные топлива эффективнее угля на 28–48%. Наиболее рациональной представляется суспензия на основе угольного шлама и диспергированной древесины вследствие повышенных значений экологических показателей. Также повышенные показатели соответствуют суспензионным топливам без добавок. Высокая теплота сгорания (Таблица 3.18) суспензии на основе каменного угля (в сравнении с другими суспензионными топливами) положительно сказалась на удельных показателях сжигания, в то время как суспензия из угольного шлама характеризовалась меньшими значениями концентраций оксида азота (Таблица 3.17). С целью сравнения полученных значений проведен литературный анализ известных экологических характеристик разных видов топлив (Таблица 3.19). Анализ данных (Таблица 3.19) показал, что полученные в настоящем исследовании значения удельных (Рисунок 3.34) и абсолютных концентраций (Таблица 3.17) хорошо согласуются с известными данными (Таблица 3.19).



а



б

Рисунок 3.34 – Удельные концентрации антропогенных выбросов: *а* – массовые выбросы, приходящиеся на кг условного топлива (у.т.); *б* – выбросы, приходящиеся на 1 МДж тепловой энергии [280]

В частности, в [304] исследованы экологические характеристики сжигания углей, биомассы и их смесей. Результаты исследования представлены в абсолютных значениях концентраций газов ( $\text{мг}/\text{м}^3$ ), массовых концентрациях продуктов сгорания относительно массы сожженного топлива ( $\text{г}/\text{кг}$ ) и относительно получаемой тепловой энергии ( $\text{мг}/\text{МДж}$ ). Установлено [304], что в результате сжигания угля выбросы  $\text{SO}_2$  составили  $250 \text{ мг}/\text{МДж}$ ;  $531 \text{ мг}/\text{м}^3$ ;  $8 \text{ г}/\text{кг}$ ;  $\text{NO}$  –  $400 \text{ мг}/\text{МДж}$ ;  $871 \text{ мг}/\text{м}^3$  и  $11 \text{ г}/\text{кг}$ . В настоящих исследованиях абсолютные и удельные концентрации  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}$  ( $T_g = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) для угля составляют  $110 \text{ мг}/\text{МДж}$ ;  $258 \text{ мг}/\text{м}^3$ ;  $3,4 \text{ г}/\text{кг}$  у.т. и  $220 \text{ мг}/\text{МДж}$ ;  $510 \text{ мг}/\text{м}^3$ ;  $6,5 \text{ г}/\text{кг}$  у.т., соответственно. Установленные отличия значений концентраций выбросов обусловлены разными условиями проведения экспериментов и марками углей, однако порядок числовых значений согласуется. Также в [304] отмечено, что создание смесей на основе углей и биомассы способствовало снижению как абсолютных, так и удельных концентраций газовых выбросов. Данный результат также характерен и для настоящего исследования.

Таблица 3.19 – Удельные выбросы, образующиеся при сжигании типичных топлив тепловых электростанций

Состав	Удельные выбросы									Ссылка
	$\text{CO}_2$			$\text{SO}_2$			$\text{NO}$			
	$\text{мг}/\text{МДж}$	%	$\text{г}/\text{кг}$	$\text{мг}/\text{МДж}$	$\text{мг}/\text{м}^3$	$\text{г}/\text{кг}$	$\text{мг}/\text{МДж}$	$\text{мг}/\text{м}^3$	$\text{г}/\text{кг}$	
Уголь	75000	9	2000	250	531	8	400	871	11	[304]
Смесь угля и биомассы	78000–95000	5–7	1800	100–180	106–212	2–4	250–380	373–560	6–7,5	
Биомасса	80000–110000	2–5,2	1500	5–50	5–53	0,2–1	215–300	225–373	3,2–6,2	
Индийский уголь	223300	12–13,1	1550	1556	541–657	10,9	611	479–516	4,2	[306]

Состав	Удельные выбросы									Ссылка
	CO <sub>2</sub>			SO <sub>2</sub>			NO			
	мг/ МДж	%	г/ кг	мг/МДж	мг/м <sup>3</sup>	г/ кг	мг/ МДж	мг/м <sup>3</sup>	г/ кг	
Китайский уголь	81580– 101130	-	-	39–270	-	1,2– 9,6 (г/кг у.т.)	37–92	-	-	[307,308]
Китайский уголь	-	-	-	104–131	600– 750	-	64–75	373– 435	-	[309]
Каменный уголь	-	-	-	-	2000	-	790	1050	-	[302]
Бурый уголь	-	-	-	-	2500	-	-	780	-	
Пеллеты из соломы	-	-	-	-	5	-	-	950	-	
Древесные пеллеты	-	-	-	-	10	-	-	100	-	[305]
Каменный уголь+20% древесные пеллеты	-	-	-	600–800	1550	-	-	850	-	
Бурый уголь+20% пеллеты из соломы	-	-	-	450–780	1900	-	-	800	-	
Каменный уголь, Каменный уголь + красный шлам (2,5– 10%)	-	-	-	-	-	0,9– 1,6	-	-	0,6–1,3	[305]
Антрацит, антрацит + красный шлам (2,5–10%)	-	-	-	-	-	1–2,2	-	-	0,5–1,2	
Каменный уголь	-	-	-	300–600	700– 1400	8,8– 14,7 (г/кг у.т.)	130– 230	350– 640	3,81– 6,75 (г/кг у.т.)	[310]
Бурый уголь	-	-	-				110	300	3,2	

Таким образом, результаты данной работы могут быть использованы при оценке экологических последствий сжигания того или иного топлива на энергетических объектах разных мощностей. В диссертационной работе представлен математический аппарат, с применением которого можно проводить оценку удельных концентраций загрязняющих веществ, образующихся при горении разных топлив, в частности, суспензионных, в зависимости от конкретных целей (требуемого расхода, количества тепловой энергии и др.). Результаты настоящего исследования также могут быть использованы в направлении прогнозирования объемов общих выбросов, выделяющихся при работе ТЭС в конкретных регионах, а также разработки стратегий снижения выбросов антропогенных и парниковых газов при эксплуатации тепловых электрических станций.

### **3.3 Сопоставление результатов измерений с использованием инфракрасной спектromетрии, масс-спектриметрии и газоанализаторов**

#### **3.3.1 Инфракрасные спектры дымовых газов**

ИК-спектры газообразных продуктов сгорания угольного шлама, опилок и отработанного турбинного масла в диапазоне длин волн  $4000\text{--}450\text{ см}^{-1}$  представлены на рисунке 3.35. Показаны пиковые значения величины поглощения ИК-спектра для основных компонентов газов и функциональных групп, регистрируемых в ходе горения перечисленных топлив при температуре  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Аналогичный подход, направленный на отображение максимальных выбросов загрязняющих веществ в ходе горения топлива, использовался в [311,312]. Он позволяет оценить топливо, с точки зрения его соответствия нормативам (предельным или некоторым средним допустимым значениям) выбросов в единицу времени в ходе постоянного использования на котлоагрегатах. Основными продуктами горения являлись  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , группа углеводородов (функциональные группы  $-\text{CH}$ ) и связи  $-\text{OH}$ . Характерными для данных компонентов длинами волн

являются  $2360\text{ см}^{-1}$ ,  $2180\text{ см}^{-1}$ ,  $2000\text{--}800\text{ см}^{-1}$  и  $2800\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ ,  $3550\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ , соответственно.

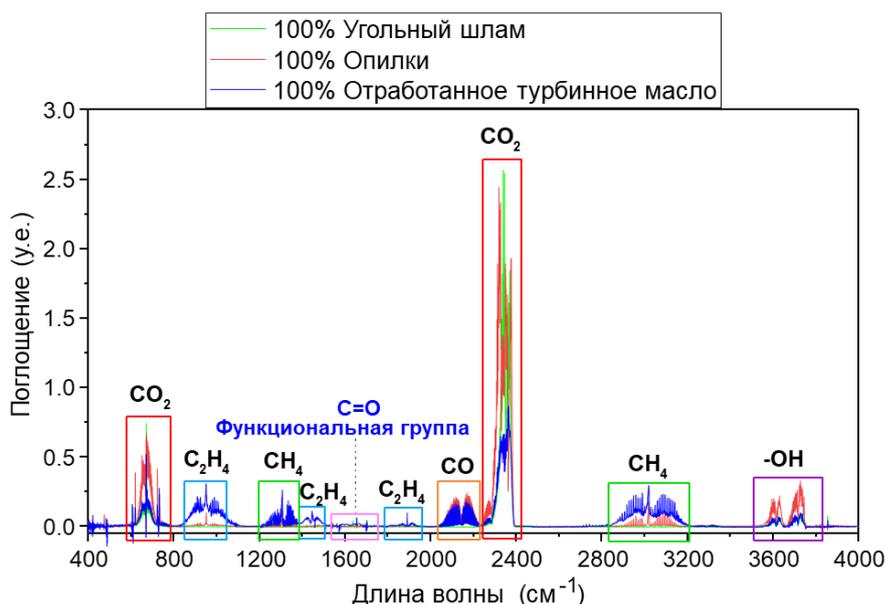


Рисунок 3.35 – Максимальные значения поглощения при сжигании угольного шлама, опилок и отработанного турбинного масла при температуре  $800\text{ °C}$  [10]

Экстремум в диапазоне длин волн  $3800\text{--}3550\text{ см}^{-1}$  в основном связан с высвобождением связи  $\text{-OH}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ), что обусловлено разрывом и реорганизацией функциональных групп связанной и кристаллической воды, а также реакциями разложения совокупности соединений. Полосы  $\text{-OH}$  вызваны колебанием групп  $\text{OH}$  в органических соединениях, содержащих кислородные функциональные группы, таких как фенолы, спирты и карбоновые кислоты. Согласно полученным данным, максимальное количество внутренней (гидратной) влаги содержалось в опилках. Минимальным количеством гидратной влаги характеризуется угольный шлам. Внутренняя влага связана с органическим веществом топлива (входит в состав минеральной массы), ее количество в основном определяется возрастом твердого топлива и уменьшается по мере его старения. Например, возраст древесины, из которой получены опилки, в несколько раз меньше, чем угля, чем и обусловлена разница в пиковых значениях для группы  $\text{-OH}$ .

Функциональная группа, соответствующая длинам волны 2800–3200 см<sup>-1</sup>, представляет алифатические –CH, –CH<sub>2</sub>, –CH<sub>3</sub> валентные колебания, которые связаны с выделением CH<sub>4</sub>. Образование метана связано с разложением жирных кислот на алканы, основным компонентом которых является CH<sub>4</sub>. Образование CH<sub>4</sub> в основном обусловлено двумя реакциями: свободнорадикальной реакцией при низкой температуре (3.43) и высокотемпературным термическим разложением карбоксильной группы (3.44) [313–315]:



Проведенные эксперименты показали, что пиковые значения колебаний алифатических углеводородов для отработанного турбинного масла и биомассы значительно выше, чем у угля. В ходе сжигания отработанного турбинного масла, помимо метана, сравнение с эталонными спектрами показало наличие этилена с характерными полосами поглощения при длинах волн от 800 до 1950 см<sup>-1</sup>. Интенсивное образование углеводородов в процессе горения отработанных масел является следствием высокого содержания алифатических соединений в их составе [36, 316]. В случае опилок разложение метоксигрупп (–OCH<sub>3</sub>) и распад боковых цепей в гликозидных соединениях (метильные –CH<sub>3</sub> или метиленовые группы –CH<sub>2</sub>–), которые происходят из гемицеллюлозы и лигнина биомассы, также сопровождаются образованием CH<sub>4</sub> [317]. Экстремумы, появляющиеся при 1850–1600 см<sup>-1</sup> в ходе сжигания опилок, в основном связаны с карбоновыми кислотами, альдегидами и кетонами, образующимися при пиролизе целлюлозы и гемицеллюлозы.

Экстремумы, возникающие в диапазоне волновых чисел 2400–2240 и 800–500 см<sup>-1</sup>, иллюстрируют присутствие CO<sub>2</sub> в дымовых газах. Диоксид углерода образовывался при расщеплении и преобразовании термически нестабильных функциональных групп, таких как карбоксильная (COOH) и карбонильная (=CO). Также разложение органических веществ (полициклических ароматических углеводородов, органических кислот) и неорганических вещества (CaCO<sub>3</sub>) приводит к формированию данного газа. Максимальные пиковые спектры CO<sub>2</sub>

регистрировались для угольного шлама, так как  $\text{CO}_2$  является основным углеродосодержащим газом в продуктах сгорания для угольных топлив. При этом горение диспергированной древесины также характеризовалось наличием значительных пиков  $\text{CO}_2$ . При термическом окислении опилок  $\text{CO}_2$  образуется в основном за счет пиролиза гемицеллюлозы, в то время как  $\text{CO}$  образуется за счет пиролиза целлюлозы. При сжигании масла регистрировались наименьшие величины пиков, характеризующих выделение диоксида углерода. Для данного топлива углекислый газ в основном является продуктом окисления высокомолекулярных соединений, остающихся после стадий испарения легких соединений (группы  $-\text{CH}$ ).

Характерные пики  $\text{CO}$  зарегистрированы в диапазоне волновых чисел 2020–2200  $\text{cm}^{-1}$ . Причинами образования  $\text{CO}$  является разрыв эфирных мостиков при низких температурах и реакции взаимодействия полукокса и  $\text{CO}_2$  при высокой температуре [315]:



Показано, что при горении угля спектры, соответствующие выделению  $\text{CO}$ , практически не регистрировались. Это говорит о том, что большая часть углерода окислилась до  $\text{CO}_2$ . Концентрации  $\text{CO}$  при сжигании опилок максимальны, что обусловлено пиролизом лигнина или вторичными реакциями разложения. Также высокое содержание внутренней влаги в диспергированной древесине существенно ухудшает ее энергетические характеристики горения. Снижается калорийность топлива. Увеличивается объем продуктов сгорания. В результате образуется больше продуктов неполного сгорания, в частности,  $\text{CO}$ . Сжигание отработанного масла также характеризовалось интенсивным образованием монооксида углерода. Причиной этого является высокое содержание летучих в составе отработанных масел, выход и окисление которых оказывает значительное влияние на динамику образования данного газа [155].

Помимо описанных выше углеродных, водородных и кислородных групп в элементном анализе исследуемых топлив присутствуют сера и азот (Таблица 2.2). Однако поглощения  $\text{N}$  и  $\text{S}$ -продуктов недостаточно для их различия вследствие

малой доли последних. Например, спектры HCN ( $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ ,  $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  и  $1000\text{--}900\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{NH}_3$  ( $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$  и  $1000\text{--}600\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{SO}_2$  ( $1342\text{ см}^{-1}$ ) перекрываются более интенсивными спектрами углеводородов и становятся неразличимы. Аналогичные особенности отмечены в [318]. Соответственно, анализ N и S-продуктов для данных топлив затруднен. Полихлорорганические вещества, такие как диоксины и фураны, также могут содержаться в небольших концентрациях (до  $5\text{ нг/м}^3$ ) в составе дымовых газов при термической конверсии углей, различных групп отходов и биомассы [319,320]. Однако, при достаточно высоких (более  $850\text{ }^\circ\text{C}$ ) температурах в зоне горения происходит дожигание данных соединений с образованием углекислого газа и водяного пара. Помимо этого, в работе [320] отмечено, что присутствие в зоне горения оксида кальция приводит к снижению выбросов полихлорорганических веществ, а концентрации данных соединений при сжигании композиционного топлива на основе угля, воды и добавки осадка сточных вод ( $10\text{--}40\text{ масс.}\%$ ) составляют не более  $1.4\text{ нг/м}^3$ . В связи с температурными условиями в зоне горения исследуемых в настоящей работе композиционных топлив, а также потенциально крайне низких концентраций регистрируемых полихлорорганических веществ, на полученных ИК-спектрах дымовых газов в ходе проведенного экспериментального исследования не регистрировалось наличие данных соединений.

На рисунке 3.36 представлены инфракрасные спектры газов, полученных при сжигании суспензионных топлив на основе угольного шлама с добавками отработанного турбинного масла и диспергированной древесины. Как и на рисунке 3.35, анализировались спектры, соответствующие максимальным величинам поглощения ключевых компонентов газовой смеси. Основным продуктом сгорания в данных экспериментах выступал диоксид углерода, что является следствием интенсивного выгорания углеродного остатка твердого топливного компонента [311]. Отмечено, что при сжигании суспензионных топлив не регистрировались интенсивные колебания спектров, характеризующих выделение углеводородов. Согласно установленным ранее зависимостям (Рисунок 3.35), наличие групп  $\text{--CH}$  фиксировалось при горении турбинного масла и опилок. Однако присутствие

данных компонентов в малом количестве (от 10 до 20%) в составе суспензий оказалось недостаточным для обнаружения спектров данных компонентов в составе дымовых газов. Как и в случае с сухим угольным шламом, основным продуктом сгорания суспензий оказался  $\text{CO}_2$ . Показано, что максимальные спектры  $\text{CO}_2$  в составе дымового газа зарегистрированы при горении суспензионных топлив с добавкой отработанного турбинного масла ввиду наиболее интенсивного и полного выгорания. Спектр  $\text{CO}$  для всех суспензионных топлив значительно ниже, чем при горении отдельных компонентов (Рисунок 3.35), что обусловлено присутствием воды в зоне горения. Наличие паров  $\text{H}_2\text{O}$  обеспечивает протекание реакций конверсии воды и газа:

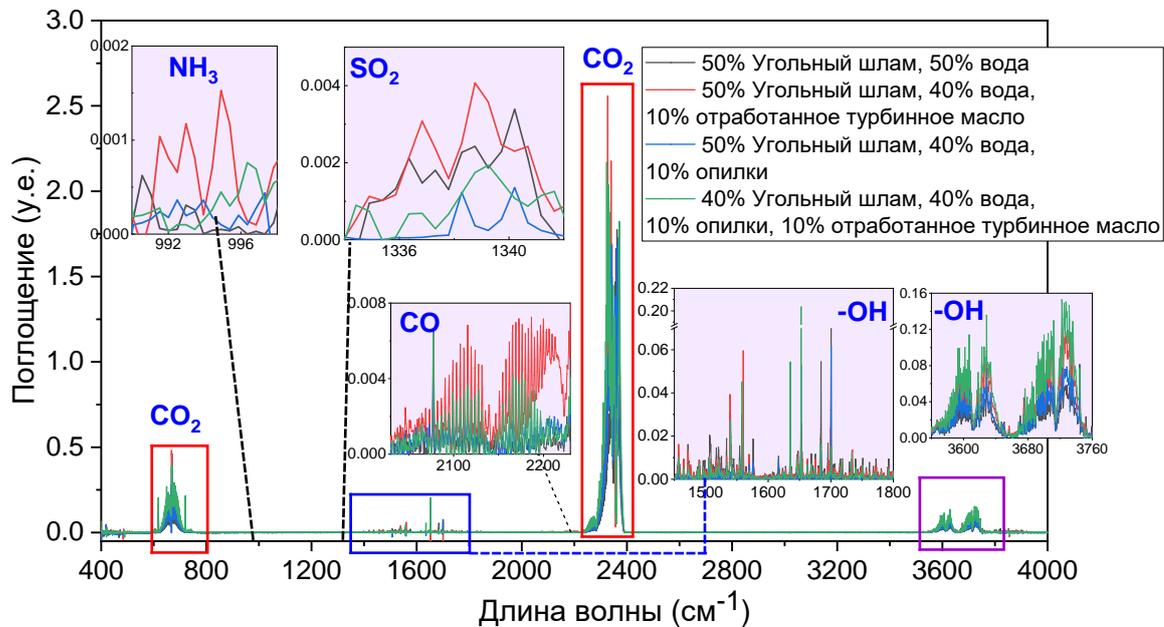
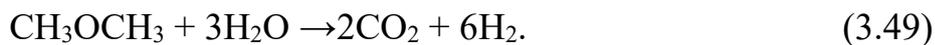


Рисунок 3.36 – Максимальные значения поглощения при сжигании угольного шлама, опилок и отработанного турбинного масла при температуре 800 °С [10]

Сравнение спектров  $\text{CO}$  показало, что суспензия с добавкой отработанного турбинного масла характеризовалась более высокими и хорошо выделяемыми пиковыми значениями, чем другие суспензии. Это связано с реакциями взаимодействия метана (реакция парового риформинга) и веществ метановой группы (метоксиметан) с  $\text{CO}_2$  и водой, что приводит к формированию дополнительных оксидов углерода:



Добавка биомассы к композиционному топливу с турбинным маслом нивелирует данный процесс. Спектры CO и CO<sub>2</sub> для данного топлива ниже. Отмечено, что при сжигании суспензий на основе воды пики, возникающие в диапазоне волновых чисел 3800–3550 см<sup>-1</sup> и характеризующие группу –ОН, не превысили установленных значений спектра, полученного при сжигании сухого угольного шлама. Это еще раз подтверждает, что в данном диапазоне волн регистрируется только внутренняя влага, содержащаяся в составе органической и минеральной массы и не удаляющаяся при сушке. Согласно полученным результатам, добавление диспергированной древесины и отработанного турбинного масла к угольному шламу значительно увеличило содержание гидратной влаги за счет присутствия большого количества кислородных функциональных групп (фенолы, спирты, кислоты) в добавках. Колебания в диапазоне волновых чисел 1800–1400 см<sup>-1</sup> соответствуют спектру –ОН, который отвечает за присутствие внешней влаги. При горении сухого угольного шлама (Рисунок 3.35) подобные колебания не зарегистрированы. Наличие спектра H<sub>2</sub>O в аналогичном диапазоне длин волн (1800–1400 см<sup>-1</sup>) также регистрировалось в [321]. Обосновано, что регистрации спектра H<sub>2</sub>O в ИК-диапазоне препятствовали другие газовые компоненты. Отсутствие регистрируемых спектров функциональных групп –СН позволило выделить диапазоны длин волн, в которые попадают спектры азото- и серосодержащих продуктов (996 и 1342 см<sup>-1</sup>, соответственно). Известно, что при горении азотистые частицы, выделяющиеся с летучими, состоят в основном из смолистых соединений (N, HCN, NH<sub>3</sub>), среди которых HCN и NH<sub>3</sub> считаются двумя важными прекурсорами NO<sub>x</sub>. Для низкосортных углей и биомассы летучий азот может выделяться из твердой матрицы. NH<sub>3</sub> и HCN по концентрациям преобладают над другими азотистыми веществами. NH<sub>3</sub> может разлагаться на радикалы NH<sub>2</sub> и NH. Они могут окисляться до NO. Использование в составе суспензий компонентов с повышенным содержанием летучих, таких как биомасса

или горючая жидкость, приводит к интенсификации выделения  $\text{NH}_3$  в момент газофазного горения образцов. Так, согласно рисунку 3.36 максимальный спектр  $\text{NH}_3$  зарегистрирован при горении топлива с отработанным турбинным маслом, минимальные пики соответствовали суспензионному топливу без добавок. ИК-спектр в диапазоне волн  $1342 \text{ см}^{-1}$ , связанный с выбросами  $\text{SO}_2$ , характеризовался слабыми колебаниями (в сравнении с  $\text{CO}_2$ ). Наиболее выраженный спектр зарегистрирован при сжигании суспензионного топлива с отработанным турбинным маслом, что подтверждает гипотезу о более интенсивном окислении данного образца. Опилки в составе суспензии, напротив, снизили выделение сернистого газа (уменьшилось серосодержание смеси), о чем свидетельствуют минимальные колебания спектра  $\text{SO}_2$ .

Для оценки полученных результатов проведено сравнение максимальных уровней поглощения  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , полученных в других исследованиях. Результаты сравнения представлены в таблице 3.20. В зависимости от используемого прибора (в частности, от длины оптического пути используемой кюветы), температурных условий и вида топлива результаты могут значительно отличаться. Однако показано, что если выполнить расчет относительных величин поглощения ( $\text{CO}_2/\text{CO}$ ), то они имеют близкий порядок.

Таблица 3.20 – Максимальные значения поглощения

Топливо	Температура, °C	Поглощение, у.е.		$\text{CO}_2/\text{CO}$	Ссылка
		$\text{CO}_2$	$\text{CO}$		
50% угольный шлам, 50% ореховая скорлупа	320	0,0225	0,001	22,5	[23]
100% угольный шлам	600–650	0,65	0,0425	15,3	[208]
100% мазут	600–650	0,033	0,0018	18,33	[66]
100% каменный уголь	550–650	0,65	0,019	34,2	[322]

Топливо	Температура, °С	Поглощение, у.е.		CO <sub>2</sub> /CO	Ссылка
		CO <sub>2</sub>	CO		
80% осадок сточных вод, 20% летучая зола мазута	560	1,9	0,012	158,3	[202]
50% угольный шлам, 40% вода, 10% опилки	800	1,15	0,0075	153,3	Данное исследование
40% угольный шлам, 40% вода, 10% опилки, 10% отработанное турбинное масло	800	4,2	0,17	24,7	
100% опилки	800	4,8	0,22	21,8	

Для количественного представления результатов измерений рассчитаны интегральные значения основных загрязняющих веществ, соответствующие максимальным значениям поглощения компонентов дымовых газов при сжигании композиционных топлив (Таблица 3.21) и их отдельных компонентов (Таблица 3.22).

Таблица 3.21 – Максимальные значения поглощения компонентов дымовых газов при сжигании композиционных топлив

Состав	50% угольный шлам, 50% вода	50% угольный шлам, 40% вода, 10% опилки	50% угольный шлам, 40% вода, 10% отработанное турбинное масло	40% угольный шлам, 40% вода, 10% опилки, 10% отработанное турбинное масло
CO <sub>2</sub> (610–740 см <sup>-1</sup> )	5,06	7,21	11,98	14,31
CO <sub>2</sub> (2240–2390 см <sup>-1</sup> )	45,35	60,76	72,03	77,04
CO (2030–2230 см <sup>-1</sup> )	0,25	0,16	0,51	0,18
-OH (3540–3750 см <sup>-1</sup> )	4,11	5,04	7,56	9,08

Таблица 3.22 – Максимальные значения поглощения компонентов дымовых газов при сжигании компонентов композиционных топлив

Состав	100% угольный шлам	100% опилки	100% отработанное турбинное масло
CO <sub>2</sub> (610–740 см <sup>-1</sup> )	9,58	27,74	9,74
CO <sub>2</sub> (2240–2390 см <sup>-1</sup> )	72,74	112,43	44,88
CO (2030–2230 см <sup>-1</sup> )	0,13	8,68	7,51
-OH (3540–3750 см <sup>-1</sup> )	5,83	19,16	5,91
CH <sub>4</sub> (1240–1360 см <sup>-1</sup> )	–	1,45	6,37
CH <sub>4</sub> (2860–3160 см <sup>-1</sup> )	–	4,43	28,94
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (890–1040 см <sup>-1</sup> )	–	1,74	19,42
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (1390–1500 см <sup>-1</sup> )	–	0,31	5,07
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (1840–1940 см <sup>-1</sup> )	–	0,18	1,68
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (1620–1680 см <sup>-1</sup> )	–	–	1,24

Рассчитанные данные не позволяют однозначно сравнивать количество выбросов, образующихся при горении разных типов топлив в течение полного периода горения. Так, например, максимальное интегральное значение CO<sub>2</sub> соответствует горению диспергированной древесины, что в 1,5 раза выше, чем у угольного шлама. Важным этапом проделанных исследований стало изучение динамики изменения ИК-спектров основных компонентов газовой смеси в течение всего периода горения. На рисунке 3.37 представлены зависимости поглощения для различных длин волн в зависимости от времени нахождения топлива в камере сгорания. Ввиду некоторой инерционности, вызванной длиной газового пути, временем накопления каждого измерения и производительности насоса, наблюдалось запаздывание между фактическим зажиганием топлива и регистрацией ИК-спектров дымового газа. Полученные распределения иллюстрируют, что величины экстремумов и длительности существования спектров компонентов газовой смеси для разных топлив существенно отличались. Несмотря на то, что максимальный пик CO<sub>2</sub> для опилок (Рисунок 3.37б) выше, чем у угольного шлама (Рисунок 3.37а), однако период его существования значительно

меньше. С течением времени он существенно снижается. Протекают вторичные реакции преобразования  $\text{CO}_2$  в  $\text{CO}$ .

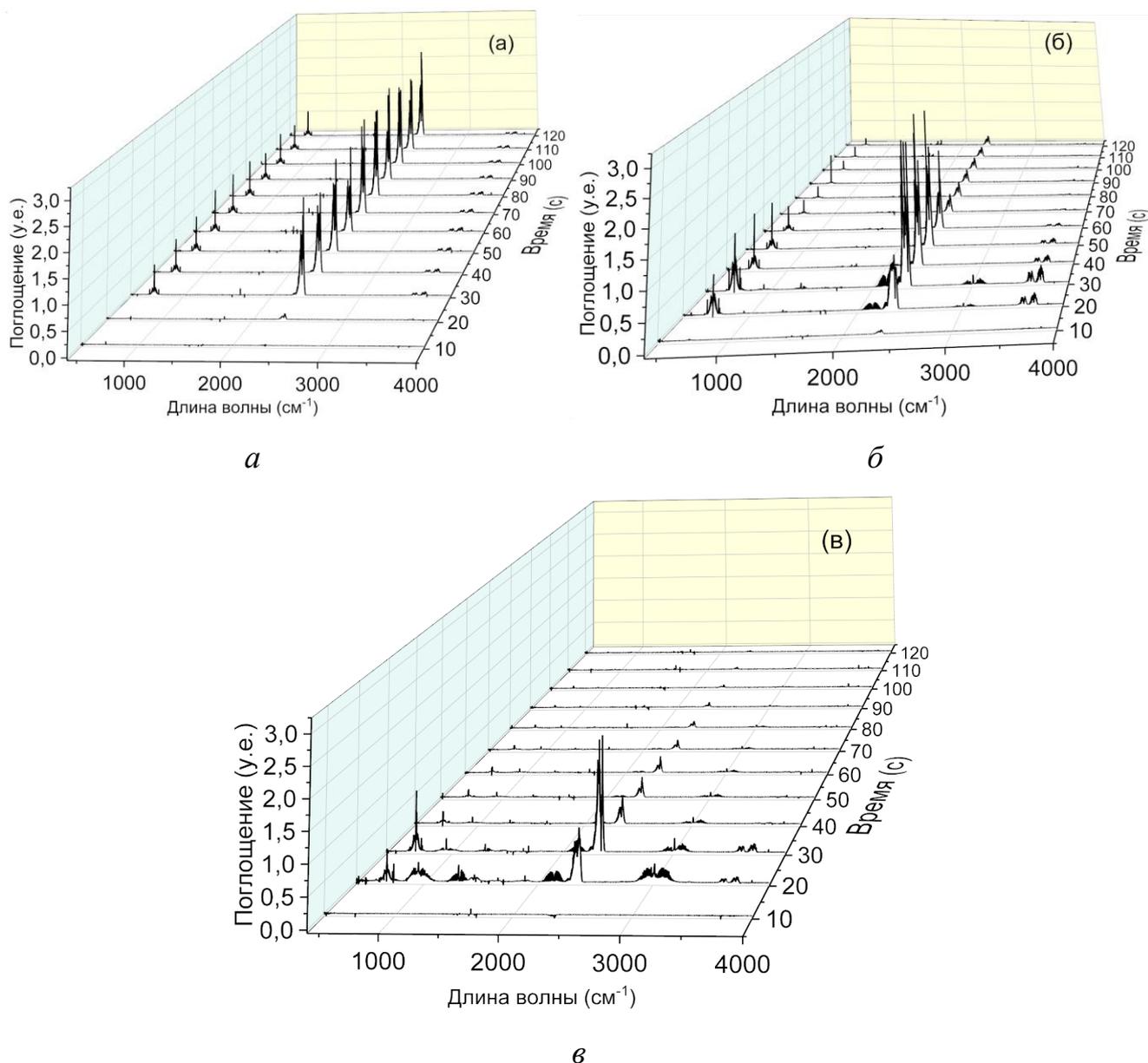


Рисунок 3.37 – Значения спектрального поглощения излучения при сжигании: 100% угольный шлак (а); 100% опилки (б); 100% отработанное турбинное масло (в);

В процессе горения угольного шлама ИК-спектр  $\text{CO}_2$  имеет стабильно высокое значение в течение всего периода горения. Это напрямую влияет на суммарные выбросы данного газа. В целом по сравнению с топливами на основе угольного шлама, длительности термического окисления диспергированной

древесины и отработанного турбинного масла оказались значительно короче. Окончание процесса горения опилок (Рисунок 3.37б) регистрировалось в диапазоне 60–70 секунд после начала измерения, а для турбинного масла (Рисунок 3.37в) – в диапазоне 40–50 секунд. Формирование углеводородов в обоих случаях происходило на начальном этапе горения и начиналось с 20 секунды после измерения. Однако при сжигании диспергированной древесины процесс образования углеводородов проходил параллельно разложению углеродного остатка, в то время как формирование метана и этилена при сжигании турбинного масла происходило в момент выделения летучих (стадия газофазного зажигания) до начала горения и активного образования  $\text{CO}_2$ . Данный эффект обусловлен агрегатным состоянием топлива, поскольку выход газа с поверхности жидкости происходит намного интенсивнее.

При сжигании суспензионного топлива регистрировалась большая длительность задержки зажигания (Рисунок 3.38а). Это обусловлено затратами тепловой энергии на испарение воды из навески топлива, а также локальным снижением температуры в зоне горения. Видимое изображение спектра  $\text{CO}_2$  для суспензионного топлива без добавок регистрировалось на 30 секунде процесса. Для суспензионного топлива «50% угольный шлам, 40% вода, 10% опилки» выделение  $\text{CO}_2$  началось лишь на 50 секунде, что свидетельствует об ингибирующем влиянии опилок, с точки зрения формирования углекислого газа (Рисунок 3.38б). Последнее связано с гигроскопическими свойствами опилок, которые хорошо впитывают и удерживают влагу, что приводит к увеличению периода сушки и испарения суспензии. Добавка турбинного масла напротив интенсифицирует газовый выход (Рисунок 3.38в,г). Тепловая энергия, выделяющаяся в процессе сгорания летучих из масла, ускоряет прогрев частиц шлама, что способствует лучшему горению суспензии. Смешивание угольного шлама с водой и жидким горючим компонентом улучшает пористость и снижает зольность смесей. В процессе испарения воды и выгорания масла в образце угольного шлама образуются пустоты, что улучшает контакт угольных частиц с кислородом.

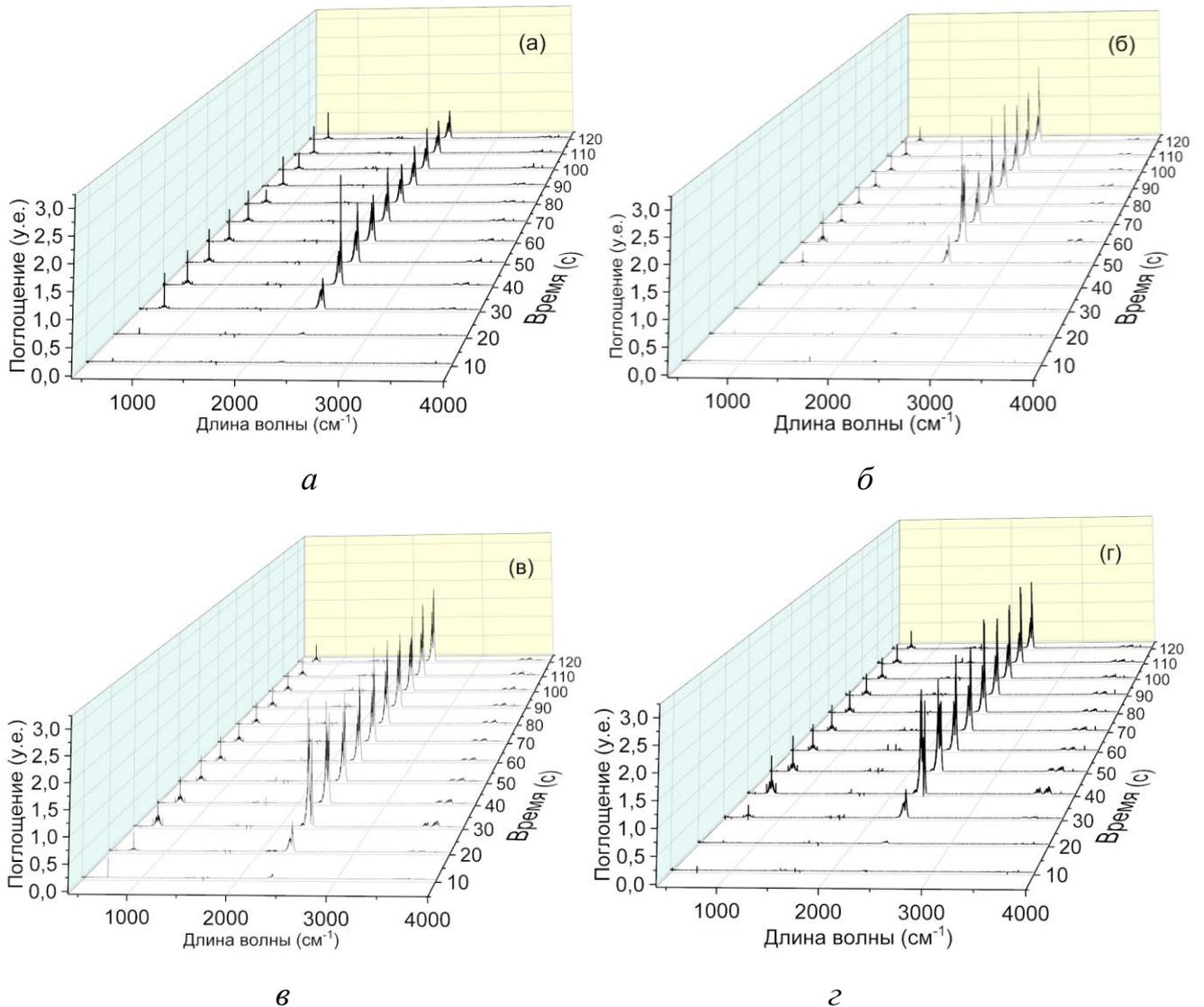


Рисунок 3.38 – Значения спектрального поглощения излучения при сжигании: 50% угольный шлак, 50% вода (*a*); 50% угольный шлак, 40% вода, 10% опилки (*б*); 50% угольный шлак, 40% вода, 10% отработанное турбинное масло (*в*); 40% угольный шлак, 40% вода, 10% опилки, 10% отработанное турбинное масло (*г*)

[10]

В целях численной оценки выбросов основных компонентов газовой смеси, образующихся в процессе полного сгорания навески, рассчитывались суммарные интегральные значения для газов. Результаты представлены на рисунке 3.39.

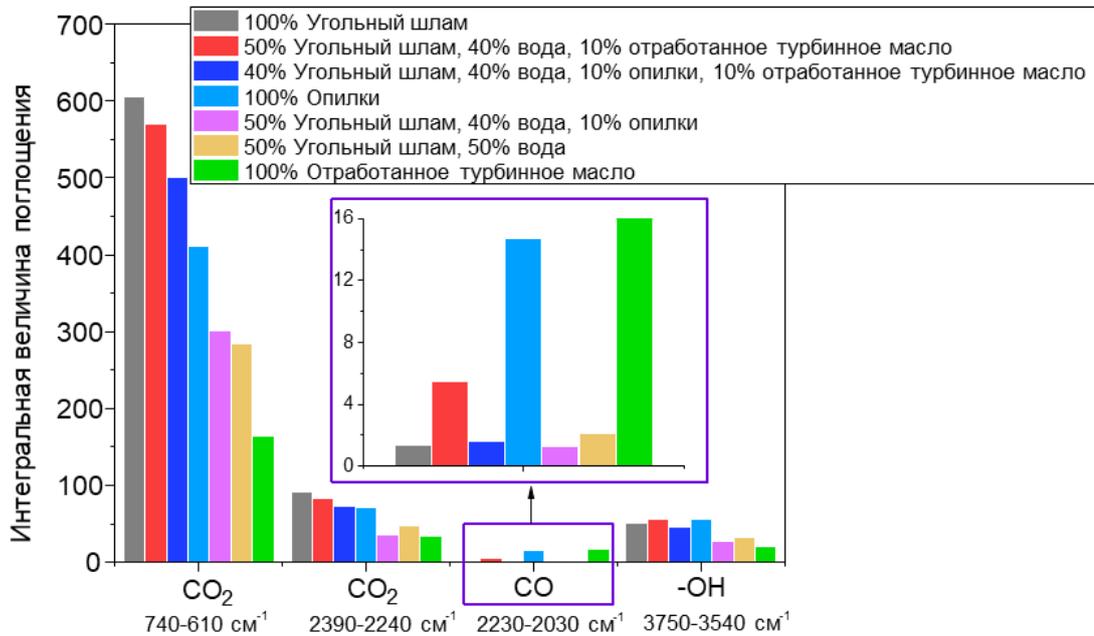


Рисунок 3.39 – Интегральные значения поглощения основных компонентов газовой смеси [10]

Установлено, что использование водоугольной суспензии вместо сухого угольного шлама приводит к снижению концентрации  $\text{CO}_2$  в составе дымовых газов на 53%. Основной причиной этого является то, что в суспензии содержится в два раза меньше углерода по сравнению с сухим шламом. Температура в зоне горения сухого топлива выше, что способствует большей интенсивности и полноте выгорания образца. Присутствовали дополнительные затраты теплоты на испарение влаги, которая замедляла прогрев до зажигания. Другим эффектом, связанным с использованием водоугольной суспензии, является меньшая длительность регистрации максимального уровня выбросов  $\text{CO}_2$  (Рисунок 3.38а). При сжигании сухого угольного шлама максимальные концентрации  $\text{CO}_2$  соответствовали диапазону от 30 до 60 секунд (Рисунок 3.37а), в то время как при горении водоугольной суспензии зарегистрирован пик содержания  $\text{CO}_2$  при 40 секундах (Рисунок 3.38а), а затем концентрации плавно снижались. Близкий результат получен и при сжигании суспензии с добавкой диспергированной древесины. Суммарное интегральное значение  $\text{CO}_2$  ниже на 52%, чем у сухого угольного шлама. Присутствие диспергированной древесины также позволило нивелировать негативное влияние отработанного турбинного масла на выбросы

CO<sub>2</sub>. Так, при горении смеси «50% угольный шлам, 40% вода, 10% отработанное турбинное масло» выбросы CO<sub>2</sub> снизились лишь на 6%, в то время как добавка диспергированной древесины (состав «40% угольный шлам, 40% вода, 10% опилки, 10% отработанное турбинное масло») позволила уменьшить выбросы на 18% в сравнении с угольным шламом без воды. Таким образом, опилки оказывают синергетическое действие на горение смеси с турбинным маслом, что интенсифицирует рост концентрации CO<sub>2</sub>. Максимальные значения суммарного интегрального показателя CO соответствовали опилкам и отработанному турбинному маслу вследствие вторичных реакций разложения углеродосодержащих групп.

Таким образом, по результатам проведенного ИК-анализа газовых продуктов сгорания традиционных и смесевых топлив выявлено, что наиболее экологичной считается суспензия на основе угольного шлама, воды и диспергированной древесины.

### 3.3.2 Газоаналитические системы

На рисунке 3.40 представлены средние значения концентраций CO<sub>2</sub>, CO и CH<sub>4</sub> в составе дымовых газов, образующихся при сжигании исследуемых топлив при температуре в камере сгорания 800 °С, измеренные газоанализатором Тест-1. Наименьшие концентрации диоксида углерода зарегистрированы при сжигании суспензионного топлива с составом «50% угольный шлам, 50% вода», что соответствует результатам ИК-спектрометрии. Данный результат обусловлен пониженным углеродосодержанием суспензионного топлива относительно сухих смесей, а также неполнотой его выгорания. В то же время, максимальные концентрации CO<sub>2</sub> в составе дымового газа регистрировались при сжигании сухого угольного шлама. В этом случае содержание диоксида углерода выше на 31–58% по сравнению с композиционными жидкими топливами. Добавки биомассы и отработанных масел приводили к увеличению концентраций CO<sub>2</sub> в продуктах сгорания суспензионных топлив. Отработанные масла увеличивали теплоту сгорания топлива, что приводило к более полному выгоранию коксового остатка и

образованию  $\text{CO}_2$ , в то время как биомасса повышала содержание летучих в составе топливной смеси, одновременно с этим снижая долю связанного углерода, что также повышало полноту выгорания.

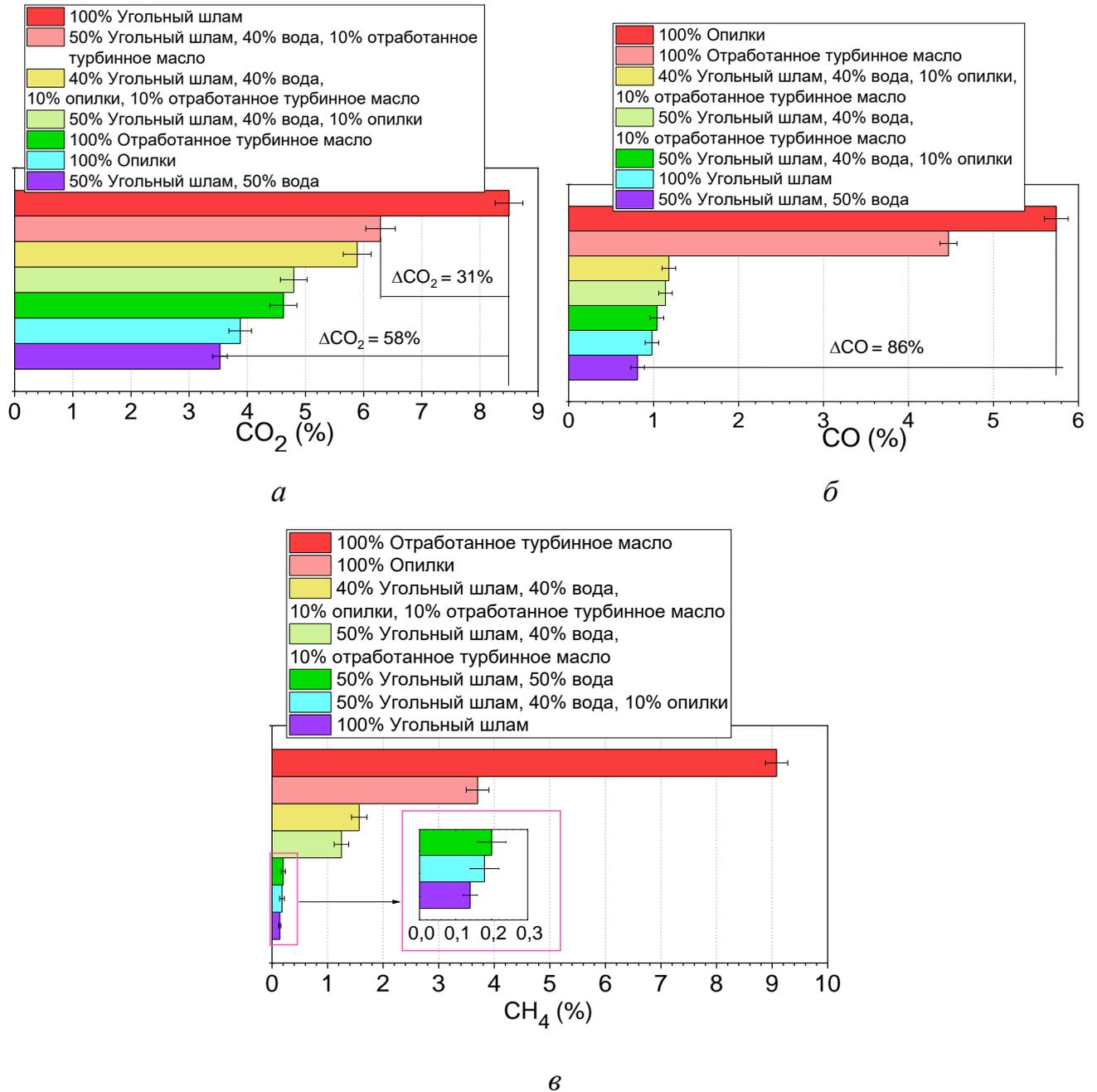


Рисунок 3.40 – Средние концентрации  $\text{CO}_2$  (а),  $\text{CO}$  (б) и  $\text{CH}_4$  (в), образующихся при сжигании исследуемых топлив [10]

Установленные зависимости (Рисунок 3.40б) для концентраций  $\text{CO}$  коррелируют с данными, полученными при применении ИК-спектрометрии.

Максимальные концентрации СО зарегистрированы при горении диспергированной древесины и отработанного масла, в то время как угольный шлам и суспензии на его основе генерировали значительно меньшее количество СО (до 86%). Аналогичные тенденции выделены при анализе выхода метана (Рисунок 3.40*в*), концентрации которого при сжигании отработанного турбинного масла и опилок до 98% выше, чем у угольного шлама. В процессе горения масла или диспергированной древесины регистрировались достаточно высокие пиковые значения концентраций СН<sub>4</sub>, максимум которых достигал 30 об.%, после чего они стремительно снижались. При горении угольного шлама и суспензионного топлива без добавок выделение метана практически не наблюдалось, что также подтверждалось результатами ИК-измерений. Одним из преимуществ газоанализаторов является то, что благодаря наличию системы независимых друг от друга сенсоров обеспечивается возможность детектирования и измерения компонентов газовой смеси, концентрации которых очень малы. Именно такими веществами являются оксиды серы и азота. При горении рассматриваемых образцов концентрации NO<sub>x</sub> и SO<sub>2</sub> изменялись от десятков до сотен ppm. 1 ppm в 10<sup>4</sup> раз меньше, чем объемный 1%. Это подчеркивает соответствующие соотношения компонентов газа в смеси. На рисунке 3.41*а* представлены установленные средние концентрации оксидов азота, образующихся при сжигании исследуемых топлив. Наименьшие значения NO<sub>x</sub> зарегистрированы при сжигании биомассы ввиду низкого азотосодержания. Однако в процессе сжигания отработанного турбинного масла регистрировались достаточно высокие значения NO<sub>x</sub>. Причиной этого служит формирование дополнительных термических оксидов азота, возникающее ввиду высоких температур в зоне горения. Максимальные концентрации NO<sub>x</sub> среди суспензий зарегистрированы при сжигании топлива «50% угольный шлам, 40% вода, 10% отработанное турбинное масло», вследствие высокого азотосодержания угольного шлама, а также высокой теплоты сгорания отработанного турбинного масла, добавка которого способствовала как образованию термических оксидов азота, так и увеличению степени прогорания топлива. При этом сжигание суспензионных топлив на основе угольного шлама

позволило снизить выбросы оксидов азота в 1,3–1,5 раза по сравнению с сухим угольным шламом. Создание смесового топлива с добавками диспергированной древесины позволило снизить концентрации оксидов азота в составе дымовых газов на 32%. Причиной этого является интенсификация реакции восстановления азота в присутствии щелочноземельных металлов, содержащихся в составе диспергированной древесины [323]. Ощутимый синергетический эффект данных компонентов зарегистрирован при высоких температурах [324].

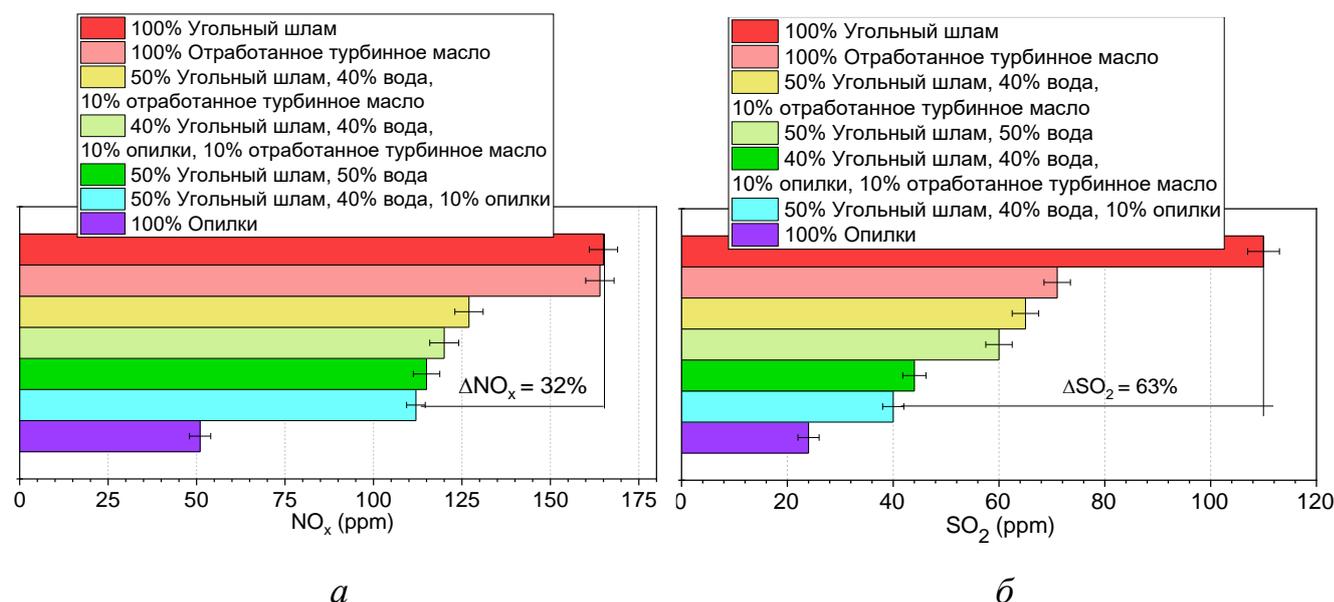
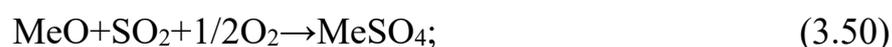
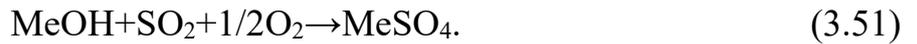


Рисунок 3.41 – Средние концентрации оксидов азота (а) и серы (б), образующиеся при сжигании исследуемых топлив [10]

Средние концентрации SO<sub>2</sub>, образующиеся в процессе горения исследуемых топлив, представлены на рисунке 3.41б. Наименьшими выбросами оксидов серы характеризуется процесс сжигания диспергированной древесины (24 ppm). Среди смесевых топлив наиболее экологичными, с точки зрения SO<sub>2</sub>, оказались суспензии с добавками диспергированной древесины. По сравнению с композиционным топливом «50% угольный шлам, 50% вода», концентрации оксидов серы снизились в 1,4–1,5 раз. Это вызвано взаимодействием топливной серы с соединениями активных металлов (K, Ca, Ba, Mg, Na), содержащимися в составе опилок [325–327]:





Относительно сухого угольного шлама (средние концентрации  $\text{SO}_2$  в составе продуктов сгорания составляли 110 ppm) и суспензионного водосодержащего топлива, концентрации оксидов серы снизились на 63%. Данный эффект обусловлен снижением температуры в зоне горения топлива вследствие испарения воды и химических взаимодействий  $\text{SO}_2$  с монооксидом углерода и водородом, конечными продуктами которых являются  $\text{COS}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  [286,328]:



### 3.3.3 Сопоставление результатов с разных газоаналитических систем

Для сравнения полученных при помощи газоанализатора и ИК-спектрометра результатов выбраны концентрации основных компонентов газовой смеси:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ . Пример совмещенных трендов концентраций газов с течением времени, регистрируемых с применением двух методик представлен на рисунке 3.42.

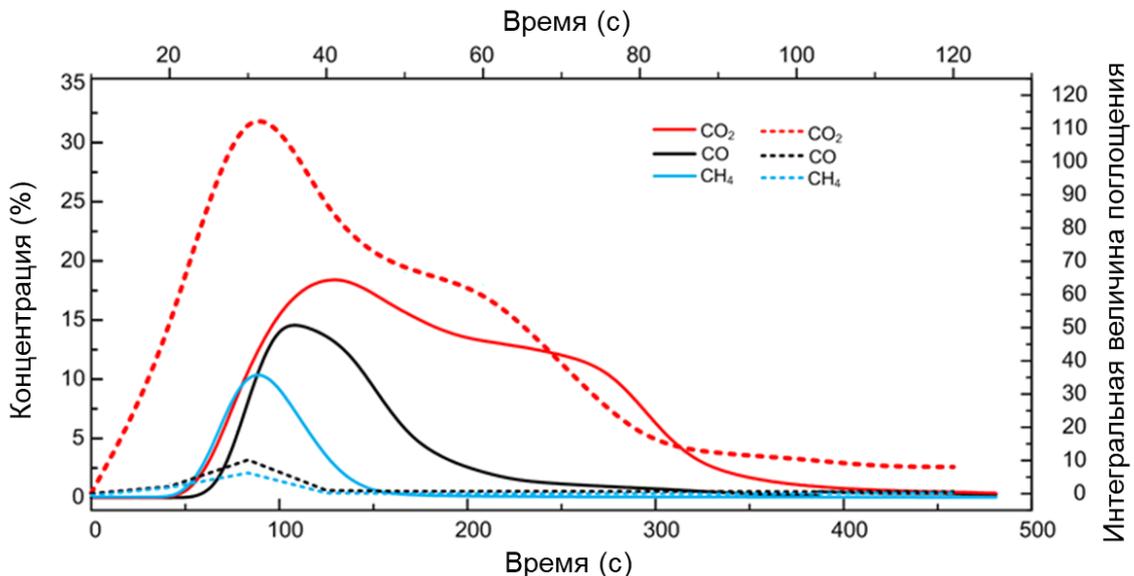


Рисунок 3.42 – Совмещенные тренды изменения концентраций и интегральные величины поглощения  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ , образующиеся при горении опилок ( $T_g=800$  °С), полученные с применением газоанализатора (сплошные линии) и ИК-спектрометра (пунктирные линии) [10]

Данный выбор объясняется наглядностью ИК-спектров в регистрируемой области данных. Для достоверной регистрации оксидов азота и серы методом ИК-спектроскопии необходимо использовать газовую кювету с кратно большей длиной оптического пути ввиду их относительно малого содержания в составе дымовых газов. Сравнительная оценка результатов, полученных с применением двух газоаналитических систем, проводилась в несколько этапов. На первом определялось отношение средних концентраций газового компонента к их максимальным значениям, зарегистрированным при помощи газоанализатора. Аналогичный расчет проводился для значений, полученных при помощи ИК-спектрометра. На заключительном этапе определялась сходимость результатов как отношение показателей газоанализатора к показателям спектрометра. Пример подобного расчета для диспергированной древесины в виде опилок представлен ниже:

$$CO_{2\ relative} (ГА) = \frac{CO_{2\ average}}{CO_{2\ max}} = \frac{3.88\%}{15.52\%} \approx 0.25, \quad (3.54)$$

$$CO_{2\ relative} (ИК) = \frac{CO_{2\ average}}{CO_{2\ max}} = \frac{4.02}{13.54} \approx 0.29, \quad (3.55)$$

$$R_{CO_2} = \frac{CO_{2\ relative} (ГА)}{CO_{2\ relative} (ИК)} = \frac{0.25}{0.29} \approx 0.86. \quad (3.56)$$

Данные в таблице 3.23 показывают, что при измерении концентраций оксидов углерода двумя системами удается добиться удовлетворительной сходимости результатов. Отклонения между устройствами не превышают 20%.

Таблица 3.23 – Сопоставление результатов, полученных при помощи газоанализатора и ИК-спектрометра [10]

Состав	CO <sub>2</sub> relative (ГА)	CO <sub>2</sub> relative (ИК)	CO relative (ГА)	CO relative (ИК)	CH <sub>4</sub> relative (ГА)	CH <sub>4</sub> relative (ИК)	$R_{CO_2}$	$R_{CO}$	$R_{CH_4}$
100% Угольный шлам	0,77	0,77	0,73	0,75	-	-	1	0,97	-
100% Опилки	0,25	0,29	0,17	0,17	0,34	0,16	0,86	1,00	2,13

100% Отработанное турбинное масло	0,32	0,32	0,24	0,20	0,32	0,23	1,00	1,2	1,39
50% Угольный шлак, 50% вода	0,75	0,80	0,58	0,60	-	-	0,88	0,97	-
50% Угольный шлак, 40% вода, 10% опилки	0,4	0,45	0,37	0,38	-	-	0,89	0,97	-
50% Угольный шлак, 40% вода, 10% отработанное турбинное масло	0,54	0,64	0,23	0,22	-	-	0,84	1,05	-
40% Угольный шлак, 40% вода, 10% опилки, 10% отработанное турбинное масло	0,46	0,52	0,20	0,19	-	-	0,88	1,05	-

Также проведены аналогичные расчеты для концентраций  $\text{CH}_4$ . Однако в этом случае добиться высокой сходимости результатов не удалось. Причиной этого является то, что оптический датчик метана, установленный в газоанализаторе, включает в концентрацию  $\text{CH}_4$  также и другие углеводороды, полосы поглощения которых накладываются на полосы поглощения метана. В этом случае ИК-спектрометрия является более надежным средством измерения углеводородов. В [1] приведены результаты исследования состава продуктов сгорания группы топлив с применением масс-спектрометра QMS 403C Aëolos (Рисунок 3.43). Выполнено сравнение результатов настоящего исследования с данными, полученными на масс-спектрометре. Использованы идентичные топлива и анализировались основные компоненты газовой смеси:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ . В случае ИК-спектрометра данные по  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_2$  отсутствовали. Качественное и количественное сравнение результатов для трех отличающихся газоаналитических систем проводилось путем расчета относительного показателя.

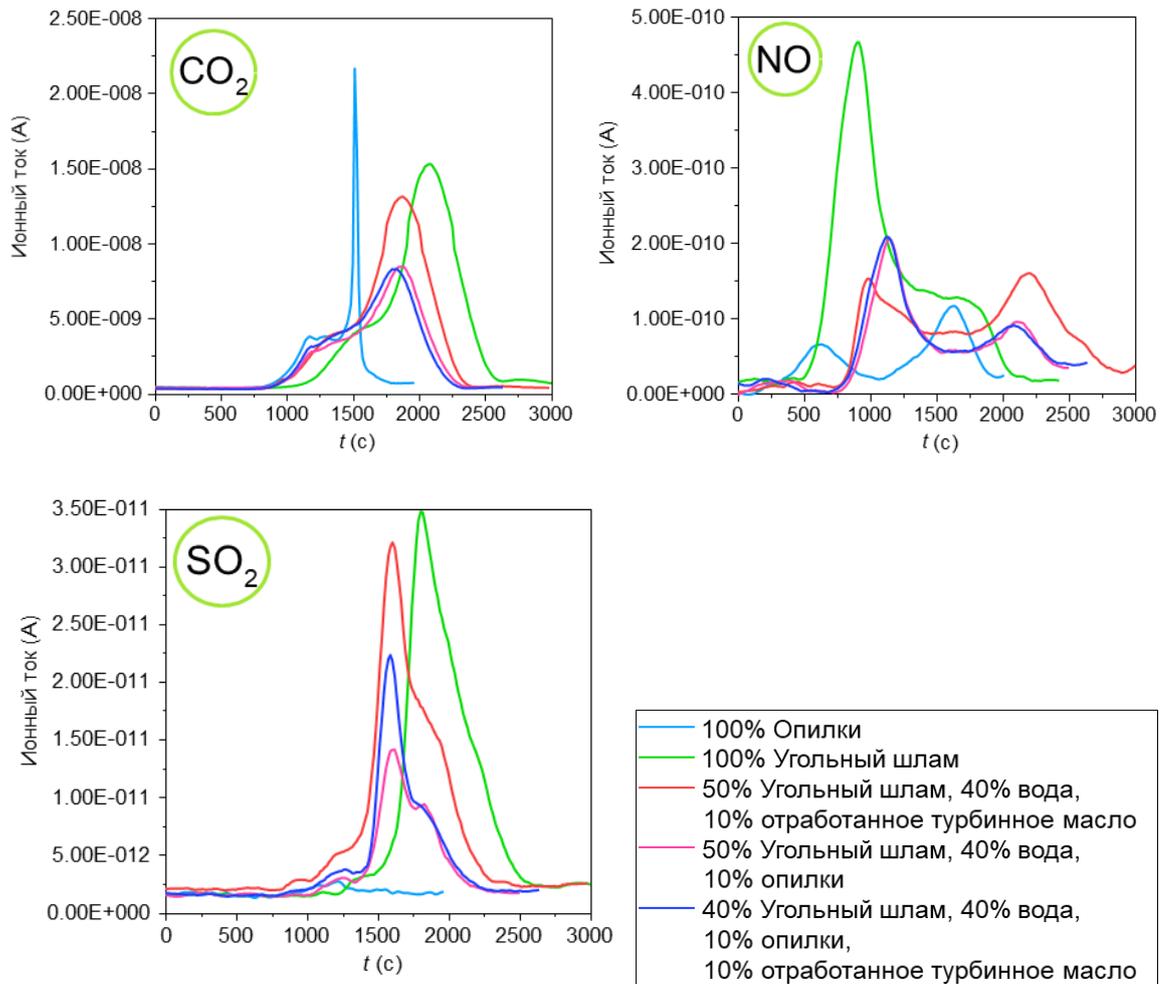


Рисунок 3.43 – Зависимости изменения ионного тока газов CO<sub>2</sub>, NO, и SO<sub>2</sub> от времени при сжигании в установке TGA-MS [1]

Сперва рассчитывались средние интегральные значения изменения во времени поглощения (ИК-спектрометр), концентраций (газоанализатор) и ионного тока (масс-спектрометр) компонентов газовой смеси (CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>):

$$ИК_{CO_2}^{avg} = \frac{\int_{t_0}^{t_n} \text{Поглощение}_{CO_2}(t) dt}{t_n} = \frac{\sum_{i=0}^n \frac{\text{Поглощение}_{CO_2}(t_i) + \text{Поглощение}_{CO_2}(t_{i+1})}{2} \cdot h_{ИК}}{t_n}, \quad (3.57)$$

$$ГА_{CO_2}^{avg} = \frac{\int_{t_0}^{t_n} \text{Концентрация}_{CO_2}(t) dt}{t_n} = \frac{\sum_{i=0}^n \frac{\text{Концентрация}_{CO_2}(t_i) + \text{Концентрация}_{CO_2}(t_{i+1})}{2} \cdot h_{ГА}}{t_n}, \quad (3.58)$$

$$МС_{CO_2}^{avg} = \frac{\int_{t_0}^{t_n} \text{Ионный ток}_{CO_2}(t) dt}{t_n} = \frac{\sum_{i=0}^n \frac{\text{Ионный ток}_{CO_2}(t_i) + \text{Ионный ток}_{CO_2}(t_{i+1})}{2} \cdot h_{МС}}{t_n}, \quad (3.59)$$

где  $t_0$  – начальный момент времени (с);  $t_n$  – конечный момент времени (момент завершения процесса горения) (с);  $h$  – шаг измерения;  $CO_2(t_i)$  – измеренное значение поглощения/концентрации/ионного тока в  $i$  момент времени.

Подобный расчет средних значений газовых выбросов проводился для всех топлив. Далее выбиралось наилучшее значение (т.е. минимальный выброс газа) по каждому из регистрируемых газов для группы топлив. Затем вычислялся относительный показатель путем нормирования значений относительно наилучшего (минимального) значения в рамках одного газа для всех топлив:

$$A_n^{ИК} = \frac{ИК_{CO_2\_топливо_n}^{avg}}{ИК_{CO_2\_топливо_m}^{avg\_min}}; \quad (3.60)$$

$$A_n^{ГА} = \frac{ГА_{CO_2\_топливо_n}^{avg}}{ГА_{CO_2\_топливо_m}^{avg\_min}}; \quad (3.61)$$

$$A_n^{МС} = \frac{МС_{CO_2\_топливо_n}^{avg}}{МС_{CO_2\_топливо_m}^{avg\_min}}. \quad (3.62)$$

Таким образом, чем выше численное значение относительного показателя, тем больше концентрация рассматриваемого газа, образующегося при сжигании топлива, относительно эталонного топлива (для него величина  $A_n = 1$ ). Результаты сравнения трех методов детектирования состава газа представлены на рисунке 3.44.

Сравнение результатов показало, что в качественном отношении три методики измерения имеют достаточно хорошую корреляцию. Например, минимальные выбросы  $CO_2$  зарегистрированы при горении диспергированной древесины, в то время как максимальные значения диоксида углерода соответствовали сжиганию угольного шлама вне зависимости от используемого метода измерения. Количественное сравнение показало, что разброс значений показателя  $A_n$  соответствовал диапазону 2–30%. Наибольшая сходимость результатов наблюдалась при сопоставлении данных для газа  $CO_2$  в случае применения трех способов измерения. Разница не превысила 15%. Это обусловлено

присутствием  $\text{CO}_2$  в большом количестве в составе дымового газа, что облегчает его выделение и детектирование среди других компонентов газовой смеси.

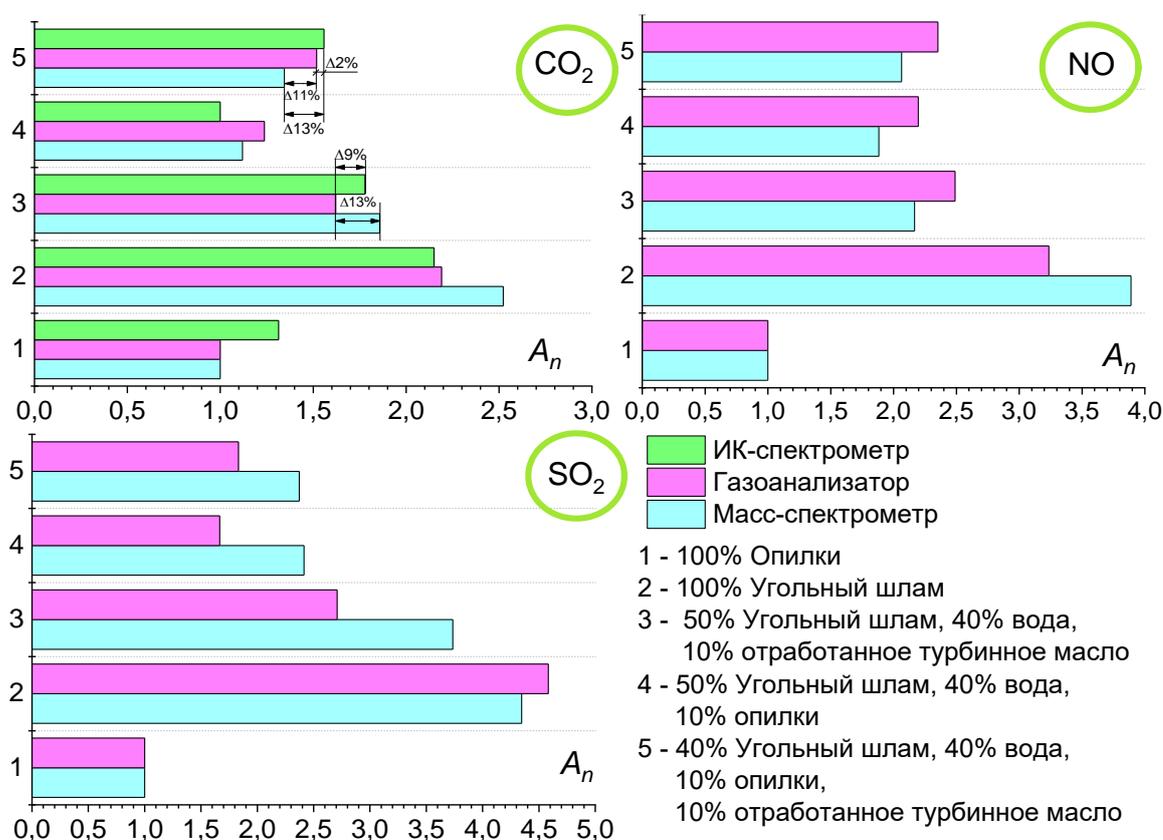


Рисунок 3.44 – Сравнение результатов проведения газового анализа с применением трех методик [10]

Оксидов серы и азота значительно меньше в составе дымового газа, их регистрация осложняется наличием смол, примесей или влаги. В зависимости от средства измерения требуется применение специализированного оборудования (например, конденсатосборник, обогреваемый газовый тракт и пр.) и средств обработки и анализа данных для исключения возможных погрешностей.

Исследование ИК-спектров дымовых газов позволило обосновать наличие совокупности углеводородов в составе газа, поскольку они имеют различную характерную форму ИК-спектра. В отличие от газоанализаторов с ограниченным набором сенсоров, при помощи ИК-спектроскопии определяется состав дымового газа с учетом гораздо большего числа компонентов. Еще одним преимуществом ИК-спектроскопии при определении состава продуктов сгорания является

возможность регистрации полиароматических углеводородов и других токсичных веществ [329]. Например, используя базу эталонных спектров, целесообразным представляется регистрация наличия в продуктах сгорания окиси этилена, фурана, бензола, этанола, диметилнитрозамина, винилхлорида, нафталина и др. В частности, полициклические ароматические углеводороды, к которым относятся нафталин, в окружающей среде появляются по причине горения целлюлозы, каменных и бурых углей, антрацита, а также при лесных пожарах.

С другой стороны, ИК-спектрометрия также имеет определенные сдерживающие особенности. Регистрация состава дымового газа, состоящего из множества компонентов с различающимися десятки раз концентрациями, зачастую требует использования многоходовых кювет с большой длиной оптического пути. Также количественное измерение состава дымового газа требует заранее заданной калибровки. К преимуществам газоанализаторов относятся простота использования и обслуживания. Использование промышленных газоанализаторов, отличающихся мобильностью и защищенным корпусом, позволяет регистрировать состав дымового газа в непосредственной близости от технологического объекта, в то время как для ИК-спектрометрии необходима более тщательная подготовка газовой пробы и высокие требования к лабораторному помещению с точки зрения влажности и загрязненности окружающего воздуха.

Для наиболее полного анализа продуктов сгорания котельных топлив целесообразна комбинация газоанализатора и ИК-спектрометрии. В ходе экспериментов на испытательных камерах сгорания следует проводить исследования с использованием двух методик измерения для выявления общих паттернов. При дальнейших исследованиях на масштабных энергоустановках, можно ограничиться газоанализатором ввиду технологических ограничений ИК-спектрометрии. В ходе моделирования процессов горения угольного топлива и биомассы, наиболее часто используются концентрации  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  [330, 331], экспериментальные значения которых целесообразнее всего определять при помощи комбинации газоанализатора и ИК-спектрометра.

### 3.4 Мультикритериальная оценка эффективности использования композиционных топлив

В соответствии с методикой, представленной в разделе 2.6, выполнена мультикритериальная оценка исследуемых топлив. Выбор вида и концентрации добавок основывался на результатах экспериментального исследования характеристик термического окисления и состава продуктов сгорания, представленных в разделах 3.1–3.3. В частности, использование добавки отработанного турбинного масла в составе суспензионных топлив обусловлено повышенными значениями характеристик термического окисления среди рассматриваемых добавок. Использование добавки диспергированной древесины в составе суспензионных топлив обосновано повышенными экологическими характеристиками при сжигании композиционных топлив с добавкой диспергированной древесины, а также положительным влиянием на характеристики термического окисления. Также в мультикритериальной оценке использовались суспензионные топлива на основе угля и угольного шлама, к преимуществам которых можно отнести наибольшую доступность и простоту приготовления за счет отсутствия дополнительных компонентов и стадий производства композиционных топлив. Каменный уголь в мультикритериальной оценке использовался для сравнения в качестве традиционного энергоресурса, широко распространенного в энергетическом комплексе. При мультикритериальной оценке исследуемых пеллетированных топлив в качестве добавок выбраны картон и пластик. Причинами этого служат несколько факторов, в частности, доступность данного сырья, а также наилучшие, среди рассмотренных топливных пеллет, характеристики термического окисления.

С использованием стенда, представленного на рисунке 2.4, определялись значения характеристик процессов зажигания и горения исследуемых топлив, а именно показатель выгорания ( $A$ ), времена задержки газофазного ( $\tau_{d1}$ ) и гетерогенного ( $\tau_{d2}$ ) зажигания, температуры зажигания ( $T_{ign}$ ), а также

максимальные температуры горения ( $T_b$ ). Подробное описание используемых методик и средств измерения представлено в разделе 2.4.

### 3.4.1 Суспензии

Определенные в экспериментах значения характеристик процессов горения исследуемых жидких композиционных топлив и угля при температурах окислительной среды 700–900 °С представлены в таблице 3.24. Композиционные топлива на основе угля и угольного шлама демонстрируют снижение времен задержки газофазного зажигания на величину до 1,7 раз по сравнению со сжиганием угольного топлива. Наибольшее преимущество композиционных топлив над углем с точки зрения сокращения времен задержки зажигания наблюдается в диапазоне температур окислительной среды 700–800 °С. Использование добавок отработанного турбинного масла и диспергированной древесины характеризуется снижением времен задержки газофазного зажигания на величину до 25% по сравнению с топливными суспензиями на основе угля и угольного шлама. Другим важным преимуществом композиционных топлив с добавками диспергированной древесины и турбинного масла является снижение температур зажигания топливной смеси по сравнению с углем.

Таблица 3.24 – Характеристики зажигания и горения топлив

Состав	$\tau_{d1}$ , с	$\tau_{d2}$ , с	$T_{ign}$ , °С	CO <sub>2</sub> , %	NO <sub>x</sub> , ppm	SO <sub>2</sub> , ppm	Q, МДж/кг	A, %	$T_b$ , °С
700 °С									
Уголь 100%	11,1	37,9	535	6,29	153	32	25,79	69,0	990
Угольный шлам 50%, вода 50%	8,1	9,1	490	3,77	110	11	9,62	82,0	875
Уголь 50%, вода 50%	8,0	8,5	455	3,96	107	8	12,89	86,0	980
Угольный шлам 50%, вода 45%, опилки 5%	7,5	9,1	410	3,45	92	6	10,52	84,0	915
Угольный шлам 50%, вода 45%, турбинное масло 5%	6,6	8,8	380	4,18	106	10	11,87	86,0	930

Состав	$\tau_{d1}$ , с	$\tau_{d2}$ , с	$T_{ign}$ , °С	CO <sub>2</sub> , %	NO <sub>x</sub> , ppm	SO <sub>2</sub> , ppm	Q, МДж/кг	A, %	T <sub>b</sub> , °С
800 °С									
Уголь 100%	6,5	34,1	535	10,98	236	76	25,79	79,0	1035
Угольный шлак 50%, вода 50%	6,8	7,5	490	5,59	143	38	9,62	85,0	960
Уголь 50%, вода 50%	5,2	6,5	455	7,13	145	30	12,89	92,0	1015
Угольный шлак 50%, вода 45%, опилки 5%	5,5	7,4	410	5,27	145	21	10,52	86,0	972
Угольный шлак 50%, вода 45%, турбинное масло 5%	5,0	6,7	380	6,59	160	39	11,87	86,5	980
900 °С									
Уголь 100%	4,0	29,5	535	12,38	410	97	25,79	82,0	1115
Угольный шлак 50%, вода 50%	5,5	6,3	490	7,93	188	61	9,62	86,5	1055
Уголь 50%, вода 50%	4,9	6,3	455	9,02	228	51	12,89	92,5	1080
Угольный шлак 50%, вода 45%, опилки 5%	4,1	5,5	410	6,37	193	45	10,52	86,5	1079
Угольный шлак 50%, вода 45%, турбинное масло 5%	4,2	6,2	380	8,26	262	63	11,87	86,6	1095

Так, при использовании добавки диспергированной древесины температура зажигания снизилась на 31%, а при использовании турбинного масла – на 41%. Данный результат согласуется с результатами термогравиметрического исследования и демонстрирует положительное влияние добавок диспергированной древесины и турбинного масла на значения характеристик процессов зажигания и горения. Увеличение показателя выгорания (A) при использовании композиционных топлив обусловлено снижением общей зольности топливной смеси относительного угля. По сравнению с суспензионными топливами на основе угольных компонентов и воды, вовлечение в состав композиционных топлив высокорекреационных компонентов в виде диспергированной древесины и

турбинного масла, приводит к увеличению максимальной температуры горения ( $T_b$ ), и, как следствие, способствует увеличению показателя выгорания за счет большей температуры в зоне горения.

На рисунке 3.45 представлены диаграммы, отображающие нормированные значения определяемых характеристик зажигания и горения исследуемых топлив. Диаграммы представлены для трёх исследуемых температур окислительной среды в камере сгорания: 700 °С (Рисунок 3.45а), 800 °С (Рисунок 3.45б) и 900 °С (Рисунок 3.45в). Важно отметить, что по 7 из 9 регистрируемых характеристик уголь уступает исследуемым композиционным топливам. Ключевым преимуществом угольного топлива является его высокая теплота сгорания ( $Q$ ), нормированное значение которой выше на 50–63% относительно рассматриваемых композиционных топлив. Также уголь характеризуется наибольшей максимальной температурой горения. Нормированные значения данного параметра выше на величину до 12% по сравнению с композиционными топливами. Наилучшими экологическими характеристиками обладает композиционное топливо с добавкой диспергированной древесины, по сравнению с углем нормированные значения  $CO_2$  оказались выше на 44–53%,  $NO_x$  – на 40–54%, а  $SO_2$  – на 49–81%. Также важным результатом является то, что по большинству рассматриваемых характеристик суспензионные топлива на основе угля и угольного шлама даже без использования добавок демонстрируют нормированные значения исследуемых характеристик, превосходящие показатели угля. Особенно данный результат виден с точки зрения экологических характеристик горения, а также инерционности зажигания.

На рисунке 3.46 представлены относительные показатели эффективности исследуемых топлив при различных температурах окислительной среды в камере сгорания. На всем исследуемом температурном диапазоне наибольшим показателем эффективности характеризуется композиционное топливо на основе угольного шлама и диспергированной древесины. По сравнению с углем, относительный показатель эффективности такого топлива выше на 32–42%. Причиной этого служат наилучшие экологические характеристики топлива с

добавкой диспергированной древесины, демонстрируемые на всем исследуемом температурном диапазоне (Рисунок 3.45).

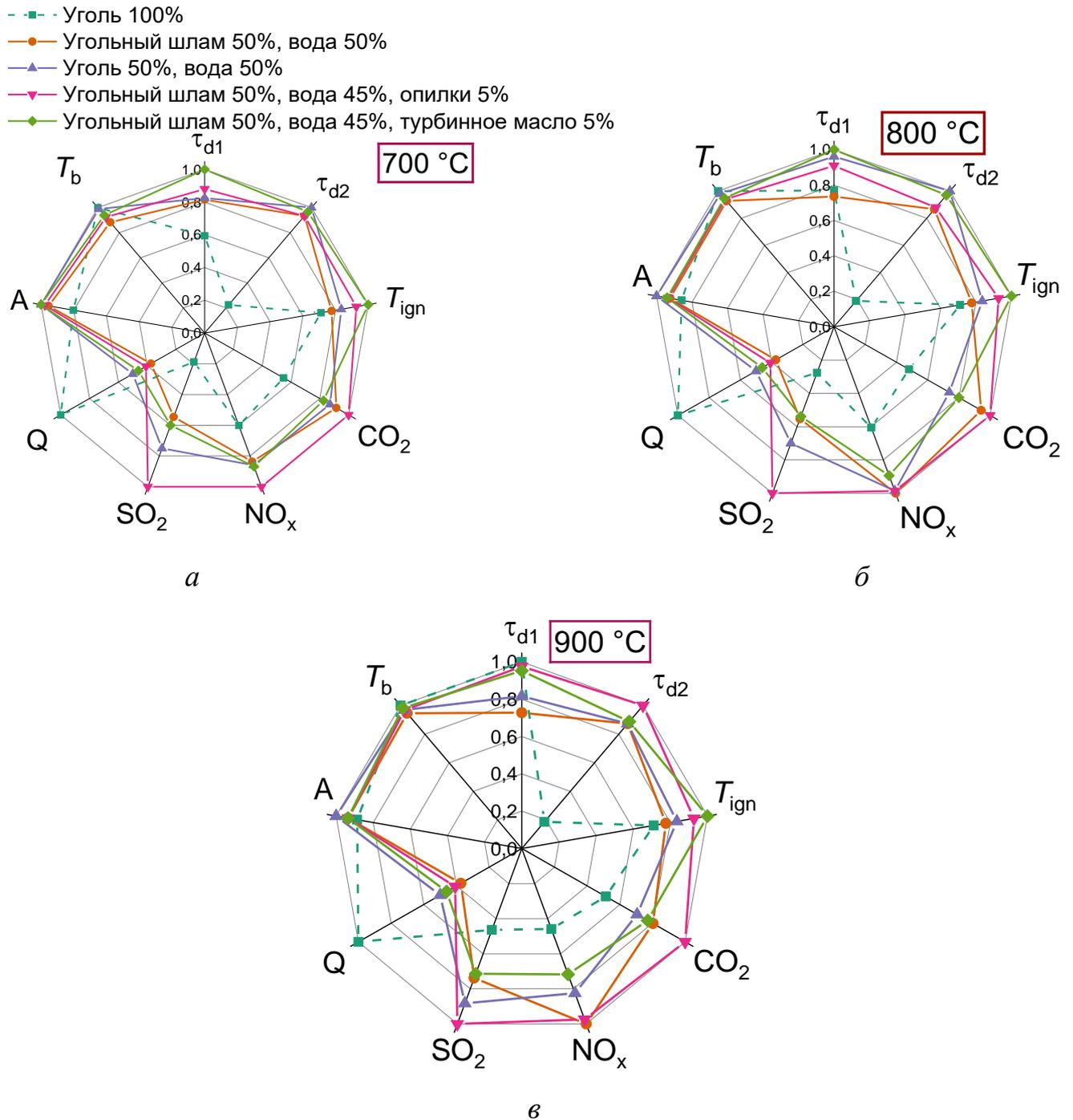


Рисунок 3.45 – Нормированные значения характеристик процессов зажигания и горения исследуемых композиционных жидких топлив при температуре окислительной среды в камере сгорания 700 °С (*a*), 800 °С (*б*) и 900 °С (*в*)

Также такое топливо обладает повышенными значениями характеристик зажигания, несущественно (на величину до 12%) уступая композиционному топливу с добавкой отработанного турбинного масла.

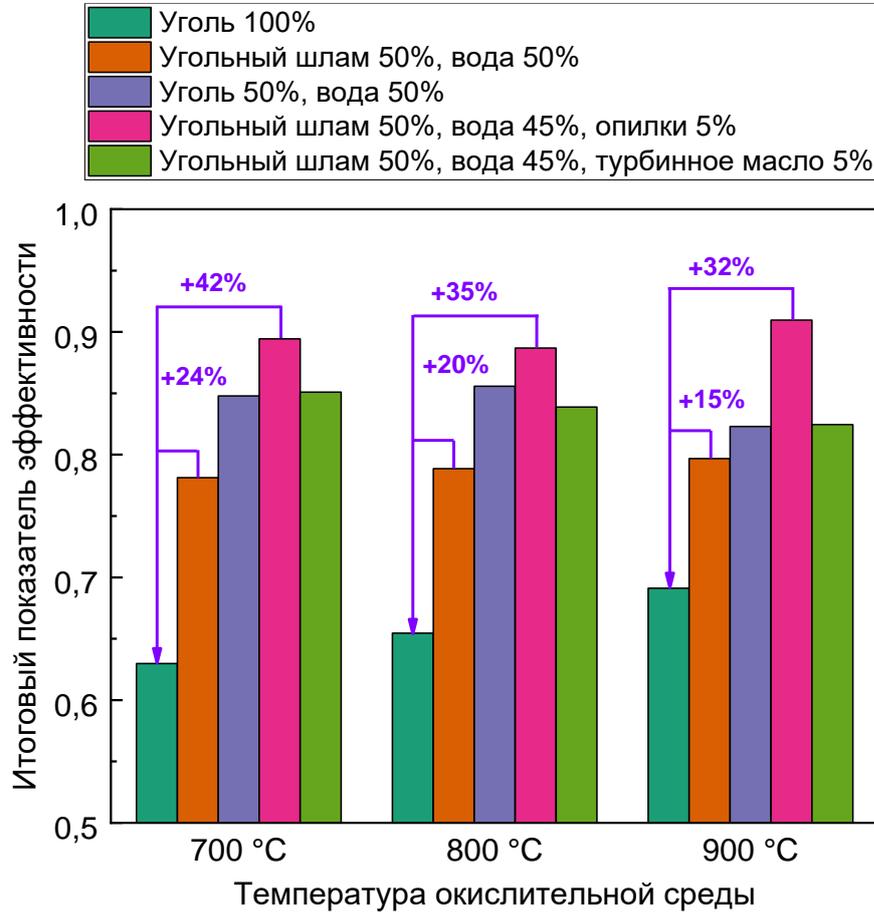


Рисунок 3.46 – Относительные показатели эффективности исследуемых композиционных жидких топлив и угля

Минимальным относительным показателем эффективности среди рассматриваемых композиционных топлив на всем температурном диапазоне характеризуется топливная суспензия на основе угольного шлама и воды. По сравнению с углем, относительный показатель эффективности данного композиционного топлива выше на 15–24%. По мере увеличения температуры окислительной среды в камере сгорания происходит небольшое (на величину до 10%) снижение эффективности композиционных топлив относительно угля, обусловленное сокращением инерционности зажигания угольного топлива при

повышенных температурах окислительной среды (Рисунок 3.45б,в). Высокие экологические характеристики композиционных топлив позволяют сохранять преимущество над углем по совокупности исследуемых параметров на величину 15–32% при температуре окислительной среды в камере сгорания 900 °С.

Таким образом, можно сделать заключение о том, что использование композиционных топлив на основе угля и угольных отходов является высокоэффективной альтернативой традиционному угольному топливу. Наиболее эффективным составом композиционного топлива является «угольный шлам 50%, вода 45%, опилки 5%», высокий относительный показатель эффективности демонстрируют композиционные топлива «угольный шлам 50%, вода 45%, турбинное масло 5%» и «уголь 50%, вода 50%». Наибольшее преимущества относительно угля при использовании композиционных топлив удастся достичь при реализации условий низкотемпературного сжигания (при температурах окислительной среды до 800 °С) за счет использования высокорекреакционных добавок в виде диспергированной древесины и турбинного масла.

### 3.4.2 Пеллеты

Основные характеристики термической конверсии исследуемых пеллетированных топлив представлены в таблице 3.25. Экспериментально установлено, что использование добавок картона и его смеси с пластиком приводит к увеличению максимальной температуре горения топливных пеллет. Максимальными температурами горения твердого остатка на всем исследуемом диапазоне характеризуются пеллеты с добавками картона 15%. По сравнению с пеллетами без добавок, температура горения увеличилась на величину от 3% до 5% в зависимости от температуры в камере сгорания. Максимальной полнотой выгорания (А) характеризуются пеллеты с добавкой картона и пластика. Причиной этого является малая зольность используемого пластика (Таблица 2.2), а также его высокая теплота сгорания, способствующая наиболее полному выгоранию образцов топлива. Наименьшие времена задержки газофазного зажигания ( $\tau_{d1}$ ) регистрировались для топливных пеллет с добавками картона и пластика. Данный

результат подтверждает результаты, полученные в ходе термогравиметрического анализа топливных пеллет. Использование добавки картона, напротив, приводит к увеличению времен задержки зажигания. Так, в зависимости от температуры окислительной среды и доли добавки картона, времена задержки газофазного зажигания увеличились в 2–3,4 раза.

Таблица 3.25 – Характеристики процессов зажигания и горения исследуемых топлив [233]

Состав	$\tau_{d1}$ , с	$\tau_{d2}$ , с	CO <sub>2</sub> , %	NO <sub>x</sub> , ppm	SO <sub>2</sub> , ppm	A, %	T <sub>b</sub> , °C	Q, МДж/кг
700 °C								
Опилки 100%	7,6	45,3	5,6	33	7	98,48	949	18,10
Опилки 90%, картон 10%	14,9	52,9	4,2	21	3	97,93	961	18,04
Опилки 85%, картон 15%	15,4	53,9	4,1	28	3	97,65	964	18,01
Опилки 95%, картон + пластик 5%	8,2	47,4	4,1	23	3	98,54	957	18,20
800 °C								
Опилки 100%	4,4	39,2	6,1	55	9	98,55	1075	18,10
Опилки 90%, картон 10%	7,8	41,7	4,5	18	3	98,03	1100	18,04
Опилки 85%, картон 15%	8,7	43,0	5,2	19	2	97,74	1112	18,01
Опилки 95%, картон + пластик 5%	4,1	41,5	5,5	27	6	98,59	1092	18,20
900 °C								
Опилки 100%	2,2	34,8	7,1	84	10	98,59	1142	18,10
Опилки 90%, картон 10%	6,7	37,3	6,5	32	4	98,07	1170	18,04
Опилки 85%, картон 15%	7,4	38,0	6,4	37	6	97,76	1188	18,01
Опилки 95%, картон + пластик 5%	2,1	37,0	7,2	38	7	98,63	1177	18,20

На рисунке 3.47 представлены нормированные значения характеристик процессов горения исследуемых пеллетированных топлив. Видно, что наилучшими экологическими характеристиками обладают пеллеты с добавками картона 10% и 15%. Особенно заметно данное преимущество наблюдается, с точки зрения концентраций оксидов азота в составе дымовых газов. По сравнению с пеллетами

без добавок, нормированное значение  $\text{NO}_x$  пеллет «опилки 90%, картон 10%» выше на 45–65%.

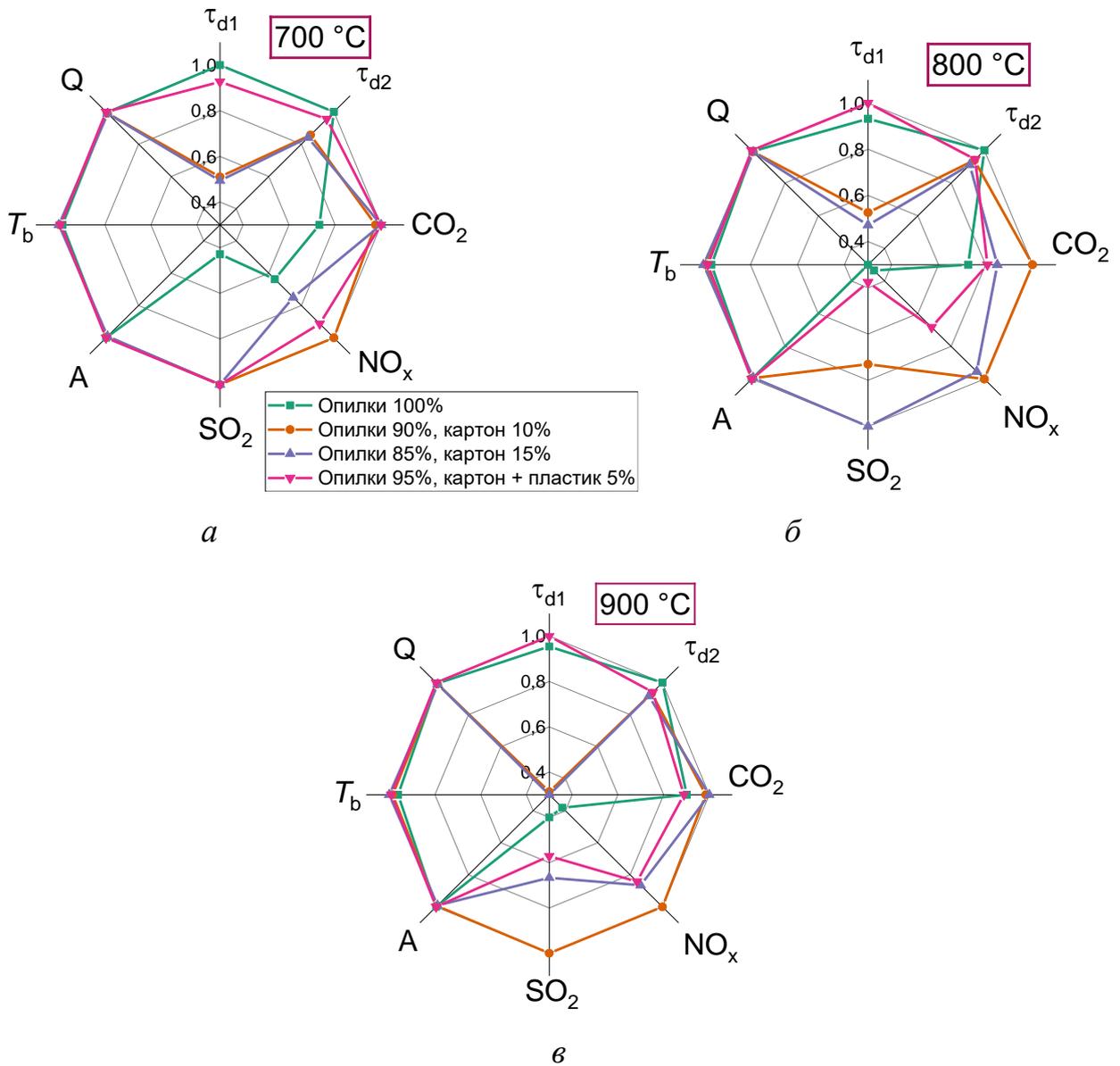


Рисунок 3.47 – Нормированные значения характеристик процессов зажигания и горения исследуемых композиционных пеллетированных топлив при температуре окислительной среды в камере сгорания 700 °C (*a*), 800 °C (*б*) и 900 °C (*в*) [233]

Нормированные значения показателя выгорания ( $A$ ), максимальных температур горения ( $T_b$ ) и теплоты сгорания исследуемых композиционных пеллетированных топлив отличаются не более, чем на 5%, что говорит о незначительном вкладе используемых добавок в данные характеристики.

На рисунке 3.48 представлены относительные показатели эффективности исследуемых pelletированных топлив. Установлено, что использование добавок картона и пластика позволяет увеличить показатели эффективности pelletированных топлив на величину от 2% до 16% по сравнению с pelletами без добавок. Несмотря на значительные времена задержки зажигания (Таблица 3.25), pelletы с добавкой картона 10% характеризуются высокими относительными показателями эффективности за счет наилучших экологических характеристик.

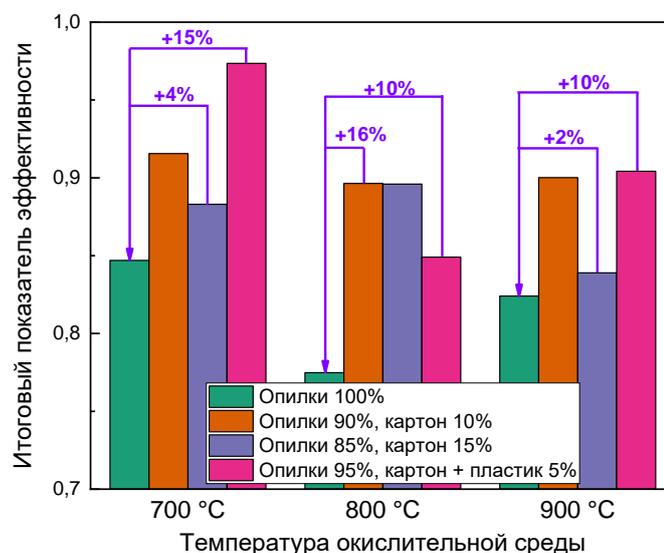


Рисунок 3.48 – Относительные показатели эффективности исследуемых pelletированных топлив [233]

Учитывая полученные результаты мультикритериального анализа, можно сделать заключение о том, что термическая утилизация накопленных объемов коммунальных отходов в составе композиционных pelletированных топлив является высокоэффективным решением. Благодаря совместному сжиганию коммунальных отходов и диспергированной древесины в составе pelletированных топлив можно добиться сокращения площадей земельных участков, отведенных для захоронения коммунальных отходов, а также снизить стоимость получаемой тепловой энергии для конечного потребителя. Учитывая невысокие различия относительных показателей эффективности композиционных pelletированных топлив, выбор компонентного состава основывается, в первую очередь, на

доступности компонентов из числа коммунальных отходов в непосредственной близости от энергетических объектов.

### **Выводы по третьей главе**

1) Использование смесевых топлив из отходов углеобогащения и биомассы приводит к смещению кривых DTG в сторону меньших температур. По сравнению с исходным угольным шламом, для топлив с массовой долей опилок 30% и 50%, температура полного выгорания снизилась на 74°C и 155 °C, соответственно. Данный результат демонстрирует повышение реакционной способности смешанных топлив при использовании указанных добавок. Добавление биомассы и отработанного турбинного масла снижает энергию активации композиционных топлив на 28–51%.

2) Увеличение доли воды в составе топливной суспензии приводит к снижению температуры полного выгорания на 14–19%. Для суспензии «50% угольный шлам, 50% вода» минимальная температура зажигания при термогравиметрическом анализе снизилась на 5% по сравнению с сухим угольным шламом. Испарение воды способствовало образованию каналов искусственной пористости в виде трещин во внешней структуре и во внутренних слоях навески. Наличие данных каналов интенсифицировало выход летучих и диффузию кислорода в приповерхностные слои образца, что увеличивало скорости окисления горючего. Применение в составе композиционных топлив биомассы и отработанных масел привело к снижению минимальных температур зажигания и полного выгорания на 5% и 11%, соответственно, по сравнению с аналогичными характеристиками суспензионного топлива без дополнительных примесей. Смесь «угольный шлам 50%, вода 40%, опилки 10%» характеризовалась лучшими интегральными характеристиками горения, чем композиционное топливо с добавкой соломы. При сравнении TG- и DTG-профилей топливных суспензий с добавками отработанного турбинного и кулинарного масел установлено, что значения характеристик процессов зажигания композиционного топлива с добавкой турбинного масла выше. На этапах выхода летучих и горения твердого

остатка топлива с добавкой 10% отработанное кулинарное масло и 5% отработанное турбинное масло имеют близкие скорости потери массы, температуры зажигания и температуры полного выгорания. Следовательно, чтобы достичь близких характеристик горения требуется увеличивать расход отработанного кулинарного масла при изготовлении композиционных топлив.

3) Термическая конверсия угля характеризуется максимальными выбросами загрязняющих веществ вне зависимости от массы навески и температуры в камере сгорания. При сжигании водоугольных суспензий средние концентрации  $\text{CO}_2$  снижаются на 10–50%,  $\text{SO}_2$  – 20–90%,  $\text{NO}_x$  – 20–60% по сравнению с углем. Зависимости между концентрациями загрязняющих веществ и массой топливной навески оказались существенно нелинейные. Разница значений концентраций  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}$  в диапазоне температур 800–900 °С не превысила 25%. Рост массы топлива оказал наибольшее влияние на концентрации  $\text{CO}_2$ .

4) Нормированные относительно тепловой энергии значения концентраций в дымовых газах оксидов серы и азота  $E_{\text{SO}_2}$  и  $E_{\text{NO}}$  для суспензий на 20–70% ниже, чем у угля. Показатели  $E_{\text{CO}_2}$  для суспензионных топлив на основе угля и угольного шлама увеличились до аналогичных значений для угля. Разница значений не превышала 16%. Удельные выбросы загрязняющих веществ, приходящихся на 1 кг условного топлива и 1 МДж тепловой энергии, при горении суспензионных топлив оказались ниже, чем у угля, на 28–48%. Наиболее рациональной является суспензия на основе угольного шлама и диспергированной древесины вследствие повышенных значений экологических показателей.

5) Для угля значения удельных массовых выбросов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}$ , поступающих в атмосферу в единицу времени, выше на 35–79%, 53–80% и 50–85% относительно суспензий. Наиболее рациональными являются суспензии «угольный шлам 50%, вода 45%, опилки 5%» и «угольный шлам 50%, вода 50%». Наивысшие значения удельных максимальных выбросов загрязняющих веществ соответствуют горению угля. При этом разница в максимальных значениях между углем и композиционным топливом с добавкой турбинного масла не превышала 15%. Данный результат обусловлен высоким содержанием летучих веществ в

турбинном масле, горение которых сопровождалось активным ростом концентраций загрязняющих веществ. Однако, средние концентрации антропогенных выбросов при термической конверсии данного топлива ниже, так как на стадии горения коксовой части образовалось значительно меньше оксидов азота, углерода и серы, чем при горении угля.

6) Сопоставление результатов, полученных при помощи газоанализатора и ИК-спектрометра, показало удовлетворительную корреляцию между двумя способами измерения. При определении доли моно- и диоксида углерода в составе продуктов сгорания, расхождения показаний составили не более 20%. Однако при регистрации содержания углеводов, удовлетворительная корреляция между результатами не достигнута ввиду невысокой, относительно ИК-спектрометрии, избирательности датчика метана, установленного в газоанализаторе. В ходе проведения исследования установлено, что для максимально полного лабораторного исследования состава дымового газа, образующегося при сжигании альтернативных топливных композиций, необходима комбинация газоанализатора и ИК-спектрометра.

7) Расчет относительных показателей эффективности позволил выделить наиболее рациональные составы композиционных топлив. Наибольшим показателем относительной эффективности в исследуемом температурном диапазоне окислительной среды в камере сгорания характеризуется композиционное топливо «угольный шлак 50%, вода 45%, опилки 5%». Данный результат обусловлен его наилучшими экологическими характеристиками и достаточно высокими значениями по другим рассматриваемым параметрам. По сравнению с углем, эффективность данного композиционного топлива оказалась выше на 32–42% в зависимости от температуры окислительной среды в камере сгорания. Наименьшим относительным показателем эффективности среди композиционных топлив на всем исследуемом температурном диапазоне характеризуется топливная суспензия на основе угольного шлака и воды. По сравнению с углем, относительный показатель эффективности данного композиционного топлива оказался выше на 15–24%.

## ГЛАВА 4 ИСПЫТАНИЯ В КАМЕРАХ СГОРАНИЯ

### 4.1 Сжигание композиционных топлив на основе угольного шлама

На рисунке 4.1 представлены средние концентрации  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_2$  в составе дымовых газов при сжигании исследуемых композиционных топлив с добавками воды и диспергированной древесины в камере сгорания, представленной на рисунке 2.6. По сравнению с углем, при сжигании топливных смесей в составе дымовых газов наблюдалось снижение всех регистрируемых компонентов. Так, содержание углекислого газа снизилось на величину от 42 до 60%, угарного газа – на 17–39%, оксидов азота – на 42–55%, а оксидов серы – на величину до 4 раз.

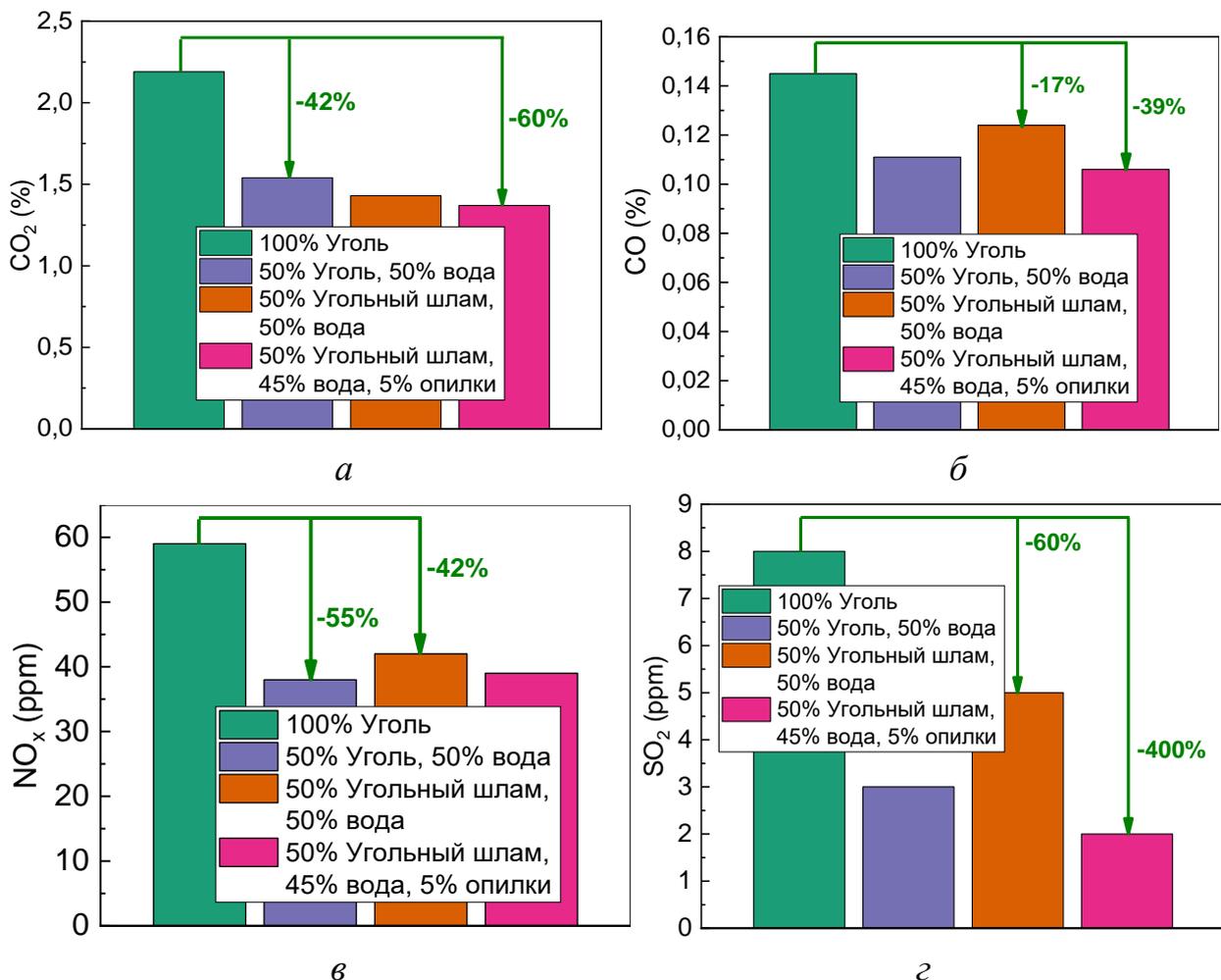


Рисунок 4.1 – Средние концентрации  $\text{CO}_2$  (а),  $\text{CO}$  (б),  $\text{NO}_x$  (в) и  $\text{SO}_2$  (г) в составе продуктов сгорания

По сравнению с результатами, полученными в муфельной печи, наблюдаются расхождения в количественном содержании регистрируемых оксидов. Причиной этого являются изменения в схеме подачи и сжигания топлива (инжекция топлива через форсуночное устройство), дополнительный подвод окислителя в камеру сгорания за счет дутьевого вентилятора, а также наличие подсветки факела метаном. Однако, регистрируемые в лабораторных условиях тенденции сохраняются. Так, при сжигании в муфельной печи композиционных топлив концентрации  $\text{CO}_2$  снизились на 12–52%,  $\text{SO}_2$  – на 24–90%, а  $\text{NO}_x$  – на 28–60% в сравнении с углем (Таблица 3.17). В испытательной камере сгорания концентрации оксидов серы снизились на величину до 4 раз при сжигании топливной смеси с добавкой диспергированной древесины 5 масс.%. Причиной такого результата может служить низкая концентрация оксидов серы в составе дымовых газов, близкая к нижнему порогу измерения газоанализатора (1 ppm). Помимо этого, использование подсветки факела метаном также вносит влияние на результаты измерения, поскольку в продуктах сгорания метана не содержится оксида серы, что приводит к разбавлению газовой пробы в газоанализаторе. Снижение концентраций оксидов азота в составе дымовых газов показало достаточно близкие результаты с полученными в муфельной печи.

На рисунке 4.2 представлены температуры факела при сжигании исследуемых топлив в испытательной камере сгорания. Можно выделить три основных этапа эксперимента: 1 – розжиг и горение факела метана; 2 – сжигание исследуемых топлив в факеле подсветки метана; 3 – прекращение подачи исследуемых топлив и дожигание метана. Концентрации продуктов сгорания, представленные на рисунке 4.1, зарегистрированы в ходе 2 этапа эксперимента. В таблице 4.1 представлены средние ( $T_{\text{aver}}$ ) и максимальные ( $T_{\text{max}}$ ) температуры факела, регистрируемые в ходе 2 этапа. Также в таблице 4.1.2 представлено изменение средних ( $T_{\text{aver}}$ ) и максимальных ( $T_{\text{max}}$ ) температур относительно сжигания пылеугольного топлива. Установлено, что при сжигании суспензионных топлив средние температуры факела снизились на 3–5% относительно сжигания пылеугольного топлива (Таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Температуры факела при сжигании исследуемых топлив

Топливо	$T_{aver}, ^\circ\text{C}$	$T_{max}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{aver}$	$\Delta T_{max}$
100% Уголь	1071	1104	–	–
50% Уголь, 50% вода	1039	1061	–32 °C (–3%)	–43 °C (–4%)
50% Угольный шлам, 50% вода	1017	1034	–54 °C (–5%)	–70 °C (–6%)
50% Угольный шлам, 45% вода, 5% опилки	1034	1053	–37 °C (–3%)	–51 °C (–5%)

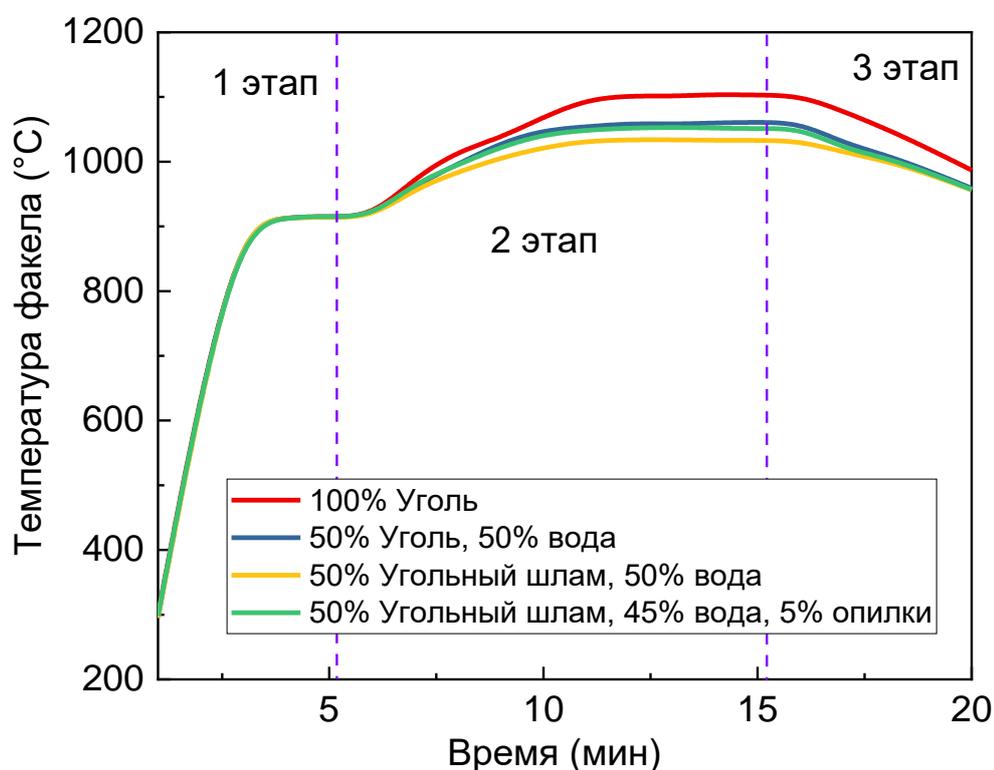


Рисунок 4.2 – Температуры факела при сжигании исследуемых топлив в испытательной камере сгорания

Поскольку известен расход топлива ( $\approx 2,4$  кг/ч), подаваемого в камеру сгорания при помощи топливной форсунки, возможно определить массу продуктов сгорания, поступающих в атмосферу в составе дымовых газов, отнесенную к одному килограмму сжигаемого топлива. Время 2 этапа во всех экспериментах составляло 10 минут. Таким образом, в процессе регистрации состава продуктов сгорания сжигалось около 240 грамм топлива. Расход насоса, встроенного в корпус

газоанализатора, составляет 0,0014 м<sup>3</sup>/мин. Соответственно, за 10 минут газоанализатор прокачал 0,014 м<sup>3</sup> дымовых газов. Определенные массы продуктов сгорания, отнесенные к килограмму сжигаемого топлива, представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Массы продуктов сгорания, образующиеся при сжигании килограмма исследуемых топлив

Топливо	CO <sub>2</sub> , мг/м <sup>3</sup>	CO <sub>2</sub> , мг/кг топлива	CO, мг/м <sup>3</sup>	CO, мг/кг топлива	NO <sub>x</sub> , мг/м <sup>3</sup>	NO <sub>x</sub> , мг/кг топлива	SO <sub>2</sub> , мг/м <sup>3</sup>	SO <sub>2</sub> , мг/кг топлива
100% Уголь	40480	2361,33	1705	99,46	74	4,32	22	1,28
50% Уголь, 50% вода	28465	1660,46	1305	76,13	48	2,80	8	0,47
50% Угольный шлам, 50% вода	26432	1541,87	1458	85,05	53	3,09	13	0,76
50% Угольный шлам, 45% вода, 5% опилки	25323	1477,18	1247	72,74	49	2,86	5	0,29

Установлено, что при сжигании 1 килограмма суспензионных топлив в атмосферу поступает меньше углекислого газа на 700–884 мг, угарного газа – на 14–27 мг, а оксидов азота и серы на 1,23–1,52 мг и 0,53–0,99 мг, соответственно. Для сравнения, нормативы удельных выбросов в атмосферу оксидов серы и азота для котельных установок мощностью менее 200 МВт, вводимых на ТЭС с 1 января 2001 г. и работающих на каменноугольном топливе составляют 1200–1400 мг/м<sup>3</sup> и 470–640 мг/м<sup>3</sup> соответственно для SO<sub>x</sub> и NO<sub>x</sub>. Таким образом, экспериментально определенные объемные и массовые концентрации антропогенных выбросов при сжигании исследуемых топлив в испытательной камере сгорания подтверждают

ранее сделанное заключение о целесообразности использования композиционных топлив для снижения антропогенного воздействия объектов теплоэнергетики на окружающую среду.

Для установления влияния добавки диспергированной древесины в составе композиционного жидкого топлива на состав зольного остатка был проведен анализ полученной золы в соответствии с ГОСТ 10538-87. Результаты представлены в таблице 4.3 Также на основе анализа литературы составлена таблица 4.4 с данными о составе минеральных примесей [289, 325, 332, 333] в угле и биомассе.

Таблица 4.3 – Результаты химического анализа золы

Топливо	SiO <sub>2</sub> , %	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> ), %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	SO <sub>3</sub> , %	CaO, %	MgO,%
100% Уголь	49,2	17,4	2,6	1,0	2,2	1,2
50% Уголь, 50% вода	49,1	17,1	2,5	1,0	2,0	1,2
50% Угольный шлам, 50% вода	63,8	22,0	3,2	0,8	2,4	1,4
50% Угольный шлам, 45% вода, 5% опилки	63,7	19,7	5,7	1,8	3,3	2,1

Как видно из таблицы 4.3, для всех топливных образцов золы преобладающими компонентами являются оксиды кремния и алюминия. Этот результат обусловлен тем, что основой для суспензий являлся угольный шлам, в составе золы которого суммарное количество SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет более 80% (Таблица 4.3). Высокое содержание Al в золе суспензий может привести к удалению легколетучих веществ, таких как KCl (которые образуются при горении биомассы), из газового потока и образованию алюмосиликата калия KAlSiO<sub>4</sub>, который имеет высокую температуру плавления. Это вызывает повышение температуры плавления золы и снижение концентрации газообразных соединений щелочных металлов (калия и натрия).

Таблица 4.4 – Состав минеральных примесей в угле и биомассе [289, 325, 332, 333]

Оксид	Уголь	Биомасса
Источник SiO <sub>2</sub> в золе	<p>Кварц SiO<sub>2</sub> (&gt;1000 °C) 34-51%</p> <p>Каолинит Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> (300-1100 °C) 20-32%</p> <p>Хлорит (MgFe)<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub> (800-1000 °C) 2-3%</p> <p>Полевой шпат KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 1-3%</p>	<p>Кварц SiO<sub>2</sub> (&gt;1000 °C) 0.4–5.2%</p> <p>Плагиоклаз NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>–CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (1200-1600 °C) 0.1–0.4%</p> <p>Тридимит (SiO<sub>2</sub>) (900-1500 °C) 1-3.8%</p> <p>Кристобалит (SiO<sub>2</sub>) (700-1500 °C) 4.6-18.4%</p> <p>Кальсилит (KAlSiO<sub>4</sub>) (700-1100 °C) 1.2-2.9%</p> <p>Лейцит (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) (500–1100 °C) 1.9-5.1%</p>
Источник Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в золе	<p>Каолинит Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> (300-1100 °C) 20-32%</p> <p>Иллит (KH<sub>2</sub>O)Al<sub>2</sub>(AlSi)Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> (700–1100 °C) 7%</p> <p>Хлорит (MgFe)<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub> (800-1000 °C) 2-3%</p> <p>Полевой шпат KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 1-3%</p>	<p>Плагиоклаз (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>–CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) (1200-1600 °C) 0.4%</p> <p>Кальсилит (KAlSiO<sub>4</sub>) (700-1100 °C) 1.2-2.9%</p> <p>Лейцит (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) (500-1100 °C) 1.9-5.1%</p>
Источник Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в золе	<p>Пирит FeS<sub>2</sub> (680-800 °C) 3-5%</p> <p>Марказит FeS<sub>2</sub> (500-550 °C) 1%</p> <p>Сидерит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (400-800 °C) 2-3%</p> <p>Лимонит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (300-500 °C) 2-3%</p> <p>Хлорит (MgFe)<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub> (800-1000 °C) 2-3%</p>	<p>При анализе состава золы от сжигания биомассы не удастся обнаружить термически-устойчивых минеральных соединений с железом. По этой причине, железо относят к аморфной составляющей зольного остатка биомассы, может составлять более 50% от общей массы образующейся золы [71].</p>
Источник CaO в золе	<p>Кальцит CaCO<sub>3</sub> (600-900 °C) 3-6%</p> <p>Доломит CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (400-900 °C) 1-4%</p> <p>Анкерит Ca(MgFe)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (700-800 °C) 1%</p>	<p>Известь CaO (&gt;1000 °C) 0.4%</p> <p>Портландит Ca(OH)<sub>2</sub> (700-1100 °C) 2.2-10.4%</p> <p>Кальцит CaCO<sub>3</sub> (600-900 °C) 2.6-27.8%</p> <p>Витлокит Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (500-900 °C) 1.1-4.4%</p>

<p>Источник СаО в золе</p>	<p>Кальцит <math>\text{CaCO}_3</math> (600-900 °С) 3-6% Доломит <math>\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2</math> (400-900 °С) 1-4% Анкерит <math>\text{Ca}(\text{MgFe})(\text{CO}_3)_2</math> (700-800 °С) 1% Гипс <math>\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math> (100-200 °С) 1-3%</p>	<p>Известь СаО (&gt;1000 °С) 0.4% Портландит <math>\text{Ca}(\text{OH})_2</math> (700-1100 °С) 2.2-10.4% Кальцит <math>\text{CaCO}_3</math> (600-900 °С) 2.6-27.8% Витлокит <math>\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2</math> (500-900 °С) 1.1-4.4% Апатит <math>\text{Ca}(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH}, \text{CO}_3)</math> (900-1100 °С) 0.8-13.6% Карбонат кальция <math>\text{CaCO}_3</math> (750-1050 °С)</p>
<p>Источник MgO в золе</p>	<p>Доломит <math>\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2</math> (400-900 °С) 1-4% Анкерит <math>\text{Ca}(\text{MgFe})(\text{CO}_3)_2</math> (700-800 °С) 1% Хлорит <math>(\text{MgFe})_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8</math> (800-1000 °С) 2-3% Магнезит <math>\text{MgCO}_3</math> (650 °С) 1%</p>	<p>Периклаз <math>\text{MgO}</math> (700-1100 °С) 0.7-3.2% Магнезит <math>\text{MgCO}_3</math> (650 °С) 1-2% Сульфат магния <math>\text{MgSO}_4</math> (1100-1200 °С)</p>
<p>Источник SO<sub>3</sub> в золе</p>	<p>Пирит <math>\text{FeS}_2</math> (680-800 °С) 3-5% Марказит <math>\text{FeS}_2</math> (500-550 °С) 1% Гипс <math>\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math> (100-200 °С) 1-3% Ангидрит <math>\text{CaSO}_4</math> (1200-1300 °С) 1%</p>	<p>Ангидрит (<math>\text{CaSO}_4</math>) (500-900 °С) 2.3% Арканит (<math>\text{K}_2\text{SO}_4</math>) (500-1100 °С) 1.3-8.9%</p>
<p>Источник Na<sub>2</sub>O в золе</p>	<p>Плагиоклаз <math>\text{NaAlSi}_3\text{O}_8</math>– <math>\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8</math> (1200-1600 °С) 1-2%</p>	<p>Плагиоклаз <math>\text{NaAlSi}_3\text{O}_8</math>–<math>\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8</math> (1200-1600 °С) 0.4% Галит <math>\text{NaCl}</math> (500-900 °С) 1.3-8.9% Карбонат натрия <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math> (750-1050 °С)</p>

Источник $K_2O$ в золе	Московит $KAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$ (700– 1100 °С) 2-4% Полевой шпат $KAlSi_3O_8$ (800–1100 °С) 1-3%	Файрчильдит $K_2Ca(CO_3)_2$ (500-700 °С) 6.2% Бючлиит $K_2Ca(CO_3)_2$ (500-900 °С) 3.5% Калицинит $KHCO_3$ (500-900 °С) 1.4% Кальсилит $KAlSiO_4$ (700-1100 °С) 1.2-2.9% Лейцит $KAlSi_2O_6$ (500-1100 °С) 1.9-5.1% Арканит $K_2SO_4$ (500-1100 °С) 1.3-8.9% Сильвин $KCl$ (500-1100 °С) 0.4-0.8% Карбонат калия $K_2CO_3$ (750-1050 °С)
------------------------------	---	---

Анализ полученных экспериментальных данных также показал, что зола от сжигания суспензий с добавкой диспергированной древесины содержит в своем составе больше оксидов Fe, Ca, Mg. Также при сжигании данных топлив установлено повышенное содержания  $SO_3$  относительно суспензий без добавок. Данный оксид характеризует подвижные компоненты S в топливе, которые улавливаются в зольную часть в виде сульфатов, снижая, таким образом, концентрации  $SO_2$  в газовой смеси:



Повышенное содержание CaO и MgO в золе также подтверждает гипотезу о реакциях взаимодействия оксидов серы с соединениями данных металлов и осаждением последних в составе зольного остатка.

На рисунке 4.3 представлена технологическая схема, описывающая стадии приготовления и сжигания композиционных топлив. В зависимости от доступности сырья, в компонентный состав таких топлив могут входить уголь либо угольные отходы, различные виды биомассы и отработанных масел.

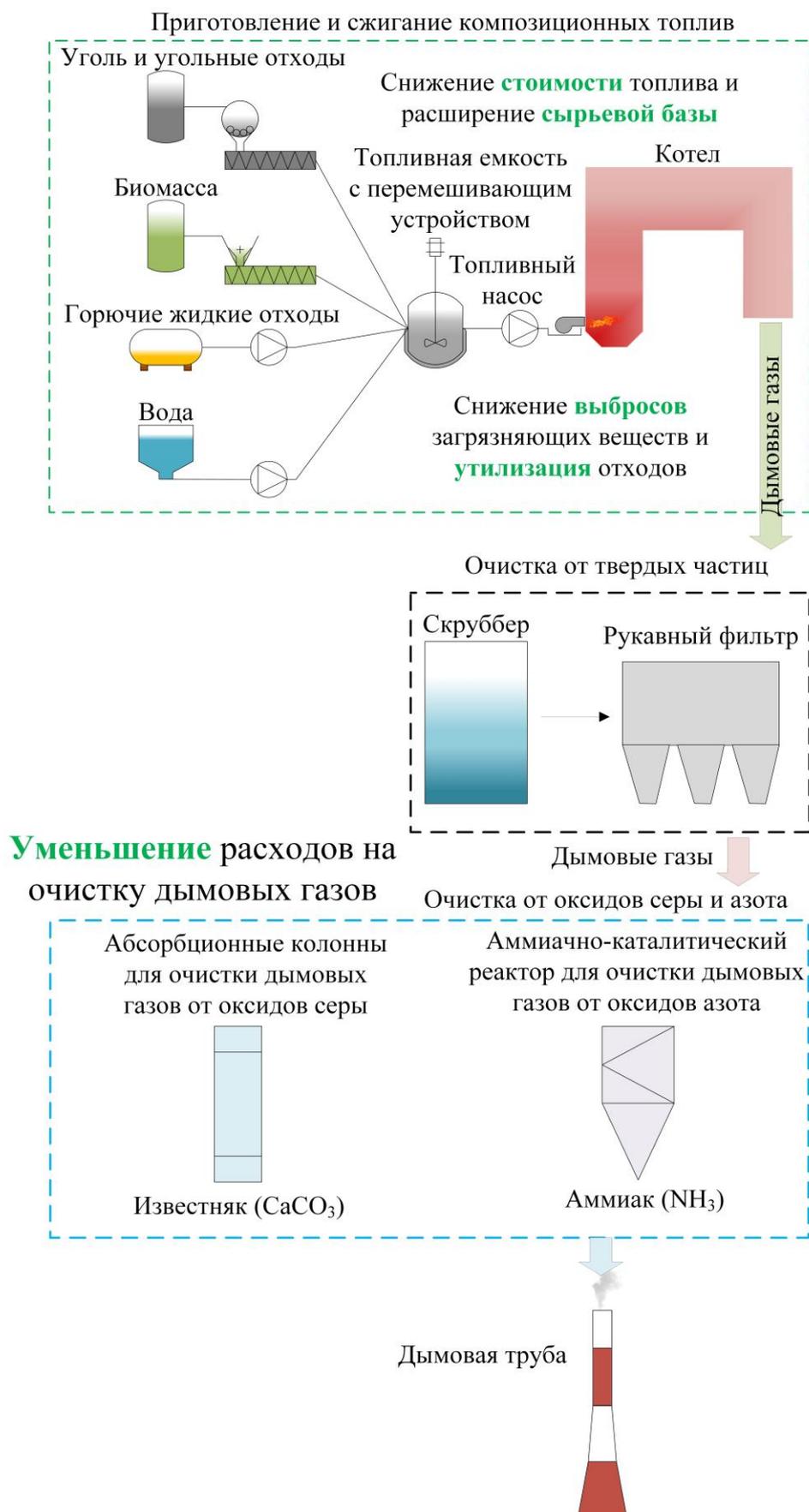


Рисунок 4.3 – Технологическая схема приготовления и сжигания композиционных жидких топлив на основе различных групп отходов

Перед приготовлением композиционного топлива используемые твердые компоненты (уголь и биомасса) измельчаются до достижения среднего размера частиц менее 200 мкм для достижения высоких показателей стабильности получаемой топливной суспензии [209, 334]. При использовании угольного шлама можно добиться дополнительной экономии материальных средств, обусловленной тем, что частицы угольного шлама имеют средний размер менее 100 мкм. Соответственно, не требуется дополнительное оборудование для измельчения. Согласно [335], благодаря исключению пылеугольных мельниц из состава систем топливного хозяйства ТЭС можно добиться снижения капитальных затрат на возведение энергоустановок на 1–4 млн. рублей. Далее твердые и жидкие компоненты в необходимых пропорциях поступают в емкость топливоприготовления, оборудованную перемешивающим устройством. Готовая топливная смесь насосом подается к форсункам горелок в камере сгорания котлоагрегата. Образующиеся при горении композиционного топлива дымовые газы содержат в своем составе меньше оксидов серы и азота. Соответственно, при попадании дымовых газов в устройства очистки можно добиться снижения расхода аммиака и суспензии известняка, использующихся в качестве основных реагентов в аппаратах мокрой абсорбционной очистки дымовых газов [336, 337]. Эффективность композиционных топлив с точки зрения стоимости топлива и сохранения ископаемых энергоресурсов ранее обосновывалась в широком перечне работ [335, 338]. Например, в [335] проведены технико-экономические расчеты перевода тепловой электрической станции с пылеугольного топлива на композиционное топливо. Показано, что в зависимости от установленных мощностей объектов энергогенерации, в год может быть сэкономлено от нескольких десятков до нескольких сотен миллионов рублей за счет замещения пылеугольного топлива в качестве основного энергоресурса.

Для оценки эффективности перехода действующих энергоустановок на композиционные жидкие топлива, а также проектирования новых энергоблоков, заточенных под сжигание таких топлив, целесообразно изучить объемы капиталовложений в системы очистки дымовых газов. Так, в [339] установлено, что

стоимость систем очистки дымовых газов составляет от 10 до 50% от общего объема капиталовложений при проектировании и эксплуатации котлоагрегатов. В качестве рассматриваемых систем очистки выбраны электрофильтры (очистка дымовых газов от золы), мокрая известняковая система очистки от оксидов серы и селективная каталитическая очистка от оксидов азота, что соответствует схеме, представленной на рисунке 4.3. При этом, для энергоблоков мощностью менее 300 МВт внедрение капиталоемких систем очистки дымовых газов является неэффективным. Например, для энергоблока мощностью 100 МВт удельные капиталовложения составляют от 250 до 500 \$/кВт, а для энергоблока мощностью 800 МВт – от 250 до 265 \$/кВт. В [340, 341] отмечается, что стоимость установок для очистки дымовых газов от оксидов серы составляет порядка 80–110 тыс. \$ за единицу, а стоимость очистки дымовых газов от соответствующего оксида около 600–650 \$/тонну SO<sub>2</sub>. Авторами [342–344] установлено, что стоимость очистки дымовых газов объектов теплоэнергетики от оксидов азота лежит в диапазоне от 700 до 1700 \$/тонну NO<sub>x</sub>, и зависит, главным образом, от используемого топлива и параметров работы энергоустановки.

Основываясь на данных по стоимости очистки дымовых газов от оксидов серы и азота можно провести первичную оценку экономического эффекта от снижения концентраций данных загрязняющих веществ. В [345] представлена оценка выбросов оксидов серы и азота котельными Томской области. Объектами исследования в работе выступает 7 котельных разной мощности (от 0,46 до 3,77 МВт), эксплуатирующие котлоагрегаты производительностью менее 30 Гкал/час. Совокупно при сжигании углей Кузнецкого угольного бассейна выбросы оксидов азота составили порядка 0,25 тонн/год, а выбросы оксидов серы – порядка 36,40 тонн/год. Согласно результатам, полученным в ходе настоящего исследования при сжигании жидких композиционных топлив в испытательной камере сгорания, при использовании таких топлив концентрации оксидов азота в составе дымовых газов снижаются в 1,42–1,55 раз, а оксидов серы – в 1,6–4 раза. Принимая за стоимость очистки дымовых газов величины в 625 \$/тонну SO<sub>2</sub> и 1200 \$/тонну NO<sub>x</sub> (средние стоимости данных процессов на основе анализа работ

[340–344]) можно сделать заключение, что благодаря использованию композиционных жидких топлив можно добиться снижения затрат очистку дымовых газов от оксидов азота и серы на 16–33 тыс.\$/год при переводе исследуемых в [345] котельных с пылеугольного топлива на композиционные жидкие топлива.

Таким образом, преимуществами реализации такой схемы служат снижение стоимости вырабатываемой тепловой энергии, расширение сырьевой базы топливно-энергетического сектора, а также снижение антропогенных выбросов и попутная утилизация различных групп отходов с получением тепловой энергии. Помимо этого, данная технология позволит снизить затраты на технологии удаления загрязняющих веществ из дымовых газов, поскольку на этапе сжигания топлив концентрации оксидов азота и серы окажутся ниже, чем при сжигании пылеугольного топлива.

#### **4.2 Сжигание композиционных топливных пеллет**

На рисунке 4.4 представлены максимальные (*a*) и средние (*б*) температуры в испытательной камере (Рисунок 2.5) при сжигании топливных пеллет. Средняя температура в камере сгорания определялась с помощью термопарных измерений с момента зажигания образцов до прекращения горения. Наибольшие максимальные температуры зафиксированы при горении пеллет без добавок. Данный результат объясняется быстрым газофазным горением пеллет без добавок, что привело к кратковременному локальному повышению температуры в зоне горения. Пеллеты с картоном и с пластиком, а также с их смесью характеризовались наибольшей средней температурой в камере сгорания (Рисунок 4.4б) вследствие большей плотности образцов и, соответственно, более длительного и равномерного тления. Учитывая незначительные различия в максимальной и средней температурах (не более 4–5 °С), можно сказать, что часть опилок в составе пеллет может быть заменена отходами без существенного изменения рабочих температур объекта тепловой генерации.

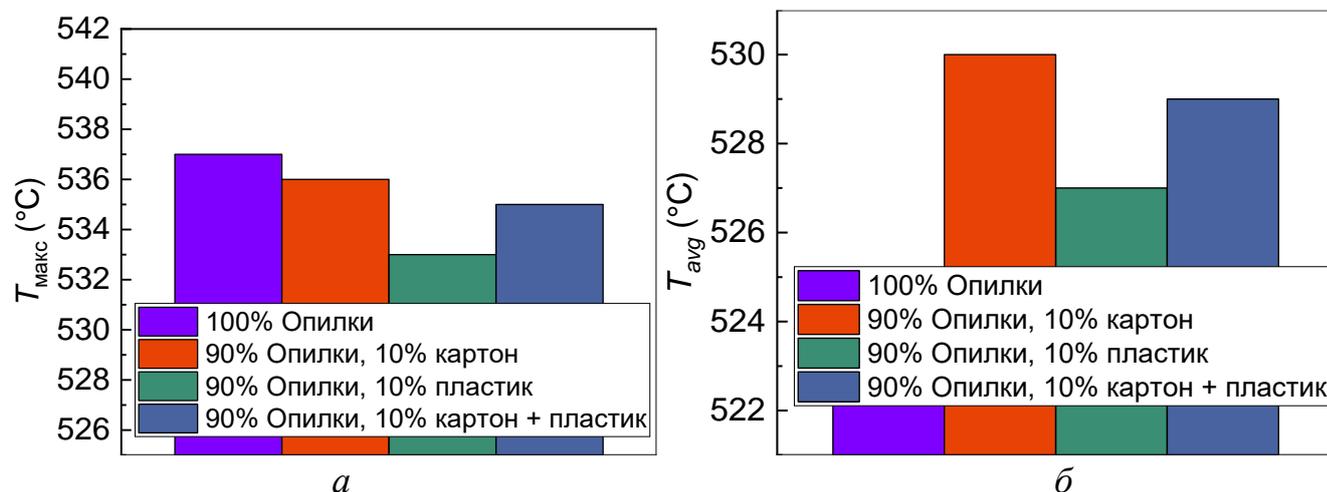


Рисунок 4.4 – Максимальные (а) и средние (б) температуры в камере сгорания при сжигании исследуемых топливных пеллет [233]

На рисунке 4.5 показаны тренды изменения  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{NO}_x$ . На рисунке 4.6 показаны средние концентрации газов в составе продуктов сгорания топливных пеллет. В ходе эксперимента выделены две стадии горения. Пламенное горение наблюдалось до тех пор, пока концентрации  $\text{CO}_2$  в составе продуктов сгорания не достигали экстремума. Затем начиналось тление, сопровождающееся выделением  $\text{CO}$  и снижением концентраций  $\text{CO}_2$  в дымовых газах. Максимальные концентрации  $\text{CO}_2$  (7,9%) зафиксированы при горении пеллет с картоном через 830 секунд после зажигания. После достижения максимума содержание  $\text{CO}_2$  в дымовых газах быстро снижалось. Средние концентрации  $\text{CO}_2$  с добавлением пластика и смеси пластика и картона на 6% выше (Рисунок 4.6а). Максимальное содержание  $\text{CO}$  (0,72%) зафиксировано при горении пеллет, содержащих смесь пластика и картона. Пиковые концентрации  $\text{CO}$  зафиксированы через 985 секунд после зажигания в момент, когда содержание  $\text{CO}_2$  не превышало 5%. Аналогичные результаты получены при горении пеллет без добавок. Максимальные концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  зафиксированы через 755 секунд и 1115 секунд после начала горения. Таким образом, временные характеристики выделения компонентов дымовых газов при горении пеллет с добавками и без них в испытательной камере практически идентичны. Интересно, что при сжигании пеллет без добавок содержание  $\text{CO}$  в составе дымовых газов не превышало 0,005% в первые 655 секунд после зажигания.

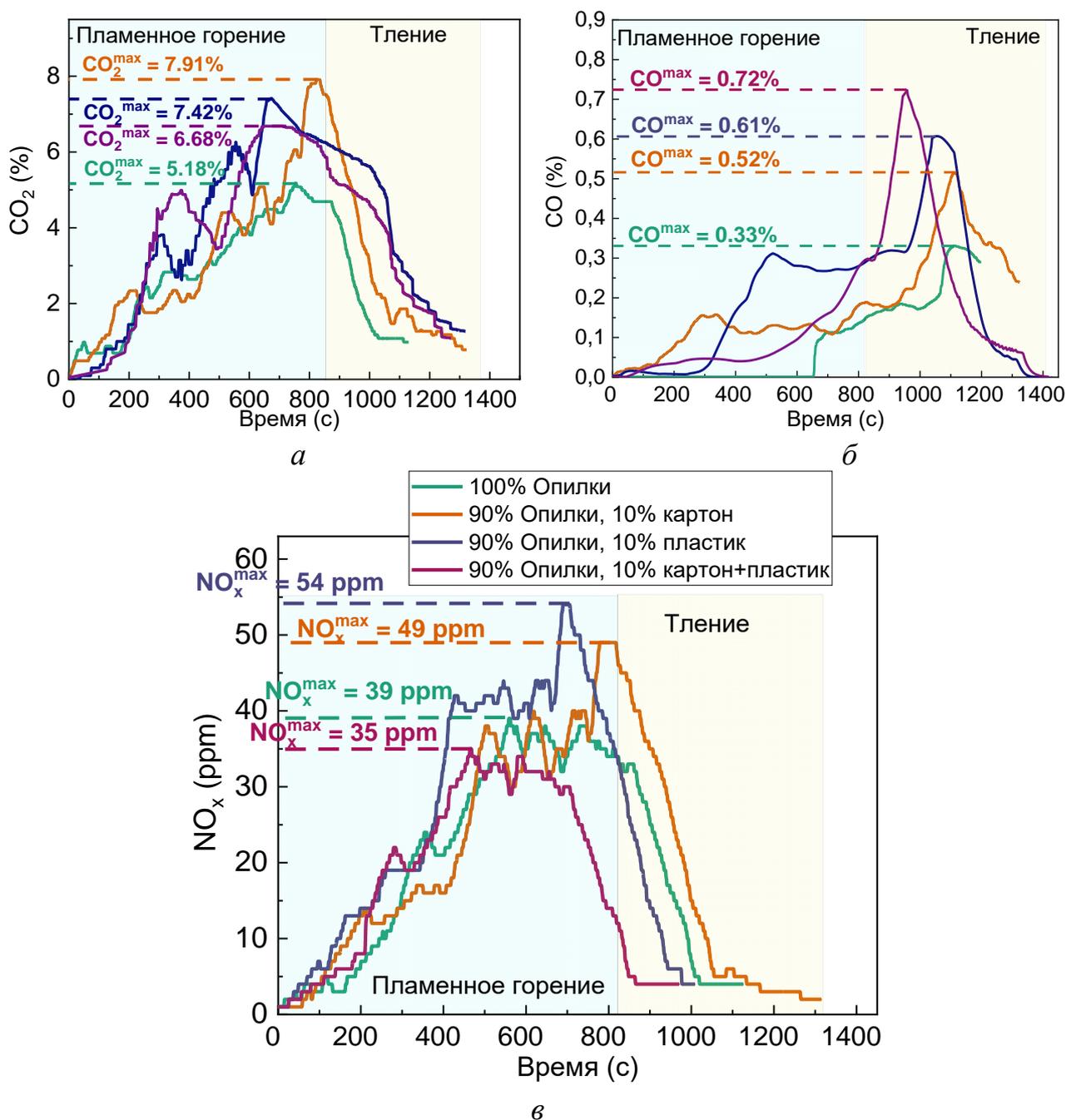


Рисунок 4.5 – Тренды  $CO_2$  (а),  $CO$  (б) и  $NO_x$  (в) в составе продуктов сгорания [233]

В то же время при сжигании пеллет с картоном, пластиком или их смесью концентрации  $CO$  в дымовых газах в этом временном интервале не превышали 0,15%, 0,13% и 0,3%, соответственно. Раннее выделение  $CO$  при сжигании пеллет с картоном обусловлено их высокой плотностью. При недостатке окислителя в зоне горения это приводило к тлению и меньшей скорости термического окисления. Максимальные концентрации оксидов азота (54 ppm) зафиксированы при сжигании

пеллет с пластиком на стадии пламенного горения и по времени совпадали с максимальными концентрациями  $\text{CO}_2$ . Несмотря на более низкие пиковые концентрации  $\text{NO}_x$  (39 ppm) при сжигании пеллетного топлива без добавок, средние концентрации оксидов азота для всех видов топлива отличались не более чем на 5 ppm (Рисунок 4.5в).

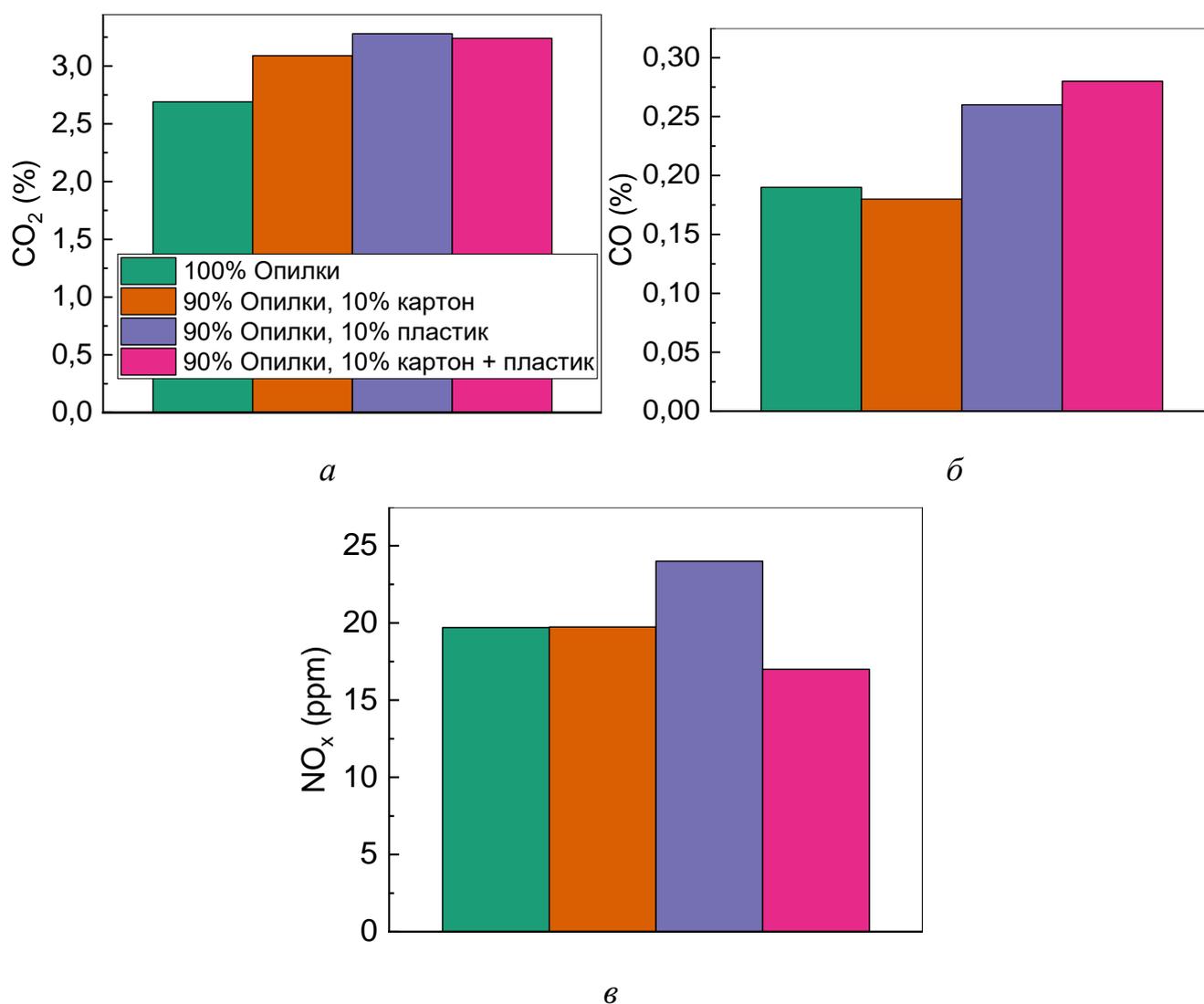


Рисунок 4.6 – Средние концентрации  $\text{CO}_2$  (а), CO (б) и  $\text{NO}_x$  (в) в составе продуктов сгорания [233]

Концентрации  $\text{SO}_2$  не превышали 3 ppm. Различия в условиях горения (объем образца сжигаемого топлива, температура, подача кислорода, коэффициент избытка воздуха) не позволяют напрямую сравнивать полученные данные с результатами лабораторных исследований. Существенные расхождения

наблюдались в концентрациях антропогенных выбросов (кроме  $\text{NO}_x$ ). В экспериментах с испытательной камерой не наблюдалось существенной разницы в составе продуктов сгорания и концентрации газообразных веществ при варьировании типа добавки. Таким образом, в состав древесных пеллет может быть включен любой из исследуемых отходов без существенного изменения состава газообразных продуктов сгорания.

На рисунке 4.7 представлен зольный остаток пеллет при 500-кратном увеличении с помощью сканирующего электронного микроскопа. Зольный остаток от сжигания пеллет без добавок (Рисунок 4.7а) содержал довольно крупные агломераты (более 200 мкм) с хлопьевидно-волоконистой структурой. При добавлении картона (Рисунок 4.7б) зольный остаток имел более пористую структуру с более мелкими частицами и большими размерами пор по сравнению с золой древесных пеллет. В обрамлении частиц диспергированной древесины отчетливо просматривается волокнистая структура, характерная для картона. Пористая структура облегчала доступ окислителя в зону горения, что ускоряло выгорание образца топлива. При добавлении пластика (Рисунок 4.7в) зольный остаток содержал как крупные агломераты, так и мелкие частицы. Присутствуют трубчатые частицы с гладкими краями (красные области на Рисунке 4.7в) и агломераты с низкой пористостью (желтая область на Рисунке 4.7в). На рисунке 4.7г представлена морфология зольного остатка от сгорания образца с добавкой картона и пластика. На снимке виден крупный агломерат спекшегося зольного остатка. Это говорит о том, что пластик и картон, присутствующие в составе топливных гранул, образуют агломераты в зольном остатке, что может привести к налипанию золы на колосники в котельном агрегате в долгосрочной перспективе.

Результаты анализа химического состава зольного остатка приведены в таблице 4.5. Согласно полученным данным, зола после сжигания древесных пеллет без добавок содержит больше соединений железа и кремния, чем топливо из диспергированной древесины с картоном и пластиком. Такой состав золы может быть обусловлен песком и глиной, обнаруженными в образцах после сбора и транспортировки древесины, а также в процессе производства опилок.

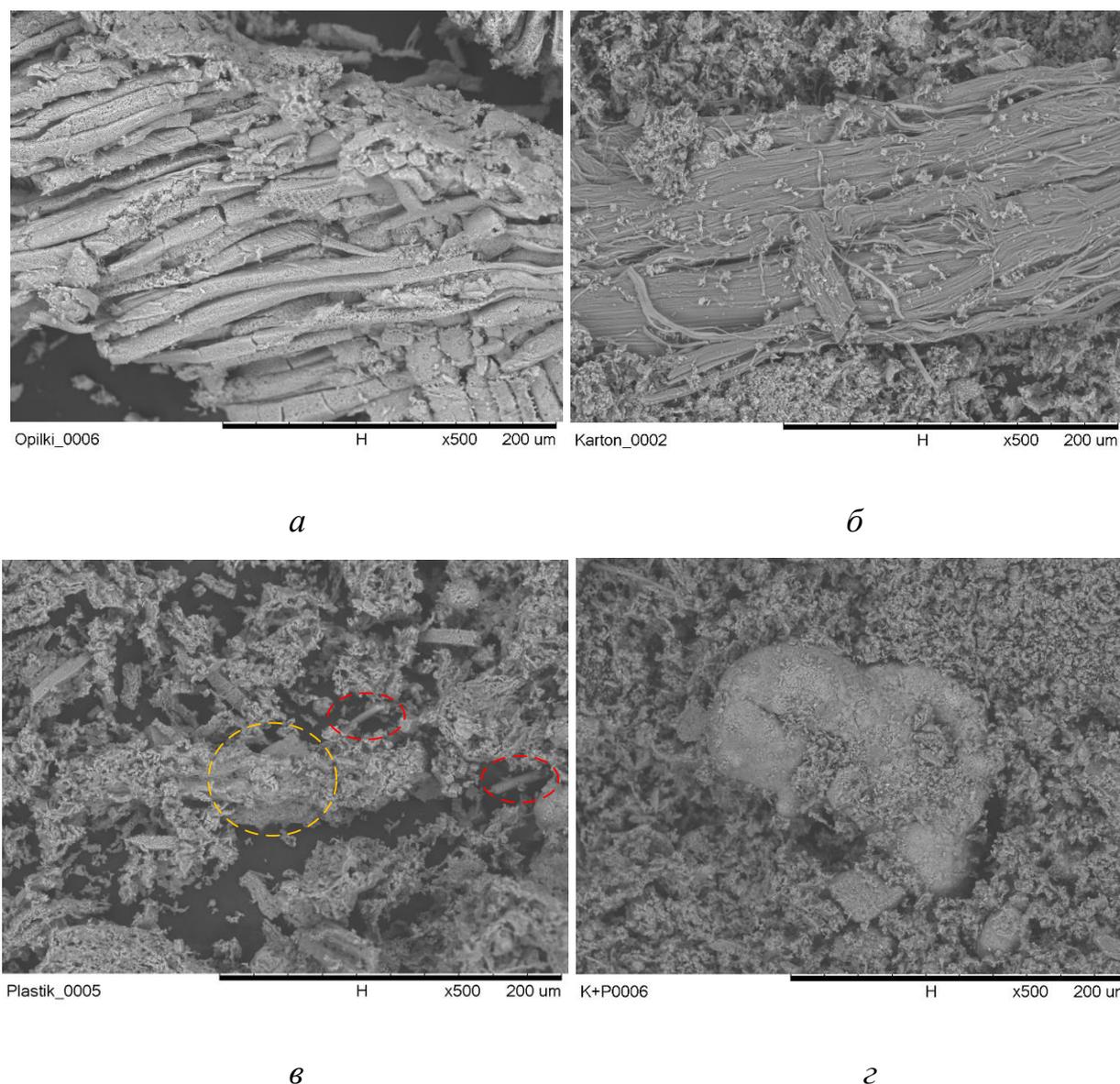


Рисунок 4.7 – Изображения зольного остатка: (а) 100% опилки; (б) 90% опилки, 10% картон; (в) 90% опилки, 10% пластик; (г) 90% опилки, 10% картон + пластик [233]

Зола, оставшаяся после сжигания пеллет «90% опилки, 10% картон», содержала больше щелочноземельных металлов ( $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ ), которые могли бы катализировать горение. Концентрация щелочноземельных металлов влияет на эффективность улавливания и удержания серы в золе. Неорганическая сера из сульфата аммония не только производит  $\text{SO}_2$ , но также может превращаться в  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{CaSO}_4$  и накапливаться в золе. Низкая температура плавления этих сульфатов вызывает агломерацию частиц золы и увеличивает плавкость остатка

зола. Это приводит к отложению зола на стенках топочной камеры, проблемам с зажиганием и плохим условиям горения, что отрицательно сказывается на эффективности сгорания котла.

Таблица 4.5 – Результаты химического анализа зола [233]

Состав	SiO <sub>2</sub> , %	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> )	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	SO <sub>3</sub> , %	CaO, %	MgO, %	R <sub>B/A</sub>
100% опилки	15,2	3,1	11,8	1,5	36,6	6,4	2,99
90% опилки, 10% картон	13,8	6,9	5,9	2,8	46,3	5,6	2,79
90% опилки, 10% пластик	4,6	6,3	2,4	1,3	35,5	5,2	3,96
90% опилки, 10% картон + пластик	8,0	8,9	3,3	1,8	36,8	7,1	2,80

Также сжигание пеллет с картоном характеризовалось повышенным содержанием SO<sub>3</sub>, чем сжигание других пеллет. SO<sub>3</sub> характеризует подвижные компоненты серы в топливе, которые улавливаются в виде сульфатов в золе. Высокое содержание CaO и MgO в золе также подтверждает взаимодействие оксидов серы с соединениями этих металлов, а также отложение последних в зольном остатке. Для оценки характеристик шлакования рассчитывалось щелочно-кислотное отношение (R<sub>B/A</sub>) по формуле [346]:

$$R_{B/A} = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2). \quad (4.5)$$

Выполненные расчеты показали, что соотношение основания и кислоты снизилось с 2,99 до 2,80 при использовании в пеллетах картона и смеси картона с пластиком. Это означает, что снижается склонность зола к шлакованию при использовании древесных отходов с картоном. Это является важным преимуществом композитных пеллет. Добавление только пластика привело к увеличению индекса R<sub>B/A</sub>, что обусловлено низким содержанием оксидов кремния в составе зола.

На рисунке 4.8 представлена технологическая схема приготовления и сжигания пеллетированных композиционных топлив. Данная схема включает в

себя три основных этапа: приемка и хранение сырья, подготовка сырья и изготовление пеллетированных композиционных топлив, сжигание пеллетированных топлив.

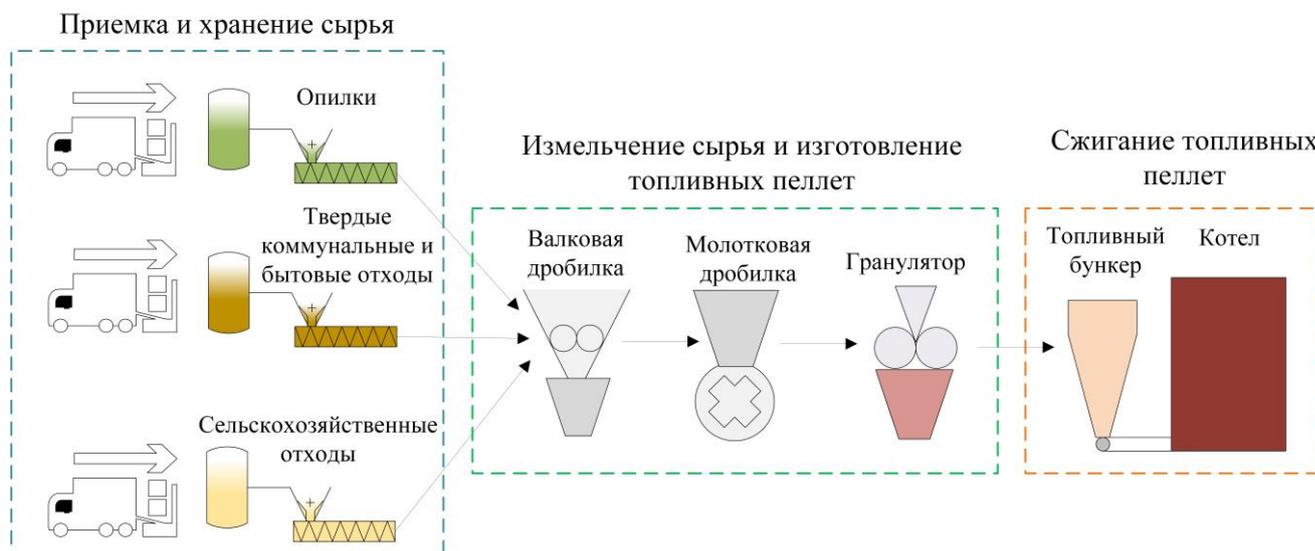


Рисунок 4.8 – Технологическая схема приготовления и сжигания пеллетированных композиционных топлив на основе различных групп отходов

На первом этапе осуществляется отгрузка компонентов топливных пеллет в емкости-накопители, оборудованные системой конвейеров для подачи сырья на производственную линию. Второй этап включает в себя двух стадийное измельчение сырья при помощи валковой и молотковой дробилок. Преимуществами данных систем измельчения является возможность работы с неоднородным по размеру и составу сырьем (например, в случае использования в качестве компонентов топливных пеллет смеси из нескольких видов бытовых или коммунальных отходов). Далее измельченное сырье направляется к гранулятору, где продавливается валиками через матрицу с отверстиями определённого диаметра (как правило, от 4 до 12 мм). Изготовленные топливные пеллеты направляются к бункеру котлоагрегата, откуда поступают в котел для дальнейшего сжигания. В зависимости от доступного вида сырья, размеров отапливаемых помещений и необходимых объемов производства пеллетированного композиционного топлива, данная схема может быть легко масштабирована путем

увеличения количества линий по изготовлению топливных пеллет. Помимо утилизации отходов, вовлечение в состав пеллетированного композиционного топлива добавочных компонентов может способствовать улучшению прочностных характеристик. Например, использование добавки картона с массовыми долями 5–15% способствует увеличению устойчивости пеллет к вибрационным нагрузкам при транспортировке на 5–8% относительно пеллет без добавок, что снижается количество брака при отгрузке топлива потребителю [233].

Таким образом, полученные результаты можно использовать для обоснования возможности включения в состав пеллет компонентов из числа отходов без увеличения воздействия на окружающую среду, вызванного выбросами загрязняющих газов. Любой рассматриваемый тип добавок может быть использован в составе пеллет для комплексного подхода к устойчивому управлению твердыми бытовыми отходами, снижения зависимости от ископаемого топлива для производства электроэнергии и диверсификации источников энергии.

### **Выводы по четвертой главе**

1) При сжигании композиционных топлив на основе угля и угольного шлама в испытательной камере сгорания средние концентрации  $\text{CO}_2$  снизились на 42–60%,  $\text{CO}$  – на 17–39%, оксидов азота – на 42–55%, а оксидов серы – на величину до 4 раз. При сопоставлении с результатами, полученными в лабораторных условиях, установлено, что зарегистрированные эффекты снижения концентраций загрязняющих веществ в составе дымовых газов, полученные в лабораторных условиях, сохраняются при переходе к полноразмерным камерам сгорания.

2) Полученные при сжигании композиционных пеллет в испытательной камере сгорания результаты обосновывают возможность утилизации отходов сельского хозяйства, деревоперерабатывающей промышленности, коммунальных отходов путем включения в состав пеллетированного топлива на основе древесной биомассы. Данный подход позволяет расширить сырьевой сектор предприятий по изготовлению пеллетированных топлив, а также утилизировать накопленные и вновь образующиеся объемы отходов без увеличения антропогенного воздействия

энергоустановок на окружающую среду. Анализ зольного остатка при сжигании композиционных топливных пеллет с добавками картона демонстрирует снижение склонности получаемой золы к шлакованию, что является важным преимуществом с точки зрения долговечности и надежности твердотопливных котлоагрегатов.

3) Разработаны концептуальные схемы приготовления и сжигания композиционных топлив на основе различных групп отходов, позволяющие добиться снижения антропогенных выбросов, а также стоимости генерируемой тепловой энергии. Применение предложенного подхода позволяет расширить сырьевую базу топливно-энергетического сектора и утилизировать накопившиеся и вновь образующиеся объемы промышленных и коммунальных отходов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Определена номенклатура основных антропогенных выбросов, образующихся при сжигании традиционных ископаемых энергоресурсов объектами энергетики. Установлено влияние продуктов сгорания ископаемых топлив на здоровье людей и состояние окружающей среды.

2) Проанализированы современные технологии снижения антропогенных выбросов, внедряемые на объектах энергетического сектора, а также современных альтернативных способов преобразования и утилизации газовых выбросов, заключающийся в использовании твердых и жидких композиционных топлив.

3) Определена номенклатура компонентов из числа отходов и их концентрации в составе композиционных топлив. Доли добавочных компонентов в составе композиционных топлив выбраны в диапазоне 5–15%. Разработаны подходы к созданию пеллетированных и жидких композиционных топлив.

4) Разработаны экспериментальные методики и спроектированы стенды для исследования характеристик термической конверсии композиционных топлив.

5) Определены характеристики термической конверсии, а также состав продуктов сгорания композиционных топлив различного компонентного состава при варьировании температуры окислительной среды в камере сгорания.

6) Сформулированы обобщающие выражения, позволяющие определить эффективность использования пеллетированных и жидких композиционных топлив с учетом их энергетических, экологических и технико-экономических характеристик.

7) Выполнен сравнительный анализ показателей эффективности традиционных и альтернативных композиционных топлив. Наибольшим показателем относительной эффективности в исследуемом температурном диапазоне окислительной среды в камере сгорания характеризуется композиционное топливо «угольный шлак 50%, вода 45%, опилки 5%». Данный результат обуславливается его наилучшими экологическими характеристиками и высокими значениями по другим рассматриваемым параметрам. По сравнению с

углем, эффективность данного композиционного топлива оказалась выше на 32–42% в зависимости от температуры окислительной среды в камере сгорания. Наименьшим относительным показателем эффективности среди композиционных топлив на всем исследуемом температурном диапазоне характеризуется топливная суспензия на основе угольного шлама и воды. По сравнению с углем, относительный показатель эффективности данного композиционного топлива оказался выше на 15–24%.

8) Результаты экспериментов по сжиганию композиционных топлив в камерах сгорания полноразмерных стендов подтверждают заключения о перспективности их внедрения в энергетический сектор. По сравнению с пылеугольным топливом, выбросы  $\text{CO}_2$  снизились на величину до 60%, выбросы  $\text{NO}_x$  – до 55%, а выбросы оксидов серы уменьшились на величину до 4 раз при использовании композиционных топлив. При сжигании пеллетированных топлив на основе диспергированной древесины и различных коммунальных отходов установлено, что при внедрении последних в состав топлива с массовой концентрацией не более 15% не наблюдается значительных различий в составе дымовых газов. Соответственно, это позволяет расширить сырьевую базу для изготовления пеллетированных топлив, а также выбирать состав исходя из эксплуатационных свойств получаемого топлива и доступности используемых компонентов.

9) Разработана концептуальная схема сжигания композиционных топлив на основе различных групп отходов, позволяющая добиться снижения антропогенных выбросов, а также стоимости генерируемой тепловой энергии. Применение предложенного подхода позволяет расширить сырьевую базу топливно-энергетического сектора и утилизировать накопившиеся и вновь образующиеся объемы угольных, промышленных и сельскохозяйственных отходов.

10) Сформулированы рекомендации по использованию результатов диссертационного исследования.

## СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ТГ – термогравиметрический анализ;

ДТГ – дифференциально-термогравиметрический анализ;

$A$  – полнота выгорания топлива, %;

$A^d$  – зольность в сухом состоянии, %;

$A_n$  – относительный показатель эффективности топлива;

$C^{daf}$  – содержание углерода на сухое беззольное состояние, %;

CO – концентрации угарного газа, %;

CO<sub>2</sub> – концентрации углекислого газа, %;

$E_a$  – энергия активации, кДж/моль;

$E_{CO_2}$  – нормированное относительно единицы тепловой энергии значение концентраций углекислого газа, %/кДж;

$E_{NO_x}$  – нормированное относительно единицы тепловой энергии значение концентраций оксидов азота, %/кДж;

$E_{SO_2}$  – нормированное относительно единицы тепловой энергии значение концентраций оксидов серы, %/кДж;

$H^{daf}$  – содержание водорода на сухое беззольное состояние, %;

$k_0$  – предэкспоненциальный множитель, с<sup>-1</sup>;

$M_{CO_2}$  – массовая концентрация углекислого газа, мг/с;

$M_{NO_x}$  – массовая концентрация оксидов азота, мг/с;

$M_{SO_2}$  – массовая концентрация оксидов серы, мг/с;

$M_{CO_2}^{max}$  – максимальная массовая концентрация углекислого газа, мг/с;

$M_{NO_x}^{max}$  – максимальная массовая концентрация оксидов азота, мг/с;

$M_{SO_2}^{max}$  – максимальная массовая концентрация оксидов серы, мг/с;

$M'_{CO_2}$  – удельная концентрация выбросов углекислого газа на килограмм условного топлива, г/кг у.т.;

$M'_{NO_x}$  – удельная концентрация выбросов оксидов азота на килограмм условного топлива, г/кг у.т.;

$M_{SO_2}$  – удельная концентрация выбросов оксидов серы на килограмм условного топлива, г/кг у.т.;

$N^{daf}$  – содержание азота на сухое беззольное состояние, %;

$NO_x$  – концентрация оксидов азота, ppm;

$O^{daf}$  – содержание кислорода на сухое беззольное состояние, %;

$P_{CO_2}$  – нормированное относительно массы значение концентрации углекислого газа, %/Г;

$P_{CO_2}$  – нормированное относительно массы значение концентрации оксидов азота, ppm/Г;

$P_{CO_2}$  – нормированное относительно массы значение концентрации оксидов серы, ppm/Г;

$Q_{s,v}^a$  – высшая теплота сгорания, МДж/кг;

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;

$R_{comb\_max}$  – максимальная скорость потери массы при термическом окислении, %/мин;

$R_{dec\_max}$  – максимальная скорость потери массы при термическом разложении, %/мин;

$R_{max}$  – максимальная скорость потери массы, %/мин;

$S_t^d$  – массовая доля общей серы на сухое состояние, %;

$SO_x$  – концентрация оксидов серы, ppm;

$T_b$  – температура окончания термического окисления, °С;

$T_{comb\_max}$  – температура, соответствующая максимальной скорости потери массы при термическом окислении, °С.

$T_{dec\_max}$  – температура, соответствующая максимальной скорости потери массы при термическом разложении, °С.

$T_{max}$  – температура, соответствующая максимальной скорости потери массы, °С;

$T_g$  – температура в камере сгорания, °С;

$T_{ign}$  – температура зажигания топлива, °С;

$T_{in}$  – температура начала термического разложения, °С;

$V^{daf}$  – выход летучих веществ на сухую беззольную массу топлива, %;

$W^a$  – влажность, %;

$\alpha$  – коэффициент избытка воздуха в месте отбора пробы;

$\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;

$\tau_{d1}$  – время задержки газофазного зажигания, с;

$\tau_{d2}$  – время задержки гетерогенного зажигания, с.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nikitin, A.D. Anthropogenic emissions from the combustion of composite coal-based fuels / A.D. Nikitin, G.S. Nyashina, A.F. Ryzhkov, P.A. Strizhak // *Science of The Total Environment*. – 2021. – Vol. 772. – P. 144909.
2. Zakari, A. The effect of energy consumption on the environment in the OECD countries: economic policy uncertainty perspectives / A. Zakari, F.F. Adedoyin, F.V. Bekun // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2021. – Vol. 28, № 37. – P. 52295–52305.
3. IEA. World Energy Outlook 2021. – 2021. – URL: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021>.
4. Liu, T. Solid fuel use for heating and risks of breast and cervical cancer mortality in China / T. Liu, Y. Song, R. Chen, R. Zheng, S. Wang, L. Li // *Environmental Research*. – 2020. – Vol. 186. – P. 109578.
5. Insian, W. Size-fractionated PM-bound PAHs in urban and rural atmospheres of northern Thailand for respiratory health risk assessment / W. Insian, N. Yabueng, W. Wiriya, S. Chantara // *Environmental Pollution*. – 2022. – Vol. 293. – P. 118488.
6. Arslan, H. The relationship between air pollutants and respiratory diseases for the western Turkey / H. Arslan, H. Baltaci, U.A. Sahin, B. Onat // *Atmospheric Pollution Research*. – 2022. – Vol. 13, № 2. – P. 101322.
7. Xie, G. zhi. Accelerated methane emission from permafrost regions since the 20th century / G. zhi Xie, L. peng Zhang, C. ying Li, W. dong Sun // *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. – 2023. – Vol. 195. – P. 103981.
8. Vamvuka, D. Evaluation of municipal wastes as secondary fuels through co-combustion with woody biomass in a fluidized bed reactor / D. Vamvuka, S. Alexandrakis, I. Papagiannis // *Journal of the Energy Institute*. – 2020. – Vol. 93, № 1. – P. 272–280.
9. Vershinina, K. Coal and petroleum-derived components for high-moisture fuel slurries / K. Vershinina, S. Shevyrev, P. Strizhak // *Energy*. – 2021. – Vol. 219. – P. 119606.

10. Dorokhov, V. V. Anthropogenic emissions from coal-water slurry combustion: Influence of component composition and registration methods / V. V. Dorokhov, G.S. Nyashina, P.A. Strizhak // *Environmental Research*. – 2023. – Vol. 223. – P. 115444.
11. Meng, Z. Interaction between dispersant and coal slime added in semi-coke water slurry: An experimental and DFT study / Z. Meng, Z. Yang, Z. Yin, Y. Li, X. Ju, Y. Yao, J. long // *Applied Surface Science*. – 2021. – Vol. 540. – P. 148327.
12. Vershinina, K.Y. Combustion dynamics of droplets of aqueous slurries based on coal slime and waste oil / K.Y. Vershinina, V. V. Dorokhov, D.S. Romanov, P.A. Strizhak // *Journal of the Energy Institute*. – 2022. – Vol. 104. – P. 98–111.
13. Kaza, S. *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050* / *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*. – Washington, DC: The World Bank, 2018. – 274 p.
14. Zhao, Z. Energy utilization of coal-coking wastes via coal slurry preparation: The characteristics of slurring, combustion, and pollutant emission / Z. Zhao, R. Wang, L. Ge, J. Wu, Q. Yin, C. Wang // *Energy*. – 2019. – Vol. 168. – P. 609–618.
15. Chen, D. Effect of pyrolysis temperature on the chemical oxidation stability of bamboo biochar / D. Chen, X. Yu, C. Song, X. Pang, J. Huang, Y. Li // *Bioresource Technology*. – 2016. – Vol. 218. – P. 1303–1306.
16. Xinjie, L. Co-combustion of wheat straw and camphor wood with coal slime: Thermal behaviour, kinetics, and gaseous pollutant emission characteristics / L. Xinjie, Z. Shihong, W. Xincheng, S. Jinai, Z. Xiong, W. Xianhua, Y. Haiping, C. Hanping // *Energy*. – 2021. – P. 121292.
17. Zhou, K. Ignition and combustion behaviors of single coal slime particles in CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> atmosphere / K. Zhou, Q. Lin, H. Hu, F. Shan, W. Fu, P. Zhang, X. Wang, C. Wang // *Combustion and Flame*. – 2018. – Vol. 194. – P. 250–263.
18. Mohanty, M. A systematic review exploring the utilization of coal mining and processing wastes as secondary aggregate in sub-base and base layers of pavement / M. Mohanty, D.R. Biswal, S.S. Mohapatra // *Construction and Building Materials*. – 2023. – Vol. 368. – P. 130408.

19. Acordi, J. Waste valorization of coal mining waste from a circular economy perspective: A Brazilian case study based on environmental and physicochemical features / J. Acordi, L. Simão, M.N.S. Faraco, C.H. Borgert, E. Olivo, O.R.K. Montedo, F. Raupp-Pereira // *Resources Policy*. – 2023. – Vol. 80. – P. 103243.
20. Vershinina, K.Y. The prospects of burning coal and oil processing waste in slurry, gel, and solid state / K.Y. Vershinina, G.S. Nyashina, V.V. Dorokhov, N.E. Shlegel // *Applied Thermal Engineering*. – 2019. – Vol. 156. – P. 51–62.
21. Pinchuk, V.A. The effect of water phase content in coal-water fuel on regularities of the fuel ignition and combustion / V.A. Pinchuk, T.A. Sharabura, A. V Kuzmin // *Fuel Processing Technology*. – 2019. – Vol. 191. – P. 129–137.
22. Fu, B. Co-combustion of industrial coal slurry and sewage sludge: Thermochemical and emission behavior of heavy metals / B. Fu, G. Liu, M.M. Mian, C. Zhou, M. Sun, D. Wu, Y. Liu // *Chemosphere*. – 2019. – Vol. 233. – P. 440–451.
23. Bi, H. Combustion behavior, kinetics, gas emission characteristics and artificial neural network modeling of coal gangue and biomass via TG-FTIR / H. Bi, C. Wang, Q. Lin, X. Jiang, C. Jiang, L. Bao // *Energy*. – 2020. – Vol. 213. – P. 118790.
24. Tejaswini, M.S.S.R. Co-combustion of multilayered plastic waste blend with biomass: Thermokinetics and synergistic effect / M.S.S.R. Tejaswini, P. Pathak // *Fuel*. – 2023. – Vol. 337. – P. 127168.
25. García, R. Co-pelletization of pine sawdust and refused derived fuel (RDF) to high-quality waste-derived pellets / R. García, M.P. González-Vázquez, F. Rubiera, C. Pevida, M. V. Gil // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – Vol. 328. – P. 129635.
26. Qi, X. Numerical simulation of municipal waste and food digestate blending combustion and NO<sub>x</sub> reduction under oxygen-enriched atmospheres / X. Qi, X. Ma, Z. Yu, Z. Huang, W. Teng // *Fuel*. – 2023. – Vol. 345. – P. 128115.
27. Liu, B. Comprehensive evaluation of municipal solid waste power generation and carbon emission potential in Tianjin based on Grey Relation Analysis and Long Short Term Memory / B. Liu, Z. Han, J. Li, B. Yan // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2022. – Vol. 168. – P. 918–927.
28. He, S. The co-incineration of sewage sludge and municipal solid waste in an

- industrial scale incineration power plant / S. He, K. Chen, Y. Zhang, Y. Cheng, S. Liu, B. Yu, L. Wang, X. Wang // *International Journal of Environmental Science and Technology*. – 2023. – Vol. 20, № 3. – P. 2919–2928.
29. Magnanelli, E. Dynamic modeling of municipal solid waste incineration / E. Magnanelli, O.L. Tranås, P. Carlsson, J. Mosby, M. Becidan // *Energy*. – 2020. – Vol. 209.
30. Pongpiachan, S. Emission factors of PM<sub>2.5</sub>-Bounded selected metals, organic carbon, elemental carbon, and water-soluble ionic species emitted from combustions of biomass materials for source Apportionment—A new database for 17 plant species / S. Pongpiachan, Q. Wang, T. Chetiyakornkul, L. Li, L. Xing, G. Li, Y. Han, J. Cao, V. Surapipith // *Atmospheric Pollution Research*. – 2022. – Vol. 13, № 7. – P. 101453.
31. Xue, Z. Investigation on gaseous pollutants emissions during co-combustion of coal and wheat straw in a fluidized bed combustor / Z. Xue, Z. Zhong, X. Lai // *Chemosphere*. – 2020. – Vol. 240. – P. 124853.
32. Kazmi, B. Techno-economic assessment of sunflower husk pellets treated with waste glycerol for the Bio-Hydrogen production— A Simulation-based case study / B. Kazmi, S. Ali Ammar Taqvi, S. Raza Naqvi, A. Ali Mirani, M. Shahbaz, M. Naqvi, D. Juchelková, G.E. Eldesoky // *Fuel*. – 2023. – Vol. 348. – P. 128635.
33. Jezerska, L. The pelletization and torrefaction of coffee grounds, garden chaff and rapeseed straw / L. Jezerska, V. Sassmanova, R. Prokes, D. Gelnar // *Renewable Energy*. – 2023. – Vol. 210. – P. 346–354.
34. Kipngetich, P. Effects of carbonization on the combustion of rice husks briquettes in a fixed bed / P. Kipngetich, R. Kiplimo, J.K. Tanui, P. Chisale // *Cleaner Engineering and Technology*. – 2023. – Vol. 13. – P. 100608.
35. Wang, J. Eco-friendly utilization of waste oil for preparing coal water slurry: Additive suitability and dispersion mechanism / J. Wang, S. Wang, J. Liu, C. Chen, Y. Chen, X. Zheng // *Fuel*. – 2023. – Vol. 333. – P. 126314.
36. Wan, G. Study on the pyrolysis behavior of coal-water slurry and coal-oil-water slurry / G. Wan, J. Yu, X. Wang, L. Sun // *Journal of the Energy Institute*. – 2022. –

- Vol. 100. – P. 10–21.
37. Yu, B. Evaluation of the techno-economic and environmental performance of all-component recycling process for waste lubricating oil / B. Yu, Y. Peng, H. Gong, Y. Liu // *Separation and Purification Technology*. – 2023. – Vol. 312. – P. 123402.
  38. Ferronato, N. Biomass and cardboard waste-based briquettes for heating and cooking: Thermal efficiency and emissions analysis / N. Ferronato, I.J. Calle Mendoza, J.G. Ruiz Mayta, M.A. Gorritty Portillo, F. Conti, V. Torretta // *Journal of Cleaner Production*. – 2022. – Vol. 375. – P. 134111.
  39. Akpenpuun, \*. Physical and combustible properties of briquettes produced from a combination of groundnut shell, rice husk, sawdust and wastepaper using starch as a binder / \* Akpenpuun, T.; Salau, R.; Adebayo, A.; Adebayo, O.; Salawu, J.; Durotoye // *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*. – 2020. – Vol. 24, № 1. – P. 171–177.
  40. Cheng, J. Effects of pore fractal structures of ultrafine coal water slurries on rheological behaviors and combustion dynamics / J. Cheng, J. Zhou, Y. Li, J. Liu, K. Cen // *Fuel*. – 2008. – Vol. 87, № 12. – P. 2620–2627.
  41. Wang, R. Preparing coal slurry from coking wastewater to achieve resource utilization: Slurrying mechanism of coking wastewater–coal slurry / R. Wang, Q. Ma, X. Ye, C. Li, Z. Zhao // *Science of the Total Environment*. – 2019. – Vol. 650. – P. 1678–1687.
  42. Dmitrienko, M.A. Environmental indicators of the combustion of prospective coal water slurry containing petrochemicals / M.A. Dmitrienko, G.S. Nyashina, P.A. Strizhak // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – Vol. 338. – P. 148–159.
  43. Bhuiyan, A.A. A review on thermo-chemical characteristics of coal/biomass co-firing in industrial furnace // *Journal of the Energy Institute*. – 2018. – Vol. 91, № 1. – P. 1–18.
  44. Gaber, C. Experimental investigation and demonstration of pilot-scale combustion of oil-water emulsions and coal-water slurry with pronounced water contents at elevated temperatures with the use of pure oxygen / C. Gaber, P. Wachter, M. Demuth, C. Hochenauer // *Fuel*. – 2020. – Vol. 282. – P. 118692.

45. Glushkov, D.O. Co-combustion of coal processing waste, oil refining waste and municipal solid waste: Mechanism, characteristics, emissions / D.O. Glushkov, K.K. Paushkina, D.P. Shabardin // *Chemosphere*. – 2020. – Vol. 240.
46. Vershinina, K.Y. Comparing the ignition parameters of promising coal fuels / K.Y. Vershinina, V.V. Dorokhov, D.S. Romanov, P.A. Strizhak // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2020. – Vol. 139. – P. 273–282.
47. Cheng, J. Mechanical strength and combustion properties of biomass pellets prepared with coal tar residue as a binder / J. Cheng, F. Zhou, T. Si, J. Zhou, K. Cen // *Fuel Processing Technology*. – 2018. – Vol. 179. – P. 229–237.
48. Han, J. Optimization of decoupling combustion characteristics of coal briquettes and biomass pellets in household stoves / J. Han, X. Liu, S. Hu, N. Zhang, J. Wang, B. Liang // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2023. – Vol. 59. – P. 182–192.
49. Zeng, T. Blended biomass pellets as fuel for small scale combustion appliances: Effect of blending on slag formation in the bottom ash and pre-evaluation options / T. Zeng, A. Pollex, N. Weller, V. Lenz, M. Nelles // *Fuel*. – 2018. – Vol. 212. – P. 108–116.
50. Gvozdyakov, D.V. Characteristics of spraying and ignition of coal-water fuels based on lignite and liquid pyrolysis products of wood waste / D.V. Gvozdyakov, A.V. Zenkov, A.Z. Kaltaev // *Energy*. – 2022. – Vol. 257. – P. 124813.
51. Gu, S. Mechanistic insight into the adsorption and interaction of lignite, organic ingredients, and dispersant in coal wastewater slurry / S. Gu, Z. Xu, L. Yang, Y. Wang, Y. Ren, Y. Dai, Y. Tu // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2023. – Vol. 11, № 5. – P. 110814.
52. Lishtvan, I.I. Fuel suspensions based on fuel oil, peat, waste wood, and charcoal / I.I. Lishtvan, P.L. Falyushin, E.A. Smolyachkova, S.I. Kovrik // *Solid Fuel Chemistry*. – 2009. – Vol. 43, № 1. – P. 1–4.
53. Vershinina, K.Y. Environmental Aspects and Energy Characteristics of the Combustion of Composite Fuels Based on Peat, Oil, and Water / K.Y. Vershinina, V.V. Dorokhov, G.S. Nyashina, D.S. Romanov // *Solid Fuel Chemistry*. – 2019. –

- Vol. 53, № 5. – P. 294–302.
54. Vershinina, K. Ignition, Combustion, and Mechanical Properties of Briquettes from Coal Slime and Oil Waste, Biomass, Peat and Starch / K. Vershinina, V. Dorokhov, D. Romanov, P. Strizhak // *Waste and Biomass Valorization*. – 2022.
  55. Grishin, A.M. On the deepening mechanism of the site of peat combustion / A.M. Grishin, V.P. Zima, D.P. Kasymov // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2013. – Vol. 86, № 5. – P. 996–1001.
  56. Tabakaev, R. The effect of co-combustion of waste from flour milling and highly mineralized peat on sintering of the ash residue / R. Tabakaev, K. Ibraeva, V. Kan, Y. Dubinin, M. Rudmin, N. Yazykov, A. Zavorin // *Energy*. – 2020. – Vol. 196. – P. 117157.
  57. Kim, J.K. Combustion possibility of low rank Russian peat as a blended fuel of pulverized coal fired power plant / J.K. Kim, H.D. Lee, H.S. Kim, H.Y. Park, S.C. Kim // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2014. – Vol. 20, № 4. – P. 1752–1760.
  58. Fagerström, J. Influence of peat ash composition on particle emissions and slag formation in biomass grate co-combustion / J. Fagerström, I.L. Näzelius, C. Gilbe, D. Boström, M. Öhman, C. Boman // *Energy and Fuels*. – 2014. – Vol. 28, № 5. – P. 3403–3411.
  59. Sippula, O. Emissions and ash behavior in a 500 kW pellet boiler operated with various blends of woody biomass and peat / O. Sippula, H. Lamberg, J. Leskinen, J. Tissari, J. Jokiniemi // *Fuel*. – 2017. – Vol. 202. – P. 144–153.
  60. Kassman, H. Two strategies to reduce gaseous KCl and chlorine in deposits during biomass combustion — injection of ammonium sulphate and co-combustion with peat / H. Kassman, J. Pettersson, B.M. Steenari, L.E. Åmand // *Fuel Processing Technology*. – 2013. – Vol. 105. – P. 170–180.
  61. Dorokhov, V. V. Relative energy efficiency indicators calculated for high-moisture waste-based fuel blends using multiple-criteria decision-making / V. V. Dorokhov, G. V. Kuznetsov, K.Y. Vershinina, P.A. Strizhak // *Energy*. – 2021. – Vol. 234. – P. 121257.

62. Dorokhov, V. Combustion of Coal and Coal Slime in Steam-Air Environment and in Slurry Form / V. Dorokhov, G. Kuznetsov, G. Nyashina // *Energies*. – 2022. – Vol. 15, № 24. – P. 9591.
63. Stein, E.W. A comprehensive multi-criteria model to rank electric energy production technologies / E.W. Stein // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2013. – Vol. 22. – P. 640–654.
64. Пыхов, П.А. Топливо-энергетический комплекс России в условиях санкционных ограничений / П.А. Пыхов // *Московский экономический журнал*. – 2022. – Vol. 7, № 12.
65. Сияк, Ю.В. Топливо-энергетический комплекс России: возможности и перспективы / Ю.В. Сияк, А.С. Некрасов, С.А. Воронина, В.В. Семикашев, А.Ю. Колпаков // *Проблемы прогнозирования*. – 2013. – № 1.
66. Abdul Jameel, A.G. Heavy fuel oil pyrolysis and combustion: Kinetics and evolved gases investigated by TGA-FTIR / A.G. Abdul Jameel, Y. Han, O. Brignoli, S. Telalović, A.M. Elbaz, H.G. Im, W.L. Roberts, S.M. Sarathy // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2017. – Vol. 127. – P. 183–195.
67. Adar, S.D. Fine Particulate Air Pollution and the Progression of Carotid Intima-Medial Thickness: A Prospective Cohort Study from the Multi-Ethnic Study of Atherosclerosis and Air Pollution / S.D. Adar, L. Sheppard, S. Vedal, J.F. Polak, P.D. Sampson, A. V. Diez Roux, M. Budoff, D.R. Jacobs, R.G. Barr, K. Watson, J.D. Kaufman // *PLOS Medicine*. – 2013. – Vol. 10, № 4. – P. e1001430.
68. Longhin, E. Cell cycle alterations induced by urban PM<sub>2.5</sub> in bronchial epithelial cells: Characterization of the process and possible mechanisms involved / E. Longhin, J.A. Holme, K.B. Gutzkow, V.M. Arlt, J.E. Kucab, M. Camatini, M. Gualtieri // *Particle and Fibre Toxicology*. – 2013. – Vol. 10, № 1. – P. 1–19.
69. Охрана окружающей среды в России. – Москва: Росстат, 2024.
70. Li, L. Actions and interactions of nitric oxide, carbon monoxide and hydrogen sulphide in the cardiovascular system and in inflammation — a tale of three gases! / L. Li, A. Hsu, P.K. Moore // *Pharmacology & Therapeutics*. – 2009. – Vol. 123, № 3. – P. 386–400.

71. Wu, L. Carbon Monoxide: Endogenous Production, Physiological Functions, and Pharmacological Applications / L. Wu, R. Wang // *Pharmacological Reviews*. – 2005. – Vol. 57, № 4. – P. 585–630.
72. Munawer, M.E. Human health and environmental impacts of coal combustion and post-combustion wastes / M.E. Munawer // *Journal of Sustainable Mining*. – 2018. – Vol. 17, № 2. – P. 87–96.
73. Gent, J.F. Association of Low-Level Ozone and Fine Particles With Respiratory Symptoms in Children With Asthma / J.F. Gent, E.W. Triche, T.R. Holford, K. Belanger, M.B. Bracken, W.S. Beckett, B.P. Leaderer // *JAMA*. – 2003. – Vol. 290, № 14. – P. 1859–1867.
74. Wang, C. Oxy-fuel co-combustion performances and kinetics of bituminous coal and ultra-low volatile carbon-based fuels / C. Wang, Q. Feng, Q. Mao, C. Wang, G. Li, D. Che // *International Journal of Energy Research*. – 2021. – Vol. 45, № 2. – P. 1892–1907.
75. Sorgulu, F. Experimental investigation for combustion performance of hydrogen and natural gas fuel blends / F. Sorgulu, M. Ozturk, N. Javani, I. Dincer // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – Vol. 48, № 88. – P. 34476–34485.
76. Liu, J. Optimizing combustion and emissions in natural gas/diesel dual-fuel engine with pilot injection strategy / J. Liu, W. Zhao, X. Zhang, Q. Ji, H. Ma, P. Sun, P. Wang // *Thermal Science and Engineering Progress*. – 2024. – Vol. 48. – P. 102418.
77. Szoplik, J. Using an artificial neural network model for natural gas compositions forecasting / J. Szoplik, P. Muchel // *Energy*. – 2023. – Vol. 263. – P. 126001.
78. Mac Kinnon, M.A. The role of natural gas and its infrastructure in mitigating greenhouse gas emissions, improving regional air quality, and renewable resource integration / M.A. Mac Kinnon, J. Brouwer, S. Samuelsen // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2018. – Vol. 64. – P. 62–92.
79. Makagon, A. Prospects for gas hydrate technologies in natural gas shipping market. / A. Makagon // *Vestnik of Astrakhan State Technical University*. – 2021. – Vol. 2021, № 2. – P. 43–55.

80. Chen, J. Economic and intensity effects of coal consumption in China / J. Chen, Z. Li, M. Song, Y. Wang, Y. Wu, K. Li // *Journal of Environmental Management*. – 2022. – Vol. 301. – P. 113912.
81. Alhassan, A. Coal consumption-environmental sustainability nexus in developed and developing major coal-consuming economies / A. Alhassan, I. Ozturk, M.F. AL-Zyoud, F.V. Bekun // *Heliyon*. – 2024. – Vol. 10, № 4. – P. e25619.
82. Zhou, J. Coal consumption prediction in thermal power units: A feature construction and selection method / J. Zhou, W. Zhang // *Energy*. – 2023. – Vol. 273. – P. 126996.
83. Bijańska, J. Hard coal production in Poland in the aspect of climate and energy policy of the European Union and the war in Ukraine. Investment case study / J. Bijańska, K. Wodarski // *Resources Policy*. – 2024. – Vol. 88. – P. 104390.
84. Jonek-Kowalska, I. Towards the reduction of CO<sub>2</sub> emissions. Paths of pro-ecological transformation of energy mixes in European countries with an above-average share of coal in energy consumption / I. Jonek-Kowalska // *Resources Policy*. – 2022. – Vol. 77. – P. 102701.
85. Кузьмина, Т.И. Классификация угольных отходов – основа выбора направлений их использования / Т.И. Кузьмина // *IN SITU*. – 2015. – № 1.
86. Guttikunda, S.K. Atmospheric emissions and pollution from the coal-fired thermal power plants in India / S.K. Guttikunda, P. Jawahar // *Atmospheric Environment*. – 2014. – Vol. 92. – P. 449–460.
87. Pearse, R. The coal question that emissions trading has not answered / R. Pearse // *Energy Policy*. – 2016. – Vol. 99. – P. 319–328.
88. Zhao, C. Sulfur, arsenic, fluorine and mercury emissions resulting from coal-washing byproducts: A critical component of China's emission inventory / C. Zhao, K. Luo // *Atmospheric Environment*. – 2017. – Vol. 152. – P. 270–278.
89. Energy Agency, I. Energy and Air Pollution - World Energy Outlook 2016 Special Report / I. Energy Agency // .
90. Тумановский, А.Г. Перспективы развития угольных ТЭС России / А.Г. Тумановский // *Теплоэнергетика*. – 2017. – № 6. – P. 3–13.
91. Kuan, Y.H. Study of the combustion characteristics of sewage sludge pyrolysis oil,

- heavy fuel oil, and their blends / Y.H. Kuan, F.H. Wu, G.B. Chen, H.T. Lin, T.H. Lin // *Energy*. – 2020. – Vol. 201. – P. 117559.
92. Липантьев, Р.Е. Технологический процесс обессеривания мазута в электродуговом реакторе / Р.Е. Липантьев, Х.Э. Харлампиди // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2014. – Vol. 17, № 2.
93. Haruna, A. Sulfur removal technologies from fuel oil for safe and sustainable environment / A. Haruna, Z. Merican Aljunid Merican, S. Gani Musa, S. Abubakar // *Fuel*. – 2022. – Vol. 329. – P. 125370.
94. Yang, C. Characterization of chemical fingerprints of ultralow sulfur fuel oils using gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry / C. Yang, R. Faragher, Z. Yang, B. Hollebone, B. Fieldhouse, P. Lambert, V. Beaulac // *Fuel*. – 2023. – Vol. 343. – P. 127948.
95. Goldstein, H.L. Influence of Heavy Fuel Oil Composition and Boiler Combustion Conditions on Particulate Emissions / H.L. Goldstein, C.W. Siegmund // *Environmental Science and Technology*. – 1976. – Vol. 10, № 12. – P. 1109–1114.
96. Barroso, J. Behavior of a high-capacity steam boiler using heavy fuel oil: Part I. High-temperature corrosion / J. Barroso, F. Barreras, J. Ballester // *Fuel Processing Technology*. – 2004. – Vol. 86, № 2. – P. 89–105.
97. Коботаева, Н.С. Окислительное обессеривание мазута в присутствии солей металлов переменной валентности и пероксида водорода / Н.С. Коботаева, Т.С. Скороходова // *Башкирский химический журнал*. – 2023. – Vol. 30, № 1. – P. 1.
98. Kumar, D. High-Sulphur Coal Washing / D. Kumar, D. Kumar // *Sustainable Management of Coal Preparation*. – 2018. – P. 231–241.
99. Rubiera, F. Coal characterisation strategy for physical desulphurisation processes / F. Rubiera, S. Ivatt, N.J. Miles // *Coal Science and Technology*. – 1995. – Vol. 24, № C. – P. 1545–1548.
100. Davis, A.J. A comparison between *Thiobacillus ferrooxidans* and biological by-products in the desulphurisation of coal fines in flotation / A.J. Davis, A.S. Atkins // *Resources, Conservation and Recycling*. – 1988. – Vol. 1, № 3–4. – P. 223–231.

101. Augustyn, A.R. The interactions of the biosurfactant surfactin in coal flotation / A.R. Augustyn, R.W.M. Pott, M. Tadie // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – Vol. 627. – P. 127122.
102. Cheng, J. Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review / J. Cheng, J. Zhou, J. Liu, Z. Zhou, Z. Huang, X. Cao, X. Zhao, K. Cen // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2003. – Vol. 29, № 5. – P. 381–405.
103. Sharma, D.K. Chemical cleaning of low grade coals through alkali-acid leaching employing mild conditions under ambient pressure / D.K. Sharma, S. Gihar // *Fuel*. – 1991. – Vol. 70, № 5. – P. 663–665.
104. Zis, T.P.V. The desulphurisation of shipping: Past, present and the future under a global cap / T.P.V. Zis, K. Cullinane // *Transportation Research Part D: Transport and Environment*. – 2020. – Vol. 82. – P. 102316.
105. Rahmani, F. SO<sub>2</sub> removal from simulated flue gas using various aqueous solutions: Absorption equilibria and operational data in a packed column / F. Rahmani, D. Mowla, G. Karimi, A. Golkhar, B. Rahmatmand // *Separation and Purification Technology*. – 2015. – Vol. 153. – P. 162–169.
106. Fadlallah, M.M. Boron nitride nanocones template for adsorbing NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>: An ab initio investigation / M.M. Fadlallah, A.A. Maarouf, K.A. Soliman // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2019. – Vol. 113. – P. 188–193.
107. Zafari, R. Efficient SO<sub>2</sub> capture using an amine-functionalized, nanocrystalline cellulose-based adsorbent / R. Zafari, F.G. Mendonça, R. Tom Baker, C. Fauteux-Lefebvre // *Separation and Purification Technology*. – 2023. – Vol. 308. – P. 122917.
108. Choi, W.J. Characteristics of absorption/regeneration of CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> binary systems into aqueous AMP + ammonia solutions / W.J. Choi, B.M. Min, B.H. Shon, J.B. Seo, K.J. Oh // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2009. – Vol. 15, № 5. – P. 635–640.
109. Qian, W. Enhanced absorption of SO<sub>2</sub> from phosphogypsum decomposition by phosphate slurry for phosphoric acid production / W. Qian, Y. Yang, Z. Liu, J. Zhang, X. Song, N. Shi, M. Xie, B. Li, P. Ning // *Journal of Hazardous Materials*. – 2024. – Vol. 465. – P. 133431.

110. Sun, W.Y. Simultaneous absorption of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> with pyrolusite slurry combined with gas-phase oxidation of NO using ozone: Effect of molar ratio of O<sub>2</sub>/(SO<sub>2</sub> + 0.5NO<sub>x</sub>) in flue gas / W.Y. Sun, Q.Y. Wang, S.L. Ding, S.J. Su // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – Vol. 228. – P. 700–707.
111. Zhao, Y. Absorption of SO<sub>2</sub> in flue gas by activated carbon-loaded deep eutectic solvents: Experiment and calculation / Y. Zhao, R. Dai, X. Xiao, X. Xu, H. Li, J. Yu, J. Dou // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2024. – Vol. 683. – P. 132984.
112. Tschope, A. Redox Activity of Nonstoichiometric Cerium Oxide-Based Nanocrystalline Catalysts / A. Tschope, W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, J.Y. Ying // *Journal of Catalysis*. – 1995. – Vol. 157, № 1. – P. 42–50.
113. Thirupathi, B. Nickel-doped Mn/TiO<sub>2</sub> as an efficient catalyst for the low-temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub>: Catalytic evaluation and characterizations / B. Thirupathi, P.G. Smirniotis // *Journal of Catalysis*. – 2012. – Vol. 288. – P. 74–83.
114. Shimokawabe, M. SCR of NO by DME over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts: Influence of noble metals and Ba additive on low-temperature activity / M. Shimokawabe, A. Kuwana, S. Oku, K. Yoshida, M. Arai // *Catalysis Today*. – 2011. – Vol. 164, № 1. – P. 480–483.
115. Parres-Esclapez, S. On the importance of the catalyst redox properties in the N<sub>2</sub>O decomposition over alumina and ceria supported Rh, Pd and Pt / S. Parres-Esclapez, M.J. Illán-Gómez, C.S.M. de Lecea, A. Bueno-López // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – Vol. 96, № 3–4. – P. 370–378.
116. Zu-Gong, Z. Catalytic reduction of NO over Mn-V-Ce/TiO<sub>2</sub> catalysts at low reaction temperature / Z. Zu-Gong, Tong-Hua, Tong-Zhi-Quan, H. Yan, Luo-Jing, Z. Zu-Gong, Tong-Hua, Tong-Zhi-Quan, H. Yan, Luo-Jing // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2010, Vol. 38, Issue 03, Pages: 343-351. – 2010. – Vol. 38, № 03. – P. 343–351.
117. Martyniuk, H. The effect of coal rank and carbonization temperature on SO<sub>2</sub> adsorption properties of coal chars / H. Martyniuk, J. Więckowska // *Fuel*. – 1997. – Vol. 76, № 7. – P. 563–565.

118. Deng, S.G. Sulfur Dioxide Sorption Properties and Thermal Stability of Hydrophobic Zeolites / S.G. Deng, Y.S. Lin // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1995. – Vol. 34, № 11. – P. 4063–4070.
119. Marcu, I.C. Study of sulfur dioxide adsorption on Y zeolite / I.C. Marcu, I. Săndulescu // *Journal of the Serbian Chemical Society*. – 2004. – Vol. 69, № 7. – P. 563–569.
120. Mathieu, Y. Adsorption of SO<sub>x</sub> by oxide materials: A review / Y. Mathieu, L. Tzanis, M. Soulard, J. Patarin, M. Vierling, M. Molière // *Fuel Processing Technology*. – 2013. – Vol. 114. – P. 81–100.
121. Kolosov, A.K. ESR of SO<sub>2</sub><sup>-</sup> and SO<sup>-</sup> anion-radicals adsorbed on supported vanadium silica gel catalysts / A.K. Kolosov, V.A. Shvets, V.B. Kazansky // *Journal of Catalysis*. – 1975. – Vol. 37, № 2. – P. 387–389.
122. Pandey, R.A. Flue Gas Desulfurization: Physicochemical and Biotechnological Approaches / R.A. Pandey, R. Biswas, T. Chakrabarti, S. Devotta // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2005. – Vol. 35, № 6. – P. 571–622.
123. Mondal, M.K. Experimental determination of dissociation constant, Henry's constant, heat of reactions, SO<sub>2</sub> absorbed and gas bubble–liquid interfacial area for dilute sulphur dioxide absorption into water / M.K. Mondal // *Fluid Phase Equilibria*. – 2007. – Vol. 253, № 2. – P. 98–107.
124. Puxty, G. A Novel Process Concept for the Capture of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> Using a Single Solvent and Column / G. Puxty, S.C.C. Wei, P. Feron, E. Meuleman, Y. Beyad, R. Burns, M. Maeder // *Energy Procedia*. – 2014. – Vol. 63. – P. 703–714.
125. Zhao, Y. Low-cost Na<sub>2</sub>S-EG-MTPB deep eutectic solvents absorb SO<sub>2</sub> effectively at a high temperature in flue gas / Y. Zhao, J. Dou, H. Li, R. Dai, H. Bai, S. Khoshk Rish, X. Chen, X. Xiao, J. Yu // *Separation and Purification Technology*. – 2022. – Vol. 303. – P. 122283.
126. Zhai, M. Desulfurization performance of fly ash and CaCO<sub>3</sub> compound absorbent / M. Zhai, L. Guo, L. Sun, Y. Zhang, P. Dong, W. Shi // *Powder Technology*. – 2017. – Vol. 305. – P. 553–561.
127. Кожанова, Е.А. Состояние вопроса очистки дымовых газов от диоксида серы\*

- / Е.А. Кожанова, А.А. Черных, Ю.К. Рубанов, Ю.Е. Токач // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2015. – № 3.
128. Рустамов, Э.С. Каталитическая очистка газа от сероводорода / Э.С. Рустамов // Наука и образование сегодня. – 2016. – № 2 (3).
129. Hepola, J. Elucidation of behavior of sulfur on nickel-based hot gas cleaning catalysts / J. Hepola, J. McCarty, G. Krishnan, V. Wong // Applied Catalysis B: Environmental. – 1999. – Vol. 20, № 3. – P. 191–203.
130. Mulligan, D.J. Reduction of Sulfur Dioxide over Alumina-Supported Molybdenum Sulfide Catalysts / D.J. Mulligan, D. Berk // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1992. – Vol. 31, № 1. – P. 119–125.
131. Kong, Z.J. Li-modified MnO<sub>2</sub> catalyst and LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> / Z.J. Kong, C. Wang, Z.N. Ding, Y.F. Chen, Z.K. Zhang // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2014. – Vol. 42, № 12. – P. 1447–1454.
132. Yao, X. Influence of MnO<sub>2</sub> modification methods on the catalytic performance of CuO/CeO<sub>2</sub> for NO reduction by CO / X. Yao, Y. Xiong, J. Sun, F. Gao, Y. Deng, C. Tang, L. Dong // Journal of Rare Earths. – 2014. – Vol. 32, № 2. – P. 131–138.
133. Смирнов, Б.Ю. Восстановление оксидов азота в отходящих дымовых газах. Эколого-экономический анализ / Б.Ю. Смирнов, С.Б. Смирнова, Л.М. Альбитер // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – Vol. 14, № 5–3.
134. Решетнёв, Я.М. Оксиды азота и их восстановление: «NO И NO<sub>2</sub>» / Я.М. Решетнёв, Н.В. Бирюкова // The Scientific Heritage. – 2021. – № 67–2.
135. Tihin, G.L. Overview of municipal solid wastes-derived refuse-derived fuels for cement co-processing / G.L. Tihin, K.H. Mo, C.C. Onn, H.C. Ong, Y.H. Taufiq-Yap, H.V. Lee // Alexandria Engineering Journal. – 2023. – Vol. 84. – P. 153–174.
136. Mentés, D. Combustion behaviour of plastic waste – A case study of PP, HDPE, PET, and mixed PES-EL / D. Mentés, G. Nagy, T.J. Szabó, E. Hornyák-Mester, B. Fiser, B. Viskolcz, C. Póliska // Journal of Cleaner Production. – 2023. – Vol. 402.

- P. 136850.
137. Sever Akdağ, A. Comparison of fuel value and combustion characteristics of two different RDF samples / A. Sever Akdağ, A. Atimtay, F.D. Sanin // *Waste Management*. – 2016. – Vol. 47. – P. 217–224.
  138. Pio, D.T. Co-gasification of refused derived fuel and biomass in a pilot-scale bubbling fluidized bed reactor / D.T. Pio, L.A.C. Tarelho, A.M.A. Tavares, M.A.A. Matos, V. Silva // *Energy Conversion and Management*. – 2020. – Vol. 206. – P. 112476.
  139. Yang, Y. Gasification of refuse-derived fuel from municipal solid waste for energy production: a review / Y. Yang, R.K. Liew, A.M. Tamothran, S.Y. Foong, P.N.Y. Yek, P.W. Chia, T. Van Tran, W. Peng, S.S. Lam // *Environmental Chemistry Letters* 2021 19:3. – 2021. – Vol. 19, № 3. – P. 2127–2140.
  140. Isaac, K. The co-combustion performance and reaction kinetics of refuse derived fuels with South African high ash coal / K. Isaac, S.O. Bada // *Heliyon*. – 2020. – Vol. 6, № 1. – P. e03309.
  141. Liu, G.Q. Fundamental study of the behavior of chlorine during the combustion of single RDF / G.Q. Liu, Y. Itaya, R. Yamazaki, S. Mori, M. Yamaguchi, M. Kondoh // *Waste Management*. – 2001. – Vol. 21, № 5. – P. 427–433.
  142. Sharma, H.B. Co-hydrothermal carbonization of food waste with yard waste for solid biofuel production: Hydrochar characterization and its pelletization / H.B. Sharma, B.K. Dubey // *Waste Management*. – 2020. – Vol. 118. – P. 521–533.
  143. Jadlovec, M. Pollutants production, energy recovery and environmental impact of sewage sludge co-incineration with biomass pellets / M. Jadlovec, J. Výtisk, S. Honus, V. Pospíšilík, N. Bassel // *Environmental Technology & Innovation*. – 2023. – Vol. 32. – P. 103400.
  144. Sing, C.Y. A study of biomass fuel briquettes from oil palm mill residues / C.Y. Sing, S.S. Aris // *Asian Journal of Scientific Research*. – 2013. – Vol. 6, № 3. – P. 537–545.
  145. Akhator, P.E. Production and characterisation of solid waste-derived fuel briquettes from mixed wood wastes and waste pet bottles / P.E. Akhator, L. Bazuaye, A. Ewere,

- O. Oshiokhai // *Heliyon*. – 2023. – Vol. 9, № 11. – P. e21432.
146. Li, D. Study on coal water slurries prepared from coal chemical wastewater and their industrial application / D. Li, J. Liu, S. Wang, J. Cheng // *Applied Energy*. – 2020. – Vol. 268. – P. 114976.
147. Nyashina, G.S. Impact of micro-explosive atomization of fuel droplets on relative performance indicators of their combustion / G.S. Nyashina, K.Y. Vershinina, P.A. Strizhak // *Fuel Processing Technology*. – 2020. – Vol. 201. – P. 106334.
148. Xiu, M. Emissions of particulate matter, carbon monoxide and nitrogen oxides from the residential burning of waste paper briquettes and other fuels / M. Xiu, S. Stevanovic, M.M. Rahman, A.M. Pourkhesalian, L. Morawska, P.K. Thai // *Environmental Research*. – 2018. – Vol. 167. – P. 536–543.
149. Ithnin, A.M. An overview of utilizing water-in-diesel emulsion fuel in diesel engine and its potential research study / *Journal of the Energy Institute*. – 2014.
150. Fan, Y. An effective recycle way of waste coke ash and coking wastewater for preparing coke ash coking wastewater slurry / Y. Fan, R. Wang, J. Sun, J. Xiang, R. Wang, H. Sun // *Science of the Total Environment*. – 2020. – Vol. 742. – P. 140581.
151. Armesto, L. Co-combustion of coal and olive oil industry residues in fluidised bed / L. Armesto, A. Bahillo, A. Cabanillas, K. Veijonen, J. Otero, A. Plumed, L. Salvador // *Fuel*. – 2003. – Vol. 82, № 8. – P. 993–1000.
152. Zhao, N. The potential co-benefits for health, economy and climate by substituting raw coal with waste cooking oil as a winter heating fuel in rural households of northern China / N. Zhao, B. Li, H. Li, G. Li, R. Wu, Q. Hong, P. Mperejekumana, S. Liu, Y. Zhou, R. Ahmad, A.M. Ibrahim Zayan, C. Pemberton-Pigott, R. Dong // *Environmental Research*. – 2021. – Vol. 194. – P. 110683.
153. Zou, H. Evaluation of reaction mechanisms and emissions of oily sludge and coal co-combustions in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmospheres / H. Zou, C. Liu, F. Evrendilek, Y. He, J. Liu // *Renewable Energy*. – 2021. – Vol. 171. – P. 1327–1343.
154. Wang, C. Analysis of the behaviour of pollutant gas emissions during wheat straw/coal cofiring by TG–FTIR / C. Wang, Y. Wu, Q. Liu, H. Yang, F. Wang // *Fuel Processing Technology*. – 2011. – Vol. 92, № 5. – P. 1037–1041.

155. Zhao, R. Investigation on combustion, gaseous pollutants emission and ash characteristics during co-combustion of semicoke and coal slime / R. Zhao, R. Dai, T. Chen, J. Qin, J. Zhang, J. Wu // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 9, № 5. – P. 106249.
156. Manwatkar, P. Combustion of distillery sludge mixed with coal in a drop tube furnace and emission characteristics / P. Manwatkar, L. Dhote, R.A. Pandey, A. Middey, S. Kumar // *Energy*. – 2021. – Vol. 221. – P. 119871.
157. Yang, X. Experimental and numerical investigation of the combustion characteristics and NO emission behaviour during the co-combustion of biomass and coal / X. Yang, Z. Luo, X. Liu, C. Yu, Y. Li, Y. Ma // *Fuel*. – 2021. – Vol. 287. – P. 119383.
158. Zhao, Z. Energy utilization of coal-coking wastes via coal slurry preparation: The characteristics of slurring, combustion, and pollutant emission / Z. Zhao, R. Wang, L. Ge, J. Wu, Q. Yin, C. Wang // *Energy*. – 2019. – Vol. 168. – P. 609–618.
159. Jianzhong, L. Pilot-scale investigation on slurring, combustion, and slagging characteristics of coal slurry fuel prepared using industrial wasteliquid / L. Jianzhong, W. Ruikun, X. Jianfei, Z. Junhu, C. Kefa // *Applied Energy*. – 2014. – Vol. 115. – P. 309–319.
160. Rokni, E. Emissions of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, and HCl from Co-firing of coals with raw and torrefied biomass fuels / E. Rokni, X. Ren, A. Panahi, Y.A. Levendis // *Fuel*. – 2018. – Vol. 211. – P. 363–374.
161. Zhang, Z. Combustion behavior, emission characteristics of SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> and NO, and in situ control of SO<sub>2</sub> and NO during the co-combustion of anthracite and dried sawdust sludge. / Z. Zhang, Q. Zeng, R. Hao, H. He, F. Yang, X. Mao, Y. Mao, P. Zhao // *The Science of the total environment*. – 2019. – Vol. 646. – P. 716–726.
162. Li, H. Comprehensive study on co-combustion behavior of pelletized coal-biomass mixtures in a concentrating photothermal reactor / H. Li, H. Chi, H. Han, S. Hu, G. Song, Y. Wang, L. He, Y. Wang, S. Su, J. Xiang // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – Vol. 211. – P. 106596.
163. Zhai, M. Ash fusion characteristics of biomass pellets during combustion / M. Zhai,

- X. Li, D. Yang, Z. Ma, P. Dong // *Journal of Cleaner Production*. – 2022. – Vol. 336. – P. 130361.
164. Elfasakhany, A. Investigation of biomass powder as a direct solid biofuel in combustion engines: Modelling assessment and comparisons / A. Elfasakhany // *Ain Shams Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 12, № 3. – P. 2991–2998.
165. Samec, N. Numerical and experimental study of water/oil emulsified fuel combustion in a diesel engine / N. Samec, B. Kegl, R.W. Dibble // *Fuel*. – 2002. – Vol. 81, № 16. – P. 2035–2044.
166. Mei, D. Evaluation of esterified pyrolysis bio-oil as a diesel alternative / D. Mei, D. Guo, C. Wang, P. Dai, J. Du, J. Wang // *Journal of the Energy Institute*. – 2020. – Vol. 93, № 4. – P. 1382–1389.
167. Bi, H. Influence of biomass on multi-component reaction model and combustion products of coal gangue / H. Bi, Z. Ni, J. Tian, C. Wang, C. Jiang, W. Zhou, L. Bao, H. Sun, Q. Lin // *Combustion and Flame*. – 2022. – Vol. 240. – P. 111999.
168. Huo, X. Investigation of mitigation of nitric oxide emission characteristics and slagging properties from biomass combustion by the additive of coal gangue / X. Huo, X. Jia, C. Song, F. Yun, S. Hao, Y. Ding, S. Liu, M. Lei // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2022. – Vol. 10, № 3. – P. 107573.
169. Mian, I. Combustion kinetics and mechanism of biomass pellet / I. Mian, X. Li, O.D. Dacres, J. Wang, B. Wei, Y. Jian, M. Zhong, J. Liu, F. Ma, N. Rahman // *Energy*. – 2020. – Vol. 205. – P. 117909.
170. Hou, S. Sustainable biofuel consumption in air passenger transport driven by carbon-tax policy / S. Hou, X. Chen, R. Qiu // *Sustainable Production and Consumption*. – 2022. – Vol. 31. – P. 478–491.
171. Feng, P. The mixtures of bio-oil derived from different biomass and coal/char as biofuels: Combustion characteristics / P. Feng, X. Li, J. Wang, J. Li, H. Wang, L. He // *Energy*. – 2021. – Vol. 224. – P. 120132.
172. Asadi, A. Combustion and emission characteristics of biomass derived biofuel, premixed in a diesel engine: A CFD study / A. Asadi, Y. Zhang, H. Mohammadi, H. Khorand, Z. Rui, M.H. Doranehgard, M.V. Bozorg // *Renewable Energy*. – 2019. –

Vol. 138. – P. 79–89.

173. Mylläri, F. Physical and chemical characteristics of flue-gas particles in a large pulverized fuel-fired power plant boiler during co-combustion of coal and wood pellets / F. Mylläri, P. Karjalainen, R. Taipale, P. Aalto, A. Häyrynen, J. Rautiainen, L. Pirjola, R. Hillamo, J. Keskinen, T. Rönkkö // *Combustion and Flame*. – 2017. – Vol. 176. – P. 554–566.
174. Lu, H. Production and utilization of the *Chlorella vulgaris* microalgae biochar as the fuel pellets combined with mixed biomass / H. Lu, Y. Liu, A. Chinnathambi, H.S. Almoallim, G.K. Jhanani, K. Brindhadevi, P. Boomadevi, C. Xia // *Fuel*. – 2024. – Vol. 355. – P. 129395.
175. Pua, F.L. Characterization of biomass fuel pellets made from Malaysia tea waste and oil palm empty fruit bunch / F.L. Pua, M.S. Subari, L.W. Ean, S.G. Krishnan // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 31. – P. 187–190.
176. Debnath, B.K. Adjusting the operating characteristics to improve the performance of an emulsified palm oil methyl ester run diesel engine / B.K. Debnath, N. Sahoo, U.K. Saha // *Energy Conversion and Management*. – 2013. – Vol. 69. – P. 191–198.
177. Hamza, N.H. Impact of using Iraqi biofuel–kerosene blends on coarse and fine particulate matter emitted from compression ignition engines / N.H. Hamza, N.S. Ekaab, M.T. Chaichan // *Alexandria Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 59, № 3. – P. 1717–1724.
178. Boomadevi, P. Impact of microalgae biofuel on microgas turbine aviation engine: A combustion and emission study / P. Boomadevi, V. Paulson, S. Samlal, M. Varatharajan, M. Sekar, M. Alsehli, A. Elfasakhany, S. Tola // *Fuel*. – 2021. – Vol. 302. – P. 121155.
179. Liu, Z. Preparation and characterization of fuel pellets from woody biomass, agro-residues and their corresponding hydrochars / Z. Liu, A. Quek, R. Balasubramanian // *Applied Energy*. – 2014. – Vol. 113. – P. 1315–1322.
180. Imtiaz Anando, A. Thermochemical pretreatments to improve the fuel properties of rice husk: A review / A. Imtiaz Anando, M.M. Ehsan, M.R. Karim, A.A. Bhuiyan, M. Ahiduzzaman, A. Karim // *Renewable Energy*. – 2023. – Vol. 215. – P. 118917.

181. Rahaman, S.A. Characterization of cold densified rice straw briquettes and the potential use of sawdust as binder / S.A. Rahaman, P.A. Salam // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 158. – P. 9–19.
182. Mack, R. Combustion behavior and slagging tendencies of kaolin additivated agricultural pellets and of wood-straw pellet blends in a small-scale boiler / R. Mack, D. Kuptz, C. Schön, H. Hartmann // *Biomass and Bioenergy*. – 2019. – Vol. 125. – P. 50–62.
183. Kuptz, D. Combustion behaviour and slagging tendencies of pure, blended and kaolin additivated biomass pellets from fen paludicultures in two small-scale boilers < 30 kW / D. Kuptz, C. Kuchler, E. Rist, T. Eickenscheidt, R. Mack, C. Schön, M. Drösler, H. Hartmann // *Biomass and Bioenergy*. – 2022. – Vol. 164. – P. 106532.
184. Bogoyavlensky, V. Evidence of large-scale absence of frozen ground and gas hydrates in the northern part of the East Siberian Arctic shelf (Laptev and East Siberian seas) / V. Bogoyavlensky, A. Kishankov, A. Kazanin // *Marine and Petroleum Geology*. – 2023. – Vol. 148. – P. 106050.
185. Cook, A.E. Widespread seafloor gas hydrate in the Barents Sea and Norwegian Margin / A.E. Cook, A. Portnov, R.C. Heber, S. Vadakkepuliambatta, S. Bünz // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2023. – Vol. 604. – P. 117993.
186. Chirkova, Y.F. Synergistic effect of sulfonated castor oil and porous medium on kinetics of gas hydrates formation / Y.F. Chirkova, A.S. Stoporev, R.S. Pavelyev, M.A. Varfolomeev // *Fuel*. – 2023. – Vol. 335. – P. 127139.
187. Farhadian, A. Reconsideration of the micellization theory: Promotion or inhibition of gas hydrate formation for gas storage and flow assurance applications / A. Farhadian, P. Naeiji, M.A. Varfolomeev, K. Peyvandi, A.G. Kiiamov // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 427. – P. 131852.
188. Kudryavtseva, M.S. Separation of CH<sub>4</sub> - CO<sub>2</sub> gas mixture by gas hydrate crystallisation: A parametric study / M.S. Kudryavtseva, A.N. Petukhov, D.N. Shablykin, A.A. Atlaskin, E.A. Stepanova, V.M. Vorotyntsev, A. V. Vorotyntsev // *Gas Science and Engineering*. – 2023. – Vol. 116. – P. 205026.
189. Carroll, J. Chapter 11 - Additional topics. – 2020. – P. 347–360.

190. Kim, S.M. Gas hydrate formation method to capture the carbon dioxide for pre-combustion process in IGCC plant / S.M. Kim, J.D. Lee, H.J. Lee, E.K. Lee, Y. Kim // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – Vol. 36, № 1. – P. 1115–1121.
191. Bhattacharjee, G. Stability analysis of methane hydrates for gas storage application / G. Bhattacharjee, H.P. Veluswamy, A. Kumar, P. Linga // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 415.
192. Meleshkin, A. Investigation of the effect of operating parameters on the synthesis of gas hydrate by the method based on self-organizing process of boiling-condensation of a hydrate-forming gas in the volume of water / A. Meleshkin, M. Bartashevich, V. V Glezer // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 493.
193. Joseph, J. Investigation on excess gas method for synthesis of methane gas hydrates / J. Joseph, S. Dangayach, D.N. Singh, P. Kumar, S.K. Dewri, C. Tandi, J. Singh // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 42. – P. 203–215.
194. Misyura, S.Y. The influence of key parameters on combustion of double gas hydrate / S.Y. Misyura, A.Y. Manakov, V.S. Morozov, G.S. Nyashina, O.S. Gaidukova, S.S. Skiba, R.S. Volkov, I.S. Voytkov // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 80. – P. 103396.
195. Nallakukkala, S. Seawater and produced water treatment via gas hydrate: Review / S. Nallakukkala, B. Lal // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 9, № 2. – P. 105053.
196. Truong-Lam, H.S. A gas hydrate process for high-salinity water and wastewater purification / H.S. Truong-Lam, S.D. Seo, C. Jeon, G. pio Lee, J.D. Lee // *Desalination*. – 2022. – Vol. 529. – P. 115651.
197. Wang, Y. Evaluation of combustion properties and pollutant emission characteristics of blends of sewage sludge and biomass / Y. Wang, Y. Liu, W. Yang, Q. Zhao, Y. Dai // *Science of the Total Environment*. – 2020. – Vol. 720. – P. 137365.
198. Liu, Q. Co-firing of coal and biomass under pressurized oxy-fuel combustion mode: Experimental test in a 10 kWth fluidized bed / Q. Liu, W. Zhong, A. Yu, C.H. Wang // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 431. – P. 133457.
199. Song, G. Operating characteristics and ultra-low NO<sub>x</sub> emission of 75 t/h coal slime

- circulating fluidized bed boiler with post-combustion technology / G. Song, Y. Xiao, Z. Yang, X. Yang, Q. Lyu, X. Zhang, Q. Pan // *Fuel*. – 2021. – Vol. 292. – P. 120276.
200. Wang, Y. Co-combustion of high alkali coal with municipal sludge: Thermal behaviour, kinetic analysis, and micro characteristic / Y. Wang, L. Zou, H. Shao, Y. Bai, Y. Liu, Q. Zhao, F. Li // *Science of The Total Environment*. – 2022. – Vol. 838. – P. 156489.
201. Zhao, Z. Bottom ash characteristics and pollutant emission during the co-combustion of pulverized coal with high mass-percentage sewage sludge / Z. Zhao, R. Wang, J. Wu, Q. Yin, C. Wang // *Energy*. – 2019. – Vol. 171. – P. 809–818.
202. Li, X. TGA-FTIR investigation on the co-combustion characteristics of heavy oil fly ash and municipal sewage sludge / X. Li, W. Miao, Y. Lv, Y. Wang, C. Gao, D. Jiang // *Thermochimica Acta*. – 2018. – Vol. 666. – P. 1–9.
203. Popelka, J. Emission pollutants measuring with the help of two independent methods / J. Popelka, P. Brabec // *Lecture Notes in Mechanical Engineering*. – 2014. – Vol. 16. – P. 385–391.
204. Conde, V. Measurements of volcanic SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> fluxes by combined DOAS, Multi-GAS and FTIR observations: a case study from Turrialba and Telica volcanoes / V. Conde, P. Robidoux, G. Avarad, B. Galle, A. Aiuppa, A. Muñoz, G. Giudice // *International Journal of Earth Sciences*. – 2014. – Vol. 103, № 8. – P. 2335–2347.
205. Su, W. Thermal behavior and gaseous emission analysis during co-combustion of ethanol fermentation residue from food waste and coal using TG-FTIR / W. Su, H. Ma, Q. Wang, J. Li, J. Ma // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2013. – Vol. 99. – P. 79–84.
206. Berkowicz, G. Dataset on flue gas composition during combustion in the fluidised bed reactor. Polyethylene combustion / G. Berkowicz, W. Żukowski // *Data in Brief*. – 2020. – Vol. 32. – P. 106072.
207. Hou, J. A comparative study on characteristics of sulfur and nitrogen transformation and gaseous emission for combustion of bituminous coal and char / J. Hou, Y. Ma, S. Li, W. Shang // *Carbon Resources Conversion*. – 2018. – Vol. 1, № 1. – P. 86–93.

208. Zhao, R. Experimental study on co-combustion of low rank coal semicoke and oil sludge by TG-FTIR / R. Zhao, J. Qin, T. Chen, L. Wang, J. Wu // Waste Management. – 2020. – Vol. 116. – P. 91–99.
209. Hu, S. Improvement on slurry ability and combustion dynamics of low quality coals with ultra-high ash content / S. Hu, J. Li, X. Yang, Y. Chen, F. Li, J. Wang, C. Wu, L. Weng, K. Liu // Chemical Engineering Research and Design. – 2020. – Vol. 156. – P. 391–401.
210. Zhang, H. Thermogravimetric kinetics on catalytic combustion of bituminous coal / H. Zhang, B. Dou, J. Li, L. Zhao, K. Wu // Journal of the Energy Institute. – 2020. – Vol. 93, № 6. – P. 2526–2535.
211. Riaza, J. Ignition and Combustion of Single Particles of Coal and Biomass under O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Atmospheres / J. Riaza, M. Ajmi, J. Gibbins, H. Chalmers // Energy Procedia. – 2017. – Vol. 114. – P. 6067–6073.
212. Lei, K. Combustion of single particles from sewage sludge/pine sawdust and sewage sludge/bituminous coal under oxy-fuel conditions with steam addition / K. Lei, R. Zhang, B. Ye, J. Cao, D. Liu // Waste Management. – 2020. – Vol. 101. – P. 1–8.
213. Yi, B. Effect of H<sub>2</sub>O on the combustion characteristics of pulverized coal in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere / B. Yi, L. Zhang, F. Huang, Z. Mao, C. Zheng // Applied Energy. – 2014. – Vol. 132. – P. 349–357.
214. Gil, M. V. A study of oxy-coal combustion with steam addition and biomass blending by thermogravimetric analysis / M. V Gil, J. Riaza, L.A. Lvarez, C. Pevida, J.J. Pis, F. Rubiera // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2012. – Vol. 109, № 1. – P. 49–55.
215. Dai, R.W. Study on the oxy-fuel co-combustion of coal gangue and semicoke and the pollutants emission characteristics / R.W. Dai, R.D. Zhao, Z.Q. Wang, J.G. Qin, T.J. Chen, J.H. Wu // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2022. – Vol. 50, № 2. – P. 152–159.
216. Kozlov, A. Kinetics of thermochemical conversion of the lignite coal in steam flow / A. Kozlov // Energy Procedia. – 2019. – Vol. 158. – P. 2210–2214.

217. Bueno-López, A. Potassium-containing coal-pellets for NO<sub>x</sub> reduction under gas mixtures of different composition / A. Bueno-López, A. García-García // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42, № 8–9. – P. 1565–1574.
218. Escudero, A.I. Oxy-steam combustion: The effect of coal rank and steam concentration on combustion characteristics / A.I. Escudero, M. Aznar, L.I. Díez // *Fuel*. – 2021. – Vol. 285. – P. 119218.
219. Wang, C. Effect of the coupling action between volatiles, char and steam on isothermal combustion of coal char / C. Wang, H. Shao, M. Lei, Y. Wu, L. Jia // *Applied Thermal Engineering*. – 2016. – Vol. 93. – P. 438–445.
220. Kong, L. Effect of waste wrapping paper fiber as a “solid bridge” on physical characteristics of biomass pellets made from wood sawdust / L. Kong, S.H. Tian, C. He, C. Du, Y.T. Tu, Y. Xiong // *Applied Energy*. – 2012. – Vol. 98. – P. 33–39.
221. Du, Y. A review on municipal solid waste pyrolysis of different composition for gas production / Y. Du, T. Ju, Y. Meng, T. Lan, S. Han, J. Jiang // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – Vol. 224. – P. 107026.
222. Jančauskas, A. Experimental investigation of sorted municipal solid wastes producer gas composition in an updraft fixed bed gasifier / A. Jančauskas, N. Striūgas, K. Zakarauskas, R. Skvorčinskienė, J. Eimontas, K. Buinevičius // *Energy*. – 2024. – Vol. 289. – P. 130063.
223. Gronba-Chyła, A. Municipal waste utilization as a substitute for natural aggregate in the light of the circular economy / A. Gronba-Chyła, A. Generowicz, M. Alwaeli, V. Mannheim, K. Grąz, P. Kwaśnicki, A. Kramek // *Journal of Cleaner Production*. – 2024. – P. 140907.
224. Sbrolini Tiburcio, R. Physicochemical and thermophysical characterization of rejected waste and evaluation of their use as refuse-derived fuel / R. Sbrolini Tiburcio, M. Malpeli Junior, J. Tófano de Campos Leite, F. Minoru Yamaji, A.M. Pereira Neto // *Fuel*. – 2021. – Vol. 293. – P. 120359.
225. Ding, L. Effects of in-situ interactions between steam and coal on pyrolysis and gasification characteristics of pulverized coals and coal water slurry / L. Ding, Z. Dai, Q. Guo, G. Yu // *Applied Energy*. – 2017. – Vol. 187. – P. 627–639.

226. Uçar, S. Co-pyrolysis of waste polyolefins with waste motor oil / S. Uçar, A.R. Özkan, S. Karagöz // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2016. – Vol. 119. – P. 233–241.
227. Tamošiūnas, A. Gasification of waste cooking oil to syngas by thermal arc plasma / A. Tamošiūnas, D. Gimžauskaitė, M. Aikas, R. Uscila, M. Praspaliauskas, J. Eimontas // *Energies*. – 2019. – Vol. 12, № 13.
228. Romanov, D.S. Stabilized fuel slurries based on fine coal slime: Rheology, combustion and feasibility study / D.S. Romanov, V.V. Dorokhov, K.Y. Vershinina, P.A. Strizhak // *Fuel*. – 2024. – Vol. 356. – P. 129560.
229. Wang, Y. Slurryability and combustion characteristics of coal-coking wastewater-slurry / Y. Wang, J.-Z. Liu, C. Chen, J. Cheng // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2019. – Vol. 97, № 6. – P. 1803–1808.
230. Liu, J. Preparing coal slurry from organic wastewater to achieve resource utilization: Slurrying performance and dispersant suitability / J. Liu, J. Wang, C. Chen, Y. Chen, X. Zheng // *Fuel*. – 2023. – Vol. 339. – P. 126970.
231. Nyashina, G.S. Industrial Waste as Part of Coal-Water Slurry Fuels / G.S. Nyashina, N.E. Shlegel, K.Y. Vershinina, P.A. Strizhak // *Energy and Fuels*. – 2018. – Vol. 32, № 11.
232. Zhang, K. A novel route to utilize waste engine oil by blending it with water and coal / K. Zhang, Q. Cao, L. Jin, P. Li, X. Zhang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – Vol. 332. – P. 51–58.
233. Dorokhov, V. V. Physical characteristics and combustion behavior of pellets from sawdust and refuse-derived fuel / V. V. Dorokhov, G.S. Nyashina, D.K. Shvedov, P.A. Strizhak // *Fuel*. – 2024. – Vol. 377. – P. 132810.
234. García, R. Pelletization of wood and alternative residual biomass blends for producing industrial quality pellets / R. García, M. V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida // *Fuel*. – 2019. – Vol. 251. – P. 739–753.
235. Sarker, T.R. Complementary effects of torrefaction and pelletization for the production of fuel pellets from agricultural residues: A comparative study / T.R. Sarker, R. Azargohar, J. Stobbs, C. Karunakaran, V. Meda, A.K. Dalai // *Industrial*

- Crops and Products. – 2022. – Vol. 181. – P. 114740.
236. Leyssens, G. Energetic performances and environmental impact of the combustion of cardboard/sawdust in a domestic boiler / G. Leyssens, G. Trouvé, I. Caplain, C. Schönnenbeck, F. Cazier // *Fuel*. – 2014. – Vol. 122. – P. 21–27.
237. Dorokhov, V. V. Thermogravimetric, kinetic study and gas emissions analysis of the thermal decomposition of waste-derived fuels / V. V. Dorokhov, G.S. Nyashina, P.A. Strizhak // *Journal of Environmental Sciences*. – 2024. – Vol. 137. – P. 155–171.
238. Čajová Kantová, N. Energy usage of spruce with waste face masks and spent coffee grounds as fuel in a pellet boiler / N. Čajová Kantová, R. Nosek, A. Backa, A. Čaja, M. Jewiarz, K. Mudryk // *Heliyon*. – 2024. – Vol. 10, № 15. – P. e34802.
239. Kuptz, D. Combustion behaviour and slagging tendencies of pure, blended and kaolin additivated biomass pellets from fen paludicultures in two small-scale boilers < 30 kW / D. Kuptz, C. Kuchler, E. Rist, T. Eickenscheidt, R. Mack, C. Schön, M. Drösler, H. Hartmann // *Biomass and Bioenergy*. – 2022. – Vol. 164. – P. 106532.
240. Pradhan, P. Production and utilization of fuel pellets from biomass: A review / P. Pradhan, S.M. Mahajani, A. Arora // *Fuel Processing Technology*. – 2018. – Vol. 181. – P. 215–232.
241. He, H. From raw material powder to solid fuel pellet: A state-of-the-art review of biomass densification / H. He, Y. Wang, Y. Sun, W. Sun, K. Wu // *Biomass and Bioenergy*. – 2024. – Vol. 186. – P. 107271.
242. Алексеенко, С.В. Результаты опытно-эксплуатационного сжигания водоугольного топлива в водогрейном котле малой мощности / С.В. Алексеенко, Л.И. Мальцев, А.Р. Богомолов, М.Ю. Чернецкий, И.В. Кравченко, А.И. Кравченко, Д.А. Лапин, С.А. Шевырёв // *Известия Томского политехнического университета*. – 2017. – Vol. 12. – P. 16–28.
243. Alekseenko, S. V. Implementation of a three-stage scheme for the co-combustion of pulverized coal and coal-water slurry in an industrial boiler to reduce NO<sub>x</sub> emissions / S. V. Alekseenko, A.A. Dekterev, L.I. Maltsev, V.A. Kuznetsov // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2023. – Vol. 169. – P. 313–327.
244. Ji, X. Combustion characteristics and NO<sub>x</sub> release of sludge combustion with coal

- in a 660 MW boiler / X. Ji, Q. Yang, X. Huang, D. Wei, T. Wang, B. Sun // *Applied Thermal Engineering*. – 2025. – Vol. 258. – P. 124749.
245. Wan, G. Study on the pyrolysis behavior of coal-water slurry and coal-oil-water slurry / G. Wan, J. Yu, X. Wang, L. Sun // *Journal of the Energy Institute*. – 2022. – Vol. 100. – P. 10–21.
246. Zhou, J. Environmental sustainability practice of sewage sludge and low-rank coal co-pyrolysis: A comparative life cycle assessment study / J. Zhou, M. Li, X. Han, B. Wang, C. Zhang, Z. Cheng, Z. Shen, P.C. Ogugua, C. Zhou, X. Pan, F. Yang, T. Yuan // *Science of The Total Environment*. – 2024. – Vol. 928. – P. 172255.
247. Vershinina, K. Multi-Criteria Efficiency Analysis of Using Waste-Based Fuel Mixtures in the Power Industries of China, Japan, and Russia / K. Vershinina, V. Dorokhov, D. Romanov, G. Nyashina, G. Kuznetsov // *Applied Sciences*. – 2020. – Vol. 10, № 7. – P. 2460.
248. Wang, Q. Interactions between oil shale and its semi-coke during co-combustion / Q. Wang, H. Wang, B. Sun, J. Bai, X. Guan // *Fuel*. – 2009. – Vol. 88, № 8. – P. 1520–1529.
249. Li, B. Development of non-isothermal TGA–DSC for kinetics analysis of low temperature coal oxidation prior to ignition / B. Li, G. Chen, H. Zhang, C. Sheng // *Fuel*. – 2014. – Vol. 118. – P. 385–391.
250. Avila, C. Estimating the Spontaneous Combustion Potential of Coals Using Thermogravimetric Analysis / C. Avila, T. Wu, E. Lester // *Energy and Fuels*. – 2014. – Vol. 28, № 3. – P. 1765–1773.
251. Zhou, C. Co-combustion of bituminous coal and biomass fuel blends: Thermochemical characterization, potential utilization and environmental advantage / C. Zhou, G. Liu, X. Wang, C. Qi // *Bioresource Technology*. – 2016. – Vol. 218. – P. 418–427.
252. Dhyani, V. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass / V. Dhyani, T. Bhaskar // *Renewable Energy*. – 2018. – Vol. 129. – P. 695–716.
253. Dorokhov, V. V. Combustion and mechanical properties of pellets from biomass and industrial waste / V. V. Dorokhov, G.S. Nyashina, D.S. Romanov, P.A. Strizhak //

- Renewable Energy. – 2024. – Vol. 228. – P. 120625.
254. Li, S. CO<sub>2</sub> gasification of straw biomass and its correlation with the feedstock characteristics / S. Li, H. Song, J. Hu, H. Yang, J. Zou, Y. Zhu, Z. Tang, H. Chen // Fuel. – 2021. – Vol. 297. – P. 120780.
255. Delgado, B. A study of torrefied cardboard characterization and applications: Composition, oxidation kinetics and methane adsorption / B. Delgado, D. López González, S. Godbout, R. Lagacé, A. Giroir-Fendler, A. Avalos Ramirez // Science of The Total Environment. – 2017. – Vol. 593–594. – P. 406–417.
256. Shagali, A.A. Thermal behavior, synergistic effect and thermodynamic parameter evaluations of biomass/plastics co-pyrolysis in a concentrating photothermal TGA / A.A. Shagali, S. Hu, H. Li, H. Chi, H. Qing, J. Xu, L. Jiang, Y. Wang, S. Su, J. Xiang // Fuel. – 2023. – Vol. 331. – P. 125724.
257. Yu, J. Thermal degradation of PVC: A review / J. Yu, L. Sun, C. Ma, Y. Qiao, H. Yao // Waste Management. – 2016. – Vol. 48. – P. 300–314.
258. Aboulkas, A. Co-pyrolysis of olive residue with poly(vinyl chloride) using thermogravimetric analysis / A. Aboulkas, K. El Harfi // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2009. – Vol. 95, № 3. – P. 1007–1013.
259. Munther, A. Thermogravimetric analysis of combustible waste components / A. Munther, H. Wu, P.G.-T.U. of Denmark, undefined 2010 // orbit.dtu.dk A Munther, H Wu, P Glarborg Technical University of Denmark, Department of Chemical Engineering, 2010•orbit.dtu.dk. – Vol. 22. – P. 2024.
260. Guo, F. Optimization of the co-combustion of coal and composite biomass pellets / F. Guo, Z. Zhong // Journal of Cleaner Production. – 2018. – Vol. 185. – P. 399–407.
261. Yao, F. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis / F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, W. Guo, Y. Xu // Polymer Degradation and Stability. – 2008. – Vol. 93, № 1. – P. 90–98.
262. Mallick, D. Discernment of synergism in pyrolysis of biomass blends using thermogravimetric analysis / D. Mallick, M.K. Poddar, P. Mahanta, V.S. Moholkar // Bioresource Technology. – 2018. – Vol. 261. – P. 294–305.

263. Merdun, H. Kinetic and thermodynamic analyses during co-pyrolysis of greenhouse wastes and coal by TGA / H. Merdun, Z.B. Laouge // *Renewable Energy*. – 2021. – Vol. 163. – P. 453–464.
264. Jayaraman, K. High ash coal pyrolysis at different heating rates to analyze its char structure, kinetics and evolved species / K. Jayaraman, I. Gokalp, S. Bostyn // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2015. – Vol. 113. – P. 426–433.
265. Jiang, Y. High-temperature fast pyrolysis of coal: An applied basic research using thermal gravimetric analyzer and the downer reactor / Y. Jiang, P. Zong, X. Ming, H. Wei, X. Zhang, Y. Bao, B. Tian, Y. Tian, Y. Qiao // *Energy*. – 2021. – Vol. 223. – P. 119977.
266. Zhang, C. Co-pyrolysis characteristics of camellia oleifera shell and coal in a TGA and a fixed-bed reactor / C. Zhang, S. Li, S. Ouyang, C.W. Tsang, D. Xiong, K. Yang, Y. Zhou, Y. Xiao // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2021. – Vol. 155. – P. 105035.
267. Slyusarskiy, K.V. Non-isothermal kinetic study of bituminous coal and lignite conversion in air and in argon/air mixtures / K.V. Slyusarskiy, K.B. Larionov, V.I. Osipov, S.A. Yankovsky, V.E. Gubin, A.A. Gromov // *Fuel*. – 2017. – Vol. 191. – P. 383–392.
268. Duz, M.Z. Pyrolysis kinetics and chemical composition of Hazro coal according to the particle size / M.Z. Duz, Y. Tonbul, A. Baysal, O. Akba, A. Saydut, C. Hamamci // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2005. – Vol. 81, № 2. – P. 395–398.
269. Hanson, S. The effect of coal particle size on pyrolysis and steam gasification / S. Hanson, J.W. Patrick, A. Walker // *Fuel*. – 2002. – Vol. 81, № 5. – P. 531–537.
270. Aboyade, A.O. Slow and pressurized co-pyrolysis of coal and agricultural residues / A.O. Aboyade, M. Carrier, E.L. Meyer, H. Knoetze, J.F. Görgens // *Energy Conversion and Management*. – 2013. – Vol. 65. – P. 198–207.
271. Guo, F. Thermogravimetric analysis on the co-combustion of biomass pellets with lignite and bituminous coal / F. Guo, Y. He, A. Hassanpour, J. Gardy, Z. Zhong // *Energy*. – 2020. – Vol. 197. – P. 117147.

272. Wang, W. Thermogravimetric analysis and kinetic modeling of the co-pyrolysis of a bituminous coal and poplar wood / W. Wang, R. Lemaire, A. Bensakhria, D. Luart // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2023. – Vol. 58. – P. 53–68.
273. Qu, X. Synergetic effect on the combustion of lignite blended with humus: Thermochemical characterization and kinetics / X. Qu, G. Zhou, Y. Cao, P. Li, Y. He, J. Zhang // *Applied Thermal Engineering*. – 2019. – Vol. 152. – P. 137–146.
274. Xiao, R. Thermogravimetric analysis and reaction kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis / R. Xiao, W. Yang, X. Cong, K. Dong, J. Xu, D. Wang, X. Yang // *Energy*. – 2020. – Vol. 201. – P. 117537.
275. Suriapparao, D. V. Effects of Biomass Particle Size on Slow Pyrolysis Kinetics and Fast Pyrolysis Product Distribution / D. V. Suriapparao, R. Vinu // *Waste and Biomass Valorization*. – 2018. – Vol. 9, № 3. – P. 465–477.
276. Escalante, J. Pyrolysis of lignocellulosic, algal, plastic, and other biomass wastes for biofuel production and circular bioeconomy: A review of thermogravimetric analysis (TGA) approach / J. Escalante, W.H. Chen, M. Tabatabaei, A.T. Hoang, E.E. Kwon, K.Y. Andrew Lin, A. Saravanakumar // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2022. – Vol. 169. – P. 112914.
277. Florentino-Madiedo, L. Evaluation of synergy during co-pyrolysis of torrefied sawdust, coal and paraffin. A kinetic and thermodynamic study / L. Florentino-Madiedo, M.F. Vega, E. Díaz-Faes, C. Barriocanal // *Fuel*. – 2021. – Vol. 292. – P. 120305.
278. Gohar, H. Investigating the characterisation, kinetic mechanism, and thermodynamic behaviour of coal-biomass blends in co-pyrolysis process / H. Gohar, A.H. Khoja, A.A. Ansari, S.R. Naqvi, R. Liaquat, M. Hassan, K. Hasni, U.Y. Qazi, I. Ali // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2022. – Vol. 163. – P. 645–658.
279. Jelita, R. CHARACTERIZATION AND COMPARATIVE STUDY OF PYROLYSIS OF LOW RANK COAL AND BIOMASS / R. Jelita, I.F. Nata, C. Irawan, Jefriadi, M. Hafiz, I. Angreini, M.D. Putra // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. – 2024. – Vol. 59, № 1. – P. 73–80.

280. Nyashina, G. Emissions from the combustion of high-potential slurry fuels / G. Nyashina, V. Dorokhov, G. Kuznetsov, P. Strizhak // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2022. – Vol. 29, № 25. – P. 37989–38005.
281. Fu, P. Assessment on performance, combustion and emission characteristics of diesel engine fuelled with corn stalk pyrolysis bio-oil/diesel emulsions with Ce<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> nanoadditive / P. Fu, X. Bai, W. Yi, Z. Li, Y. Li, L. Wang // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 167. – P. 474–483.
282. Mwangi, J.K. An overview: Energy saving and pollution reduction by using green fuel blends in diesel engines / *Applied Energy*. – 2015. – Vol. 159. – P. 214–236.
283. Zhao, B. SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> emissions and ash formation from algae biomass combustion: Process characteristics and mechanisms / B. Zhao, Y. Su, D. Liu, H. Zhang, W. Liu, G. Cui // *Energy*. – 2016. – Vol. 113. – P. 821–830.
284. Alahmer, A. Influence of using emulsified diesel fuel on the performance and pollutants emitted from diesel engine / A. Alahmer // *Energy Conversion and Management*. – 2013. – Vol. 73. – P. 361–369.
285. Zhou, H. Conversions of fuel-N to NO and N<sub>2</sub>O during devolatilization and char combustion stages of a single coal particle under oxy-fuel fluidized bed conditions / H. Zhou, Y. Li, N. Li, R. Qiu, K. Cen // *Journal of the Energy Institute*. – 2019. – Vol. 92, № 2. – P. 351–363.
286. Xu, H. Computational Model for NO<sub>x</sub> Reduction by Advanced Reburning / H. Xu, L.D. Smoot, S.C. Hill // *Energy & Fuels*. – 1999. – Vol. 13, № 2. – P. 411–420.
287. Werther, J. Combustion of agricultural residues / *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2000. – Vol. 26, № 1. – P. 1–27.
288. Wang, X. Simultaneous SO<sub>2</sub> and NO removal by pellets made of carbide slag and coal char in a bubbling fluidized-bed reactor / X. Wang, Y. Li, W. Zhang, J. Zhao, Z. Wang // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2020. – Vol. 134. – P. 83–94.
289. Vassilev, S. V. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types / *Fuel*. – 2014. – Vol. 117, № PART A. – P. 152–183.

290. Daood, S.S. Fuel additive technology – NO<sub>x</sub> reduction, combustion efficiency and fly ash improvement for coal fired power stations / S.S. Daood, G. Ord, T. Wilkinson, W. Nimmo // *Fuel*. – 2014. – Vol. 134. – P. 293–306.
291. Kopczyński, M. The co-combustion of hard coal with raw and torrefied biomasses (willow (*Salix viminalis*), olive oil residue and waste wood from furniture manufacturing) / M. Kopczyński, J.A. Lasek, A. Iluk, J. Zuwała // *Energy*. – 2017. – Vol. 140. – P. 1316–1325.
292. Wu, S. Effect of CaO addition on the migration behavior of nitrogen and sulfur during Beipiao oil shale combustion / S. Wu, Q. Wang, G. Chen, D. Cui, D. Wu, J. Bai, B. Liu, M. Shan // *Energy*. – 2024. – Vol. 304. – P. 132270.
293. Dorokhov, V.V. Composition of a gas and ash mixture formed during the pyrolysis and combustion of coal-water slurries containing petrochemicals / V.V. Dorokhov, G.V. Kuznetsov, G.S. Nyashina, P.A. Strizhak // *Environmental Pollution*. – 2021. – Vol. 285.
294. Shi, Q. Evaluation of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> synergistic emission reduction: The case of China / Q. Shi, Q. Liang, T. Huo, K. You, W. Cai // *Journal of Cleaner Production*. – 2023. – Vol. 433. – P. 139784.
295. Hu, Y. Could SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> emissions trading schemes achieve co-benefits of emissions reduction? / Y. Hu, R. Li, L. Du, S. Ren, J. Chevallier // *Energy Policy*. – 2022. – Vol. 170. – P. 113252.
296. Kassman, H. Measures to reduce chlorine in deposits: Application in a large-scale circulating fluidised bed boiler firing biomass / H. Kassman, M. Broström, M. Berg, L.E. Åmand // *Fuel*. – 2011. – Vol. 90, № 4. – P. 1325–1334.
297. Rabaçal, M. Combustion and emission characteristics of a domestic boiler fired with pellets of pine, industrial wood wastes and peach stones / M. Rabaçal, U. Fernandes, M. Costa // *Renewable Energy*. – 2013. – Vol. 51. – P. 220–226.
298. Wen, Y. Synergistic effect of the co-pyrolysis of cardboard and polyethylene: A kinetic and thermodynamic study / Y. Wen, I.N. Zaini, S. Wang, W. Mu, P.G. Jönsson, W. Yang // *Energy*. – 2021. – Vol. 229. – P. 120693.
299. Carvalho, L. Performance of a pellet boiler fired with agricultural fuels / L.

- Carvalho, E. Wopienka, C. Pointner, J. Lundgren, V.K. Verma, W. Haslinger, C. Schmidl // *Applied Energy*. – 2013. – Vol. 104. – P. 286–296.
300. Ma, J. Integration of torrefaction and in-situ pelletization for biodried products derived from municipal organic wastes: The influences of temperature on fuel properties and combustion behaviours / J. Ma, Z. Zhang, Z. Wang, W. Kong, S. Feng, B. Shen, L. Mu // *Fuel*. – 2022. – Vol. 313. – P. 122845.
301. Lee, B.H. Effect of torrefaction and ashless process on combustion and NO<sub>x</sub> emission behaviors of woody and herbaceous biomass / B.H. Lee, L. Sh, D.G. Lee, C.H. Jeon // *Biomass and Bioenergy*. – 2021. – Vol. 151. – P. 106133.
302. Moroń, W. NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> emissions of coals, biomass and their blends under different oxy-fuel atmospheres / W. Moroń, W. Rybak // *Atmospheric Environment*. – 2015. – Vol. 116. – P. 65–71.
303. RD 34.02.305-98. Method for the determination of gross atmospheric emissions of pollutants from boilers of thermal power stations. – 1998. – P. 36.
304. Rokni, E. Emissions of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, and HCl from Co-firing of coals with raw and torrefied biomass fuels / E. Rokni, X. Ren, A. Panahi, Y.A. Levendis // *Fuel*. – 2018. – Vol. 211. – P. 363–374.
305. Zhang, Y. Emission reduction effect on PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> by using red mud as additive in clean coal briquetting / Y. Zhang, Z. Shen, B. Zhang, J. Sun, L. Zhang, T. Zhang, H. Xu, N. Bei, J. Tian, Q. Wang, J. Cao // *Atmospheric Environment*. – 2020. – Vol. 223. – P. 117203.
306. Chakraborty, N. Measurement of CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, and NO emissions from coal-based thermal power plants in India / N. Chakraborty, I. Mukherjee, A.K. Santra, S. Chowdhury, S. Chakraborty, S. Bhattacharya, A.P. Mitra, C. Sharma // *Atmospheric Environment*. – 2008. – Vol. 42, № 6. – P. 1073–1082.
307. Qian, Y. China's potential SO<sub>2</sub> emissions from coal by 2050 / Y. Qian, L. Scherer, A. Tukker, P. Behrens // *Energy Policy*. – 2020. – Vol. 147. – P. 111856.
308. Li, C. A 24-h real-time emissions assessment of 41 uncontrolled household raw coal combustion stoves in four provinces of Northern China / C. Li, K. Ye, S. Mawusi, W. Zhang, Y. Xu, J. Xu, W. Zhou, J. Li, M. Jiao, P. Shrestha, R. Pang, R. Hussein,

- C. Xue, G. Liu // *Atmospheric Environment*. – 2020. – Vol. 235. – P. 117588.
309. Li, S. The experimental study on nitrogen oxides and so<sub>2</sub> emission for oxy-fuel circulation fluidized bed combustion with high oxygen concentration / S. Li, W. Li, M. Xu, X. Wang, H. Li, Q. Lu // *Fuel*. – 2015. – Vol. 146. – P. 81–87.
310. GOST R 55173-2012. Boiler plant. General technical requirements. – 2014. – P. 18.
311. Ma, Z. Co-combustion characteristics and CO<sub>2</sub> emissions of low-calorific multi-fuels by TG-FTIR analysis / Z. Ma, L. Cheng, Q. Wang, L. Li, G. Luo, W. Zhang // *Energy*. – 2022. – Vol. 252. – P. 123919.
312. Striūgas, N. Evaluation of straw with absorbed glycerol thermal degradation during pyrolysis and combustion by TG-FTIR and TG-GC/MS / N. Striūgas, R. Skvorčinskienė, R. Paulauskas, K. Zakarauskas, L. Vorotinskienė // *Fuel*. – 2017. – Vol. 204. – P. 227–235.
313. Xiong, X. C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub> hydrocarbons generation and mutual conversion behavior in coal pyrolysis process / X. Xiong, Y. Miao, X. Lu, H. Tan, Z. ur Rahman, P. Li // *Fuel*. – 2022. – Vol. 308. – P. 121929.
314. Bi, H. Pyrolysis characteristics, artificial neural network modeling and environmental impact of coal gangue and biomass by TG-FTIR / H. Bi, C. Wang, Q. Lin, X. Jiang, C. Jiang, L. Bao // *Science of the Total Environment*. – 2021. – Vol. 751. – P. 142293.
315. Fang, S. Analysis of catalytic pyrolysis of municipal solid waste and paper sludge using TG-FTIR, Py-GC/MS and DAEM (distributed activation energy model) / S. Fang, Z. Yu, X. Ma, Y. Lin, L. Chen, Y. Liao // *Energy*. – 2018. – Vol. 143. – P. 517–532.
316. Parshetti, G.K. TGA–FTIR investigation of co-combustion characteristics of blends of hydrothermally carbonized oil palm biomass (EFB) and coal / G.K. Parshetti, A. Quek, R. Betha, R. Balasubramanian // *Fuel Processing Technology*. – 2014. – Vol. 118. – P. 228–234.
317. Ordonez-Loza, J. An investigation into the pyrolysis and oxidation of bio-oil from sugarcane bagasse: Kinetics and evolved gases using TGA-FTIR / J. Ordonez-Loza, F. Chejne, A.G.A. Jameel, S. Telalovic, A.A. Arrieta, S.M. Sarathy // *Journal of*

- Environmental Chemical Engineering. – 2021. – Vol. 9, № 5. – P. 106144.
318. Ding, Y. Thermal degradation of beech wood with thermogravimetry/Fourier transform infrared analysis / Y. Ding, O.A. Ezekoye, S. Lu, C. Wang // *Energy Conversion and Management*. – 2016. – Vol. 120. – P. 370–377.
319. Yan, D. A field study of dioxins during co-processing of hazardous waste in multicomponent slurry gasifier / D. Yan, L. Li, C. Cui, M. Liu, X. Li, J. Yang, L. Zhang, Q. Huang, W. Hu // *Journal of Environmental Management*. – 2021. – Vol. 299. – P. 113584.
320. Zhao, X. Emission characteristics of PCDD/Fs, PAHs and PCBs during the combustion of sludge-coal water slurry / X. Zhao, W. Zhu, J. Huang, M. Li, M. Gong // *Journal of the Energy Institute*. – 2015. – Vol. 88, № 2. – P. 105–111.
321. Meng, A. Quantitative and kinetic TG-FTIR investigation on three kinds of biomass pyrolysis / A. Meng, H. Zhou, L. Qin, Y. Zhang, Q. Li // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2013. – Vol. 104. – P. 28–37.
322. Liu, L. Research on the release of gases during the bituminous coal combustion under low oxygen atmosphere by TG-FTIR / L. Liu, Z. Wang, K. Che, Y. Qin // *Journal of the Energy Institute*. – 2018. – Vol. 91, № 3. – P. 323–330.
323. Wu, H. Co-combustion of pulverized coal and solid recovered fuel in an entrained flow reactor - General combustion and ash behaviour / H. Wu, P. Glarborg, F.J. Frandsen, K. Dam-Johansen, P.A. Jensen, B. Sander // *Fuel*. – 2011. – Vol. 90, № 5. – P. 1980–1991.
324. Akhmetshin, M.R. Comparative analysis of factors affecting differences in the concentrations of gaseous anthropogenic emissions from coal and slurry fuel combustion / M.R. Akhmetshin, G.S. Nyashina, P.A. Strizhak // *Fuel*. – 2020. – Vol. 270. – P. 117581.
325. Vassilev, S. V. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter / *Fuel*. – 2013. – Vol. 112. – P. 391–449.
326. Lin, S. High-Temperature CaO Hydration/Ca(OH)<sub>2</sub> Decomposition over a Multitude of Cycles / S. Lin, Y. Wang, Y. Suzuki // *Energy & Fuels*. – 2009. – Vol.

- 23, № 6. – P. 2855–2861.
327. Ren, X. Carbon, sulfur and nitrogen oxide emissions from combustion of pulverized raw and torrefied biomass / X. Ren, R. Sun, X. Meng, N. Vorobiev, M. Schiemann, Y.A. Levendis // *Fuel*. – 2017. – Vol. 188. – P. 310–323.
328. Zhang, Z. Development of Sulfur Release and Reaction Model for Computational Fluid Dynamics Modeling in Sub-Bituminous Coal Combustion / Z. Zhang, D. Chen, Z. Li, N. Cai, J. Imada // *Energy & Fuels*. – 2017. – Vol. 31, № 2. – P. 1383–1398.
329. Liang, B. Emissions of non-methane hydrocarbons and typical volatile organic compounds from various grate-firing coal furnaces / B. Liang, H. Bai, D. Bai, X. Liu // *Atmospheric Pollution Research*. – 2022. – Vol. 13, № 4. – P. 101380.
330. Marangwanda, G.T. Modelling co-combustion of bituminous coal and pine sawdust: Thermal behaviour / G.T. Marangwanda, D.M. Madyira, H.C. Chihobo, T.O. Babarinde // *Fuel Communications*. – 2021. – Vol. 9. – P. 100035.
331. Krzywanski, J. Gaseous emissions from advanced CLC and oxyfuel fluidized bed combustion of coal and biomass in a complex geometry facility: A comprehensive model / J. Krzywanski, T. Czakiert, W. Nowak, T. Shimizu, A. Zylka, K. Idziak, M. Sosnowski, K. Grabowska // *Energy*. – 2022. – Vol. 251. – P. 123896.
332. Vassileva, C.G. Behaviour of inorganic matter during heating of Bulgarian coals. 2. Subbituminous and bituminous coals / C.G. Vassileva, S. V. Vassilev // *Fuel Processing Technology*. – 2006. – Vol. 87, № 12. – P. 1095–1116.
333. Fořt, J. Biomass fly ash as an alternative to coal fly ash in blended cements: Functional aspects / J. Fořt, J. Šál, R. Ševčík, M. Doleželová, M. Keppert, M. Jerman, M. Záleská, V. Stehel, R. Černý // *Construction and Building Materials*. – 2020. – P. 121544.
334. Meng, Z. Effects of coal slime on the slurry ability of a semi-coke water slurry / Z. Meng, Z. Yang, Z. Yin, Y. Li, X. Song, J. Zhao, W. Wu // *Powder Technology*. – 2020. – Vol. 359. – P. 261–267.
335. Kurgankina, M.A. Prospects of thermal power plants switching from traditional fuels to coal-water slurries containing petrochemicals / M.A. Kurgankina, G.S.

- Nyashina, P.A. Strizhak // *Science of The Total Environment*. – 2019. – Vol. 671. – P. 568–577.
336. Skopec, P. Desulfurization in co-firing of sewage sludge and wooden biomass in a bubbling fluidized bed combustor under air and oxy-fuel conditions / P. Skopec, J. Hrdlička, M. Vodička // *Fuel*. – 2023. – Vol. 342. – P. 127709.
337. Ning, H. Recent advances in process and materials for dry desulfurization of industrial flue gas: An overview / H. Ning, R. Tang, C. Li, X. Gu, Z. Gong, C. Zhu, J. Li, K. Wang, J. Yu // *Separation and Purification Technology*. – 2025. – Vol. 353. – P. 128425.
338. Dmitrienko, M.A. Coal-water slurries containing petrochemicals to solve problems of air pollution by coal thermal power stations and boiler plants: An introductory review / M.A. Dmitrienko, P.A. Strizhak // *Science of The Total Environment*. – 2018. – Vol. 613–614. – P. 1117–1129.
339. Sadkin, I.S. Cost Analysis of the Boiler Unit of Coal Power Units Depending on the Initial Steam Pressure and the Availability of Flue Gas Purification Systems / I.S. Sadkin, A.P. Shipitsina, P.A. Shchinnikov // *Energetika. Proceedings of CIS Higher Education Institutions and Power Engineering Associations*. – 2023. – Vol. 66, № 5. – P. 478–492.
340. Cropper, M.L. Costs and Benefits of Installing Flue-Gas Desulfurization Units at Coal-Fired Power Plants in India / M.L. Cropper, S. Guttikunda, P. Jawahar, K. Malik, I. Partridge // *Disease Control Priorities, Third Edition (Volume 7): Injury Prevention and Environmental Health*. – 2017. – P. 239–248.
341. Lee, J. Techno-economic assessment of carbonate melt flue gas desulfurization process / J. Lee, H. Cho, I. Moon, I. Lubomirsky, V. Kaplan, J. Kim, Y. Ahn // *Computers & Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 146. – P. 107227.
342. Mussatti, D. Section 4 NO Controls x Section 4.2 NO Post-Combustion x / *EPA AIR POLLUTION CONTROL COST MANUAL*. – 2002.
343. Major, B. Cost Analysis of NO x Control Alternatives for Stationary Gas Turbines Contract No. DE-FC02-97CHIO877 / B. Major // .
344. Cichanowicz, J.E. Current Capital Cost and Cost-Effectiveness of Power Plant

Emissions Control Technologies / J.E. Cichanowicz // Power Plant Emissions Control Technologies. – 2010. – № January. – P. 6–12.

345. Тайлашева, Т.С. Оценка вредных выбросов в атмосферу от котельных Томской области / Т.С. Тайлашева, Л.Г. Красильникова, Е.С. Воронцова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2013. – Vol. 322, № 4. – P. 52–55.
346. Yuan, Y. Co-combustion behavior, kinetic and ash melting characteristics analysis of clean coal and biomass pellet / Y. Yuan, H. Zuo, J. Wang, Y. Gao, Q. Xue, J. Wang // Fuel. – 2022. – Vol. 324. – P. 124727.

ПРИЛОЖЕНИЕ «А» РЕЗУЛЬТАТЫ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2829043

**СТЕНД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ  
СЖИГАНИЯ И ПИРОЛИЗА КОМПОЗИЦИОННОГО  
ЖИДКОГО ТОПЛИВА**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
"Национальный исследовательский Томский  
политехнический университет" (RU)*

Авторы: *Стрижак Павел Александрович (RU), Дорохов Вадим  
Валерьевич (RU), Няшина Галина Сергеевна (RU),  
Кузнеченкова Дарья Антоновна (RU)*

Заявка № 2024113036

Приоритет изобретения 15 мая 2024 г.

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации 22 октября 2024 г.

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 15 мая 2044 г.

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью  
Сертификат 0692e7e1ca3300b15442e01670bca2026  
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**  
Действителен с 10.07.2024 по 03.10.2025

*Ю.С. Зубов*



## Описание изобретения

Согласно изобретению, камера сгорания выполнена из стали с откидной дверцей спереди. Внутри камеры сгорания в центральной части верхней и нижней стенок вмонтированы соответственно первый и второй керамические нагревательные элементы. В центральной части двух противоположных боковых стенок, прилегающих к дверце, вмонтированы соответственно третий и четвертый керамические нагревательные элементы. Все керамические нагревательные элементы подключены к ПИД-регулятору температуры. В верхнюю часть одной боковой стенки камеры сгорания, прилегающей к её дверце, вмонтирована форсунка с каналами подачи воздуха и топлива так, что она расположена под углом  $45^\circ$  к внутренней поверхности боковой стенки над третьим керамическим нагревательным элементом. Канал подачи воздуха форсунки трубопроводом соединен с воздушным компрессором, а канал подачи топлива трубопроводами через дозировочный насос соединен с емкостью, наполненной жидким композиционным топливом. Дымовая труба жестко закреплена в отверстии, которое выполнено в верхней стенке камеры сгорания. Внутри дымовой трубы вмонтирована первая термопара. Вторая термопара вмонтирована через верхнюю стенку внутрь камеры сгорания. Третья термопара вмонтирована в камеру сгорания через вторую боковую стенку, прилегающую к дверце, ниже четвертого керамического нагревательного элемента. Все термопары соединены с аналогово-цифровым преобразователем, который связан с персональным компьютером. К персональному компьютеру подключены газоанализатор, ИК-спектрометр и газовый контроллер, соединенный силиконовыми трубками с баллоном, наполненным техническим азотом (чистота 99,6%) и с баллоном, наполненным воздухом (78% азот, 21% кислород, 1% примесей). Использование сжатых газов обеспечивает возможность точного регулирования состава газовой среды, подаваемой газовым контроллером в камеру сгорания. Штуцер вмонтирован в нижнюю часть камеры сгорания через вторую боковую стенку, прилегающую к дверце, ниже третьей термопары и силиконовой трубкой соединен с газовым контроллером. Газоанализатор трубопроводом через насос соединен с газовым

