

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ПРИКЛАДНАЯ ТЕПЛОТЕХНИКА



УДК 62-665

DOI:10.30724/1998-9903-2024-26-1-151-164

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАЖИГАНИЯ И ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ НИЗКОСОРТНОГО УГЛЯ С ПИРОЛИЗНОЙ ЖИДКОСТЬЮ

Слюсарский К.В.^{1,2}, Асильбеков А.К.¹

¹Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

²Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачёва, г. Кемерово, Россия

konstantinsv@tpu.ru¹

Резюме: АКТУАЛЬНОСТЬ исследования заключается в необходимости использования пиролизной жидкости переработки древесины для сжигания в котлах средней и малой мощности в составе смесей с углем. Непредсказуемость свойств зажигания и горения подобных смесей, а также отсутствие расчетных методик предопределила преимущественно экспериментальный подход к исследованию данных процессов. При этом для широкого внедрения подобных технологических решений на практике необходимо наличие относительно простых методик оценки характеристик зажигания и горения данных компонент. ЦЕЛЬ. Синтезировать образцы пиролизной жидкости из древесины двух видов, провести их характеристику. Разработать экспериментальную методику определения характеристик зажигания и горения полученной пиролизной жидкости в составе смеси с низкорекреационным углем. Провести исследования времен задержки зажигания и состава выделяющихся газофазных продуктов. Определить основные механизмы действия компонент смеси низкосортного угля с пиролизной жидкостью при зажигании и горении. МЕТОДЫ. Исследование проводилось с использованием экспериментальной методики на основании высокотемпературной муфельной печи, оснащенной высокоскоростной видеокамерой и проточным газоанализатором. РЕЗУЛЬТАТЫ. В статье представлены зависимости времен задержки зажигания и концентрационные кривые выделения газофазных продуктов реакции горения смесей низкосортного угля и пиролизной жидкости двух видов в диапазоне температур греющей среды 600-800 °С и концентраций добавок от 0 до 20 масс.%. Получены аппроксимационные зависимости времен задержки зажигания от концентрации добавки, сформулирован механизм действия добавки при горении. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Установлено, что с линейным увеличением содержания пиролизной жидкости в смеси наблюдалось относительно постоянное снижение значений характерных времен задержки зажигания, в то время как количество формируемых газофазных продуктов менялось аддитивно относительно состава смеси. Вид концентрационных кривых выделения CO и NO_x свидетельствует о независимом действии компонент смеси. Предложен механизм действия добавок, основанный на значительном вкладе процесса испарения пиролизной жидкости с последующим горением в газовой фазе, инициирующим зажигание угля.

Ключевые слова: уголь; пиролизная жидкость; зажигание; горение; газофазные продукты; смесь топлив; механизм зажигания

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № FZES-2024-0001.

Для цитирования: Слюсарский К.В., Асильбеков А.К. Закономерности зажигания и горения смесей низкосортного угля с пиролизной жидкостью // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2024. Т.26. № 1. С. 151-164. doi:10.30724/1998-9903-2024-26-1-151-164.

FEATURES OF IGNITION AND COMBUSTION OF LOW-GRADE COAL MIXED WITH PYROLYSIS LIQUID

Slyusarskiy KV^{1,2}., Asilbekov AK.¹

¹Tomsk polytechnic university, Tomsk, Russia

²T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo, Russia
konstantinsv@tpu.ru

Abstract: *THE RELEVANCE* of the study lies in the need to use pyrolysis liquid from wood processing for combustion in boilers of medium and low power as part of mixtures with coal. The unpredictability of the ignition and combustion properties of such mixtures, as well as the lack of calculation methods, predetermined a predominantly experimental approach to the study of these processes. At the same time, for the widespread implementation of such technological solutions in practice, it is necessary to have relatively simple methods for assessing the ignition and combustion characteristics of these components. *THE PURPOSE.* Synthesize samples of pyrolysis liquid from two different sorts of wood and perform their characterization. Develop an experimental method for studying ignition and combustion characteristics of pyrolysis liquid mixed with low-reactivity coal. Perform research on ignition delay times and the composition of released gas-phase products. Determine the main mechanisms of action of the components in the mixture of low-grade coal with pyrolysis liquid they're during ignition and combustion. *METHODS.* The study was carried out using an experimental technique based on a high-temperature muffle furnace equipped with a high-speed video camera and a once-through gas analyzer. *RESULTS.* The article presents the dependences of the ignition delay times and the concentration curves of gas-phase products released during combustion of mixtures of low-grade coal and two types of pyrolysis liquid in the temperature range of the heating medium 600-800 °C and additive concentrations from 0 to 20 wt.%. Linear approximation dependences of ignition delay times on additive concentrations were obtained, and the mechanism of action of the additive during combustion was formulated. *CONCLUSION.* It was found that an increase in the concentration of the additive in the mixture leads to a stable decrease in the ignition delay times, while the amount of gas-phase products formed varied additively with respect to the composition of the mixture. The shape of the concentration curves for the release of CO and NO_x indicates the independent action of the components of the mixture. The mechanism of action of additives was proposed. It was based on significant contribution of their evaporation process followed by combustion in the gas phase, which, in turn, initiates the ignition of coal.

Keywords: coal; pyrolysis liquid; ignition; combustion; gas-phase products; fuel mixture; ignition mechanism.

Acknowledgments: The work was realized with financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of project No. FZES-2024-0001.

For citation: Slyusarskiy KV., Asilbekov AK. Features of ignition and combustion of low-grade coal mixed with pyrolysis liquid. *Power engineering: research, equipment, technology.* 2024; 26 (1): 151-164. doi:10.30724/1998-9903-2024-26-1-151-164.

Введение (Introduction)

Пиролиз является перспективной технологией переработки различных органических отходов [1] и биомассы [2] с возможностью получения высокомаржинальных продуктов, таких как древесный уголь [3] или пиролизная жидкость [4]. В зависимости от способа реализации процесса, пиролизные технологии разделяют на несколько видов. В зависимости от ряда факторов, в первую очередь – скорости нагрева [5], выход продукта в определенной фазе можно максимизировать. При быстром нагреве наибольший выход наблюдается для конденсируемых веществ в жидкой фазе – до 73 % [4]. Именно поэтому большинство технологических решений для производства жидкофазных продуктов основаны на технологиях быстрого пиролиза [6]. Несмотря на большое количество потенциальных применений данных продуктов, включающее получение широкого спектра химических компонент [7], энергетическое

применение в настоящее время является наиболее технически проработанным решением [8,9], для которого даже была разработана нормативная документация, например, ГОСТ 70708-2023. В то же время в случае медленного пиролиза наблюдается большой выход продуктов в твердой фазе (до 40-45 % [10]), являющихся основным товарным результатом соответствующих предприятий. Образующиеся в таком случае вещества в жидкой и газовой являются побочными [1] и требуют утилизации. Ввиду высокого содержания органических компонент в получаемой жидкости – кислот, эфиров, фенолов [4] – их утилизация представляет собой комплексную задачу. Особенно актуальна данная проблема для установок малой и средней мощности, для которых организация подобной утилизации на месте нецелесообразна ввиду высокой стоимости соответствующего оборудования. Сжигание данных компонент с целью получения теплоты для поддержания энергетического баланса установки пиролиза и обеспечения её собственных нужд [3] является эффективным и безопасным решением в случае корректной организации данного процесса. При этом данная жидкость существенно отличается от жидких продуктов быстрого пиролиза, что делает её прямое сжигание крайне проблематичным, в первую очередь – ввиду низкой теплоты сгорания и высокой температуры зажигания [4], а также нестабильности свойств ввиду вариативности характеристик сырья. Сжигание данных компонент совместно с более традиционными твердыми топливами позволит нивелировать данные недостатки, а в случае использования низкорекреационных видов топлив – даже получить ряд синергетических эффектов [11]. Однако возникающие в данном случае эффекты крайне сложны, что определяет необходимость проведения соответствующих экспериментальных исследований с выявлением эмпирических закономерностей характеристик зажигания и горения указанных составов. В настоящее время в литературе подобные результаты не представлены, а возникающие эффекты не описаны, что затрудняет внедрение данных технологических решений на практике.

Цель данного исследования заключается в исследовании закономерностей зажигания и горения смесей угля с пиролизной жидкостью древесины различного происхождения для формирования эмпирических зависимостей характеристик их зажигания в зависимости от состава и условий окружающей среды, а также выявления механизма их действия. Научная значимость состоит в выявлении базовых механизмов действия жидких добавок в смеси с твердым топливом для формирования теоретического подхода к предсказанию свойств подобных смесей на основании анализа внешнего вида кинетических кривых выделения газофазных продуктов горения и эффективных значений энергии активации брутто-реакций тепловыделения, протекающих при зажигании. Практическая значимость исследования состоит в получении эмпирических зависимостей характеристик зажигания и горения смесей различных пиролизных жидкостей с низкорекреационным углем в различной концентрации, что позволит управлять данными свойствами для эффективной утилизации данных компонент путем сжигания с получением тепловой энергии, тем самым повышая энергетическую эффективность и экологическую безопасность соответствующих производств, за счет утилизации образующейся при пиролизе жидкости и частичном замещении потребления основного топлива.

Литературный обзор (Literature review)

Теплотворная способность пиролизной жидкости переработки отходов и биомассы варьируется в достаточно широком диапазоне значений от 20 до 45 МДж/кг [11-13], что делает её пригодной для прямого сжигания. Несмотря на некоторые отличия пиролизной жидкости от традиционных жидких топлив [4], их сжигание обычно осуществляется с применением технологических решений, аналогичных стандартным мазутным горелкам. Так в [13] указано, что пиролизная жидкость может сжигаться в распылительных горелках, при этом отмечаются проблемы с низкой теплотворной способностью и нестабильностью свойств. Особенно это актуально в отношении пиролизной жидкости медленного пиролиза, являющейся побочным продуктом производства древесного угля, отличающейся особо высокой вязкостью и влажностью [14]. При этом некорректное сжигание подобных веществ приводит к повышенному выделению различных веществ [15]: как относительно безопасных оксидов углерода и азота, так и ряда более токсичных органических соединений. Ключевой характеристикой является совместное влияние температуры в ядре горения и времени его пребывания в области высоких температур, являющейся производной от теплоты сгорания и температуры дутьевого воздуха. При этом отмечается, что снижение концентрации оксидов углерода в продуктах сгорания коррелировало с ростом концентрации оксидов азот и снижением выбросов органических веществ. Аналогичные выводы сделаны и в [13].

Горение смесевых топлив является крайне комплексной задачей, включающей большое число последовательно-параллельных реакций и процессов, и на данный момент не имеет общепринятого решения. Известно, что изменение характеристик выхода летучих для смесевых топлив, во многих случаях определяющие реакцию способность твердого топлива при зажигании и горении [16], в реальных условиях носят неаддитивный характер относительно концентрации компонент. Данные выводы сделаны в отношении смесей двух углей различных марок в [16], в [17] аналогичные выводы сделаны в отношении смесей угля с биомассой, в [18] – в отношении смесей различных отходов. Это во многом предопределило широкое распространение экспериментальных методов для исследования данных процессов [19]. Поэтому математические модели зажигания и горения подобных композиций [20] используют большое число характеристик, определяемых по результатам экспериментов и не поддающихся экстраполяции, что существенно ограничивает их практическое применение, особенно в области малой энергетики. В первую очередь, это связано с возникающими при зажигании и горении подобных составов синергетическими эффектами, приводящими к нелинейному характеру изменения их характеристик при изменении условий окружающей среды. Так, в [21] отмечается, что добавление отработанного турбинного масла в диапазоне 0-15 % приводит к нелинейному снижению времен задержки зажигания при температуре 570 °С, причем при увеличении концентрации от 0 до 5 % снижение времени задержки зажигания составляло ~1 °С (~6 %), а дальнейшее увеличение концентрации от 5 до 10 % и от 10 до 15 % приводило к более существенному снижению в среднем на 2,5-3 °С (~15-18 %). Аналогичные зависимости были представлены в схожих работах по зажиганию и горению смесей угля с органическими жидкостями различного происхождения, как в составе водоугольного топлива [19], так и в виде механических смесей [22]. Так, в [19] отмечается нелинейное снижение времен задержки зажигания в зависимости от концентрации добавки, её свойств и доли воды в составе водоугольного топлива в широком диапазоне температур. В [22] также не было выявлено однозначных закономерностей изменения характеристик зажигания, горения и выделения газофазных продуктов реакции для смесей угля различных марок с органическими жидкостями в диапазоне 5-23 масс.%. При этом использование последних согласно предложенной в [22] технологии позволяет применять полученное топливо в стандартном котельном оборудовании. Ранее нами в [11] было установлено, что при температурах греющей среды 700 °С и более зависимость характеристик зажигания и горения смесей низкорекреационного угля с пиролизным маслом от состава и теплотворной способности имеет линейный характер. Полученные закономерности упрощают выполнение прогностической оценки характеристик данных составов. При этом для пиролизной жидкости переработки древесины с низкой теплотворной способностью точность полученных закономерностей была наименьшей. При этом предприятия пиролизной переработки древесины являются наиболее распространенными в России [8], а также представлены преимущественно установками малой производительности, что делает проведение детальных исследований характеристик зажигания и горения получаемой жидкости нецелесообразным. Это обуславливает потребность в относительно простых закономерностях изменения параметров горения подобных смесей.

Материалы и методы (Materials and methods)

Образцы пиролизной жидкости получались путем медленного пиролиза образцов опилок хвойных (преимущественно, сосна) и лиственных (береза) пород древесины. Для этого применялась экспериментальная установка непрямого нагрева топлива в замкнутом объеме, принципиальная схема которой приведена на рисунке 1. Образец перерабатываемой древесины в виде опилок загружался во внутреннюю камеру установки 3 и закрывался крышкой 2, после чего продувался азотом для вытеснения остаточного воздуха из пиролизной камеры помощью патрубка 10 в течение 5 минут. Нагрев образца осуществлялся за счет горячего воздуха, подаваемого в кольцевой зазор между внутренним 3 и внешним 4 корпусами установки при помощи тепловой пушки 1. Выделяющиеся в результате пиролиза газофазные продукты охлаждались до 50 °С в конденсаторе 7, при этом конденсированные продукты – пиролизная жидкость – и неконденсируемые газы отводились отдельно. Неконденсируемые продукты направлялись на проточный газоанализатор для анализа.

Эксперименты проводились при загрузке образцов массой 0,5 кг, температуре внутри реактора равной 500 °С и временем выдержки образца при данной температуре равной 30 мин. Скорость нагрева составляла в среднем 20 °С/мин до температуры 300 °С, а далее увеличивалась с фиксированной скоростью 10 °С/мин до достижения 500 °С.

Нагрев осуществлялся в условиях минимальной (порядка 5 мл/мин) продувки азотом. По окончании времени выдержки, нагрев отключался и реактор продувался с помощью тепловой пушки атмосферным воздухом с целью его охлаждения. После достижения 50 °С, внутренняя камера установки разбиралась и твердый остаток пиролиза извлекался. По результатам показаний газоанализатора было установлено, что к моменту окончания охлаждения установки выделение газофазных продуктов пиролиза было полностью завершено.

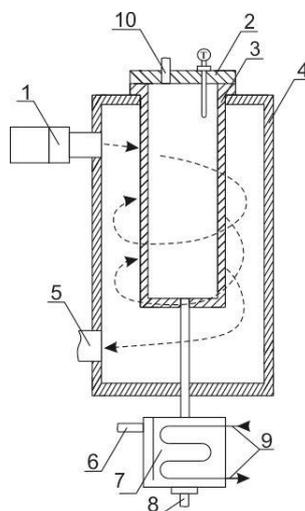


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки медленного пиролиза: 1 – высокотемпературная тепловая пушка, 2 – крышка внутренней камеры, 3 – корпус внутренней камеры, 4 – внешний корпус камеры, 5 – отвод греющего воздуха, 6 – отвод неконденсирующихся газов, 7 – охладитель-конденсатор парогазовой смеси, 8 – отвод жидких конденсированных продуктов пиролиза, 9 – линия охлаждающей воды, 10 – патрубок продувки

Fig. 1. Scheme of slow pyrolysis experimental setup: 1 – high-temperature jet heater, 2 – tremovable casing of inner chamber, 3 – wall of inner chamber, 4 – external wall of setup, 5 – outlet vent of heated air, 6 – outlet of non-condensing gases, 7 – steam-gas mixture cooler, 8 – outlet of condensed pyrolysis products, 9 – cooling water line, 10 – blowdown pipeline

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Кинематическая вязкость и плотность образцов определялась с помощью вискозиметра Stanbinger SVM3000, зольность – с помощью муфельной печи TSMP Ltd R14-U, теплотворная способность – с помощью калориметрической бомбы АБК-1. Элементный состав и жидкостей, и угля определялись с использованием анализатора элементного состава Euro EA 3000. Свойства пиролизных жидкостей, также как и свойства использованного низкосортного угля, определенные согласно стандартным методикам ГОСТ, приведенных в [11], приведены в таблице 1. Полученные свойства жидкости являются достаточно типичными [11]. Элементный состав пиролизной жидкости древесины хвойных пород свидетельствует о меньшем содержании в ней кислородсодержащих компонент, в то время как содержание горючих углеводородов – судя по содержанию углерода и водорода – было больше, что и определяет различия в динамической вязкости и теплотворной способности

Таблица 1
Table 1

Свойства образцов низкосортного угля и пиролизных жидкостей древесины различного происхождения

Properties of samples of low-grade charcoal and wood pyrolysis liquids of different origins

Показатель	Пиролизная жидкость хвойных пород древесины	Пиролизная жидкость лиственных пород древесины	Низкосортный уголь
Влажность, масс. %	–	–	2,1
Зольность, масс. %	0,5	0,9	17,7
Теплотворная способность, МДж/кг	37,6	31,6	24,8

Продолжение таблицы 1. *Continuation of Table 1*

Динамическая вязкость при 40 °С, мПа·с		40	65	-
Плотность при 40 °С, кг/м ³		960	980	-
Элементный состав, масс.%	С	63,2	58,8	84,9
	Н	7,5	6,7	1,7
	Н	0,5	1,5	1,5
	О	28,8	33,0	11,7

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Для снижения влияния неравномерности прогрева частиц топлива, перед использованием уголь измельчался и просеивался для получения фракции 80-100 мкм. Полученная с использованием опилок хвойных и лиственных пород древесины пиролизная жидкость использовалась в качестве добавки к образцу низкосортного угля с концентрацией 5, 10 и 20 масс.%. Перед внесением, жидкость перемешивалась до гомогенного состояния. Внесение добавки осуществлялось путем помещения необходимой массы низкосортного угля и пиролизной жидкости в ступку для получения смеси заданного состава, а после вымешивалась до получения гомогенного состава. После смешения и удаления образца из ступки, она взвешивалась для определения массы пиролизной жидкости, оставшейся на стенках. Для всех проведенных экспериментов масса оставшейся на стенках жидкости не превышала 2 % от внесенной массы добавки. Для каждого эксперимента образец готовился отдельно, а ступка очищалась.

Для выявления вклада процессов испарения, все измерения в аналогичном формате также были проведены для образцов с идентичной концентрацией водопроводной воды. Детальные характеристики использованного образца низкосортного угля, а также методы их определения, представлены в [11].

Исследование характеристик зажигания и горения производилось при температурах 600-800 °С в среде воздуха. Исследования производилось с применением экспериментального стенда, схема которого приведена на рисунке 2.

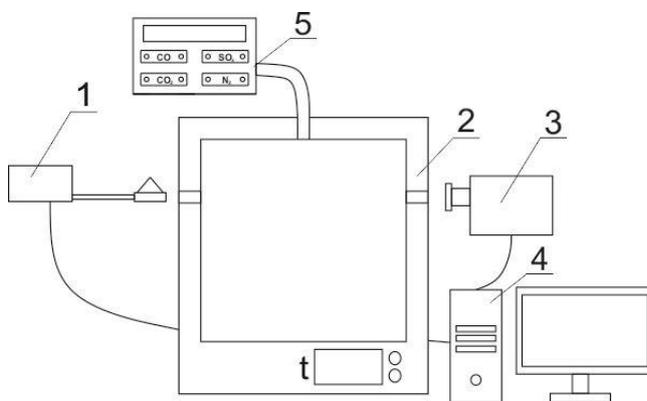


Рис. 2. Принципиальная схема экспериментального стенда зажигания и горения твердого топлива: 1 – координатный механизм, 2 – муфельная печь, 3 – высокоскоростная камера, 4 – компьютер, 5 – проточный газоанализатор

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Установка включает в себя координатный механизм для подачи образца топлива, термостатированную муфельную печь TSMP Ltd R14-U, высокоскоростную камеру Photron FASTCAM SA4 и проточный газоанализатор БОНЭР, а также персональный компьютер для управления и снятия показаний. Исследования производилось следующим образом. Сначала подложка координатного механизма охлаждалась до комнатной температуры, после чего на неё помещался исследуемый образец твердого топлива или топливной смеси. Далее активировался привод и образец вводился в печь. Время задержки зажигания фиксировалось по появлению свечения на поверхности образца или вблизи его поверхности с помощью видеокамеры, состав выделяющихся газов определялся с помощью газоанализатора. После окончания регистрации продуктов сгорания в составе исследуемых газов, держатель координатного механизма выводился из

камеры, охлаждался до комнатной температуры, с него удалялась зола. Исследования производились в температурном диапазоне 600-800 °С. Нижняя граница диапазона определялась условиями стабильного зажигания образцов, а верхняя – удовлетворительной точностью определения времени задержки зажигания.

Результаты и обсуждение (Results and discussions)

Были получены характеристики зажигания и горения исследованных смесей пиролизной жидкости с низкосортным углем при различных температурах греющей среды в диапазоне значений от 600 до 800 °С. Зависимости значений времен задержки зажигания от температуры в печи приведены на рисунке 3.

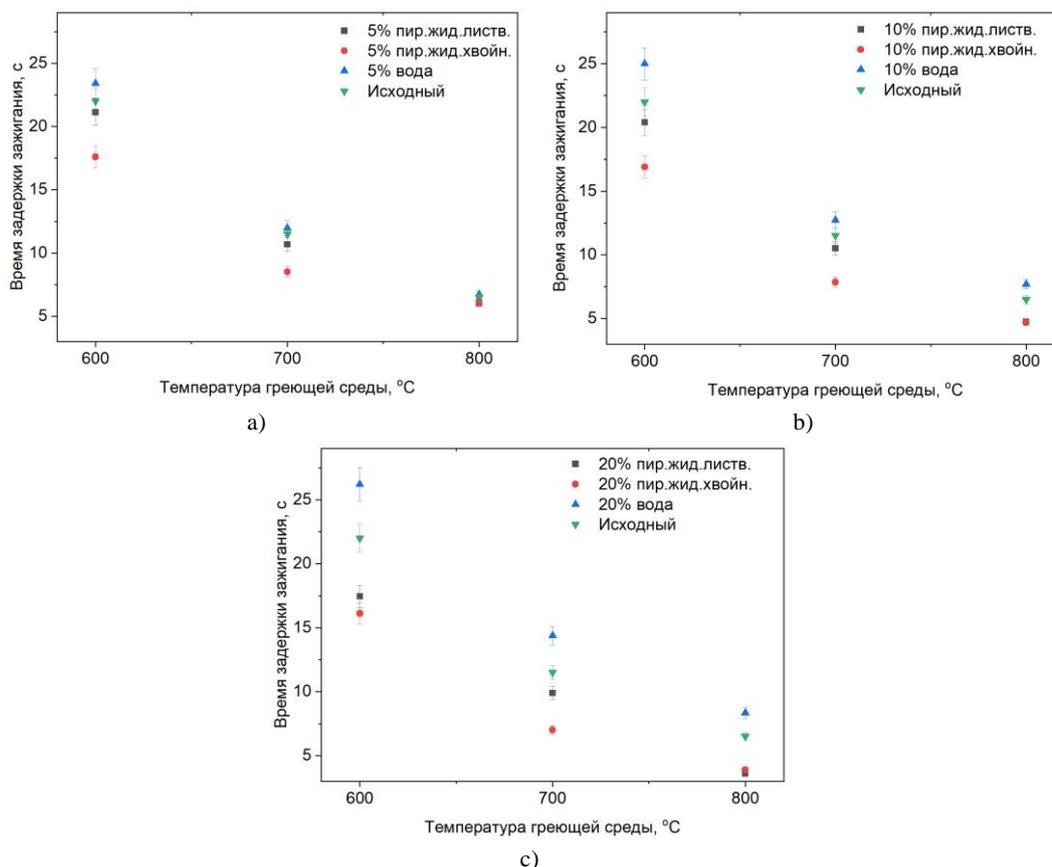


Рис. 3. Времена задержки зажигания смесей угля с водой и пиролизной жидкостью древесины хвойных и лиственных пород при различных температурах греющей среды: а – 5 масс.%, б – 10 масс.%, с – 20 масс.%.
 Fig. 3. Ignition delay times of mixtures of low-grade coal with water and pyrolysis liquid of soft and hardwood at different temperatures of heating medium: а – 5 mass.%, б – 10 mass.%, с – 20 mass.%.

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Времена задержки зажигания для всех исследованных образцов со всеми добавками в рассмотренном диапазоне изменения концентраций нелинейно снижались с увеличением температуры греющей среды. Характер данного снижения имел вид, близкий к экспоненциальному, что может свидетельствовать об активационной природе определяющих его процессов. Следует отметить, что образцы с добавкой пиролизной жидкости имели времена задержки зажигания ниже, чем исходные образцы низкосортного угля во всем диапазоне температур и концентраций добавок. Причем для образцов с пиролизной жидкостью хвойных пород, имеющей большую реакционную и теплотворную способность, данные значения были меньше, чем для образцов с пиролизной жидкостью лиственных пород. В то же время для образцов сравнения с водой времена задержки зажигания всегда были больше, чем для образцов без добавок. Следует отметить, что при снижении температуры греющей среды расхождение между характерными временами задержки зажигания увеличивалось для всех исследованных добавок – как для воды, так и для пиролизных жидкостей.

Значения времен задержки зажигания при различных концентрациях добавок воды и пиролизной жидкости древесины хвойных и лиственных пород при различных температурах греющей среды приведены на рис. 4. Отметим, что для референсных

образцов (с водой), закономерность увеличения значений времен задержки зажигания носила линейный характер при соответствующем росте доли добавки. Аналогичные зависимости могут быть построены и для времен задержки зажигания смесей с пиролизным маслом. Однако для них данная зависимость при 600 и 700 °С будет иметь удовлетворительную точность аппроксимации только при исключении исходного образца без добавок. Это свидетельствует о промотирующем характере действия данных добавок, приводящем к инициации зажигания основного низкосортного топлива, при этом наибольший относительный прирост наблюдался для 5 масс.% добавки. В тоже время при 800 °С вид данных зависимостей был более линейным, причем при 5 масс.% добавки относительное снижение времени задержки зажигания было минимальным. Это объясняется большей скоростью горения пиролизной жидкости вблизи поверхности образца твердого топлива и вкладом данного процесса в повышение температуры низкосортного угля. Полученное аддитивное поведение свидетельствует о преимущественно независимом действии компонент смеси в ходе зажигания и горения во всем исследованном диапазоне концентраций добавок и температур греющей среды, что отличается от полученных ранее данных для пиролизной жидкости нефтешлама и резины [11]. Это может быть вызвано существенно отличающимся составом данных пиролизных жидкостей.

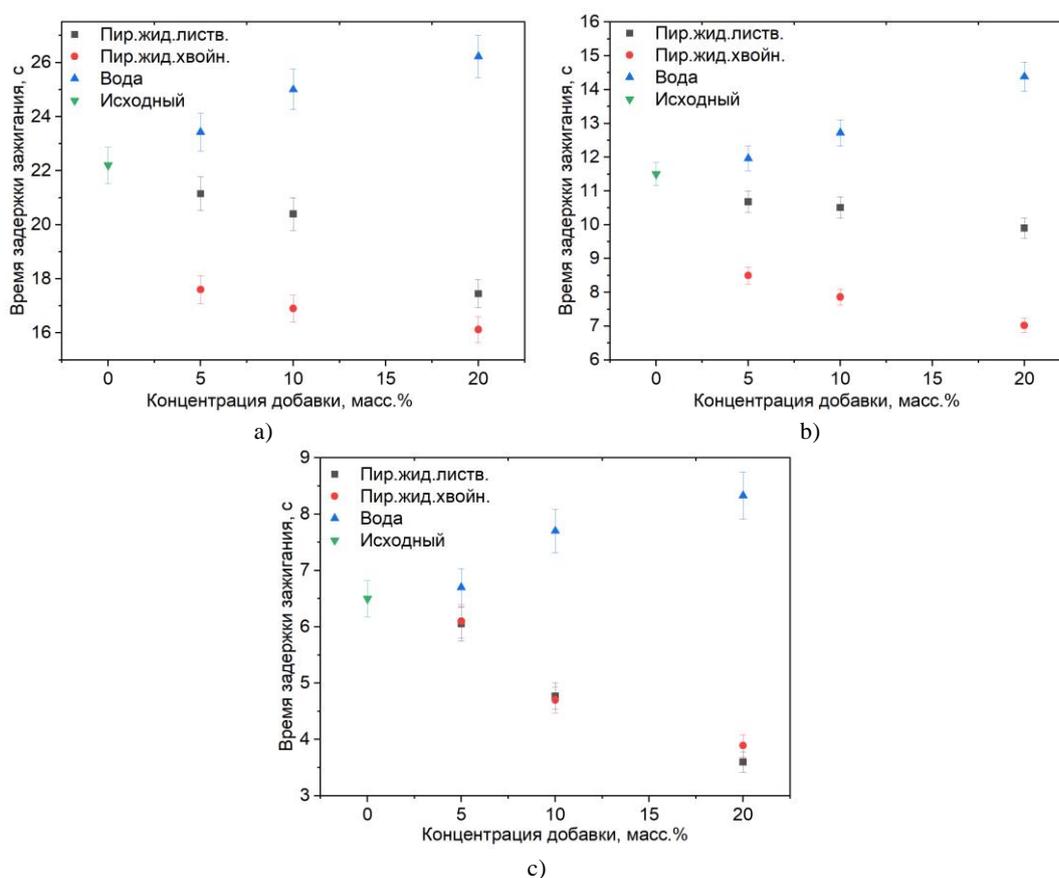


Рис. 4. Времена задержки зажигания смеси низкосортного угля с водой, пиролизной жидкостью древесины хвойных и лиственных пород при различной концентрации добавки: а – 600 °С, б – 700 °С, в – 800 °С

Fig. 4. Ignition delay times for mixtures of low-grade coal with water and pyrolysis liquid of soft and hardwood at different concentrations of additive: a – 600 °C, b – 700 °C, c – 800 °C

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Характерные концентрационные кривые выделения газофазных продуктов сгорания для смесей низкосортного угля с пиролизной жидкостью древесины хвойных и лиственных пород на примере NO_x и CO приведены на рис. 5. Результаты для остальных температур греющей среды были аналогичными.

Концентрационные кривые выделения монооксида углерода и оксидов азота продемонстрировали отсутствие существенных изменений величин выброса указанных веществ. В целом, значения концентрационных пиков выделения NO_x для образцов с добавкой пиролизной жидкостью хвойных пород древесины, имеющей большую теплоту

сгорания, были несколько выше (на 15-20 %), чем для образцов с пиролизной жидкостью лиственных пород. При этом выделение оксидов азота практически не зависело от содержания добавки, что свидетельствует о высокой скорости протекающих процессов зажигания добавок пиролизной жидкости. Концентрационные кривые выделения монооксида углерода при сжигании пиролизной жидкости переработки древесины хвойных и лиственных пород также отличались незначительно. Несколько более высокие значения концентраций были получены для пиролизной жидкости лиственных пород. Также для данной добавки влияние концентрации на сдвиг температуры достижения второго пика было менее значительным, а общая величина выброса монооксида углерода незначительно выше. Это, опять же, может быть связано с меньшей теплотворной способностью данного образца пиролизной жидкости по сравнению с образцом из древесины хвойных пород. Данные результаты удовлетворительно коррелируют с данными по горению смесей угля с пиролизной жидкостью переработки резины [23].

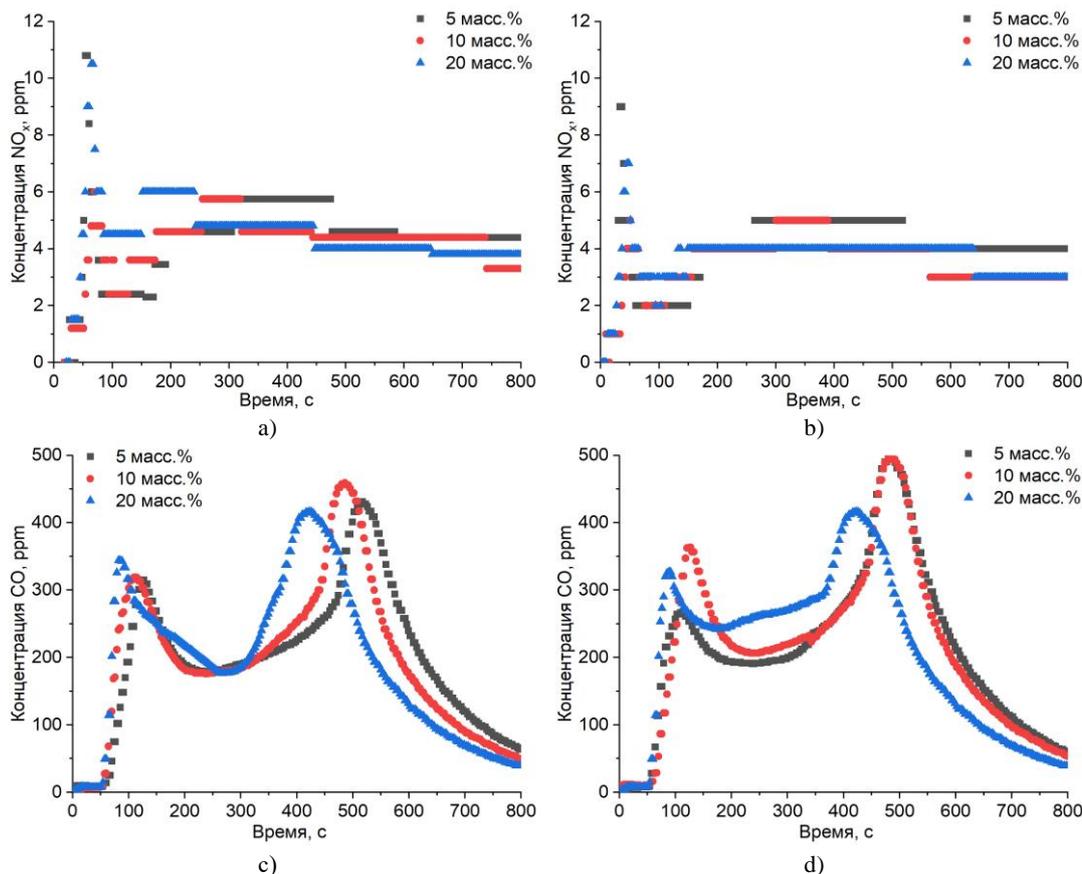


Рис. 5. Концентрационные кривые выделения NO_x (a) и CO (c) при горении низкосортного угля в смеси с пиролизной жидкостью древесины хвойных (a, c) и лиственных (b, d) пород при 800°C

Fig. 5. Concentration curves of NO_x (a, b) and CO (c, d) release during combustion of low-grade coal with pyrolysis liquid of soft (a, c) and hardwood at 800°C

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Внешний вид концентрационных кривых выделения CO и NO_x подтверждают сделанную ранее гипотезу о независимом действии низкорекционного угля и пиролизной жидкости в смеси, что выражается в ярко выделенной стадийности процессов выделения оксидов азота и углерода. Учитывая крайне низкое содержания азота в угле и пиролизной жидкости, выделение оксидов азота связано с повышением температуры в области реакции, связанное с горением соответствующего компонента. Более высокие значения для пиков, соответствующих горению пиролизной жидкости, связаны с их более высокой реакционной способностью. Аналогичные результаты были получены и для концентрационных кривых выделения монооксида углерода, которые имеют аналогичную бимодальную форму.

Полученные экспериментальные зависимости времен задержки зажигания от концентрации были аппроксимированы линейным уравнением вида:

$$t = a \cdot C + b \quad (1)$$

где t – время задержки зажигания, с; C – массовая концентрация добавки, масс.%; a, b – аппроксимационные константы.

Значения полученных аппроксимационных констант для всех полученных образцов в каждом из полученных температурных режимов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Table 2

Значения аппроксимационных констант и коэффициента детерминации уравнения зависимости массовой доли добавки к низкосортному углю
Values of approximation constants and coefficient of determination of the equation of dependence of mass fraction of additive to low-grade coal

Добавка	600 °C			700 °C			800 °C		
	a	b	R ²	a	b	R ²	a	b	R ²
Пиролизная жидкость хвойных пород древесины	- 0,2561	20,40	0,69	- 0,1998	10,47	0,77	- 0,1377	6,50	0,94
Пиролизная жидкость лиственных пород древесины	- 0,2286	22,25	0,97	- 0,1513	11,29	0,92	- 0,0739	6,55	0,97
Вода	0,2098	22,33	0,95	0,1472	11,35	0,99	0,0975	6,45	0,94

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Полученные зависимости демонстрируют хорошую точность для всех составов, за исключением смесей низкосортного угля с пиролизной жидкостью хвойных пород древесины при 600 и 700 °C. Полученные результаты находятся в хорошей корреляции с аналогичными данными, полученными ранее для горения аналогичного топлива с пиролизной жидкостью переработки резины и нефтешламов [11]. Это свидетельствует о возникновении дополнительных комплексных синергетических эффектов при использовании пиролизной жидкости в условиях низких температур греющей среды. Подобными эффектами могут являться частичное взаимодействие (растворение, окисление) между компонентами твердого топлива и пиролизной жидкостью или агрегация высокорезакционных мелкодисперсных частиц на внешней поверхности более крупных, термически инертных частиц, что приводит к инициации зажигания последних [23]. Тем не менее, температуры 800 °C и выше являются достаточно типичными для большого числа котлов средней и малой мощности, что позволяет использовать линейную зависимость времен задержки зажигания от концентрации добавки. Более высокие значения коэффициентов a для смеси низкосортного угля с пиролизной жидкостью переработки древесины хвойных пород древесины могут быть вызваны более высокой теплотой сгорания данного компонента. Следует отметить, что относительная стабильность значений коэффициента b при заданной температуре греющей среды свидетельствует о независимости действия добавок (слагаемого $a \cdot C$) и зажигания низкосортного угля (слагаемое a).

Если принять значения эмпирического коэффициента a уравнения 1 выражающими скорость тепловыделения (или поглощения теплоты, для образца с добавками воды) за счет действия той или иной добавки при конкретной температуре греющей среды. В таком случае, используя аррениусовскую зависимость скорости реакции от температуры (уравнение 2), возможно определение значений энергии активации брутто реакции тепловыделения за счет действия добавки пиролизной жидкости и воды.

$$w = a = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \quad (1)$$

где w – скорость тепловыделения, Вт; A – предэкспоненциальный множитель, Вт; E – энергия активации реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К); T – температура, К.

Логарифмируя левую и правую часть уравнения, получим зависимость для определения величины энергии активации в следующей форме:

$$\ln(a) = \ln(A) - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

Полученная в результате зависимость $\ln(a)$ от $1/T$ для образцов с добавками пиролизной жидкости переработки хвойных и лиственных пород древесины приведена на рисунке 6.

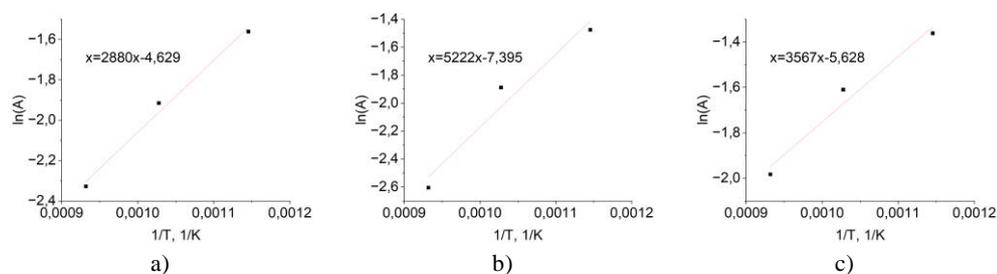


Рис. 6. Кривые определения энергии активации тепловыделения добавки при зажигании: а – пиролизной жидкости древесины хвойных пород, б – пиролизной жидкости древесины лиственных пород, в – воды

Fig. 6. Kinetic curves for determining activation energy of heat release during ignition of: a – pyrolysis liquid of softwood; b – pyrolysis liquid of hardwood; c – water

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Значения коэффициента детерминации R^2 для полученных кривых были достаточно высокими (не менее 0,93). Рассчитанные в результате полученных зависимостей значения брутто-энергии активации составляли 23,94 кДж/моль для пиролизной жидкости переработки древесины хвойных пород, 43,4 кДж/моль – для пиролизной жидкости переработки древесины лиственных пород, 29,7 кДж/моль – для воды. Низкие значения энергии активации, невозможные для химических реакций, свидетельствуют о физическом характере процессов, определяющих скорость тепловыделения добавок в составе смесевых топлив, таких как, например, испарение или диффузия. Данный факт косвенно подтверждается аналогичными значениями для зажигания смеси угля с водой, для которой механизм испарения является бесспорным. Это позволяет сделать предположение о следующем механизме зажигания подобных смесей: после возгонки жидких продуктов пиролиза, преимущественно за счет испарения, они горят в газовой фазе, а выделяющееся тепло разогревает основную массу низкосортного угля, что и приводит к зажиганию. Для подтверждения данной гипотезы были сделаны кадры образцов в момент зажигания – рисунок 7. Наибольшая светимость области вблизи поверхности образца в момент зажигания свидетельствует о корректности сделанного предположения.

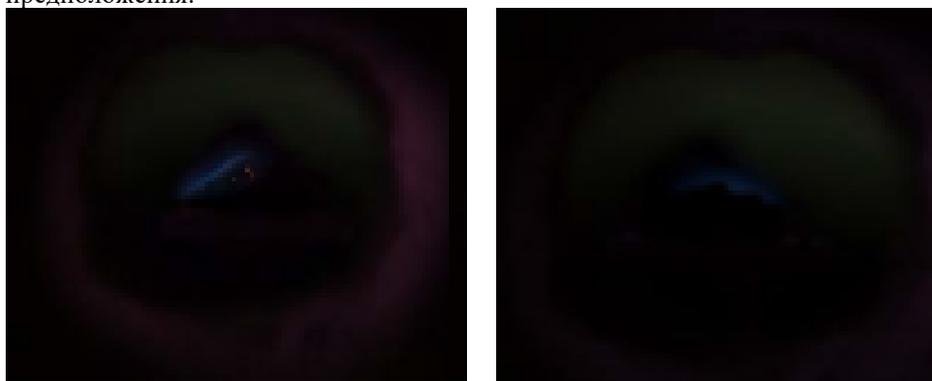


Рис. 7. Кадры образцов смеси низкосортного угля с пиролизной жидкостью переработки древесины: а – хвойных пород, б – лиственных пород

Fig. 7. Images of ignition of mixture of low-grade coal with pyrolysis liquid of: a – softwood; b – hardwood

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Заключение (Conclusions)

Исследован процесс зажигания и горения смесей низкосортного угля с пиролизной жидкостью переработки древесины хвойных и лиственных пород в диапазоне температур 600-800 °С и концентраций последних от 0 до 20 масс.%. В качестве образцов сравнения также были использованы образцы угля с добавками водопроводной воды. Были синтезированы образцы пиролизной жидкости, определены их основные свойства. Пиролизная жидкость хвойных пород древесины имела большую теплоту сгорания и реакционную способность.

Времена задержки зажигания смесей низкосортного угля с полученными пиролизными жидкостями монотонно снижались с ростом концентрации добавок, причем соответствующие значения для образцов с жидкостью переработки древесины хвойных

пород были ниже, чем образцов с идентичной концентрацией жидкости переработки лиственных пород древесины. При этом разница между полученными результатами снижалась с ростом температуры греющей среды. Концентрационные кривые выделяющихся при сжигании газофазных продуктов свидетельствовали о независимом и стадийном характере действия компонент смеси – низкосортного угля и пиролизной жидкости. Изменение общего количества выделяющихся газов было незначительным и носило аддитивный характер. Следует отметить, что, несмотря на относительно линейное изменение времен задержки зажигания в зависимости от величины добавки пиролизной жидкости, оно носило нелинейный эффект относительно исходного низкосортного угля.

Были получены линейные зависимости времен задержки зажигания от концентрации добавки в смеси в исследованном диапазоне температур. Установлено, что при 800 °С точность получаемых зависимостей была высокой для всех исследованных образцов, а при 600 и 700 °С – только для образцов с добавками пиролизной жидкости переработки лиственных пород древесины. Углубленный анализ энергии активации брутто-реакции тепловыделения пиролизной жидкости позволил сделать предположение о существенном вкладе процесса испарения на скорость данного процесса, за которым следует её газофазное горение с прогревом основной массы образца. Данная гипотеза частично подтверждается кадрами видеосъемки момента зажигания образца.

Литература

1. Исхаков, Т.Д., Башкиров, В.Н., Грачев, А.Н., и др. Энерго- и ресурсосбережение при утилизации отработанных деревянных шпал методом пиролиза // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2008. Т. 11. № 12. С. 155–158.
2. Таймаров, М.А., Чикляев, Е.Г. Разработка прямоточной пиролизной установки для пирогазетического разложения древесины // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2020. Т. 22. № 6. С. 68–78.
3. Таймаров, М.А., Долгова, А.Н., Садртдинов, А.Р. Энергосберегающая установка для получения пиролизного газа и древесного угля // Вестник КГЭУ. 2018. Т. 39. № 3. С. 56–64.
4. Грачев, А.Н., Сафин, Р., Таймаров, М.А., и др. Исследование свойств жидкого продукта быстрого пиролиза отходов деревообработки // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2009. Т. 11. № 12. С. 80–83.
5. Кузнецов, И.С., Тищенко, Н.М., Ребиков, Е.В. и др. Обзор современных технологий применения пиролиза // Естественные и технические науки. 2022. Т. 164. № 1. С. 216–218.
6. Бикбулатова, Г.М., Валеева, А.Р., Сабирзянова, А.И. Получение химических продуктов из суммарных жидких продуктов быстрого пиролиза древесины // Материалы XI Международной молодежной научной конференции «Молодежь и XXI век»; 18-19 февраля 2021 г., Курск. Курск.: Юго-Западный государственный университет, 2021. С. 324-326.
7. Файзрахманова, Г.М., Забелкин, С.А., Грачев, А.Н., и др. Использование древесной пиролизной жидкости для получения химических продуктов // Вестник казанского технологического университета. 2012. № 15 (15). С. 101–103.
8. Слюсарский, К.В., Ларионов, К.Б., Ивашкина, Е.Н., и др. Технологические решения по утилизации жидких продуктов медленного пиролиза древесной биомассы // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов 2021. Т. 332. № 12. С. 173–188.
9. Манигомба, Ж.А., Чичирова, Н.Д., Груздев, В.Б. Перспективы использования продуктов пиролиза в дизель-генераторах промышленной группы «Regideso» в республике Бурунди // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2018. Т. 20. № 1-2. С. 33–40.
10. Тимербаев, Н.Ф., Сафин, Р.Г., Зиятдинова, Д.Ф., и др. Теоретические и экспериментальные исследования тепло- и массообмена при термохимической переработке органических отходов в активированный уголь // Вестник Казанского государственного энергетического университета. 2019. № 4 (44). С. 76-86.
11. Слюсарский, К.В., Ларионов, К.Б., Асильбеков, А., и др. Исследование закономерностей окисления и зажигания смесей пиролизной жидкости с низкорекреационным углем // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333. № 12. С. 140–150.
12. Грачев, А.Н., Башкиров, В.Н., Забелкин, С.А., и др. Исследование процесса быстрого пиролиза торфа и определение свойств получаемых продуктов // Деревообрабатывающая промышленность. 2018. №4. С. 75-84.
13. Забелкин, С.А., Грачев, А.Н., Башкиров, В.Н. и др. Энергетическое использование пиролизной жидкости // Вестник Казанского технологического университета. 2010. №10. С. 369-374.

14. Xiong, Z., Wang, Y., Syed-Hassan, S.S.A., et al. Effects of heating rate on the evolution of bio-oil during its pyrolysis // *Energy Conversion and Management*. 2018. Vol. 163, pp. 420–427.

15. Cohen-Sacal D., Khan M.S., Broumand M., et al. Combustion and emission characterization of upgraded biomass fast pyrolysis oil in a swirl burner // *Applications in Energy and Combustion Science*. 2023. Vol. 13. pp.100118.1-12.

16. Жуйков А.В., Матюшенко А.И., Кулагин В.А., и др. Особенности горения твердотопливной смеси на основе углей разной степени метаморфизма регионов енисейской Сибири // *Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ*. 2022. Т. 24. № 5. С. 136-146.

17. Jones, J.M., Kubacki, M., Kubica, et al. Devolatilisation characteristics of coal and biomass blends // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2005. Vol, 74. pp. 502–511.

18. Hroncová, E., Lodomerský, J., Musil, J. Problematic issues of air protection during thermal processes related to the energetic uses of sewage sludge and other waste. Case study: Co-combustion in peaking power plant // *Waste Management*. 2018. Vol. 73. pp. 574–580.

19. Глушков, Д.О., Стрижак, П.А., Чернецкий, М.Ю. Органоводоугольное топливо: проблемы и достижения (обзор) // *Теплоэнергетика*. 2016. № 10. С. 31–41.

20. Антонов, Д.В., Вершинина, К.Ю., Кузнецов, Г.В., и др. Математическое моделирование зажигания капли органоводоугольного топлива // *ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ*. 2021. Т. 94. № 4. С. 974–986.

21. Вершинина, К.Ю., Лырчиков, С.Ю., Стрижак, П.А. Зажигание топливных суспензий, приготовленных на основе отходов обогащения угля и нефтепродуктов // *Физика горения и взрыва*. 2018. Т. 54. № 3. С. 137–146.

22. Feoktistov, D.V., Glushkov, D.O., Nurpeis, et al. Impregnation of different coals and biomass with rapeseed oil for intensifying their ignition in a heated air stream during oil-free boiler start-up // *Fuel Processing Technology*. 2022. Vol. 236. pp. 107422.

23. Larionov, K.B., Slyusarskiy, K.V., Tsubulskiy, et al. Activation of Anthracite Combustion Using Pyrolysis Oil from Thermal Conversion of Waste Car Tires // *ACS Omega*. 2021. Vol. 30. N6. pp. 19731–19739.

Авторы публикации

Слюсарский Константин Витальевич – канд. физ.-мат. наук, доцент Инженерной школы энергетики Томского политехнического университета. Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачёва. *ORCID**: 0000-0002-9732-9093. *Email*: konstantinsv@tpu.ru.

Асильбеков Аскар Кумисбекович – младший научный сотрудник лаборатории перспективных материалов энергетической отрасли Томского политехнического университета. *ORCID**: 0000-0002-3100-4261. *Email*: aka2@tpu.ru.

References

1. Iskhakov TD, Bashkirov VN, Grachev AN, et al. Energy and resource-saving at utilization of wooden cross ties by the method of pyrolysis. *Proceedings of the higher educational institutions. ENERGY SECTOR PROBLEMS*. 2008; 11(12):155–158. (In Russ).

2. Taimarov MA, Chiklyaev EG. Development of a direct flow pyrolysis plant for pyrogenetic decomposition of wood. *Proceedings of the higher educational institutions. ENERGY SECTOR PROBLEMS*. 2020; 22(6):68–78. (In Russ). doi: 10.30724/1998-9903-2020-22-6-68-78

3. Taimarov M, Dolgova A, Sadrtidinov A. Energy-saving installation for pyrolysis gas and tree coal. *Proceedings of the Kazan State Energy University*. 2018; 39(3):56–64. (In Russ).

4. Grachev AN, Safin RG, Taymarov MA, et al.. Study in the characteristics of the liquid product of fast pyrolysis of wood processing waste. *Proceedings of the higher educational institutions. ENERGY SECTOR PROBLEMS*. 2009; 11-12:80–83. (In Russ).

5. Kuznetsov IS, Tishchenkov NM, Rebikov EV, et al. Overview of modern pyrolysis application technologies. *Natural and technical sciences*. 2022; 164(1):216–218. (In Russ).

6. Bikbulatova GM, Valeeva AR, Sabrizyanova AI. Poluchenie khimicheskikh produktov iz summarnikh zidkikh produktov bistrogo piroliza drevesini. In: Razumov MS *mezhdunaodnaya molodeznaya konferencia “Molodezh I XXI vek”; 18-19 Feb 2021; Kursk, Russia*. Kursk: Yugo-Zapandyi gosudarstvennyi universitet Publ., 2021. Pp.324-326. (In Russ).

7. Faizrahmanova GM, Zabelkin SA, Grachev AN, et al. Ispolzovanie drevesnoi piroliznoi zhidkosti dlia polucheniya khimicheskikh produktov. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2012;

15(15):101–103. (In Russ).

8.Slyusarsky KV, Larionov KB, Ivashkina EN, et al. Technological solutions for utilization of liquid products of slow wood biomass pyrolysis. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*. 2021; 332(12):173–188. (In Russ). doi: 10.18799/24131830/2021/12/3439

9. Manigomba ZhA, Chichirova N, Gruzdeyev V. Prospects for the use of the products of pyrolysis in diesel generators of a company "Regideso" in the Republic of Burundi. *Proceedings of the higher educational institutions. ENERGY SECTOR PROBLEMS*. 2018; 20(1-2):33–40. (In Russ).

10.Timerbaev NF, Safin RG, Ziatdinova DF, et al. Theoretical and experimental studies of heat and mass exchange during thermochemical processing of organic waste in activated coal. *Vestnik Kazanskogo gosudarstvennogo ehnergeticheskogo universiteta*. 2019; 44(4):76–86. (In Russ).

11.Slyusarskiy KV, Larionov KB, Asilbekov A, et al. Study on oxidation and ignition of mixtures of pyrolysis liquids with low-reactivity coal. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*. 2022; 333(12):140–150. (In Russ). doi: 10.18799/24131830/2022/12/3913

12.Grachev AN, Bashkorov VN, Zabelkin SA, et al. Issledovanie processa bistrogo piroliza torfa I opredelenie svoystv poluchaemikh produktov. *Drevoobrabativayushaya promishlennost*. 2018; 4:75–84. (In Russ).

13.Zabelkin SA, Grachev AN, Bashkirov VN, et al. Energeticheskoe ispolzovanie piroliznoy zhidkosti. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2010; (10):369–374. (In Russ).

14.Kuznetsov IS, Tishchenkov NM, Rebikov EV, et al. Overview of modern pyrolysis application technologies. *Natural and technical sciences*. 2022; 164(1):216–218. (In Russ).

15.Cohen-Sacal D, Khan MS, Broumand M, et al. Combustion and emission characterization of upgraded biomass fast pyrolysis oil in a swirl burner. *Applications in Energy and Combustion Science*. 2023; 13:100118.1–12. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2023.100118>

16.Zhuikov AV, Matyushenko AI, Kulagin VA, et al. Research of combustion of solid fuel mixture based on coals of different degrees of metamorphism in the regions of yenisei Siberi. *Proceedings of the higher educational institutions. ENERGY SECTOR PROBLEMS*. 2022; 24(5):136–146. (In Russ). doi: 10.30724/1998-9903-2022-24-5-136-146

17.Jones J.M., Kubacki M., Kubica K., et al. Devolatilisation characteristics of coal and biomass blends. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2005; 74:502–511. doi:10.1016/j.jaap.2004.11.018

18. Hroncová E, Ladomerský J, Musil J. Problematic issues of air protection during thermal processes related to the energetic uses of sewage sludge and other waste. Case study: Co-combustion in peaking power plant. *Waste Management*. 2018; 73:574–580. doi:10.1016/j.wasman.2017.08.025

19. Glushkov DO, Strizhak PA, Chernetskii MY. Organic coal-water fuel: problems and advances (review). *Thermal engineering*. 2016; 63(10):701–717. (In Russ). doi: 10.1134/S0040601516100037

20. Antonov DV, Vershinina KY, Kuznetsov GV, et al. Mathematical simulation of ignition of an organic coal–water fuel droplet. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2021; 94(4):949–962. (In Russ). doi: 10.1007/s10891-021-02372-z

21. Vershinina KY, Lyrshchikov SY, Strizhak PA. Ignition of fuel slurries based on waste products of coal processing and oil refining. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2018; 54(3):376–384. (In Russ). doi:10.15372/FGV20180316.

22. Feoktistov DV, Glushkov DO, Nurpeis AE, et al. Impregnation of different coals and biomass with rapeseed oil for intensifying their ignition in a heated air stream during oil-free boiler start-up. *Fuel Processing Technology*. 2022; 236:107422. doi:10.1016/j.fuproc.2022.107422

23.Larionov KB, Slyusarskiy KV, Tsibulskiy SA, et al. Activation of Anthracite Combustion Using Pyrolysis Oil from Thermal Conversion of Waste Car Tires. *ACS Omega*. 2021; 6:19731–19739. doi:10.1021/acsomega.1c02404

Authors of the publication

Konstantin V. Slyusarskiy - Tomsk Polytechnic university, Tomsk, Russia., T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo, Russia

Askar K. Asilbekov - Tomsk Polytechnic university, Tomsk, Russia.

Шифр научной специальности: 2.4.6. Теоретическая и прикладная теплотехника

Получено 25.10.2023 г.

Отредактировано 24.01.2024 г.

Принято 01.02.2024 г.