

УДК 662.611

ХАРАКТЕРИСТИКИ СОВМЕСТНОГО ГОРЕНИЯ БУРОГО УГЛЯ И СУХИХ ОСТАТКОВ СТОЧНЫХ ВОД В УСЛОВИЯХ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАГРЕВА

© 2022 г. А. В. Жуйков^{1,2,*}, Д. О. Глушков^{2,**}

¹Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

*e-mail: azhuikov@sfu-kras.ru

**e-mail: dmitriyog@tpu.ru

Поступила в редакцию 17.05.2022 г.

После доработки 24.05.2022 г.

Принята к публикации 08.06.2022 г.

В рамках экспериментального исследования определены основные характеристики горения топливной смеси, состоящей из бурого угля и иловых остатков сточных вод, при скорости нагрева 20°С/мин. Для твердых топлив проведены теплотехнический и элементный анализы. По результатам термогравиметрического анализа установлены температуры зажигания и выгорания, максимальная скорость реакции, максимальная интенсивность теплового потока, определены значения эндотермических и экзотермических эффектов, вычислен индекс горения как для индивидуальных топлив, так и для топливных смесей. Проведен анализ взаимодействия между собой компонентов смеси в процессе горения.

Ключевые слова: уголь, остатки сточных вод, топливная смесь, горение, термогравиметрический анализ

DOI: 10.31857/S0023117722050115

ВВЕДЕНИЕ

Высокие темпы урбанизации современных городов приводят к увеличению площадей полигонов сухих иловых остатков сточных вод (ОСВ), которые получают в процессе очистки городских и промышленных стоков. Попытки применения ОСВ как удобрения в сельском хозяйстве не принесли ожидаемых результатов, в теплоэнергетике ОСВ не применяются. ОСВ складываются на иловых полигонах за пределами городов, площадь таких полигонов с каждым годом увеличивается, в целом это представляет экологическую угрозу для окружающей среды, так как многокомпонентная минеральная часть ОСВ может проникать с дождевой водой в подземные воды. В европейских странах для утилизации ОСВ применяются технологии захоронения в водоемах, компостирование и термическая обработка [1]. Под термической обработкой подразумеваются пиролиз, газификация и сжигание, но технологии пиролиза и газификации требуют сложного и дорогостоящего оборудования [2]. Один из доступных методов утилизации ОСВ – в качестве добавочного энергетического топлива в котлах, работающих на твердом ископаемом топливе.

Провести предварительную оценку горения ОСВ для определения основных характеристик горения можно, применив типичный метод термогравиметрического анализа (ТГА) [3–6]. Метод ТГА позволяет анализировать изменение массы, скорость изменения массы и дифференциальную сканирующую калориметрию исследуемого топлива в процессе его медленного нагрева от 300 до 1300 Кв окислительной (воздух/кислород) или инертной среде в зависимости от поставленных задач. К настоящему времени информация о результатах исследования горения топливных смесей на основе остатков сточных вод и твердых ископаемых топлив в рамках ТГА ограничена. Большинство научных работ посвящены исследованию горения топливных смесей на основе ОСВ и биомассы [7–10].

Цель данной работы – определение основных характеристик горения иловых остатков сточных вод и борозинского бурого угля в условиях неизотермического нагрева в окислительной среде. Результаты данной работы можно использовать при проектировании объектов теплоэнергетики и при моделировании работы котлоагрегатов на непроектных топливах.

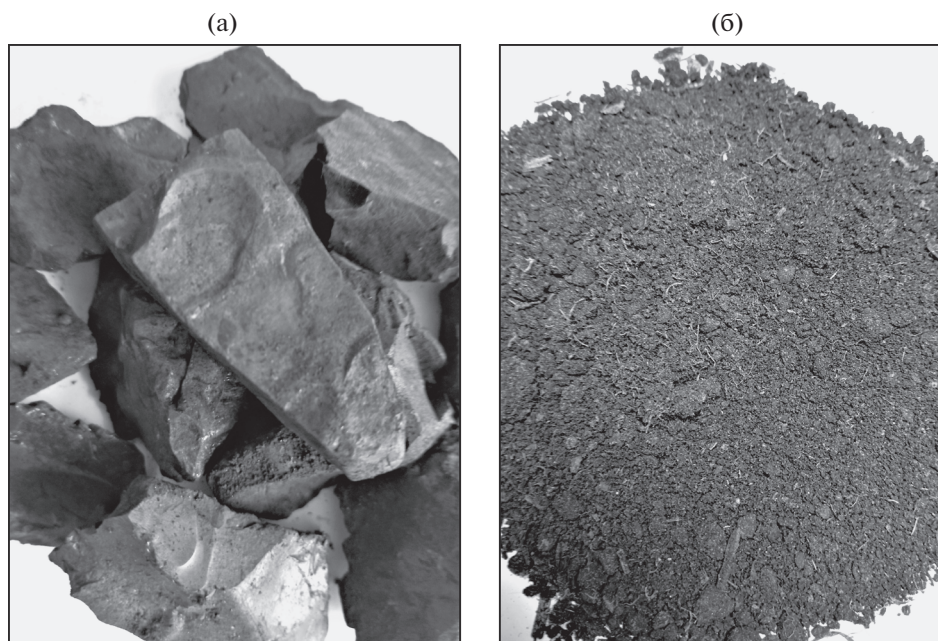


Рис. 1. Внешний вид твердых топлив: бородинский бурый уголь (а); сухие остатки сточных вод (б).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования были выбраны следующие топлива (рис. 1).

1. Бородинский бурый уголь (УГ), отобран на Бородинском разрезе, Канско-Ачинского угольного бассейна (рис. 1, а).

2. Иловые остатки сточных вод (ОСВ), отобраны на иловых полях г. Красноярска (рис. 1, б).

Топлива условно обозначили следующими символами: УГ и ОСВ (как приведено выше). Топливные смеси состоят из компонентов с массовыми концентрациями (%): УГ 100; УГ 75 + ОСВ 25; УГ 50 + ОСВ 50; УГ 25 + ОСВ 75; ОСВ 100. Для измерения необходимого количества компонентов при составлении топливной смеси в соответствии с пропорциями, представленными выше, применялись аналитические весы *MS105du* (*Mettler Toledo*, Швейцария).

Измельчение топлив проводилось в дисковой мельнице *Retsch DM 200* (*Retsch GmbH*, Германия) по отдельности, далее измельченные топлива для получения нужной дисперсности поступали в

аналитическую просеивающую машину *RETSCH AS 200 BASIC* (*Retsch GmbH*, Германия), на выходе из которой получалось топливо дисперсностью 100–200 мкм.

Теплотехнический и элементный анализы топлив, результаты которых представлены в табл. 1, проводились согласно следующим ГОСТ: ГОСТ 8.649-2015; ГОСТ 55661-2013; ГОСТ R 55660-2013; ГОСТ 32979-2014; ГОСТ 147-2013; ГОСТ 32979-2014; ГОСТ 27313-2015.

ТГА проводился после достижения топливами воздушно-сухого состояния с помощью синхронного термического анализатора *SDT Q600* (*TA Instruments-Waters LLC*, США) в потоке воздуха с расходом 50 мл/мин при скорости нагрева 20К/мин, навеска топлив составляла около 6 мг. Обработка термограмм проводилась с помощью ПО *Universal Analysis 2000* (*TA Instruments-Waters LLC*, США).

По результатам обработки термограмм определялся количественный показатель – индекс горения топлива (S), использование которого обусловлено необходимостью сравнения горючести

Таблица 1. Теплотехнический и элементный анализ угля и иловых остатков

| Топливо | W_t^a | A^d | V^{daf} | Элементный состав | | | | | Q_s^{daf} , МДж/кг |
|---------|---------|-------|-----------|----------------------|-----|-----|-----|------|-------------------------|
| | | | | С | Н | Н | С | О | |
| | | | | мас. % на <i>daf</i> | | | | | |
| УГ | 13.6 | 3.2 | 47.3 | 73.5 | 5.1 | 1.0 | 0.3 | 20.1 | 24.19 |
| ОСВ | 2.9 | 62.3 | 80.3 | 53.0 | 5.8 | 3.4 | 2.0 | 35.8 | 21.45 |

разных топлив и включает в себя зажигание, максимальную и среднюю скорость реакции, а также температуру выгорания [11, 12]. Высокое значение индекса горения характерно для топлив с низкой температурой зажигания, низкой температурой выгорания и высокой скоростью реакции. Такие топлива имеют низкую влажность и зольность, высокое содержание летучих компонентов и, как правило, низкую калорийность. Для вычисления значений S по профилям кривых изменения массы (ТГ) и скорости изменения массы (ДТГ) определялись температура зажигания (T_3) и температура выгорания (T_B) по типичному методу пересечения кривых [13, 14]. Значение $T_{ДТГ}$ соответствовало максимальной скорости реакции ($ДТГ_{\max}$).

Индекс горения:

$$S = \frac{ДТГ_{\max} \cdot ДТГ_{\text{сред}}}{T_3^2 \cdot T_B}, \quad (1)$$

где $ДТГ_{\max}$ – максимальная скорость реакции, %/мин; $ДТГ_{\text{сред}}$ – средняя скорость реакции (от воспламенения до выгорания углеродного остатка), %/мин; T_3 и T_B – температуры воспламенения и выгорания углеродного остатка, К.

По профилям кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определялись основные эндотермические и экзотермические эффекты, а также максимальная интенсивность теплового потока ($ДСК_{\max}$) и температура, соответствующая ей ($T_{ДСК}$).

Определение влияния компонентов смеси друг на друга в процессе горения топливной смеси проводилось по типичной методике [15–17] путем сравнения экспериментальных и расчетных значений, полученных по следующему соотношению:

$$ДТГ_{\text{расч}} = x_1 ДТГ_1 + x_2 ДТГ_2, \quad (2)$$

где $ДТГ_1$ и $ДТГ_2$ – скорость изменения массы для компонентов смеси; x_1 и x_2 – массовые доли компонентов в смеси, сумма которых равна единице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены профили кривых ТГ, ДТГ, ДСК, демонстрирующие процесс горения УГ, ОСВ и их смесей. Процесс горения принято разделять на три основных этапа: сушка и удаление абсорбированной влаги; начало термического распада, обусловленное зажиганием и горением летучих веществ; зажигание и горение коксового остатка.

Удаление абсорбционной влаги у топлив происходит в интервале температур 300–400 К (рис. 1, а), при этом убыль массы УГ составила около 14%, что соответствует значению влаги угля в аналити-

ческом состоянии (табл. 1), данный этап горения сопровождался характерным эндотермическим эффектом (рис. 1, в). Убыль массы ОСВ в этом же интервале температур составила 2.9%, что так же соответствует значению влаги в аналитическом состоянии (табл. 1), при этом эндотермический эффект был меньше, чем у угля (рис. 1, в). У топливных смесей убыль массы при испарении влаги составляет около 6% (рис. 1, а), увеличение содержания влаги в смесях повлияло на увеличение эндотермического эффекта, сопровождающегося поглощением тепла для удаления влаги (рис. 1, в).

Термический распад легких веществ при увеличении температуры сопровождается началом выхода и горения летучих веществ. Горение летучих веществ происходит в следующих интервалах температур: УГ 500–605 К; ОСВ 460–530 К. Содержание в ОСВ биомассы (высушенной травы, корней и др. органических веществ) обеспечивает начало термического распада в области более низких температур. При горении летучих убыль массы УГ составила 9%, у ОСВ 3%, хотя содержание летучих веществ ОСВ выше, чем у угля в 1.7 раза (табл. 1). При добавлении ОСВ к углю происходит увеличение зольности топливной смеси, что отчетливо видно на рис. 1а, так как зольность ОСВ выше, чем у УГ более чем в 19 раз (табл. 1).

В табл. 2 представлены основные характеристики горения топлив.

Условия, при которых происходит зажигание коксового остатка топливных частиц, обусловлены процессом горения летучих веществ, в результате которого формируется тепловой поток к поверхности частиц. Этим условиям приблизительно соответствуют следующие температуры зажигания (табл. 2): УГ 605 К; ОСВ 536 К. При добавлении к углю 25% ОСВ происходит увеличение температуры зажигания на 1.7%, при добавлении 50% ОСВ температура зажигания снижается на 1.5, при добавлении 75% ОСВ температура зажигания снижается на 11% по сравнению с температурой зажигания коксового остатка угля. Горение коксового остатка у топлив находится в следующих интервалах температур: УГ 605–828 К, ОСВ 536–874 К. Убыль массы угля при горении коксового остатка достигала 73%, у ОСВ 38%. Низкая убыль массы ОСВ при горении коксового остатка обуславливается его высокой зольностью 62.3% (табл. 1).

Горение угля выражено одним пиком ДТГ (рис. 1, б) с максимальной скоростью реакции 27.9% мин при температуре 654 К, сопровождающийся экзотермическим эффектом с максимальной интенсивностью теплового потока 114 мВт/мг при температуре 684 К (рис. 1, в). Процесс горения ОСВ сопровождается двумя небольшими пиками ДТГ с широким интервалом температур

Таблица 2. Основные характеристики горения угля, остатков сточных вод и их смесей

| Обозначения | УГ 100% | УГ 75% + ОСВ 25% | УГ 50% + ОСВ 50% | УГ 25% + ОСВ 75% | ОСВ 100% |
|--|---------|------------------|------------------|------------------|----------|
| T_3 , К | 605 | 615 | 596 | 546 | 536 |
| T_B , К | 828 | 813 | 846 | 853 | 874 |
| ДТГ _{макс} № 1, %/мин | — | — | — | 4.5 | 4.5 |
| ДТГ _{макс} № 2, %/мин | 27.9 | 27.9 | 18.5 | 7.9 | 1.2 |
| $T_{ДТГ}$ № 1, К | — | — | — | 602 | 601 |
| $T_{ДТГ}$ № 2, К | 654 | 681 | 676 | 686 | 804 |
| ДСК _{макс} № 1, мВт/мг | — | — | 16 | 12 | 9 |
| ДСК _{макс} № 2, мВт/мг | 114 | 114 | 68 | 26 | — |
| $T_{ДСК}$ № 1, К | — | — | 610 | 609 | 646 |
| $T_{ДСК}$ № 2, К | 684 | 693 | 686 | 692 | — |
| $S \times 10^{-8}$, мин ⁻² К ⁻³ | 29.9 | 29.5 | 15.7 | 9.0 | 3.2 |

(рис. 1, б), при этом максимальная скорость реакции меньше, чем у угля примерно в 6 раз при температуре 601 К (табл. 2), второй пик равен 1.2%/мин при температуре 804 К. Горение ОСВ сопровождается экзотермическим эффектом с максимальной интенсивностью теплового потока 9 мВт/мг при температуре 646 К.

При добавлении к углю 25% ОСВ основной пик ДТГ сдвинулся в область более высоких температур (рис. 1, б), при этом максимальная скорость реакции по сравнению с УГ не изменилась. Температура зажигания увеличилась незначительно, а температура выгорания снизилась на 2% (табл. 2). Основной пик ДСК также сместился в область более высоких температур (рис. 1, в), максимальная интенсивность теплового потока по сравнению с УГ не изменилась.

При добавлении к углю 50% ОСВ максимальная скорость реакции снизилась на 51% (табл. 2), кривая ДТГ выражена одним основным пиком. На кривой ДСК (рис. 1, в) процесс горения смеси выражен двумя пиками ДСК, интенсивность теплового потока при горении ОСВ равна 16 мВт/мг при температуре 610 К (табл. 2), второй пик ДСК с интенсивностью теплового потока в 4 раза выше, чем в первом пике ДСК, и соответствует тепловыделению при горении коксового остатка угля. Температура зажигания по сравнению с углем снизилась на 1.5%, а температура выгорания увеличилась на 2% по сравнению с УГ (табл. 2).

При добавлении к углю 75% ОСВ горение смеси выражено двумя пиками ДТГ (рис. 1, б) и двумя пиками ДСК (рис. 1, в). Пики ДТГ и ДСК находятся в интервалах температур, характерным для горения отдельных компонентов: УГ и ОСВ. Максимальная скорость реакции в пике равна 4.5%/мин, во втором пике 7.9%/мин (табл. 2).

Максимальная интенсивность теплового потока в первом пике равна 12 мВт/мг, во втором пике 26 мВт/мг. Максимальная скорость реакции при горении смеси уменьшилась в 3.5 раза по сравнению с УГ, максимальная интенсивность теплового потока снизилась в 3 раза по сравнению с УГ. Температура зажигания смеси приблизилась к значению ОСВ и в 11 раз меньше, чем у УГ (табл. 2), температура выгорания смеси увеличилась на 4%.

Значение индекса горения угля составило 29.9×10^{-8} мин⁻²К⁻³ (для сравнения: сосновые опилки имеют индекс горения, равный 79.3×10^{-8} мин⁻²К⁻³; казахский каменный уголь 15.3×10^{-8} мин⁻²К⁻³; картон 76.6×10^{-8} мин⁻²К⁻³). Самое низкое значение S у ОСВ 3.2×10^{-8} мин⁻²К⁻³ (табл. 2), это обусловлено высокой температурой выгорания и низким значением максимальной скорости реакции. При увеличении массовой доли ОСВ в смеси происходит линейное снижение индекса горения (рис. 3).

На рис. 4 представлено сравнение расчетных значений (ДТГ_{расч}) и экспериментальных данных (ДТГ_{эксп}) при горении топливных смесей. На рис. 4, а представлены профили кривых ДТГ, демонстрирующие горение топливной смеси из следующей массовой пропорции УГ 75% + ОСВ 25%, расчетная и экспериментальная кривые ДТГ совпадают приблизительно до начала горения коксового остатка, это свидетельствует о том, что в этот момент работает принцип аддитивности. После начала горения коксового остатка кривые ДТГ расходятся (рис. 4, а). Основной пик ДТГ_{расч} находится в области более низких температур, чем пик ДТГ_{эксп}. При расчетных значениях основной пик ДТГ должен иметь раздвоение на два

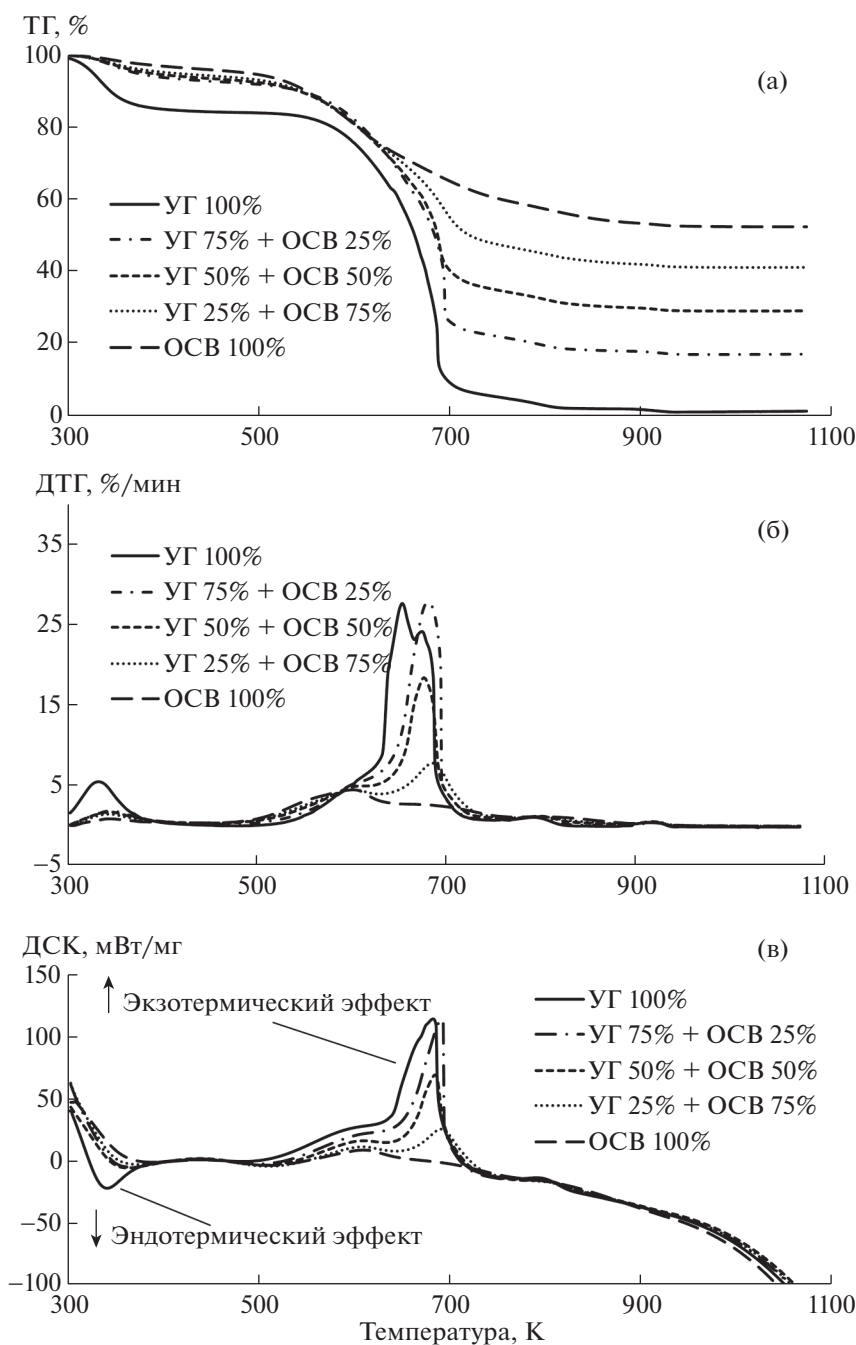


Рис. 2. Горение угля, остатков сточных вод и их смесей: кривые ТГ (а); кривые ДТГ (б); кривые ДСК (в).

небольших острых пика (рис. 4, а), при экспериментальных данных получается один общий пик (без раздвоения). Максимальное значение $ДТГ_{эксп}$ выше, чем у $ДТГ_{расч}$, на 33%, это говорит о положительном синергетическом взаимодействии компонентов ОСВ с углем, которое увеличивает максимальную скорость реакции.

В топливной смеси с массовой пропорцией УГ 50% + ОСВ 50% максимальная скорость реакции

выше на 23%, чем при расчетных значениях, это позволяет сделать вывод о положительном взаимодействии угля и ОСВ (рис. 4, б).

В смеси, состоящей из 25% угля и 75% ОСВ, при расчетных значениях максимальная скорость реакции на 7.6% выше, чем при экспериментальных данных, что свидетельствует об отрицательном эффекте взаимодействия компонентов друг с другом (рис. 4, в). При горении всех трех топлив-



Рис. 3. Зависимость индекса горения от массовой доли ОСВ в топливной смеси.

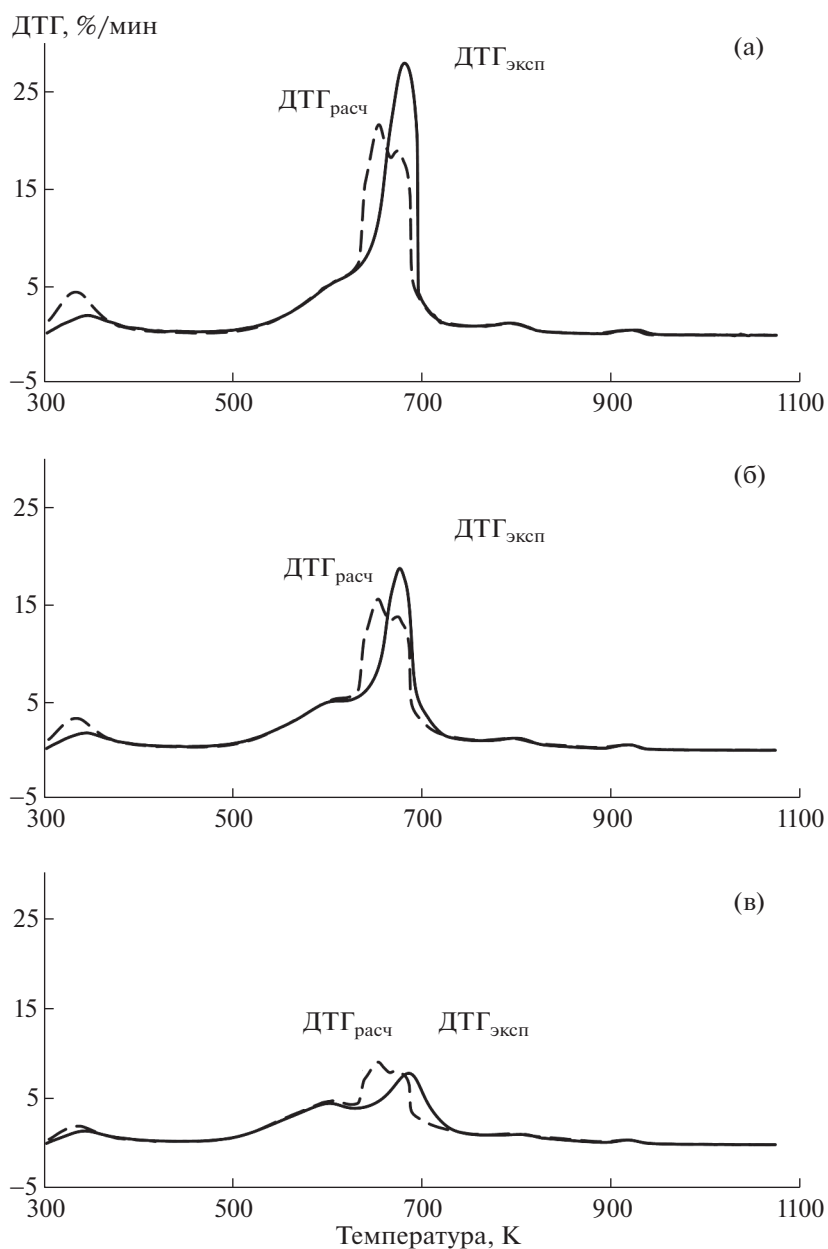


Рис. 4. Сравнение экспериментальных и расчетных кривых ДТГ для топливных смесей: УГ 75% + ОСВ 25% (а); УГ 50% + ОСВ 50% (б); УГ 25% + ОСВ 75% (в).

ных смесей происходит смещение основного пика ДТГ_{эксп} в область более высоких температур (рис. 4), принцип аддитивности работает до и после горения коксового остатка, в остальных случаях проявляется влияние компонентов друг на друга с синергетическим эффектом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместное горение бурого угля и иловых остатков сточных вод с применением термогравиметрического анализа показало, что температура зажигания остатков сточных вод, равная 536 К, ниже температуры зажигания бурого угля на 13%, а температура выгорания 874 К выше, чем у бородинского угля на 6%. Установлена эффективная массовая пропорция, состоящая из 75% угля и 25% остатков сточных вод. Добавление к бородинскому углю свыше 25% остатков сточных вод снижает максимальную скорость реакции и максимальную интенсивность теплового потока топливной смеси. При добавлении 25% остатков сточных вод к углю индекс горения снижается всего на 1%, а также проявляется синергетическое взаимодействие, положительно отразившееся на процессе горения смеси, увеличивая ее максимальную скорость реакции на 33%, по сравнению с расчетными значениями. Установлена линейная зависимость снижения индекса горения при увеличении содержания остатков сточных вод в топливной смеси. При горении топливной смеси взаимодействие компонентов друг с другом не подчиняется принципу аддитивности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00040, <https://rscf.ru/project/22-23-00040/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Jia L., Guo J., Wang B., Zhang L., Xiang J., Jin Y. // *Thermochim. Acta*. 2021. V. 706. P. 179056.
2. Hu Y.J., Xia Y.Y., Maio F. Di., Yu F., Yu W.J. // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 389. P. 122045.
3. Merdun H., Laouge Z.B., Ciggin A.S. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2021. V. 146. № 6. P. 2623.
4. Chen G.-B., Chatelier S., Lin H.-T., Wu F.-H., Lin T.-H. // *Energies*. 2018. V. 11. № 12. P. 3436.
5. Niu S., Chen M., Li Y., Song J. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 131. № 2. P. 1821.
6. Lin Y., Liao Y., Yu Z., Fang S., Ma X. // *Thermochim. Acta*. 2017. V. 653. P. 71.
7. Chen J., He Y., Liu J., Liu C., Xie W., Kuo J., Zhang X., Li S., Liang J., Sun S., Buyukada M., Evrendilek F. // *Renew. Energy*. 2019. V. 139. P. 707.
8. Kijo-Kleczkowska A., Środa K., Kosowska-Golachowska M., Musiał T., Wolski K. // *Fuel*. 2016. V. 170. P. 141.
9. Agnieszka K.K., Katarzyna S., Monika K.G., Tomasz M., Krzysztof W. // *Waste Manag.* 2016. V. 53. P. 165.
10. Chen J., Liu J., He Y., Huang L., Sun S., Sun J., Chang K., Kuo J., Huang S., Ning X. // *Bioresour. Technol.* 2017. V. 225. P. 234.
11. Rago Y.P., Collard F.-X., Görgens J.F., Surroop D., Mohee R. // *Energy*. 2022. V. 239. P. 121859.
12. Deng S., Tan H., Wei B., Wang X., Yang F., Xiong X. // *Fuel*. 2021. V. 294. P. 120555.
13. Li W., Huang Y., Xie J., Lang L., Bu W., Jiang Y., Wang Y., Yin X. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2021. V. 158. P. 105156.
14. Bala-Litwiniak A., Zajemska M. // *Renew. Energy*. 2020. V. 162. P. 151.
15. Larina O.M., Sinelshchikov V.A., Sytchev G.A. // *High Temperature*. 2020. V. 58. № 5. P. 710.
16. Cao Y., Liu Y., Li Z., Zong P., Hou J., Zhang Q., Gou X. // *Renew. Energy*. 2022. V. 185. P. 748.
17. Laouge Z.B., Merdun H. // *Energy*. 2021. V. 231. P. 120895.