

УДК 621.311.22

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ НА ОБЪЕМЫ АНТРОПОГЕННЫХ ГАЗОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ИХ СЖИГАНИИ

© 2023 г. Д. Ю. Мальшев^{1,*}, Ж. А. Косторева^{1,**}, М. С. Тамашевич^{1,***}

¹ФГАОУ ВО НИ ТПУ Инженерная школа энергетики, НОЦ Бутакова, 634050 Томск, Россия

*e-mail: dmitry.mlv@gmail.com

**e-mail: zhanna.kostoreva@yandex.ru

***e-mail: maksimtamashевич@mail.ru

Поступила в редакцию 12.12.2022 г.

После доработки 30.12.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Проведены экспериментальные исследования с водоугольными суспензиями (ВУС) на основе бурого угля (марки 2Б), с добавлением различной концентрации биомассы (2%/4%/6%) по массе топлива и вида древесной биомассы (опилки сосны, хвоя сосны) с содержанием воды 50%. Показана перспективность добавления в состав водоугольных суспензий древесной биомассы. Установлено, что увеличение массовой концентрации биомассы в составе ВУС существенно снижает объемы антропогенных выбросов, образующихся при сжигании топлива.

Ключевые слова: водоугольная суспензия, биомасса, антропогенные выбросы, эксперимент, утилизация отходов лесопромышленного комплекса

DOI: 10.31857/S0023117723040072, EDN: OMNYPK

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее перспективных способов использования угля является технология сжигания угля в виде водоугольных суспензий (ВУС) [1]. Уже неоднократно учеными многих стран экспериментально установлено, что при сжигании угля в составе ВУС образуется значительно меньше оксидов серы (SO_x) и азота (NO_x) [2, 3]. Но существенным недостатком водоугольных суспензий, сдерживающих их широкомасштабное применение на тепловых электрических станциях (ТЭС), являются достаточно высокие времена задержек зажигания, которые могут достигать несколько десятков секунд [4]. Решением данной проблемы могут стать различного рода добавки, позволяющие ускорить процесс воспламенения ВУС. К таким добавкам можно отнести и растительную биомассу (в частности, отходы лесопиления и лесозаготовки). Как показали результаты экспериментов [5], введение древесины в состав ВУС оказывает положительный синергетический эффект на экологические характеристики процессов сжигания. По результатам экспериментальных исследований (например, [6]) достоверно известно, что при сжигании биомассы объемы выбросов антропогенных газов существенно ниже, чем при сжигании однородного угля.

Цель работы – экспериментальное исследование объемов антропогенных оксидов (CO_x , NO_x , SO_x), образовавшихся при горении водоугольных суспензий с добавлением древесной биомассы при различных температурах окислительной среды.

МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ПОДГОТОВКИ СУСПЕНЗИИ

При проведении экспериментальных исследований было использовано оборудование, позволяющее с достаточно высокой степенью точности выполнить оценку средних значений объемов антропогенных газов, образующихся при горении ВУС с добавлением биомассы. Температура внутри печи соответствовала камерам сгорания реальных котельных агрегатов (температура варьировалась от 873 до 1273 К).

Подготовка суспензии проходила в несколько этапов. Сначала кусковой уголь марки 2Б Бородинского месторождения (размер 3–7 см) измельчался в щековой дробилке до фракции 2–3 мм. Далее уголь помещался в шаровую мельницу для дальнейшего доизмельчения. Полученная угольная пыль просеивалась через вибросито с размер ячейки 90 мкм. Просев использовался для приготовления суспензии, а частицы, не прошедшие

Таблица 1. Состав исследуемых топливных композиций

Уголь бурый (2Б)	Биомасса		Вода
	содержание, %	вид	
44	6	Хвоя сосны	50
46	4	Опилки сосны	
48	2		
44	6		
46	4		
48	2		

через ячейки сита, отправлялись повторно на измельчение. В качестве добавки рассматривалась древесная биомасса (опилки и хвоя сосны). Выбор древесины опирался на то, что наиболее типичными отходами лесопереработки является крона дерева, которая практически нигде в дальнейшем не используется. Также в больших объемах образуются опилки при лесозаготовке и лесопереработке. Исследуемая древесная биомасса проходила несколько стадий подготовки. Сначала производилась сушка древесины в сушильном шкафу, где выдерживалась в течение 2 ч при температуре 373 К (влажность древесной биомассы при окончании процесса сушки составляла 5–7%). Затем высушенная биомасса также подвергалась измельчению и просеиванию через вибросито с размером ячейки 90 мкм. Полученная угольная и древесная пыль смешивались в необходимых пропорциях с водой. Приготовление суспензии осуществлялось по методике, приведенной в [7]. Массовые концентрации компонентов суспензии приведены в табл. 1.

В табл. 2 приведен элементный и технический анализ компонентов суспензии [8–10].

Экспериментальный стенд по определению компонентного состава продуктов горения водоугольных суспензий и методика проведения исследований подробно описаны в [11]. При проведении экспериментальных исследований особое внимание уделялось различного рода неопределенностям и ошибкам. Перед каждой серией экспериментов осуществлялась калибровка газоана-

лизатора по воздуху с последующей продувкой газо-воздушного тракта с целью удаления твердых продуктов сгорания. Для каждой смеси в идентичных условиях проводилась серия из пяти экспериментов. Далее по результатам проведенных экспериментов определялись средние значения концентрации газообразных продуктов горения. На следующем этапе находились средне-квадратичные отклонения серии экспериментов $S_{\bar{x}}^n$. Далее рассчитывался доверительный интервал $\varepsilon = tS_{\bar{x}}^n$, который не превышал 12.1% (где t – коэффициент Стьюдента, при доверительной вероятности 0.95).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одной из важнейших характеристик топлива является уровень выбросов антропогенных газов в окружающую среду, формирующих при его сжигании. Последние определяют режимы работы котельных агрегатов, а также технологические решения по очистке продуктов горения, выбрасываемых в окружающую среду.

На рис. 1, а, б приведены диаграммы объемов газообразных продуктов горения (CO , CO_2), образующихся при сжигании частиц водоугольных суспензий. Анализ результатов экспериментальных исследований показывает (рис. 1, а), что увеличение температуры окислительной среды (кислород воздуха) приводит к существенному снижению интенсивности образования окиси углерода (CO). Это обусловлено тем, что в условиях относительно низкой температуры окислительной среды 873 К происходит неполное окисление углерода кокса с образованием большого объема монооксида углерода. Повышение температуры внутри печи (T_g) приводит к интенсификации процесса окисления ($\text{CO} + \text{O}_2$), в результате образуется диоксид углерода (CO_2). Также происходит процесс “догорания” окиси углерода, образовавшегося при пиролизе органической части топлива. Последнее подтверждается ростом значений концентраций диоксида углерода в зоне горения (рис. 1, б). При увеличении температуры окислительной среды скорость термохимической реакции $\text{CO} + \text{O}_2$ растет. Вследствие этого концентрация CO в малой окрестности частиц умень-

Таблица 2. Свойства и элементный состав компонентов топлива

Компонент	Технический анализ			Элементный состав				
	A^d , %	V^{daf} , %	Q_s^{daf} , МДж/кг	C^{daf} , %	H^{daf} , %	N^{daf} , %	S_t^d , %	O^{daf} , %
Уголь 2Б	7.42	43.39	23.72	66.47	4.66	0.74	0.22	–
Хвоя сосны	1.60	83.40	18.60	52.32	6.39	0.24	0.02	40.70
Опилки сосны	0.30	80.30	21.70	58.90	6.90	0.01	0.01	34.20

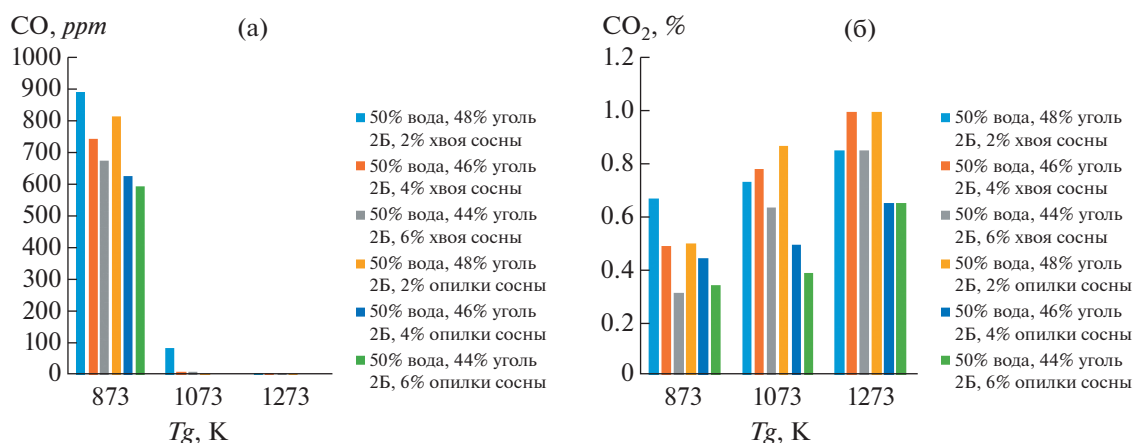


Рис. 1. Усредненные по времени концентрации (оксида углерода (а), диоксида углерода (б)) в малой окрестности частиц ВУС при различных температурах окислительной среды для различных концентраций и видов растительной биомассы.

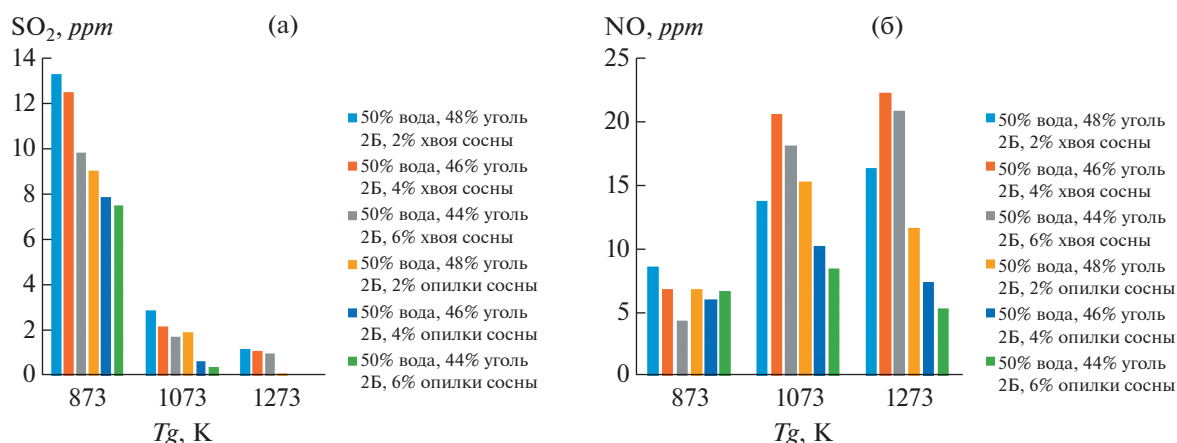


Рис. 2. Усредненные по времени концентрации (диоксида серы (а), оксида азота (б)) в малой окрестности вблизи частиц ВУС при различных температурах окислительной среды для различных концентраций и видов растительной биомассы.

шается, а концентрация CO_2 растет. Данная закономерность характерна для всех составов суспензий.

Необходимо отметить, что увеличение массовой концентрации биомассы в составе водоугольного композита приводит к снижению выбросов окиси углерода (рис. 1, а). Это объясняется тем, что содержание углерода в биомассе существенно меньше, чем в угле. Соответственно, общее содержание углерода в топливной композиции (уголь/биомасса/вода) также меньше, чем по сравнению с водоугольной суспензией (в том случае, когда угольная часть не заменена биомассой).

Известно, что наиболее опасными для здоровья человека являются антропогенные оксиды азота (NO_x) и серы (SO_x) [12], поэтому имеет смысл изучить интенсивность образования выбросов NO_x и SO_x , формирующихся при сжигании исследуемых суспензий. На рис. 2, а, б приведены объемы выхода антропогенных газов от температуры внутри печи при различных концен-

трациях биомассы. Анализ диаграмм, приведенных на рис. 2, а, показывает, что с увеличением T_g содержание SO_2 в дымовых газах уменьшается (примерно в 9 раз). Это, скорее всего, можно объяснить тем, что повышение температуры окислителя приводит к ускорению реакции диоксида серы с кислородом воздуха и последующим образованием трехоксида серы ($2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$). При этом, как показали результаты математического моделирования [13] термохимических процессов, SO_3 может вступать во взаимодействие с парами воды, образовавшимися в период термической подготовки топлива (содержание воды в ВУС составляет $\approx 50\%$ по массе). В результате образуются пары серной кислоты ($\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4$).

В результате комплекса совместно протекающих теплофизических и термохимических процессов происходит связывание оксидов серы водяными парами.

Также известно [14], что в зольном остатке древесной биомассы содержится достаточно много соединений щелочноземельных металлов (таких, как CaO, Fe₂O₃, Al₂O₃, Mg, Fe и др. [15]). Можно обоснованно предположить, что пары серной кислоты вступают в термохимическую реакцию с ними, в результате образуются соли (например, реакции: $Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2$, $Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$, $Mg + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2$), которые удаляются из продуктов сгорания совместно с золой и шлаком. Это приводит к общему снижению концентраций SO₂ и SO₃ в газообразных продуктах сгорания суспензии.

Стоит отметить, что, как показали эксперименты, увеличение массовой концентрации биомассы в составе водоугольных суспензий приводит к снижению выхода SO₂. Известно [15], что сера в растительной биомассе практически не содержится. В результате, после замещения части угля биомассой в составе водоугольной суспензии, происходит общее уменьшение серосодержащих соединений в топливе, что оказывает положительное синергетическое влияние на экологические характеристики процессов топливосжигания.

В [16] показано, что азотосодержание древесной биомассы существенно зависит от вида древесины, более того, даже в пределах одной породы древесины содержание соединений азота может варьироваться в зависимости от локализации в дереве (например, ствол или крона). Концентрация азота в листьях выше, чем в стволе древесины (по некоторым данным более чем в 4 раза [16]), поэтому при сжигании ВУС с добавлением хвой выбросы NO выше, чем при сжигании ВУС с добавлением опилок (рис. 2, б).

На рис. 2, б приведены значения выбросов NO, образующихся при горении водоугольных суспензий. Можно отметить, что значения концентраций оксидов азота варьировалось в достаточно широком диапазоне от 4.4 до 22.2 ppm в зависимости от вида древесной биомассы (хвоя или опилки). Такая стохастическая динамика образования NO_x объясняется, скорее всего, следующим: в условиях высокотемпературного нагрева скорость образования оксидов азота незначительна (при температурах до 1073 К), вследствие низкой интенсивности окисления синильной кислоты (HCN), образующейся в результате термического разложения топлива. Рост температуры окислителя интенсифицирует этот процесс ($4HCN + 7O_2 = 4CO_2 + 4NO + 2H_2O$). Соответственно растет массовый выход NO_x. Дальнейшее же увеличение T_g приводит к секвестрованию оксидов азота водяными парами по аналогии с [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам экспериментальных исследований установлено снижение объемов образова-

вшихся антропогенных газов (CO_x, NO_x, SO_x) при горении водоугольных суспензий с добавлением растительной биомассы. Установлен положительный синергетический экологический эффект от введения растительной биомассы в состав ВУС. Наибольшее снижение объемов выбросов антропогенных оксидов зарегистрировано при относительно низких температурах окислительной среды (T_g = 873 К) CO до 26%, SO₂ до 29%, NO до 90%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (2.0047.РНФ.2022 (РНФ 22-79-00223)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Делягин Г.Н., Давыдова И.В. Сжигание твердого топлива в виде водоугольных суспензий. М.: ЦНИЭИ Уголь, 1969. 49 с.
2. Делягин В.Н., Иванов Н.М., Батищев В.Я., Бочаров В.И., Мурко В.И., Федяев В.И., Карпенко В.И. // Ползуновский вестн. 2011. № 2/1. С. 239.
3. Долинский А.А., Халатов А.А. // Промышленная теплотехника. Т. 29. 2007. № 5. С. 70.
4. Kuznetsov G.V., Malyshev D.Yu., Kostoreva Zh.A., Syrodoy S.V., Gutareva N.Yu. // Energy. 2020. V. 201. P. 1.
5. Syrodoy S.V., Kuznetsov G.V., Gutareva N.Y., Purin M.V. // Energy. 2020. V. 203. P. 1.
6. Kuznetsov G.V., Syrodoy S.V., Salomatov V.V., Malyshev D.Y., Kostoreva Zh.A., Purin M.V., Yankovsky S.A. // Combustion and Flame. 2022. V. 246. P. 1.
7. Gao P., Wu Y., He L., Wang L., Fu Y., Zhang F., Krafft T., Martens P. // Chemosphere. 2022. V. 287. P. 1.
8. Yankovsky S.A., Kuznetsov G.V., Tolokolnikov A.A., Cherednik I.V., Ivanov A.A. // Fuel. 2021. V. 291. P. 1.
9. Nyashina G., Strizhak P. // Energies. 2018. V. 11. P. 1.
10. Kuznetsov G.V., Yankovsky S.A., Tolokolnikov A.A., Zenkov A.V., Cherednik I.V. // Energy. 2020. V. 194. P. 1.
11. Pallares J., Herce C., Bartolome C., Pena B. // Energy. 2017. V. 140. P. 58.
12. Syrodoy S.V., Kuznetsov G.V., Gutareva N.Yu., Nigay (Ivanova) N.A. // Renewable Energy. 2022. V. 185. P. 1392.
13. Soares E.G., Castro-Gomes J. // J. Cleaner Prod. 2022. V. 380. P. 1.
14. Янковский С.А., Кузнецов Г.В. // ХТТ. 2019. № 1. С. 26. [Solid Fuel Chemistry. 2019. V. 53, № 1, P. 22. <https://doi.org/10.3103/S0361521919010087> <https://doi.org/10.1134/S0023117719010080>
15. Тарасов С.М., Кононов Г.Н. Комплексная химическая переработка древесины. Технология лесохимических и гидролизных производств. Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки 18.03.01, 18.04.01. М.: ФГБОУ ВО МГУЛ, 2016. 122 с.
16. Kuznetsov G.V., Syrodoy S.V., Gutareva N.Yu., Nigay N.A. // J. Energy Inst. 2021. V. 96. P. 280.