

СТАТЬИ

УДК 662.62

СОВМЕСТНОЕ СЖИГАНИЕ ПОЛУКОКСА ИЗ АНТРАЦИТА И ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ: ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ, ГАЗОФАЗНЫЕ ПРОДУКТЫ**^{1,2}Горшков А.С., ^{1,2}Березиков Н.И., ²Калтаев А.Ж., ^{1,2,3}Ларионов К.Б.**¹ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», Кемерово, e-mail: nib.free@gmail.com;²ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: kaltaevalbert@gmail.com;³ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет МИСиС», Москва, e-mail: laryk070@gmail.com

Исследованы физико-химические характеристики и процесс окисления полукокса из антрацита и древесных отходов в различных массовых соотношениях. Полукокс был получен методом медленного пиролиза при температуре 700 °С и скоростью нагрева 50 °С/мин. Окисление было выполнено с помощью термического анализатора с сопрягаемым квадрупольным масс-спектрометром при скорости нагрева 10 °С/мин в среде воздуха (150 мл/мин) до температуры 800 °С. Элементный и технический анализы показали, что древесный полукокс характеризуется низким содержанием золы, более высоким значением теплоты сгорания. Отличия также просматривались и в морфологии частиц исследуемых образцов. Поверхность частиц древесного полукокса была неоднородна с наличием большого количества открытых пор и каналов. Установлено, что использование древесного полукокса приводит к повышению реакционной способности топлива, что выражалось в уменьшении температуры начала и окончания процесса интенсивного окисления на 175 и 121 °С соответственно. Повышение реакционной способности топлива также отражалось и на увеличении максимальной скорости реакции процесса окисления. Данные эффекты были связаны с более высоким соотношением О/С и Н/С (в два раза) для древесного полукокса. Также частичное или полное замещение полукокса из антрацита древесным приводит к исключению образования SO₂ и снижению выделения NO_x в среднем на 24%.

Ключевые слова: антрацит, окисление, полукокс, реакционная способность, газофазные продукты**CO-COMBUSTION OF SEMI-COKE FROM ANTHRACITE AND WOOD WASTE: TECHNICAL CHARACTERISTICS, REACTIVITY, GAS-PHASE PRODUCTS****^{1,2}Gorshkov A.S., ^{1,2}Berezikov N.I., ²Kaltaev A.Zh., ^{1,2,3}Larionov K.B.**¹T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo, e-mail: nib.free@gmail.com;²National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: kaltaevalbert@gmail.com;³National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, e-mail: laryk070@gmail.com

Physical-chemical characteristics and the oxidation process of semi-coke from anthracite and wood waste in different mass ratios were studied. The semi-coke was obtained by slow pyrolysis at 700 °C and heating rate of 50 °C/min. Oxidation was performed using a thermal analyzer with a coupled quadrupole mass spectrometer at a heating rate of 10 °C/min in air (150 ml/min) to a temperature of 800 °C. Elemental and technical analyses showed that the wood semi-coke was characterized by low ash content, higher combustion heat value. Differences were also seen in the morphology of the particles of the samples studied. The surface of the particles of wood semi-coke was heterogeneous with the presence of a large number of open pores and channels. It was found that the use of wood semi-coke leads to an increase in the reactivity of fuel, which was expressed in a decrease in the temperature of the beginning and end of the process of intense oxidation at 175 and 121 °C, respectively. The increase in the reactivity of fuel was also reflected in an increase in the maximum reaction rate of the oxidation process. These effects were associated with a higher O/C and H/C ratio (twofold) for wood semi-coke. Also, partial or complete substitution of anthracite semi-coke with wood coke leads to the elimination of SO₂ formation and reduction of NO_x emission by an average of 24%.

Keywords: anthracite, oxidation, semi-coke, reactivity, gas-phase products

Современный вектор развития энергетической и металлургической отраслей направлен на снижение экологического воздействия предприятий на окружающую среду. Прежде всего данные аспекты связаны с сокращением выбросов CO₂, SO₂ и NO_x и уменьшением образования золы. Одним из решений является частичное или полное замещение традиционных твердых топлив

(угля) древесным полукоксом, полученным в результате пиролиза [1, 2]. Преимуществом использования древесного полукокса в качестве энергоносителя является отсутствие содержания серы, высокая теплота сгорания (около 30 МДж/кг [3]), низкая зольность (A^d до 4 мас.% [4]) и высокая реакционная способность [5]. Последнее может благоприятно влиять на активацию

зажигания и поддержания стабильного горения менее реакционного топлива, таких как каменный уголь, антрацит или металлургический кокс. Также полукокс на основе биомассы является углерод-нейтральным топливом, так как образующийся при его сжигании CO_2 в обозримом прошлом был поглощен из атмосферы [6].

Настоящее исследование направлено на исследование процесса окисления и анализа образующихся газофазных соединений при совместном использовании (в различных массовых соотношениях) полукокса, подготовленного из антрацита и древесных отходов методом медленного пиролиза.

Цель исследования: оценка возможности совместного сжигания полукокса из антрацита и древесных отходов на энергетических и металлургических предприятиях.

Материалы и методы исследования

В качестве исследуемых образцов был использован полукокс, подготовленный из сосновых опилок (п. Беляй, Томская область, Россия) и антрацита (Красногорское месторождение, Кемеровская область, Россия). Полукоксование образцов осуществлялось методом медленного пиролиза со скоростью нагрева $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 700°C . Выдержка по времени на максимальной температуре – 2 ч.

Далее полученные образцы полукокса измельчались с помощью шаровой мельницы (массовое соотношение полукокса и мелющих тел 1:1, время помола – 8 ч) и фракционировались на ситах с размером ячейки менее 80 мкм. Шихтование образцов осуществлялось методом механического смешения в следующих массовых соотношениях полукоксы антрацита/древесный полукоксы: 100/0; 75/25; 50/50; 25/75; 0/100 %.

Технические характеристики исследуемых образцов (влажность, выход летучих соединений, зольность и теплота сгорания) были определены в соответствии со стандартными методиками: ГОСТ Р 52911-2013, ГОСТ Р 55660-2013, ГОСТ 11022-95 и ГОСТ

147-2013 соответственно. Для определения теплоты сгорания был использован бомбовый калориметр АБК-1 (Русские энергетические технологии, Россия). Элементный состав был определен с помощью анализатора Flash 2000 CHNS (Thermo Fisher Scientific, США).

Исследование морфологии частиц было выполнено с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6000C (JEOL, Япония).

Термический анализ исследуемых образцов был выполнен с помощью дифференциального-термического анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия). Анализ проводился в воздушной среде при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 800°C . Скорость газового потока (воздух) составляла 150 мл/мин. Масса образца – 15 мг. Все эксперименты проводились в условиях атмосферного давления. Анализ газофазных продуктов окисления (CO_2 , SO_2 и NO_x) проводился с помощью сопрягаемого квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 D Aeolus (Netzsch, Germany).

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты определения физико-химических характеристик представлены в таблице.

Отличие в технических характеристиках и элементном составе рассматриваемых образцов обусловлено различной природой их происхождения. Так, образец полукокса, выполненный из антрацита, характеризуется наличием серы ($S = 0,2$ мас. %), высоким содержанием зольного остатка ($A^d = 21,4$ мас. %) и низким значением выхода летучих соединений ($V^{daf} = 1,7$ мас. %). При этом образец древесного полукокса характеризуется более высоким значением содержания углерода ($C^d = 87,1$) и, следовательно, теплоты сгорания ($Q_r^i = 33$ МДж/кг) при сравнительно низкой зольности ($A^d = 2,8$ мас. %).

Технические характеристики и элементный состав исследуемых образцов

Образец	Технические характеристики				Элементный состав ^d , мас. %				
	Влажность W^r	Выход летучих V^{daf}	Зольность A^d	Теплота сгорания ^r	С	Н	N	S	O
Полукоксы из антрацита	0,7	1,7	21,4	26,2	73,8	1,0	1,1	0,2	2,5
Полукоксы из древесных отходов	1,8	8,0	2,8	33,0	87,1	2,2	0,2	–	7,7

^r – рабочее состояние, ^d – сухое состояние, ^{daf} – сухое беззольное состояние.

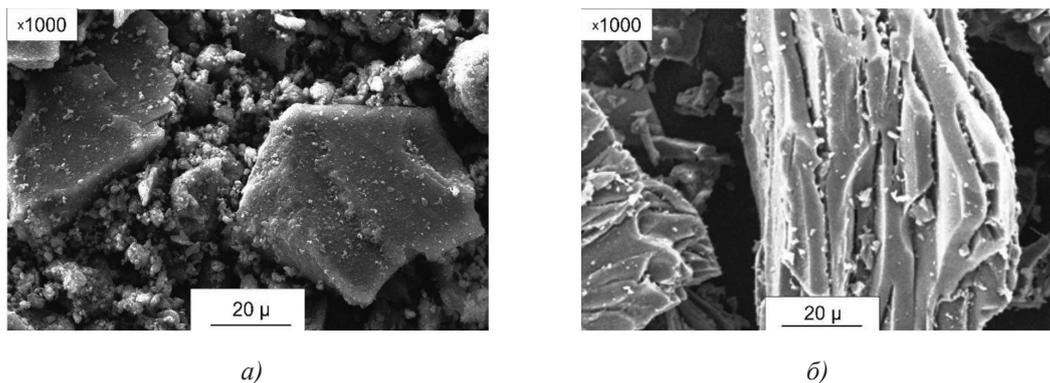


Рис. 1. Снимки РЭМ частиц исследуемых образцов:
а – полукокс из антрацита, б – полукокс из древесных опилок

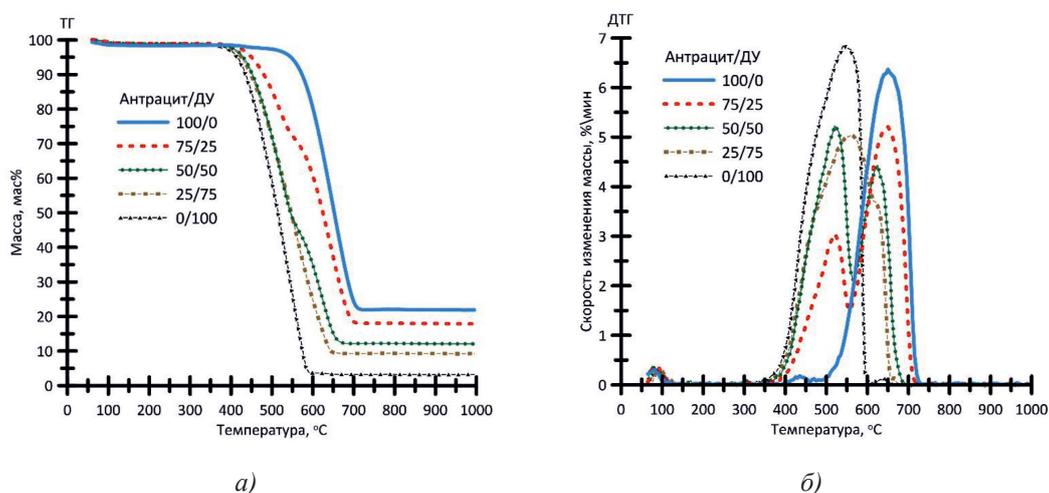


Рис. 2. Данные ТГ (а) и ДТГ (б) исследуемых образцов.
Воздух 150 мл/мин, скорость нагрева 10 °С/мин, масса навески ≈15 мг

Отличие элементного состава также отражается и на значениях соотношений Н/С и О/С. Так, для образца полукокса, полученного в результате пиролиза древесных отходов, наблюдается увеличение данных соотношений практически в 2 раза.

На рис. 1 представлены микрофотографии частиц исследуемых образцов.

Исследуемые образцы полукокса из антрацита (рис. 1, а) состоят из ограниченных частиц неправильной формы с монолитной поверхностью, на которой содержится множество более мелких фрагментов размером менее 5 мкм. При этом важно отметить, что образец полукокса из древесных отходов (рис. 1, б) имеет более неоднородную поверхность, содержащую различные углубления, трещины и каналы, образование которых можно связать с удалением большого количества летучих соединений (таблица) в процессе пиролической обработки.

На рис. 2 представлены результаты термического анализа исследуемых образцов.

Сопоставляя полученные результаты, можно отметить, что профили ТГ, характеризующие процесс окисления (рис. 2, а), имеют существенные отличия, что связано с различным содержанием летучих соединений и соотношений Н/С и О/С исследуемых образцов (таблица). Температура начала интенсивного окисления T_i для образцов полукокса, выполненных из антрацита и древесных отходов, составила 593 и 418 °С соответственно. С увеличением массовой доли древесного полукокса процесс окисления смещается в низкотемпературную область. Таким образом, разница температуры окончания процесса интенсивного окисления T_f для рассматриваемых образцов полукокса составила 121 °С. При этом наиболее интенсивное изменение кинетики процесса окисления прослеживается для образца, массовое соотно-

шение рассматриваемых типов полукокса в котором составляло 1:1.

В целом потеря массы происходит в три стадии, которые связаны с удалением адсорбированной влаги до 100 °С и возгонкой остаточных летучих соединений и окислением углерода с последующим его преобразованием в газовую фазу в виде СО и СО₂ в температурных интервалах 360–705 °С (рис. 2, б). Общая потеря массы, которая составила от 78,1 до 96,3 мас.%, соответствует данным технического анализа (таблица).

Из рис. 2, б, видно, что для смесевых топлив ДТГ профиль приобретает бимодальный вид с изменением максимальной скорости реакции w_{\max} и смещением соответствующей температуры T_{\max} . При этом анализ данных ДТГ показывает, что для образца полукокса, выполненного из древесных отходов, наблюдается наибольшее зна-

чение $w_{\max} = 6,8$ мас.%/мин при температуре $T_{\max} = 547$ °С. Для образца полукокса, выполненного из антрацита, w_{\max} составило 6,2 мас.%/мин при $T_{\max} = 657$ °С.

По данным ДСК, профили которых имеют прямое сходство с ДТГ (рис. 2, б), было установлено, что процесс окисления рассматриваемых образцов проходил в экзотермическом режиме в соответствующих ДТГ температурных интервалах. Вычисление подынтегральных площадей профилей ДСК показало, что в случае использования древесного полукокса наблюдается увеличение тепловыделения, что также согласуется с определенным значением теплоты сгорания.

На рис. 3 представлены результаты МС-анализа газофазных продуктов (СО₂ (m/z = 44), NO_x (m/z = 30), SO₂ (m/z = 64)) окисления исследуемых образцов.

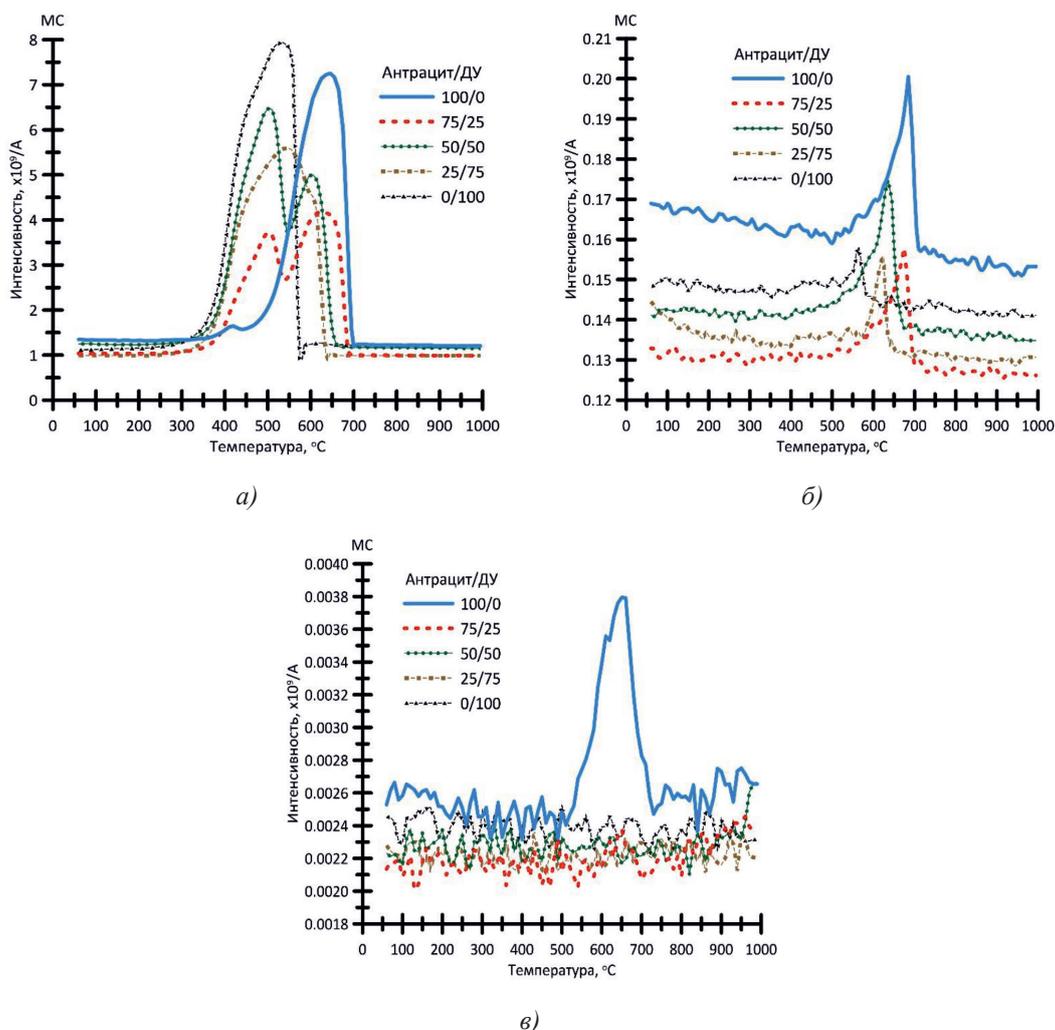


Рис. 3. Данные МС для основных компонентов газовой фазы (а – $m/z = \text{CO}_2$, б – $m/z = \text{NO}_x$, в – $m/z = \text{SO}_2$), образующихся в результате окисления исследуемых образцов

Форма МС-профиля для CO_2 – основного продукта окисления горючего вещества – фактически является зеркальным отражением соответствующих ДТГ-профилей. Выделение CO_2 связано с окислением десорбирующихся летучих веществ и последующим окислением образующегося углеродного остатка.

Характерные изменения прослеживаются для профилей выделения NO_x и SO_2 . Частичное или полное замещение полукокса из антрацита древесным приводит к снижению выделения данных продуктов. Важно отметить, что при добавлении древесного полукокса в количестве 25 мас. % (и выше) выделение диоксида серы не наблюдается. Это может быть связано с взаимодействием неорганической части биомассы и серы (содержащейся в антраците) с последующим формированием сульфидных соединений [7].

Расчет подынтегральных площадей профилей, характеризующих выделение NO_x , показал, что увеличение массового содержания древесного полукокса в исследуемых образцах приводит к относительному снижению выделения оксида азота в среднем на 24%. Вероятнее всего, это связано с взаимодействием образующихся оксидов азота и углерода, в результате чего NO преобразуется в N , а CO окисляется до CO_2 [8].

Закключение

В работе исследованы физико-химические характеристики полукоксов, выполненных на основе антрацита и древесных отходов, и процесс их совместного термического преобразования (окисления). Последнее было выполнено с помощью термического анализа с использованием анализатора и сопрягаемого квадрупольного масс-спектрометра.

Установлено, что использование древесного полукокса приводит к повышению реакционной способности топлива, что выражается в уменьшении начальной и конечной температур интенсивного окисления со смещением процесса в низкотемпературную область. По результатам техниче-

ского анализа установлено, что древесный полукокс в отличие от традиционного (выполненного из антрацита) характеризуется отсутствием серы, низкой зольностью, более высоким содержанием углерода и, следовательно, большим значением теплоты сгорания.

По данным МС-анализа установлено, что использование древесного угля (начиная с 25 мас. %) приводит к исключению образования SO_2 в газофазных продуктах окисления топлива, а также снижению выделения NO_x .

Работа выполнена при финансовой поддержке в соответствии с дополнительным соглашением о предоставлении субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания на оказание государственных услуг (внутренний номер 075-ГЗ/Х4141/687/3).

Список литературы

1. Anuar Sharuddin S.D., Abnisa F., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Convers. Manag.* 2016. Vol. 115. P. 308–326.
2. Yogalakshmi K.N., Devi T.P., Sivashanmugam P., Kavitha S., Yukesh Kannah R., Varjani S., AdishKumar S., Kumar G., Banu J.R. Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. *Chemosphere.* 2022. Vol. 286. P. 131824.
3. Larionov K.B., Yankovsky S.A., Gubin V.E., Slyusarskiy K.V., Ulko A.A., Gasparyan G.D. Production of Briquetted Semicoke from Wood Waste by Multistep Low-Temperature Pyrolysis. *Coke Chem.* 2020. Vol. 63. № 12. P. 592–598.
4. Tabakaev R., Shanenkov I., Kazakov A., Zavorin A. Thermal processing of biomass into high-calorific solid composite fuel. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2017. Vol. 124. P. 94–102.
5. Chen L., Wen C., Wang W., Liu T., Liu E., Liu H., Li Z. Combustion behaviour of biochars thermally pretreated via torrefaction, slow pyrolysis, or hydrothermal carbonisation and co-fired with pulverised coal. *Renew. Energy.* 2020. Vol. 161. P. 867–877.
6. Hoang A.T., Ong H.C., Fattah I.M.R., Chong C.T., Cheng C.K., Sakthivel R., Ok Y.S. Progress on the lignocellulosic biomass pyrolysis for biofuel production toward environmental sustainability. *Fuel Process. Technol.* 2021. Vol. 223. P. 106997.
7. Yankovsky S.A., Kuznetsov G.V., Tolokolnikov A.A., Cherednik I.V., Ivanov A.A. Experimental study of the processes of reducing the formation of sulfur oxides during the co-combustion of particles of metaluminous coal and wood processing waste. *Fuel.* 2021. Vol. 291. P. 120233.
8. Zhou H., Li Y., Li N., Qiu R., Cen K. Conversions of fuel-N to NO and N₂O during devolatilization and char combustion stages of a single coal particle under oxy-fuel fluidized bed conditions. *J. Energy Inst.* 2019. Vol. 92. № 2. P. 351–363.