

УДК 662.739

ВЛИЯНИЕ ДОЛИ ДРЕВЕСНОЙ КОМПОНЕНТЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ В ЗОЛЕ АЛЮМИНИЯ, КАЛЬЦИЯ И СЕРЫ ПРИ СОВМЕСТНОМ СЖИГАНИИ СМЕСЕЙ ЧАСТИЦ ТИПИЧНОГО БУРОГО УГЛЯ С ОТХОДАМИ ЛЕСОПИЛЕНИЯ

²Янковский С.А., ¹Мисюкова А.Д., ¹Поваляев П.В.

¹ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», Кемерово, e-mail: jankovsky@tpu.ru;

²ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: adm14@tpu.ru

Приведены результаты экспериментальных исследований процессов совместного пиролиза достаточно типичного и широко используемого в России и Польше бурого угля марки ЗБ и древесины (опил сосновых пород древесины), выполненных с целью обоснования сформулированной ранее гипотезы о механизме подавления оксидов серы в продуктах сгорания таких смесевых топлив. Выводы по механизму подавления SO_x сделаны по результатам сравнения анализа элементного состава исходного бурого угля, древесины и золы, остающейся после полного завершения процессов пиролиза исследованных смесей на их основе с применением рентгенофазового анализа состава золы. Установлено, что в твердых продуктах пиролиза смесей измельченного угля и древесины доля сульфатов кальция и алюминия выше по сравнению с золой однородного угля. Практическая значимость выполненных исследований состоит в том, что результаты приведенных экспериментов позволяют обосновать возможность использования древесины в составе смесевых топлив на основе бурого угля марки ЗБ в качестве добавки, обеспечивающей существенное снижение выхода оксидов серы при сжигании таких топлив в топках паровых и водогрейных котлов. Результаты экспериментов дали основания для вывода, что при высокотемпературном разложении двухкомпонентных топлив на основе бурого угля марки ЗБ в смеси с мелкодисперсной древесной биомассой эффект снижения концентрации оксидов серы в газообразных продуктах пиролиза таких смесей достигается вследствие образования сульфатов кальция и алюминия в золе смесевых топлив в результате химических реакций между газообразными и твердыми продуктами пиролиза бурого угля и древесины при участии водяных паров.

Ключевые слова: бурый уголь, древесина, пиролиз, элементный состав, твердые продукты сгорания, сульфаты кальция и алюминия

THE INFLUENCE OF THE SHARE OF WOOD COMPONENT ON THE FORMATION OF ALUMINUM, CALCIUM AND SULFUR IN ASH DURING COMBUSTION OF MIXTURES OF TYPICAL BROWN COAL PARTICLES WITH LOGGING WASTE

²Yankovskiy S.A., ¹Misyukova A.D., ¹Povalyaev P.

¹T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo, e-mail: jankovsky@tpu.ru;

²National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: adm14@tpu.ru

The results of experimental studies of the processes of joint pyrolysis of quite typical and widely used in Russia and Poland brown coal of grade 3B and wood (sawdust of pine wood species), carried out in order to substantiate the hypothesis formulated earlier about the mechanism of suppression of sulfur oxides in the combustion products of such mixed fuels. Conclusions on the mechanism of suppression of SO_x were made based on the results of comparison of the analysis of the elemental composition of the initial brown coal, wood and ash remaining after the complete completion of the pyrolysis processes of the studied mixtures based on them using X-ray phase analysis of the ash composition. It was found that in solid pyrolysis products of mixtures of crushed coal and wood, the proportion of calcium and aluminum sulfates is higher than that of the ash of homogeneous coal. The practical significance of the studies performed is that the results of the above experiments make it possible to substantiate the possibility of using wood in the composition of mixed fuels based on brown coal grade 3B as an additive that provides a significant decrease in the yield of sulfur oxides when such fuels are burned in the furnaces of steam and hot water boilers. The experimental results gave grounds for the conclusion that during the high-temperature decomposition of two-component fuels based on brown coal grade 3B in a mixture with finely dispersed wood biomass, the effect of reducing the concentration of sulfur oxides in gaseous pyrolysis products of such mixtures is achieved due to the formation of calcium and aluminum sulfates in the ash of mixed fuels as a result of chemical reactions between gaseous and solid products of pyrolysis of brown coal and wood with the participation of water vapor.

Keywords: brown coal, wood, pyrolysis, elemental composition, solid combustion products, calcium and aluminum sulfates

Сжигание угля в энергетических котлах большой и малой энергетики приводит к загрязнению атмосферы земли антропогенными оксидами [1, 2], несмотря на применение современных фильтрующих устройств для очистки дымовых газов [3].

Решение этой экологической проблемы является важной и актуальной задачей энергетиков крупнейших развитых государств (Китай, США, Индия, Австралия) [4, 5]. Основными образующимися при сжигании углей разных марок антропогенными окси-

дами являются оксиды серы, азота и углерода [6]. Поэтому одной из главных является задача совершенствования технологий сжигания топлив на угольных электростанциях с целью снижения массы выбрасываемых в атмосферу с дымовыми газами загрязняющих веществ, образующихся при сжигании углей в топках энергетических котлов [7].

Исследования большой группы ученых [8] показали, что одним из наиболее перспективных решений этой экологической проблемы современной энергетики является сжигание углей в смеси с биомассой [9]. Биомасса является как углерод-нейтральным топливом, так и возобновляемым источником энергии. В связи с этим биомассу можно рассматривать как неисчерпаемый энергетический ресурс. Установлено [10], что биомасса при сжигании в смеси с каменными углями приводит к снижению концентрации выбросов оксидов серы и азота из-за низкого содержания этих элементов в биомассе. Результаты экспериментов [11] показали, что добавка древесной биомассы к углю способствует снижению концентраций этих оксидов в продуктах пиролиза.

В [12] показано, что при термическом разложении смесей бурых углей 2Б, 3Б и опилок сосны существенно (более чем в два раза при концентрации древесины в смеси 25%) снижается доля оксидов серы в газообразных продуктах при сжигании таких смесей. По результатам этих экспериментальных исследований сформулированы гипотезы [12] о возможных механизмах секвестирования оксидов серы в газообразных продуктах пиролиза древесно-угольных смесей в результате взаимодействия газообразных и твердых продуктов термического разложения последних.

В соответствии с предложенной нами ранее гипотезой [12] существенное снижение концентрации оксидов серы в газообразных продуктах сгорания смесей угля и древесины происходит в результате взаимодействия этих оксидов с парами воды. Эти пары образуются за счет выделения влаги при термическом разложении в основном из древесины. Пары серной кислоты реагируют с оксидами металлов, которые входят в состав исходных топлив.

Целью настоящей работы является обоснование механизма подавления оксидов серы в продуктах сгорания смеси бурого угля с древесиной по результатам экспериментального исследования закономерностей процессов образования в золе смесевых топлив основных прекурсоров, способствующих формированию солей кальция и алюминия в результате полного завершения процессов пиролиза исследуемых топлив.

Материалы и методы исследования

Для формирования смесевых топлив исходным был выбран типичный бурый уголь марки (3Б) (месторождение «Балахтинское» Красноярск, Россия), используемый в качестве основного топлива на многих электростанциях (например, Берёзовская ГРЭС, Приморская ГРЭС, Благовещенская ТЭЦ). Добавкой к углю при подготовке смесевых топлив была мелкодисперсная древесина (сосновые опилки), остающаяся после лесопиления и обработки деловой древесины.

Топливные смеси предварительно подготавливались следующим образом.

Бурый уголь на первой стадии подготовки размалывался в шаровой барабанной мельнице до порошкообразного состояния. Угольная пыль после размола просеивалась через сита, соответствующие ISO 3310-1-90 (средний, используемый в экспериментах размер частиц менее 80 мкм).

Отходы лесопиления и деревообработки (сосновые опилки) в первую очередь проходили стадию предварительной очистки от древесной коры и веток. Для снижения рассеяния результатов экспериментов использовалась древесина одной смены лесопиления со средним размером частиц около 200 мкм.

После измельчения и фракционного отбора уголь и древесина смешивались в соотношении компонент уголь/древесина 90% / 10%; 75% / 25%; 50% / 50%. Для этого подготовленные топлива помещались в оцинкованный барабан планетарной мельницы Pulverisette 6 с шарообразными мелющими телами диаметром 5 мм. Смешение происходило при скорости вращения планетарной мельницы 500 об/мин в течение семи минут [12]. После смешения определялись технические характеристики полученных смесей (калорийность, зольность, влажность и выход летучих). Выполнены оценки систематических и случайных погрешностей определения этих характеристик, которые не превышали 3%.

Масса навесок в единичном опыте составляла 15 г. Экспериментально установлено, что такая масса навесок приводит к минимизации рассеяния (не превышало $\pm 3\%$) от опыта к опыту концентраций сульфатов кальция и алюминия в продуктах пиролиза древесно-угольных смесей после завершения термического разложения, что является приемлемым в рассматриваемых диапазонах изменения основных значимых факторов эксперимента.

Принципиальная схема экспериментальной установки, использовавшейся при про-

ведении исследования процессов пиролиза древесно-угольных топливных смесей в среде аргона, приведена на рис. 1.

Подготовленная навеска топливной смеси помещалась в тигель, расположенный в продуваемой инертным газом специализированной камере. Нагрев тигля с навеской осуществлялся в диапазоне температур от 400 °С до 800 °С. Непрерывно в период проведения эксперимента проводился газовый анализ с целью контроля отсутствия кислорода. Контроль температурного поля в терморегулируемой камере осуществлялся двумя термопарами (термоэлектрические преобразователи платиновых – платина, рабочий диапазон температур 0–1350 °С) непрерывно в течение всего

эксперимента с методической погрешностью не более ± 1 %.

Смеси измельченного угля марки ЗБ и мелкодисперсных сосновых отходов лесопиления исследовались при температурах среды 400, 600, 800 °С.

После завершения процесса термического разложения смесевых топлив на основе бурого угля марки ЗБ определялся состав твердых продуктов термического разложения и концентрация солей кальция и алюминия.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты технического анализа приведены в таблице.

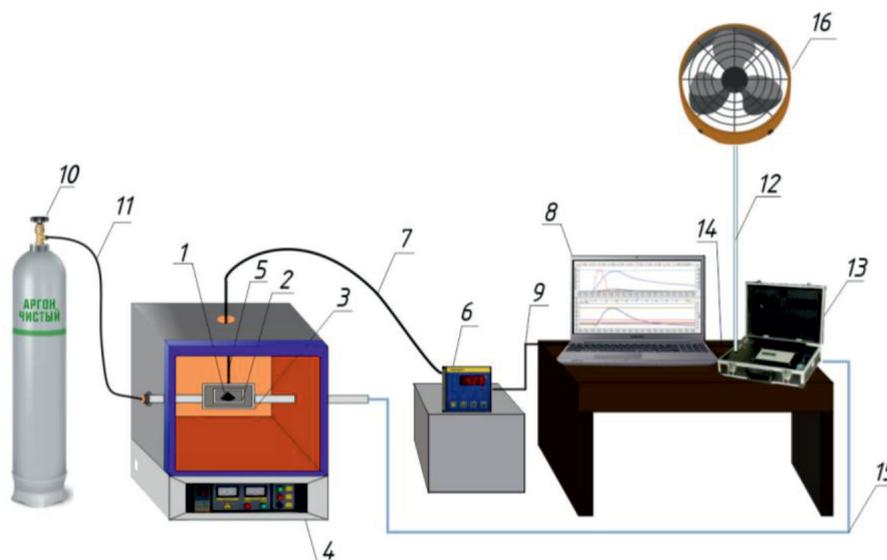


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 – топливная навеска, 2 – тигель с топливной навеской, 3 – камера с нагреваемой инертной средой, 4 – камера с регулируемой температурой, 5 – термопары, 6 – преобразователь сигналов термопар, 7 – линия связи термопар с преобразователем сигналов от термопар, 8 – ноутбук (запись анализируемых параметров), 9 – линия связи преобразователя сигналов термопар с ноутбуком, 10 – баллон с инертным газом (аргон), 11 – магистраль подачи инертного газа, 12 – отвод пиролизных газов, 13 – газоанализатор, 14 – линия связи газоанализатора с ноутбуком, 15 – канал подачи газообразных продуктов пиролиза в газоанализатор, 16 – система вентиляции

Теплота сгорания, влажность, зольность, выход летучих веществ и элементный состав исходных компонент

Топливо (Марка_уголь/древесина), %	Технический анализ, %			Теплота сгорания, Q, МДж/кг
	W ^a	A ^d	V ^{daf}	
ЗБ_100/0	5,41	3,45	5,41	25,79
ЗБ_90/10	8,82	3,2	8,82	23,91
ЗБ_75/25	14,21	3,11	14,21	23,83
ЗБ_50/50	12,87	2,75	12,87	23,75
ЗБ_0/100	5,35	0,29	5,35	21,73

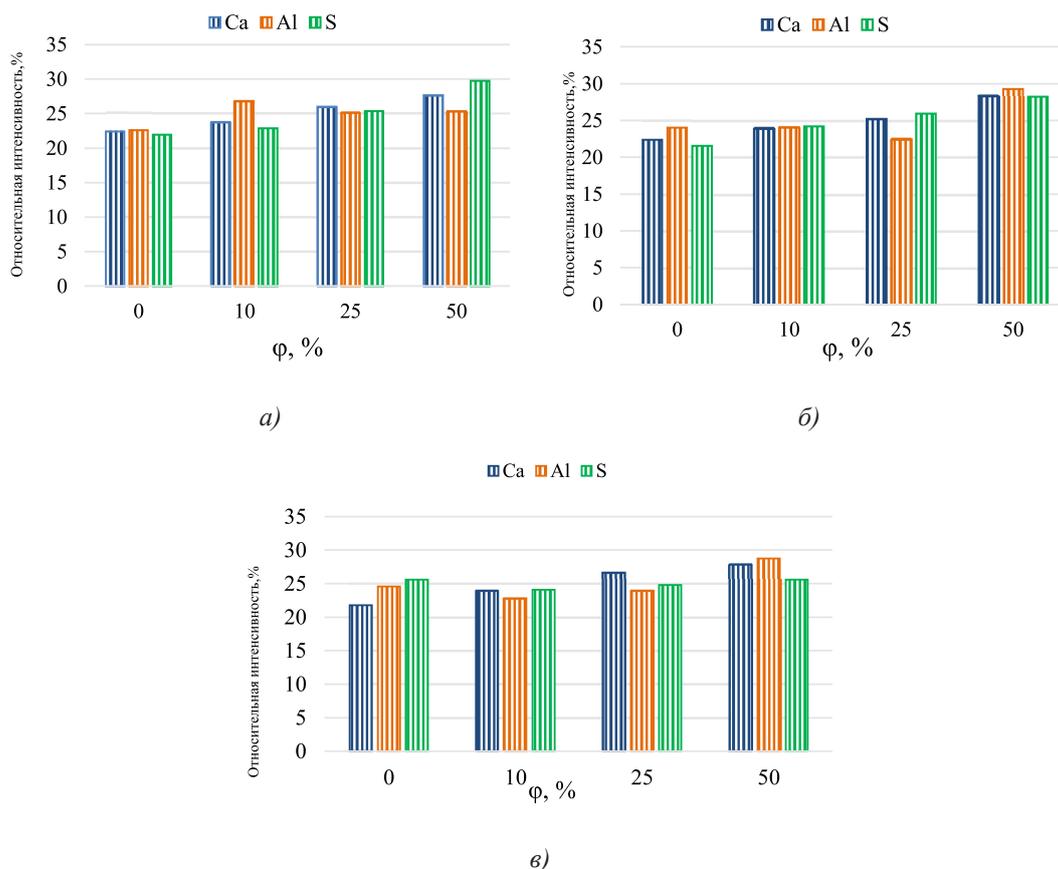


Рис. 2. Изменение содержания кальция, алюминия и серы в золе угля марки ЗБ, древесины и смесевых топливах на их основе от изменения доли последней в смеси (φ – доля древесной компоненты в смесевом топливе): а) 400 °С, б) 600 °С, в) 800 °С

Результаты экспериментального определения содержания основных представляющих интерес элементов (кальция, алюминия и серы) в продуктах пиролиза угля марки ЗБ, древесины, а также в продуктах пиролиза смесей на их основе представлены на рис. 2.

На рис. 2 приведены результаты определения концентрации кальция, алюминия и серы в продуктах пиролиза угля марки ЗБ и в продуктах пиролиза смесей угля и древесины в диапазоне температур от 400 °С до 800 °С в среде Аргона.

Анализ изменений доли Ca в продуктах пиролиза позволяет установить, что увеличение доли древесной компоненты от 10% до 50% приводит к росту концентрации Ca в продуктах пиролиза смесевых топлив на 19% при температуре 400 °С (рис. 2, а), и на 22% при температуре 800 °С (рис. 2, в) по отношению к содержанию кальция в единице массы продуктов пиролиза однородного угля марки ЗБ. Концентрация кальция в твердых продуктах термического разложения древесины значительно боль-

ше, чем у угля, поэтому и при термическом разложении смесевых топлив с увеличением древесной компоненты соответственно увеличивается и доля кальция в продуктах пиролиза.

По результатам анализа содержания алюминия в продуктах пиролиза смесей древесины и угля марки ЗБ (рис. 2) видно, что в результате термического разложения топливных смесей происходит рост концентрации алюминия в продуктах пиролиза исследуемых топлив, но этот рост незначителен по сравнению с изменением доли кальция, так как алюминия в угле марки ЗБ много меньше, чем кальция.

Из анализа рис. 2 также видно, что максимальный рост доли алюминия в остатке продуктов пиролиза смесевых топлив на основе угля марки ЗБ соответствует температуре 800 °С (рис. 2, в). При температурах 400 °С (рис. 2, а) и 600 °С (рис. 2, б) увеличение доли древесной компоненты в смеси от 10% до 50% не приводит к существенным изменениям содержания алюминия в продуктах пиролиза (изменения

колеблются в пределах погрешности) после термического разложения таких смесевых топлив. Эти результаты дают основание для вывода о том, что с ростом температуры изменяются химические реакции, протекающие между продуктами пиролиза древесины и бурого угля, в которых участвуют оксиды алюминия.

Проведен анализ содержания серы в продуктах пиролиза угля марки ЗБ и смесей угля ЗБ и древесины при температурах 400 °С (рис. 2, а), 600 °С (рис. 2, б), 800 °С (рис. 2, в).

На рис. 2 хорошо видно, что увеличение концентрации древесной компоненты до 50% в смеси приводит к росту содержания серы в продуктах пиролиза смесей при температуре 400 °С на 26,3%, с увеличением температуры до 600 °С прирост составил 23,6%, а при 800 °С эффект увеличения концентрации серы не зарегистрирован. Можно сделать вывод о том, что сжигание смесевых топлив на основе бурого угля марки ЗБ и древесных отходов является эффективным и способствующим секвестированию оксидов серы в диапазоне более низких температур.

Выполнен газовый анализ продуктов термического разложения угля, древесины и смесевых топлив на их основе. Результаты анализа оксидов серы и азота приведены на рис. 3.

Из анализа рис. 3 можно сделать вывод, что увеличение доли древесной биомассы (отходы переработки древесины) приводит к существенному снижению доли оксидов серы и азота в газообразных продуктах термического разложения этих топлив. С увеличением доли древесины в смеси

вом топливе до 50% снижается концентрация оксидов серы на 94,3%, оксидов азота на 31,5%.

На основании результатов выполненных экспериментальных исследований на примере смеси бурого угля марки ЗБ и древесины можно сделать вывод об обоснованности выдвинутой нами в предыдущей работе [12] гипотезы по механизму секвестирования оксидов серы при совместном термическом разложении не только каменных, но и бурых углей и древесины. Секвестирование обусловлено тем, что вследствие нагрева древесной компоненты происходит интенсивное испарение поглощенной ею атмосферной влаги. При достижении температур, соответствующих интервалу термического разложения древесины, дополнительно происходит выход гигроскопической связанной влаги. В этот же период времени происходит процесс термического разложения органической части бурого угля с образованием летучих, углерода кокса и выходом минеральной части (в частности, оксидов кальция и алюминия). С ростом температуры летучих в топочном пространстве образуются оксиды серы, которые вступают в химическое взаимодействие с нагретыми до высоких температур парами воды. В результате образуются пары серной кислоты, которые взаимодействуют с оксидами металлов с образованием солей этих металлов – сульфатов кальция и алюминия. Кальций является основным элементом, инициирующим образование сульфата, так как его концентрация в твердых продуктах термического разложения большинства углей велика. Он же составляет основную часть золы древесины.

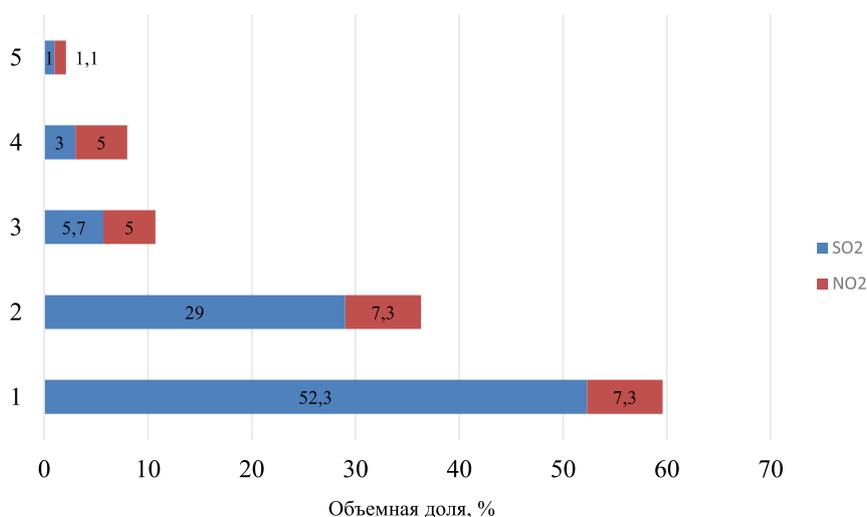


Рис. 3. Результаты газового анализа оксидов азота и серы:
 1) уголь – 100%; 2) уголь – 90%, древесина – 10%; 3) уголь – 75%, древесина – 25%;
 4) уголь – 50%, древесина – 50%; 5) древесина – 100%

Заключение

Выполненные экспериментальные исследования позволили установить, что совместное термическое разложение смесевых топлив на основе бурого угля марки ЗБ и древесины сосны приводит к увеличению в золе концентрации серы, кальция и алюминия по отношению к содержанию этих элементов в однородном угле. Газовый анализ показал существенное снижение формирования диоксида серы на 93,4% и оксидов азота на 31,5% по отношению этих газов, выделившихся при термическом разложении однородного бурого угля марки ЗБ. Результаты экспериментальных исследований позволяют обоснованно утверждать, что биомасса является эффективной добавкой к бурому энергетическому углю, которая приводит к существенному синергетическому эффекту по снижению выбросов антропогенных газов при ее совместном сжигании в смеси с углем.

Работа выполнена при финансовой поддержке в соответствии с дополнительным соглашением № 075-03-2021-138/3 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. Nobre C., Alves O., Longo A., Vilarinho C., Gonçalves M. Torrefaction and carbonization of refuse derived fuel: Char characterization and evaluation of gaseous and liquid emissions. *Bioresour Technol.* 2019. Vol. 285. P. 285. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121325.
2. Energy Agency I. // Key World Energy Statistics. 2019. [Electronic resource]. URL: https://iea.blob.core.windows.net/assets/1b7781df-5c93-492a-acd6-01fc90388b0f/Key_World_Energy_Statistics_2020.pdf (date of access: 10.11.2021).
3. Czech T., Marchewicz A., Sobczyk A.T., Krupa A., Jaworek A., Śliwiński, et al. Heavy metals partitioning in fly ashes between various stages of electrostatic precipitator after combustion of different types of coal. *Process Saf Environ Prot.* 2020. Vol. 133. P. 18–31. DOI: 10.1016/j.psep.2019.10.033.
4. Key World Energy Statistics. 2020. [Electronic resource]. URL: <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2020> (date of access: 10.11.2021).
5. Nyashina G.S., Vershinina K.Y., Shlegel N.E., Strizhak P.A. Effective incineration of fuel-waste slurries from several related industries. *Environ Res.* 2019. Vol. 176 P. 108. DOI: 10.1016/j.envres.2019.108559.
6. Opydo M., Dudek A., Kobyłecki R. Characteristics of solids accumulation on steel samples during co-combustion of biomass and coal in a CFB boiler. *Biomass and Bioenergy.* 2019. Vol. 120. P. 291–300. DOI: 10.1016/j.biombioe.2018.11.027.
7. Lee S.H., Choi K.B., Lee J.G., Kim J.H. Gasification characteristics of combustible wastes in a 5 ton/day fixed bed gasifier. *Korean J Chem Eng.* 2006. Vol. 23. P. 576. DOI: 10.1007/BF02706797. DOI: 10.1007/BF02706797.
8. Aghaie M., Mehrpooya M., Pourfayaz F. Introducing an integrated chemical looping hydrogen production, inherent carbon capture and solid oxide fuel cell biomass fueled power plant process configuration // *Energy Convers Manag.* 2016. Vol. 124. P. 141–154. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.001>.
9. Rokni E., Ren X., Panahi A., Levendis Y.A. Emissions of SO₂, NO_x, CO₂, and HCl from Co-firing of coals with raw and torrefied biomass fuels. *Fuel.* 2018. Vol. 211. P. 363–374. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.09.049.
10. Li G., Wang B., Wang Z., Li Z., Sun Q., Xu W.Q., et al. Reaction Mechanism of Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x over Fe-Mn Oxides Supported on Fly-Ash-Derived SBA-15 Molecular Sieves: Structure-Activity Relationships and in Situ DRIFT Analysis. *J Phys Chem C.* 2018. Vol. 122. P. 210–231. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b03135.
11. Li J., Paul M.C., Younger P.L., Watson I., Hosain M., Welch S. Characterization of biomass combustion at high temperatures based on an upgraded single particle model. *Appl Energy.* 2015. Vol. 156. P. 749–755. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.04.027.
12. Yankovsky S.A., Kuznetsov G.V. Physicochemical Transformations of Mixed Fuels Based on Typical Coals and Wood upon Heating. *Solid Fuel Chem.* 2019. Vol. 53. DOI: 10.3103/S0361521919010087.