

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Егоров Роман Игоревич

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОТХОДОВ УГЛЕБОГАЩЕНИЯ  
И НИЗКОКАЛОРИЙНЫХ ТОПЛИВ ПРИ НАГРЕВЕ СВЕТОВЫМ  
ПОТОКОМ ВЫСОКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ**

1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,  
физика экстремальных состояний вещества

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Научный консультант:  
доктор физико-математических наук,  
профессор Стрижак Павел Александрович

Томск – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1. НИЗКОКАЛОРИЙНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ ТОПЛИВА, ОТХОДЫ УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ И СПОСОБЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ .....</b>	<b>18</b>
1.1. Низкокалорийные ископаемые топлива и отходы обогащения углей .....	18
1.2. Зажигание и горение топлив с низкой реакционной способностью.....	25
1.3. Методики термохимической переработки низкокалорийных топлив.....	34
1.4. Выводы по первой главе.....	45
<b>ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....</b>	<b>48</b>
2.1. Приготовление топливных смесей .....	48
2.2 Методики исследований.....	53
2.2.1. Методика исследования активации ВУС под действием лазерных импульсов .....	54
2.2.2. Методика исследования влияния неорганических примесей на зажигание и горение ВУС .....	62
2.2.3. Методика экспериментального исследования процесса аллотермического пиролиза ВУС.....	67
2.3. Математическое моделирование процесса аллотермического пиролиза ВУС .....	73
2.4. Выводы по второй главе .....	80
<b>ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА ПРОЦЕСС РАСПЫЛЕНИЯ И ЗАЖИГАНИЯ ВУС .....</b>	<b>82</b>
3.1. Исследование структуры аэрозольного потока ВУС, получаемого с помощью традиционных подходов.....	83

3.2. Использование мощных лазерных импульсов для сверхтонкого распыления ВУС .....	97
3.2.1. Эффект сверхтонкого распыления ВУС .....	99
3.2.2. Частичная газификация ВУС под действием лазерных импульсов .....	102
3.3. Влияние влажности топливной смеси на процесс лазерного распыления ВУС в высокотемпературной среде .....	106
3.4. Выводы по третьей главе .....	117
<b>ГЛАВА 4. ЗАЖИГАНИЕ И ГОРЕНИЕ ВУС, СОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГОРЮЧИЕ ПРИМЕСИ .....</b>	<b>119</b>
4.1. Закономерности зажигания ВУС .....	120
4.2. Влияние горючих неорганических примесей на процессы зажигания и горения ВУС при различных механизмах нагрева .....	129
4.2.1. Влияние неорганических примесей на времена задержки зажигания ВУС .....	132
4.2.2. Влияние неорганических примесей на режим горения ВУС .....	140
4.2.3. Влияние неорганических примесей на состав продуктов сгорания ...	147
4.3. Выводы по четвертой главе .....	154
<b>Глава 5. Пиролиз смесей на основе отходов обогащения каменных углей, бурых углей и торфов под действием потока светового излучения .....</b>	<b>157</b>
5.1. Пиролиз отходов углеобогащения под действием наносекундных лазерных импульсов .....	158
5.2. Пиролиз отходов углеобогащения под действием непрерывного лазерного излучения .....	172
5.3. Пиролиз торфа и бурого угля под действием непрерывного светового излучения .....	186
5.4. Выводы по пятой главе .....	201

<b>ГЛАВА 6. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПИРОЛИЗА СМЕСЕЙ ИЗ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ УГЛЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОТОКА СВЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.....</b>	<b>203</b>
6.1. Пространственно-временная динамика характеристик слоя топлива.....	205
6.2 Влияние влажности топлива на протекание процесса пиролиза .....	217
6.3 Выводы по шестой главе .....	223
<b>ГЛАВА 7. ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ.....</b>	<b>225</b>
7.1. Применение предложенных методик.....	226
7.2. Выводы по седьмой главе .....	233
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>234</b>
<b>УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ.....</b>	<b>236</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>240</b>
<b>Приложение А.....</b>	<b>262</b>
Акт об использовании результатов диссертационного исследования.....	262
<b>Приложение Б.....</b>	<b>263</b>
Справка об использовании результатов диссертационной работы.....	263
<b>Приложение В.....</b>	<b>264</b>
Акт об использовании результатов диссертационной работы .....	265

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Проблема использования отходов углеобогащения и низкокалорийных ископаемых топлив (НИТ) в качестве энергетических ресурсов представляет интерес в связи с удорожанием традиционных энергоносителей и развитием геополитических конфликтов. На протяжении многих десятилетий разработки угольных месторождений в отвалах накоплены сотни миллионов тонн мелкодисперсных горючих отходов обогащения углей [1, 2]. Эти отходы характеризуются широкой доступностью, высокой зольностью (до 50–60 мас.%), низкими по сравнению с угольным концентратом теплотой сгорания и реакционной способностью. Отвалы занимают значительные территории, служат источником пылеобразования, а также представляют объекты повышенной пожарной опасности из-за горючести самой пыли и высокого содержания в отходах высокомолекулярных углеводородов (до 30 мас.%), которые даже при солнечном нагреве выделяют легко воспламеняемые летучие вещества (в первую очередь, метан). Разработка эффективных методов утилизации таких отходов позволит существенно улучшить экологическую обстановку в регионах традиционной угледобычи, а также даст промышленности дополнительное дешевое сырье, способное выступить в качестве промышленного топлива и удовлетворить потребности химической промышленности в исходных компонентах для синтеза высокомолекулярных соединений. Твердые НИТ (бурый уголь, торф) обладают рядом свойств, близких к свойствам отходов углеобогащения (относительно низкая теплотворная способность, высокая зольность). Это позволяет применить разработанные подходы для расширения областей использования таких топлив в промышленности. В частности, попытки использования фильтр-кеков, шламов и прочих углеродсодержащих отходов, а также торфов и бурых углей в промышленном производстве тепловой энергии предпринимаются в течение длительного периода времени. Во второй половине XX в. выделены основные проблемы, характерные сжиганию таких отходов [1, 2]. Показано, что данный тип топлива характеризуется значительными временами задержки зажигания и низкой

калорийностью. Как следствие, попытки его широкого использования сопряжены с высокими капитальными затратами на модификацию топочных агрегатов. В последние годы данная тема снова набирает актуальность в связи с исчерпанием угольных месторождений в странах Европы, Китае, России и других государствах. В [3] обосновано, что сжигание отходов углеобогащения и низкокалорийных топлив в виде водоугольных смесей (ВУС) позволяет улучшить экологические показатели процесса горения вместе с повышением удобства хранения и транспортировки топлива. Горение таких смесей достаточно полно исследовано в области пониженных температур (до 700 °С) [3]. Наиболее эффективный (с учетом довольно низкой реакционной способности смесей) высокотемпературный режим рассмотрен недостаточно глубоко из-за необходимости дополнительных затрат на разогрев топлива (совместное сжигание с высокосортным топливом, применение плазменных горелок и кислородного дутья). Методы термохимической переработки (пиролиз, газификация) с применением традиционных автотермических технологий [4] также не получили широкое распространение из-за низкой калорийности топлива, не позволяющей конвертировать значительную массу за счет сжигания малой порции. Таким образом, пока отсутствует понимание того, какие физические механизмы могут оказаться наиболее эффективными при использовании низкокалорийного топлива в промышленных цепочках. С точки зрения энергетики целесообразно подтянуть параметры смесей на основе отходов углеобогащения, торфа и бурого угля к показателям традиционных топлив. Ранее исследованные подходы (например, при низкотемпературном сжигании [5]) не дают такой возможности. С другой стороны, использование сторонних источников энергии (или специальных примесей) для форсирования химических реакций в топливе на разных этапах горения смесей, приготовленных из низкокалорийного горючего, является задачей многопараметрической и требует детального исследования как с точки зрения энергетики, так и с позиций экологии. Известные попытки использования аллотермических подходов [6, 7] для переработки углеродсодержащего сырья с пониженной теплотой сгорания в промышленно

применимое состояние также далеки от масштабного практического применения. Показано [6, 7], что наиболее перспективным путем переработки отходов с помощью сторонних источников тепла является использование экстремального нагрева, позволяющего получать генераторный газ с максимальной калорийностью наравне с высокой производительностью таких систем.

**Степень проработанности темы исследования.** Проблема утилизации отходов углеобогащения в применении к мелкодисперсным отходам (шламы, фильтр-кеки), а также порошкам НИТ решается как в разрезе непосредственного их сжигания (в сухом и влажном виде) [8, 9], так и при их использовании в составе смесевых водоугольных топлив с добавлением отработанных нефтепродуктов [3, 5]. Применение методов термохимической переработки (газификация в плотном слое, фильтрационное горение) выделило проблемы, требующие переработки ранее отработанных подходов, а использование методик сжигания в мощном световом потоке по аналогии с углями [10, 11] показало необходимые пределы мощностей светового потока, обеспечивающие наиболее полное выгорание углерода. Использование упомянутых методов позволило понять основные особенности горения таких топлив, однако показало и совокупность их недостатков. Основной проблемой при непосредственном сжигании является необходимость предварительного прогрева топочных агрегатов до температур, обеспечивающих устойчивое зажигание ВУС. При этом более эффективные смеси, содержащие нефтепродукты, демонстрируют ухудшение экологических показателей. Освоенные промышленностью термохимические методы применимы к достаточно калорийным композициям, а использование прямого лазерного инициирования горения является достаточно проблематичным для высокозольных материалов.

Значительный прогресс в разработке экспериментальных методов сжигания отходов углеобогащения, достигнутый в начале XXI в. группой профессоров Кузнецова Г.В. и Стрижака П.А. [3, 5] на базе ТПУ (г. Томск) прояснил основные моменты, связанные с зажиганием разных видов ВУС при использовании схем с

доминированием кондуктивного, радиационного, конвективного и смешанного теплообмена. Работы группы академика Алексеенко С.В. и профессора Мальцева Л.И. (ИТ СО РАН, г. Новосибирск) по экспериментальному исследованию [12, 13] горения ВУС, а также коллективов профессоров Кузнецова Г.В. и Саломатова В.В. [14, 15] по моделированию зажигания и горения низкорекреационных топлив (ИТ СО РАН, г. Новосибирск, ТПУ, г. Томск) показали перспективные пути к практическому применению ВУС в народном хозяйстве. Методики снижения выбросов при утилизации отходов углеобогащения [16, 17] предложены в Санкт-Петербургском горном университете. Проблемы горения и экологические аспекты применения отходов углеобогащения и НИТ исследовались на крупномасштабных установках [18, 19] под руководством профессора Мурко В.И. (СибГИУ, г. Новокузнецк). Исследования зажигания и горения углей под действием лазерного излучения [20, 21] являются одним из основных направлений исследований в группе профессора Адуева Б.П. (Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, г. Кемерово). Несмотря на достигнутые результаты в исследовании горения смесевых топлив, пока не установлены закономерности инициирования горения ВУС на основе низкокалорийных топлив (в том числе и отходов) с применением безуглеродных примесей. Этот путь выглядит перспективным, с точки зрения снижения выбросов оксидов углерода в атмосферу. Воздействие лазерного излучения преимущественно рассматривается, с точки зрения непосредственного нагрева и зажигания топлива, игнорируя возможность его применения для микрофрагментации топлива, позволяющей многократно ускорить зажигание в печах. Применение мощного светового потока для реализации аллотермических процессов термохимической переработки отходов в условиях экстремального нагрева рассмотрено фрагментарно и требует дополнительных исследований несмотря на относительную простоту реализации таких экспериментов. Основные закономерности окисления топлив с низкой реакционной способностью при высоких температурах исследованы недостаточно глубоко, что делает актуальным

поиск оптимальных режимов конверсии и наиболее эффективных составов смесей. Математическое моделирование окисления НИТ в условиях экстремального нагрева позволит установить характеристики аллотермических процессов, использующих мощные тепловые потоки, в сравнении с традиционными подходами, основанными на нагреве за счет сгорания самого топлива.

**Постановка проблематики исследований.** Известные методы утилизации мелкодисперсных отходов углеобогащения, а также применения НИТ в основном опираются на существенный научно-технический задел по их непосредственному сжиганию в составе суспензий, а также смесей с другими углеродсодержащими отходами (отработанные нефтепродукты и нефтяные шламы). Несмотря на некоторый прогресс в развитии технологий сжигания таких топлив, проблемы, связанные с высокими значениями выбросов углекислого газа, не могут быть решены с использованием вышеперечисленных органических добавок. С другой стороны, переработка с помощью ранее освоенных автотермических методов термохимической конверсии ограничена в силу недостаточной удельной теплотворной способности НИТ и требует поиска путей дополнительной интенсификации нагрева. Как следствие, целесообразно изучить возможность использования отходов углеобогащения, а также подобных им по совокупности свойств топлив (как сжиганием и в ходе термохимической конверсии), с задействованием сторонних источников тепла (в виде высокотемпературных неорганических включений в объеме топлива или потоков излучения, приходящих извне). Вместе с тем, известные наработки по применению лазерного излучения для инициации и поддержания горения углей рассматривают преимущественно прямой нагрев частиц топлива излучением, игнорируя возможность непрямого воздействия излучения на горение топлива (лазерная микро-фрагментация порций топлива на входе в камеру сгорания и др.).

Мотивация к написанию данной диссертационной работы опирается на необходимость изучения особенностей физических механизмов и основных закономерностей процессов, протекающих при термическом воздействии на

мелкодисперсные топливные суспензии в условиях экстремального нагрева с применением сторонних источников тепла или неорганических горючих примесей, а также оценки влияния внешних условий на протекание процессов разложения и окисления горючего, а также состав газообразных продуктов.

**Целью работы** является разработка научных основ термохимической утилизации отходов углеобогащения и низкокалорийных ископаемых твердых топлив при интенсивном нагреве на базе результатов экспериментальных исследований и численного моделирования физико-химических процессов их термического разложения и горения. Основным интересом представляет определение характеристик зажигания (времена задержки зажигания в различных условиях), горения (температуры, длительности горения и состав газообразных продуктов сгорания) и пиролиза (температурные режимы и состав газообразных продуктов) влажных мелкодисперсных суспензий отходов обогащения каменных углей и НИТ в условиях воздействия мощных тепловых потоков от сторонних источников (неорганические горючие включения, радиационный нагрев высокой интенсивности) в экспериментальных исследованиях. На базе экспериментальных данных важно разработать математическую модель для изучения характеристик термохимических превращений, протекающих в слое топлива под действием интенсивного нагрева за счет мощного потока излучения от стороннего источника

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработка нового подхода к изучению термохимической утилизации отходов углеобогащения и низкокалорийных ископаемых твердых топлив при интенсивном нагреве под воздействием потока лазерного излучения (процессы распыления смесей из отходов углеобогащения, пиролиза, зажигания и горения).

2. Установление фундаментальных закономерностей процессов зажигания и горения топливных смесей с примесями порошков металлов и известняка, а также определение влияния таких примесей на режим горения и состав газообразных выбросов.

3. Анализ динамических характеристик и закономерностей протекания аллотермического процесса разложения топливных смесей из отходов углеобогащения под действием мощного светового потока, определение граничных условий этого процесса, состава газообразных продуктов и возможных режимов.

4. Определение характеристик термического разложения смесей из низкокалорийных ископаемых топлив под действием светового нагрева в сравнении с аналогичными параметрами протекания процесса термохимической переработки отходов обогащения каменных углей.

5. Разработка математической модели термического разложения смесей из отходов углеобогащения под действием радиационного нагрева на основе полученных экспериментальных данных, исследование динамики процессов окисления углерода, а также ряда значимых факторов, которые не могут быть определены при прямых измерениях.

**Научная новизна** диссертационной работы состоит в следующем:

1. Разработан подход (включает фундаментальные основы методики исследований, основные зависимости, границы применимости, методология оценки затрат энергии) к детальному изучению закономерностей и характеристик физико-химических процессов при аллотермическом разложении топливных смесей, приготовленных из отходов углеобогащения, а также НИТ, под действием интенсивного потока света.

2. Определен высокий потенциал практического применения неорганических примесей для улучшения свойств топливных смесей, приготовленных из отходов. Обоснован значительный положительный экологический эффект добавления к топливным смесям частиц алюминия, железа и меди, а также известняка. Установлены закономерности зажигания и горения ВУС с неорганическими примесями.

3. Получены уникальные данные и новые представления о физике горения и основных закономерностях протекания термохимических процессов в

низкокалорийных ископаемых топливах под действием тепловых потоков, значительно отличающиеся от протекающих процессов при их сжигании в камерах энергетических установок и реакторах (более 300 Вт/см<sup>2</sup>).

4. Получены новые данные об основных закономерностях процесса взаимодействия лазерного излучения с жидкими отходами обогащения углей в ходе распыления смесей из отходов углеобогащения с использованием лазерных импульсов. Оценен потенциал и границы применимости лазерного распыления к задаче зажигания топливных смесей.

5. Сформированы новые знания о закономерностях протекания термического разложения топливных смесей из отходов по результатам математического моделирования и экспериментальных исследований.

**Практическая значимость работы.** Предложенные в работе подходы, разработанные методики и выявленные закономерности позволили сформировать общие принципы переработки отходов углеобогащения и НИТ с использованием интенсивного нагрева под действием сфокусированного солнечного света, а также света от искусственных источников.

Оценка экологического и энергетического эффектов неорганических примесей в условиях зажигания и горения ВУС позволила выделить новые способы повышения эффективности использования топлив по характеристикам: температура горения, концентрации выбросов, времена задержки зажигания, предельные тепловые потоки.

Разработана математическая модель процесса свето-индуцированного пиролиза, позволяющая прогнозировать развитие газогенерации в различных условиях в зависимости от свойств топлива.

Предложенные в диссертационной работе подходы, выявленные закономерности, разработанные методики исследований (в частности методики «настольного» эксперимента) позволяют сформировать общие подходы к переработке отходов углеобогащения и НИТ с использованием сфокусированного солнечного света.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Воздействие лазерных импульсов (80 мДж, 10 нс) на каплю суспензионного топлива, приготовленного из отходов углеобогащения, приводит к ее сверхтонкому распылению (размер фрагментов менее 100 мкм) при условии влажности приповерхностного слоя не ниже 40 мас.%. Этот эффект позволяет существенно (в 1.5–2 раза) снизить времена задержки зажигания капли топлива.

2. Добавление в топливную смесь менее 5 мас.% неорганических примесей (порошков алюминия, железа, известняка) ведет к повышению температур горения (более чем на 100 °С по сравнению с композиционным жидким топливом без таких добавок), а также к снижению в 2–10 раз концентраций газообразных антропогенных выбросов. Времена задержки зажигания топливных смесей без неорганических примесей и с добавлением последних сопоставимы.

3. Нагрев композиционных жидких топлив из отходов углеобогащения сфокусированным световым излучением (как непрерывным лазерным, так и некогерентным, с интенсивностями свыше 800 Вт/см<sup>2</sup>) позволяет интенсифицировать термическое разложение, обеспечивая производство синтез-газа, имеющего малое содержание негорючих компонентов. Использование наносекундных импульсов с интенсивностью около 8 Дж/см<sup>2</sup> позволяет получать генераторный газ с концентрациями СО<sub>2</sub> менее 0,01 %.

4. Нагрев композиционных жидких топлив, приготовленных из торфа и бурого угля, световым потоком (с интенсивностью около 100 Вт/см<sup>2</sup>) позволяет в условиях преимущественно аллотермического процесса реализовать их преобразование в генераторный газ с высоким содержанием водорода и метана. Контролируемое изменение влажности смеси позволяет минимизировать концентрации негорючих компонентов в составе генераторного газа.

5. На основе результатов математического моделирования термического разложения суспензий из отходов углеобогащения в аллотермическом режиме установлено, что практически полная (выше 95 %) утилизация углерода

достигается при толщине слоя топливной смеси, соответствующей менее, чем двум характерным размерам пятна нагрева.

**Достоверность** полученных результатов и **обоснованность положений работы** подтверждаются сопоставлением результатов тестовых исследований с ранее известными данными, полученными другими авторами. Применение высокоточных средств измерений, а также корректная организация экспериментов дает обоснованную уверенность в полученных числовых результатах. Удовлетворительная корреляция результатов численного моделирования с экспериментальными данными является дополнительным критерием достоверности полученных данных.

**Личный вклад автора** состоит в выборе направления исследований, формулировке задач, определении необходимых условий проведения экспериментов, выделении ключевых параметров и разработке алгоритмов решения поставленных задач. Приведенные в работе результаты экспериментальных исследований и математического моделирования получены при непосредственном участии автора.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационного исследования представлялись на следующих конференциях, семинарах и симпозиумах: «Thermophysical basis of energy technologies 2015» (Томск, 2015), «Heat and mass transfer in the system of thermal modes of energy - technical and technological equipment, HMTTSC 2016» (Томск, 2016), «Nanoworkshop 2016» (Томск, 2016), «Совершенствование энергетических систем и теплоэнергетических комплексов» (Саратов, 2018), «XXII Международный симпозиум имени академика М.А. Усова» (Томск, 2018), «Энерго-ресурсоэффективность в интересах устойчивого развития» (Томск, 2018), «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2018), III Всероссийская научная конференция «Теплофизика и физическая гидродинамика» (Ялта, 2018), X Всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения» (Новосибирск, 2018), V Всероссийской научной конференции «Теплофизика и физическая

гидродинамика» (Ялта, 2019), XI Всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения» (Новосибирск, 2021).

**Связь работы с государственными программами и НИР.** Основные диссертационные исследования выполнялись в рамках программы повышения конкурентоспособности Национального исследовательского Томского политехнического университета: проект ВИУ-НУ-44-2014 «Постдок в Томском политехническом университете», проект «Разработка оптимизированных методик конверсии горючих промышленных отходов для создания альтернативных топлив» (ВИУ-ИШФВП-299/2018), проект «Разработка экологически выгодных аллотермических методик утилизации горючих отходов углеобогащения с попутной выработкой тепловой энергии» (ВИУ-ИШФВП-197/2019), а также в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований «Оценка жизненного цикла снижения выбросов CO<sub>2</sub> путем энергоэффективного пиролиза и газификации композиционной биомассы» (№19-53-80019) и программ госзадания «Наука» проект № 1.0031.ГЗБ.2020 и проект № 2.0001.ГЗБ.2023.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения, списка используемых источников, включающего 207 наименований, и 3 приложений. Полный объем диссертации – 265 страниц машинописного текста, в том числе 91 рисунок и 9 таблиц.

**Публикации.** Материалы диссертационной работы опубликованы в 25 научных трудах, включая 2 реферируемых журнала, рекомендованных ВАК РФ (Химия твердого топлива, Кокс и Химия), 20 статьях в международных журналах, индексируемых в SCOPUS и Web of Science (Fuel, Applied Thermal Engineering, Energy, Renewable Energy, Fuel Processing Technology, Energy&Fuels – большинство из которых соответствуют первому и второму квартилю в базах Scopus и WoS), 3 сборниках материалов конференций различного уровня.

### **Краткое содержание работы.**

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, отражены основные составляющие новизна и практической значимости полученных результатов.

В первой главе приведены свойства объектов исследования (отходы обогащения каменных углей, торфы, бурые угли). Указаны основные месторождения, масштабы залежей, а также приведены основные прогнозы по производству отходов на ближайшую перспективу. Рассмотрены подходы, применяемые в настоящее время для утилизации мелкодисперсных отходов углеобогащения, извлечения из них тепловой энергии, а также наиболее популярные способы использования НИТ. Обозначены достоинства различных используемых и перспективных методов термохимической переработки данных типов горючего сырья. Рассмотрены результаты теоретических и экспериментальных исследований, производимых в смежных направлениях в течение ряда последних лет. Определены слабо изученные факторы, процессы, режимы, которые требуют прояснения для решения поставленных в диссертационной работе задач.

Во второй главе описаны применяемые в ходе исследования методы, а также особенности конструкции экспериментальных стендов, разработанных для проведения исследований процессов зажигания, горения и пиролиза рассматриваемых топливных смесей в условиях экстремального нагрева. Описаны методики приготовления смесей, режимы их нагрева, а также особенности проведения измерений. Проанализированы источники ошибок и погрешностей измерений, а также обоснованы причины выбора использованных методов и подходов.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований процесса распыления ВУС, приготовленных на основе фильтр-кека каменного угля марки Г (газовый), показано влияние основных факторов (температура, размер порции топлива) на время задержки зажигания порции. Проанализированы

особенности сверхтонкого распыления ВУС при воздействии мощных лазерных импульсов, и потенциал данного подхода в сравнении с технологией распыления ВУС с помощью механических форсунок.

В четвертой главе рассмотрены установленные особенности горения ВУС, модифицированных с использованием порошков алюминия, железа и мела. Проанализированы изменения температуры горения и состава продуктов сгорания в зависимости от типа и количества неорганической примеси.

В пятой главе описаны полученные результаты исследования процессов пиролиза ВУС, приготовленных из отходов углеобогащения, а также влажных смесей НИТ под действием мощного светового потока. Показаны, пороговые интенсивности светового потока, обеспечивающие поддержание процесса пиролиза смеси, оценены уровни затрат энергии от внешнего источника на газификацию единичной массы топливной смеси.

В шестой главе представлены результаты выполненного математического моделирования процесса аллотермического пиролиза ВУС под действием мощного светового потока. Проанализированы особенности пространственных распределений, температуры, концентраций воды и углерода в объеме порции ВУС, наблюдавшихся в ходе процесса пиролиза. Выделен вклад совокупности химических реакций в производство продуктов термической деградации фильтр-кека по всему объему порции топлива.

В седьмой главе обоснованы возможные пути практического применения результатов исследования, а также приведена оценка экономического эффекта от применения ВУС, приготовленных из отходов обогащения углей, в качестве топлива.

В заключении представлены основные результаты и выводы, сформулированные в ходе написания диссертационной работы.

## ГЛАВА 1. НИЗКОКАЛОРИЙНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ ТОПЛИВА, ОТХОДЫ УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ И СПОСОБЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

### 1.1. Низкокалорийные ископаемые топлива и отходы обогащения углей

Низкокалорийные ископаемые топлива представляют широкий класс твердых топлив, энергетика которых значительно уступает свойствам каменных углей. Одними из основных признаков, определяющих принадлежность топлива к группе низкокалорийных, является удельная теплотворная способность, на значение которой влияют влагоемкость и зольность топлива [22]. Согласно ГОСТ 25543-2013, в зависимости от теплотворной способности ископаемые угли делятся на бурые (лигниты), каменные и антрациты (табл. 1.1).

Таблица 1.1 – Разделение ископаемых углей на виды [22]

Вид угля	Ср. показатель отражения витринита, %	Высшая теплота сгорания, на влажное беззольное состояние, МДж/кг	Выход летучих на <i>daf</i> , %
Бурый	менее 0,6	менее 24	-
Каменный	0,4 – 2,59	24 и более	более 8
Антрацит	2,2 и более	-	менее 8

Бурые угли соответствуют низшей стадии метаморфизма горных пород, содержат большое количество связанных летучих веществ (до 50 мас.%), имеют высокую зольность (20–45 мас.%) и влагосодержание до 30–40 мас.%. В отличие от каменных углей, бурые угли имеют значительно более сложный химический состав (за счет большого количества летучих и минеральной части) и непригодны в качестве сырья для металлургии и химической промышленности без предварительной переработки. Использование бурых углей в энергетике также ограничено в силу их низких удельных показателей и большого количества получаемой золы. На таком топливе работает несколько тепловых электростанций Юго-восточной Сибири и Приморья, использующих бурый уголь, полученный с близко расположенных месторождений (Березовская ГРЭС, Приморская ГРЭС,

Благовещенская ТЭЦ). В ряде стран Европейского Союза (Германия, Греция) бурый уголь активно используется в качестве энергетического топлива из-за наличия больших запасов [23]. Станции, адаптированные для работы с бурым углем, не могут быть оперативно переключены на использование углей более высоких марок в силу конструктивных особенностей топочных агрегатов. Из-за этого потенциал использования бурых углей ограничен – низкая энергетическая эффективность таких топлив компенсируется только сокращением логистических издержек при работе с близко расположенными месторождениями, а также меньшей их стоимостью.

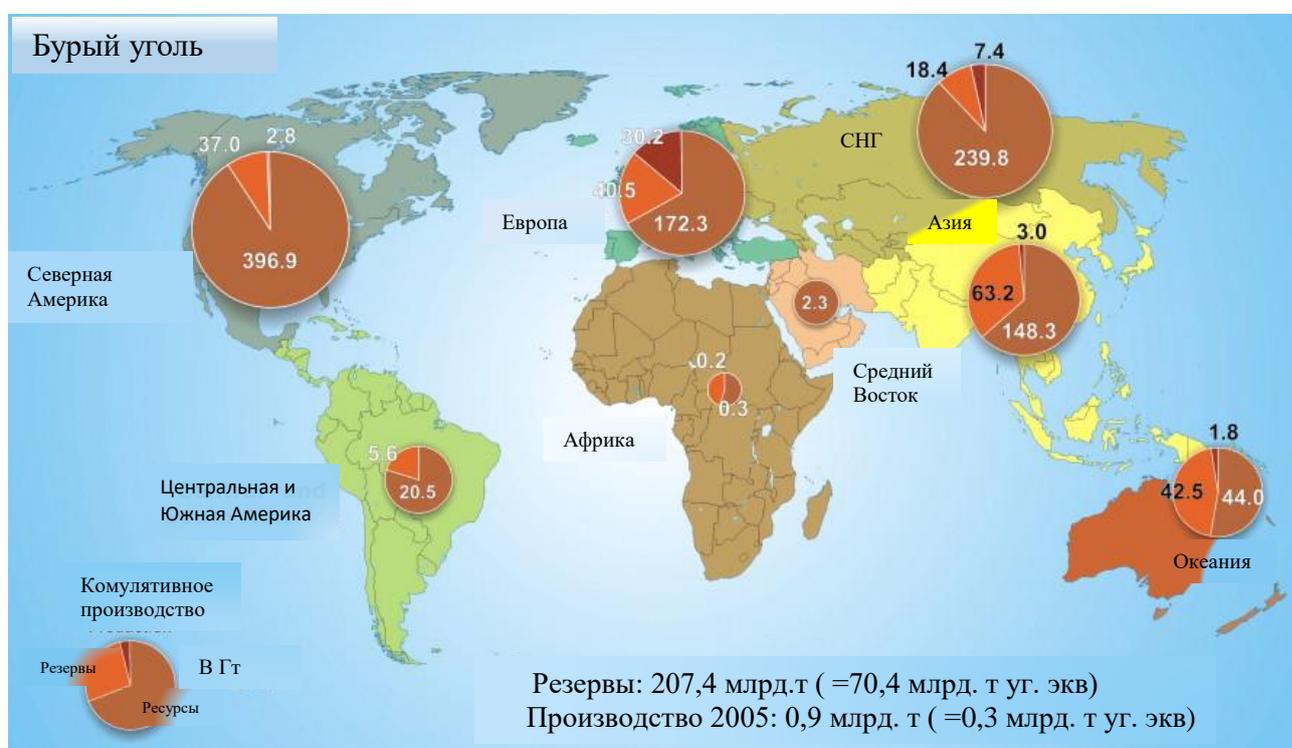


Рисунок 1.1 – Запасы бурых углей в различных регионах мира [23]

Мировые запасы [24] бурого угля (рис. 1.1) оцениваются более чем в 200 млрд. тонн. На территории Российской Федерации расположены несколько крупнейших (в мировом масштабе) месторождений бурых углей. Общие запасы Канско-Ачинского бассейна (Красноярский край) по средневзвешенным оценкам составляют более 600 млрд тонн. Тунгусский бассейн содержит до 2 трлн тонн

бурых углей. Значительные объемы бурого угля имеются в Алтайском крае, а также в Кемеровской, Иркутской и Томской областях [25].

Согласно ГОСТ 4.105-2014, торф – органическая горная порода, образующаяся в результате отмирания и неполного разложения болотных растений в условиях повышенного увлажнения при недостатке кислорода и содержащая не более 50 % минеральных компонентов на сухое вещество [26]. Торф является наиболее «молодым» ископаемым топливом. Ряд исследователей (например, [27, 28]) относят его к возобновляемым видам топлива вследствие того, что процессы формирования торфа в заболоченных местностях протекают постоянно. Типичные представители торфов, добываемых на территории Западной Сибири, обладают влажностью до 50 мас.%, достаточно небольшой зольностью (5–10 мас.%), высоким содержанием летучих (до 70 мас.%) и низкой удельной теплотворной способностью (8,5–10,5 МДж/кг). Торфы различной степени метаморфизма могут иметь значительно различающуюся плотность, зольность и теплопроводность. В табл. 1.2 представлены основные свойства типичных бурых углей и торфов, проанализированные в [29].

Таблица 1.2 – Свойства типичных НИТ [29]

Тип топлива	Торф	Бурый уголь
Влажность на рабочую массу, %	9,9	10,15
$A^d$ , %	22,8	22,85
$V^{daf}$ , %	74,8	61,5
$\lambda$ , Вт/(м·К)	0,24	0,15
$C_p$ , Дж/(кг·К)	1880	1400
$a$ , см <sup>2</sup> /с	0,0033	0,0007
$Q_{s,v}^a$ , МДж/кг	11,8	17,3
$C^{daf}$ , %	52,06	64,86
$H^{daf}$ , %	6,3	6,9
$N^{daf}$ , %	3,6	0,62
$S_t^d$ , %	0,2	0,38
$O^{daf}$ , %	37,85	27,13

Россия является второй страной мира по запасам торфа (150 млрд тонн), уступая только Канаде (170 млрд тонн). На рис. 1.2 показано распространение

торфяников на карте мира. Видно, что север Евразии, а также Канада содержат огромные площади торфяных болот. Экваториальные зоны Африки и Южной Америки содержат существенно меньшие площади торфяников. Использование торфяников в России и в мире в целом находится на достаточно низком уровне (промышленно разрабатывается около 10–15 % имеющихся площадей). Использование торфа в качестве топлива ограничено еще сильнее, чем для бурых углей, – менее 1 % от всех разрабатываемых торфяников [30] используются как источник сырья для энергетики. В силу низких удельных энергетических параметров, а также сложности и высокой вариативности химического состава от месторождения к месторождению торф не нашел массового применения в современной энергетике и химической промышленности.

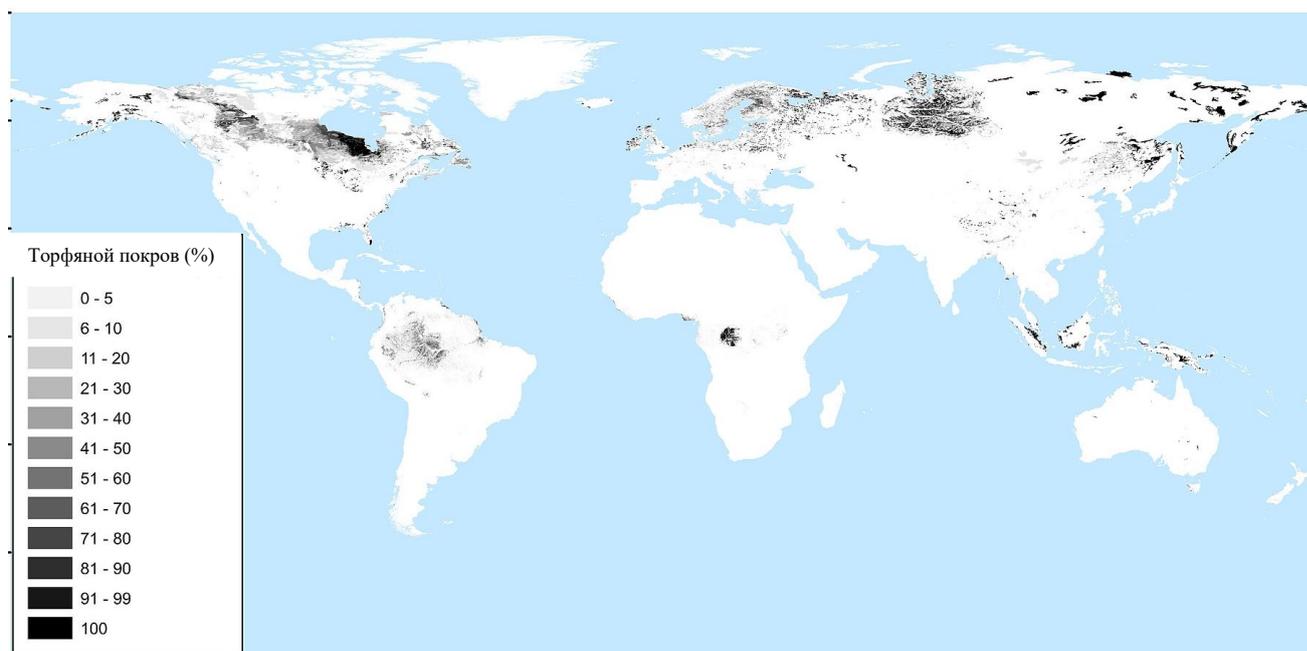


Рисунок 1.2 – Распределение торфяников на поверхности суши с указанием плотности покрытия территории торфяными болотами [31]

Учитывая широкую распространенность, высокую доступность (приповерхностное залегание, не требующее сложных и дорогих технологий разработки) и возможность естественного возобновления залежей, разработка

технологий массового использования торфа может существенно подтолкнуть развитие ряда отраслей современной промышленности.

В ряде регионов России (например, Московская область) торфяники выступают весомым фактором пожарной опасности из-за регулярных возгораний в сухую жаркую погоду. Таким образом, разработка методик эффективной промышленной переработки торфа позволит приступить к смягчению эффекта стихийных пожаров, осложняющих социально-экономическое развитие населенных регионов.

Каменные угли имеют существенные отличия от описанных НИТ в силу более высокой стадии метаморфизма. В первую очередь, это выражается в заметно большем содержании кристаллического углерода, и, соответственно, меньших влажности и зольности [32]. Так как пласты зачастую содержат достаточно массивные включения пустой породы и имеют сложную пространственную структуру, то добытый уголь в большинстве случаев содержит большое количество негорючих минеральных примесей. Для промышленного применения обычно используется стандартизированное топливо [33]. Как следствие, добытый уголь проходит этапы обогащения [34, 35], направленные на отделение углеродного концентрата от шлаковой массы. В связи с ростом добычи каменных углей в Российской Федерации, а также ужесточению в течение последнего десятилетия требований к качеству получаемого концентрата (рис. 1.3), произошел резкий рост выработки отходов их обогащения [36]. На данный момент, каждый год производится около 20 млн тонн мелкодисперсных отходов углеобогащения. С учетом того, что большая их часть складировается на открытых полигонах обогатительных фабрик в течение многих десятилетий.

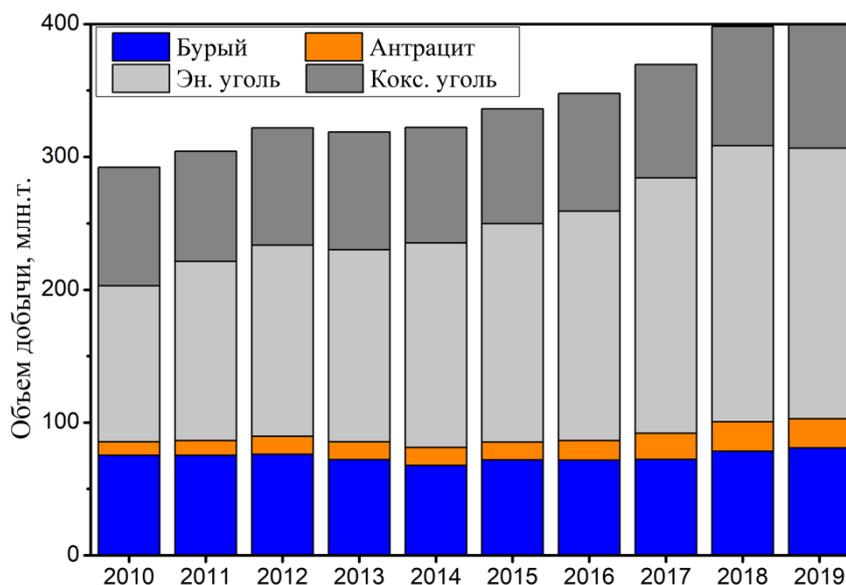


Рисунок 1.3 – Динамика добычи углей в РФ (по данным [37])

Кроме широкой номенклатуры различных крупнодисперсных отходов обогащения [38, 39], одним из наиболее массовых типов отходов обогащения углей являются шламы и фильтр-кеки, представляющие водную суспензию мелкодисперсных частиц углесодержащей породы, оседающую на сетках и фильтрах технологических элементов обогатительных фабрик. Такие мелкодисперсные суспензии представляют особый интерес с точки зрения утилизации, т.к. они способны к быстрому распространению вместе с грунтовыми водами, а высыхая приводят к сильному пылеобразованию в зоне отвалов обогатительных фабрик [40, 41]. Химический состав фильтр-кеков отличается для различных месторождений, но в среднем это компаунд с содержанием минеральной части ~30–50 мас.%. Содержание летучих веществ варьируется в зависимости от марки исходного угля (15–40 мас.% на *daf*). Влажность мелкодисперсных отходов углеобогащения на выходе с обогатительной фабрики составляет 35–60 % при среднем размере твердых частиц около 200 мкм.

Свойства типичных фильтр-кеков, полученных при обогащении основных марок углей, обобщенные в [29] представлены в табл. 1.3. При сравнении свойств НИТ и фильтр-кеков каменных углей, представленных в табл. 1.2 и 1.3,

сформулировано заключение о том, что зольность отходов переработки углей выше, либо равна зольности НИТ. При этом содержание летучих веществ в фильтр-кеках значительно (в 1,5–2 раза) меньше, чем в НИТ. Удельная теплотворная способность фильтр-кеков близка к теплотворной способности торфа, а их теплофизические характеристики находятся в диапазонах между значениями соответствующих характеристик торфа и бурого угля. Таким образом, НИТ и приведенные в табл. 1.3 разновидности отходов углеобогащения можно считать достаточно близкими классами топливных ресурсов по их энергоемкости (табл. 1.2 и 1.3).

Таблица 1.3 – Свойства фильтр-кеков основных марок каменных углей [29]

Фильтр-кек	«Г»	«Д»	«Ж»	«К»	«Т»	«СС»
Влажность на рабочую массу, %	53	56,8	37,9	43,5	39,1	37,9
$A^d$ , %	33,82	36,99	57,67	26,46	21,2	50,89
$V^{daf}$ , %	43,11	41,47	45,24	23,08	16,09	30,16
$\lambda$ , Вт/(м·К)	0,32–0,42	0,3–0,34	0,22–0,29	0,36–0,37	0,25–0,34	0,31–0,5
$C_p$ , Дж/(кг·К)	1317,43– 1651,93	1795,43– 1987,46	922,63– 1543,8	1895,2– 2235,36	1894,3– 2191,41	1489,2– 2435,47
$a$ , см <sup>2</sup> /с	0,00156– 0,00166	0,00133– 0,0014	0,0011– 0,0014	0,00153– 0,00176	0,0012 – 0,00147	0,00127 – 0,00147
$Q_{s,v}^a$ , МДж/кг	10,41	8,31	12,91	14,03	16,42	9,46
$C^{daf}$ , %	75,12	73,27	73,16	87,20	90,13	87,47
$H^{daf}$ , %	4,638	4,904	4,999	5,090	4,255	5,039
$N^{daf}$ , %	0,02	0,02	2,3	2,05	2,31	2,15
$S_t^d$ , %	0,226	0,218	0,645	1,022	0,441	0,444
$O^{daf}$ , %	19,99	21,59	18,60	4,46	2,77	4,77

Отличия между ними состоят прежде всего в зольности, содержании углерода и реакционной способности [42], которая проистекает из разницы в химическом составе горючей части и различии теплофизических характеристик смеси в целом.

Методики переработки углеродной части, разработанные для отходов углеобогащения, с небольшими модификациями применимы и для НИТ. Основные

свойства, выделяющие данные виды топлива на фоне традиционных промышленных твердых топлив (высокая зольность, низкая теплотворная способность, высокая неоднородность химического состава, выражающаяся в большом количестве связанных высокомолекулярных соединений), требуют выработки подхода, минимизирующего влияние различий на характеристики процесса переработки. Известные ранее методики, основанные на сжигании таких топлив в составе смеси различных углеводородов (большинство из которых также является отходами и имеет относительно низкую реакционную способность), позволяют [3, 5, 29] решить задачу утилизации с некоторым количеством оговорок (требования к температурному режиму, к методам распыления, длительности нагрева и др.). В дополнение к этому, использование органических примесей и воды позволяет только ограниченный контроль состава газообразных выбросов за счет рабочей температуры, что также ограничивает потенциал применения отходов и НИТ в промышленности и другой хозяйственной деятельности.

## **1.2. Зажигание и горение топлив с низкой реакционной способностью**

Одним из наиболее распространенных способов утилизации горючих отходов является их прямое сжигание. В [43] показано, что сжигание на электростанциях имеет смысл для мелкодисперсных отходов флотационного обогащения углей, у которых теплотворная способность значительно превосходит 8,5 МДж/кг. Несмотря на наработанный за последнее десятилетие опыт эксплуатации пылеугольных агрегатов [1, 44], использующих низкокачественное твердое топливо, множественные проблемы с обеспечением стабильности работы вследствие колебаний характеристик потока распыленного топлива ограничивают распространение применения таких топлив. Попытки использования отходов обогащения углей в энергетике показали, что наиболее эффективным способом сжигания таких топлив является сжигание в кипящем слое или циркулирующем кипящем слое. Фильтр-кеки с влажностью до 25 % и зольностью на сухую массу до 50 % достаточно стабильно сжигаются в таком режиме [43]. Фильтр-кеки с

влажностью до 25 % и зольностью в 40–45 % могут использоваться в качестве топлива для угле-пылевых топочных агрегатов [43, 44].

Эффективность сжигания таких топлив в кипящем слое может быть повышена путем добавления в воздух метана (~2,5 об.%). Применение вентиляционного метана позволяет при относительно низких температурах горения (около 1000 °С) получить довольно низкий уровень недожога и существенно повысить скорость горения топлива.

В [44, 45] обосновано, что использование отходов вместо сортового угля обуславливает более высокие затраты электроэнергии на обслуживание топочного агрегата. С учетом низкой стоимости топлива общая стоимость выработки электроэнергии заметно снижается.

Таким образом, можно заключить, что сжигание отходов углеобогащения с зольностью, сопоставимой с величинами, приведенными в табл. 1.2 имеет ряд ограничений (макс. влажность до 25 %, применение дутья вентиляционным метаном). Экологические показатели такой технологии использования отходов оставляют желать лучшего. В [46, 47, 48] исследованы относительные уровни производства парниковых газов, оксидов серы и азота при различных температурах в топке при сжигании водоугольной суспензии, приготовленной на основе смеси фильтр-кека каменного угля марки Г (рис. 1.4). Понижение рабочей температуры позволяет снизить производство СО с одновременным ростом уровня СО<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> и SO<sub>x</sub>. Оптимальными температурами с точки зрения минимизации газообразных выбросов выглядит диапазон до 800–850 °С. Это заметно ниже оптимального с точки зрения энергетики температурного режима горения. Освоенный подход не позволяет одновременно выполнить требования энергетической и экологической эффективности при утилизации отходов углеобогащения. При использовании дутья вентиляционным метаном производство оксидов при соответствующих температурах должно немного снизиться в силу меньшей концентрации окислителя.

Характеристики горения капель суспензий, приготовленных из порошка с различным средним размером частиц, исследованы в начале 80-х гг. XX в. [49, 50]. Показано, что время горения капель суспензии слабо зависит от тонины помола угля и составляет 200–500 мс для капель размером 0,25–0,5 мм (температура топки около 700–750 °С). При этом температура горящего угля достигает 1900–2000 °С.

Горение суспензий НИТ изучено в [51, 52]. Показано, что время горения растет зависит от температуры в топке заметно слабее, чем для суспензий на основе низкокалорийных каменных углей и отходов их обогащения. При этом типичными рабочими температурами для таких смесей являются 800–900 °С. Стоит отметить, что режим горения влажного торфа в топках, при использовании дутья, заметно отличается от стихийного [53, 54] горения торфяников (преимущественно беспламенное горение).

Способы приготовления и реологические свойства таких суспензий, а также суспензий, включающих отработанные нефтепродукты, исследовались в [55]. Авторами отмечено, что в отличие от суспензий на основе порошков каменных углей [56], вязкость суспензий НИТ заметно ниже при температурах, близких к температурам зажигания. В [51] показано, что вязкость водных суспензий бурых углей достаточно велика для того, чтобы практически исключить фрагментацию капель после распыления. В силу условий формирования, торфы способны хорошо впитывать воду, поэтому при сопоставимых влажностях смеси на основе торфов имеют гораздо большую вязкость, чем водные суспензии фильтр-кеков или бурых углей.

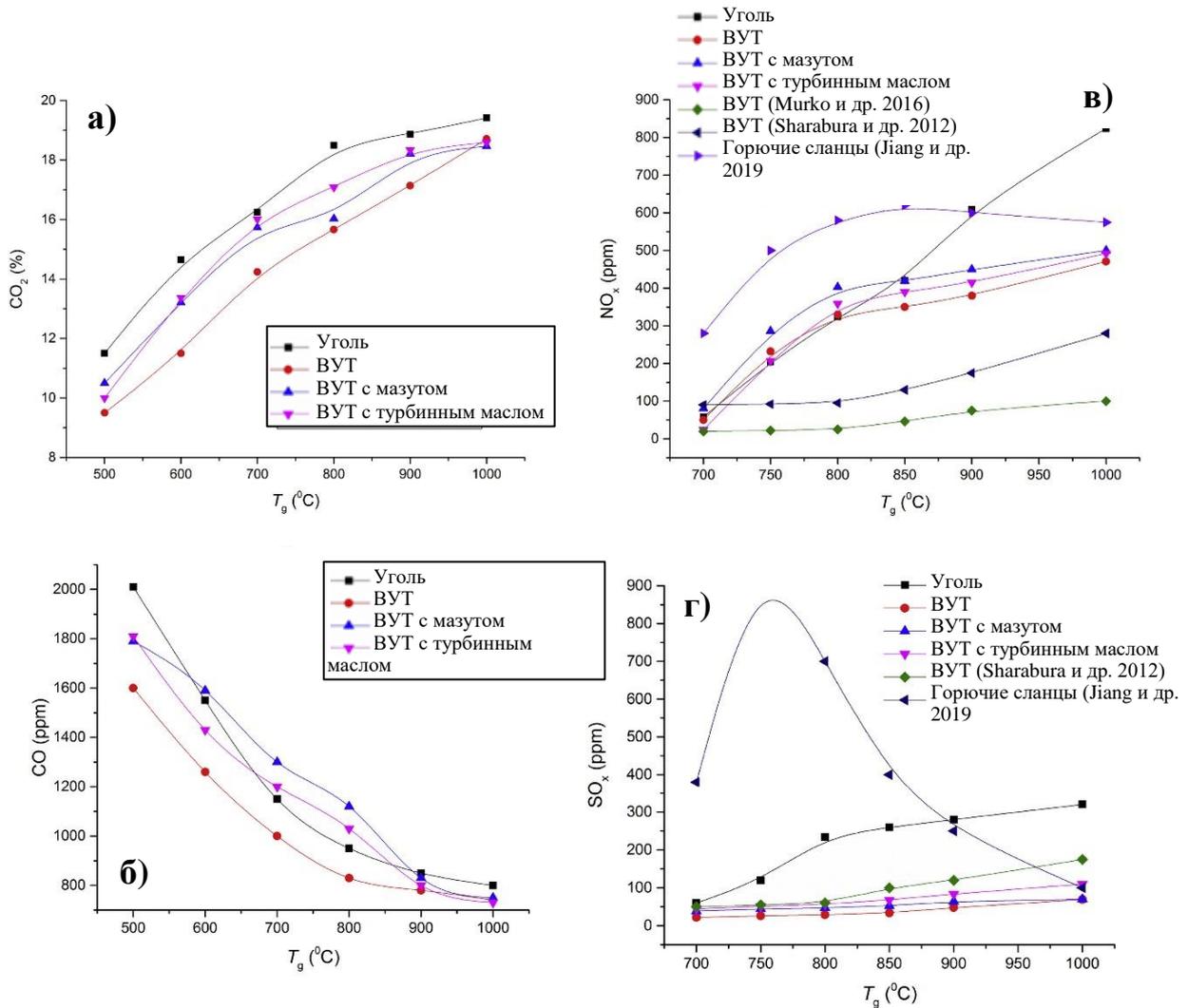


Рисунок 1.4 – Зависимости концентраций продуктов сгорания водоугольных смесей и углей от температуры в топке при горении в воздушной атмосфере [46]

Характерные температуры воспламенения водных суспензий на основе бурого угля и низкокалорийных каменных углей [57] представлены в табл. 1.4. Видно, что они существенно уступают соответствующим температурам как для сортовых каменных углей, так и для отходов углеобогащения (около 100–300  $^{\circ}C$ ). Очевидно, что температуры горения также будут заметно ниже, чем зарегистрированные для каменных углей. При таких температурах горение НИТ будет порождать заметно меньшее количество оксидов азота и серы. Вместе с тем, обеспечение полноты сгорания углерода потребует увеличения времени горения.

Таблица 1.4 – Температуры воспламенения топливных смесей, приготовленных из каменного угля, древесного кокса и растительных масел [57]

Топливо	$T_b, ^\circ\text{C}$
Бурый уголь	501,24
Длиннопламенный уголь	583,13
Каменноугольный кокс	710,03
Жидкие продукты пиролиза соломы и рисовой растительной массы	508,47
Пиролиновая кислота	535,58
Жидкие продукты пиролиза древесины фрукт. деревьев	566,27

В силу меньшей теплотворной способности торфов, их сжигание считается малоперспективным подходом при их практическом применении. Бурые угли, обладающие более высокой калорийностью (табл. 1.2), перспективнее. При этом топочные агрегаты, обеспечивающие полноценное сжигание таких видов топлива, будут не способны работать на традиционном топливе без значительных модификаций.

Одним из самых проблемных аспектов сжигания как отходов обогащения углей, так и влажных смесей на основе НИТ, является медленное зажигание таких топлив [42, 58]. Низкая реакционная способность означает, что устойчивое самоподдерживающееся горение такого топлива может быть инициировано только при относительно высоких температурах. Топочный агрегат должен быть каким-то образом предварительно подогрет до температур около 800–900 °С, после чего можно начинать подачу топливной смеси на основе отходов или НИТ. С помощью математических моделей [3, 29] и экспериментально [2, 40] исследованы зависимости задержки зажигания водоугольной смеси от температуры топки при радиационном и конвективном нагреве. Показано, что при выбранном механизме нагрева (преимущественно радиационный или конвективный) температура окружающей среды, а также средний размер частиц (капель) топлива являются основными факторами, определяющими скорость зажигания. Иницирование горения смеси низкокалорийных топлив требует прогрева топочного агрегата до температур стабильного горения. Система подачи и распыления топлива

проектируется таким образом, чтобы достигался минимально возможный размер частиц. Реологические свойства топлива, характерное время задержки его зажигания вместе с его теплотворной способностью определяют конструкцию топки, а также выбор метода подачи окислителя. Использование для различных ВУС традиционных технологий подачи и распыления жидкого топлива [42] вместе с варьированием доли жидкой части позволяет в достаточно широких пределах управлять зажиганием, адаптируя систему под топлива, приготовленные из разных типов отходов и НИТ [51, 56]. В [5] продемонстрированы температурные зависимости времен задержки зажигания для частиц топливных суспензий (радиус около 1 мм), приготовленных на основе бурых углей и фильтр-кеков каменных углей, при конвективном нагреве. Показано, что при низких температурах (~650 °С) задержки зажигания суспензий, приготовленных из НИТ и отходов углеобогащения, достаточно близки. Добавление небольших количеств (~5 об.%) отработанных нефтепродуктов ускоряет зажигание, снижая задержки более, чем в 1,5 раза. С другой стороны, примеси нефтепродуктов практически перестают влиять на задержки зажигания суспензии, приготовленной на основе бурого угля, если температура газов вокруг частицы топлива оказывается выше 900 °С. Повышение температуры до 1000–1100 °С позволяет ускорить зажигание ВУС в 4 и более раз. Варьирование размера капель суспензии приводит к пропорциональному изменению времени задержки зажигания.

В исследованиях [59, 60] изучены характеристики горения мелкодисперсного торфа в потоке синтез-газа в вихревой топке. Показано, что температура стабильного горения торфа в присутствии синтез-газа снижается на 600–700 °С в сравнении с аналогичным процессом в присутствии метана или пропана. Это приводит к существенному снижению образования оксидов азота. При данном подходе зажигание торфа происходит после зажигания газового потока. Иная динамика процесса [10, 11] зарегистрирована при использовании мощного потока лазерного излучения для зажигания топливных смесей [60]. В [10] использовалось излучение непрерывного CO<sub>2</sub>-лазера при интенсивности около 2 МВт/см<sup>2</sup>. Такой

поток энергии обеспечивал зажигание частиц угля размером 0,02–0,5 мм в течение 0,01–0,02 с с последующим выгоранием в течение менее чем 1 с.

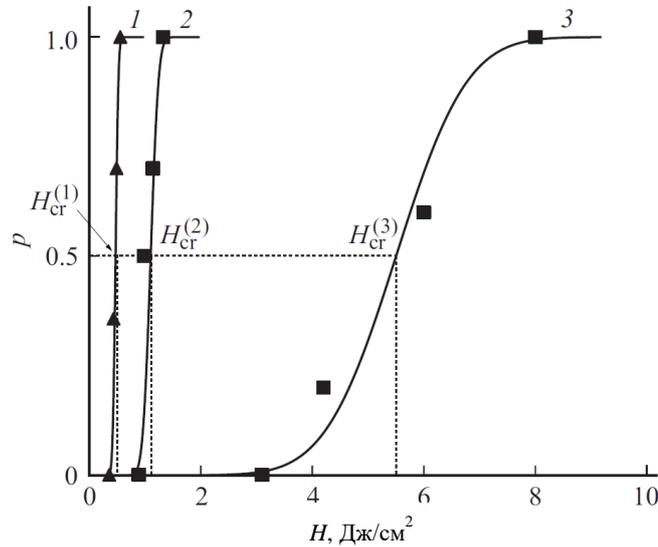


Рисунок 1.5 – Вероятности зажигания как функция от плотности энергии лазерного излучения для каменного угля марки Ж: (1) – кривая частоты событий, соответствующая нагреву поверхности и воспламенению микро-выступов на поверхности частиц угля. (2) – кривая частоты событий, соответствующая выходу и воспламенению летучих веществ в газовой фазе. (3) – кривая частоты событий, соответствующая зажиганию коксового остатка частиц угля [20]

В [11, 20], а также [21, 61] использовалось излучение импульсного лазера (длина волны 1064 нм, длительность импульсов  $\sim 10^{-4}$  с) для зажигания плотного слоя угле-пылевых частиц размером менее 100 мкм (рис. 1.5). Определены пороги интенсивности, при которых возможно устойчивое зажигание угольных частиц (до 7 Дж/см<sup>2</sup>). Эти исследования развивают и углубляют подходы, предложенные ранее в [62, 63] с использованием импульсного и непрерывного лазерного ИК-излучения. Стоит отметить, что для достижения устойчивого зажигания угольных частиц в лазерном пучке требуются интенсивности теплового потока, существенно превосходящие те, что могут быть получены от горячих поверхностей внутри топки (менее 90 Вт/см<sup>2</sup> при  $T_{\text{пов}} \sim 1700$  °С). Это обусловлено тем, что в условиях

зажигания в плотном или кипящем слое частицы топлива испытывают всесторонний квазиравновесный прогрев, а при воздействии лазерного излучения неравновесный односторонний. Еще одним важным фактором является величина коэффициента поглощения лазерного излучения топливом, которая для ископаемого топлива в видимом диапазоне составляет около 0,5–0,7, а для ИК-диапазона может достигать больших величин.

Влияние интенсивности лазерного излучения на эффективность зажигания угле-пылевых облаков рассмотрена в [64]. В отличие от экспериментов со слоем мелкодисперсного угля насыпной плотности, в облаке поглощение излучения сильно зависит также и от концентрации частиц. На рис. 1.6 показана зависимости мощности, а также интенсивности излучения, при которых возможно зажигание, от размера пятна излучения для облака с плотностью взвеси угля около  $800 \text{ г/м}^3$ . Видно, что для зажигания угольной пыли в воздухе нужны интенсивности излучения от 1000 до  $7000 \text{ Вт/см}^2$ . При этом задержки зажигания составляют около 0,6 с. Лазерное зажигание ряда углей непрерывным излучением изучено в [65, 66].

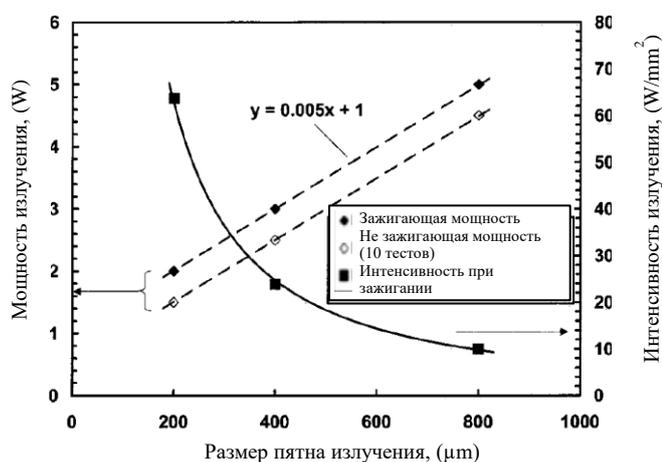


Рисунок 1.6 – Мощность лазерного излучения, позволяющая зажигание и интенсивность, достаточная для зажигания угле-пылевых облаков Питсбургского угля при зажигании вблизи кончика волокна

Средние температуры поверхности частиц (а также максимальные температуры) для каменных углей марки Т и бурых углей марки Б2 составляют

644 °C (1038 °C) и 677 °C (1066 °C) соответственно, при интенсивности лазерного пучка около 113 Вт/см<sup>2</sup>. На рис. 1.7 показаны зависимости времени задержки зажигания частиц угля от интенсивности лазерного нагрева. Средние размеры частиц угля в данной серии экспериментов составляли 37–80 мкм.

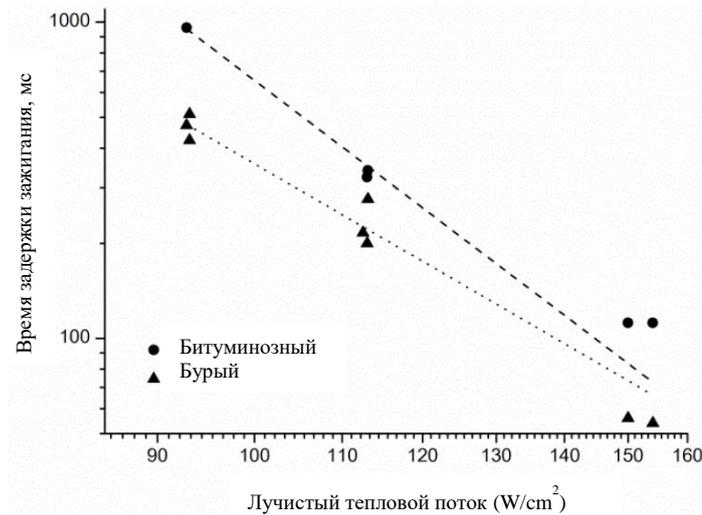


Рисунок 1.7 – Зависимости времени задержки зажигания частиц угля от интенсивности лазерного нагрева [66]

Таким образом, можно заключить, что проблема зажигания угля с применением лазерного излучения в абсолютном большинстве исследований решалась за счет непосредственного радиационного нагрева мощными световыми потоками. В этом случае требуются высокие интенсивности светового потока (от 100–150 Вт/см<sup>2</sup> при непрерывном лазерном нагреве и около 2–10 Дж/см<sup>2</sup> при импульсном). Применение лазерного излучения для зажигания твердых топлив имеет смысл использовать при работе с плотным слоем топлива. Зажигание суспензий и влияние жидких компонентов на пороги зажигания и времена задержки зажигания практически не рассматривались в известных исследованиях. Также нет ясности касательно затрат энергии от внешнего источника, необходимых на сжигание единичной массы топлива. Необходимы дополнительные исследования для прояснения физических механизмов, с помощью которых

реализуется зажигание частиц твердого топлива при импульсном и непрерывном лазерном нагреве.

Применение различных примесей, способствующих ускоренному зажиганию и более интенсивному горению НИТ или отходов обогащения углей, рассматривалось исследователями в основном со стороны нефте-органических составов, обеспечивающих ускорение зажигания за счет мощного выхода летучих при относительно невысоких температурах. При этом включение нефтепродуктов автоматически приводило к росту производства оксидов углерода и азота, снижая экологические показатели смесового топлива. Применение неорганических добавок практически не исследовано, хотя их потенциал в ряде случаев открывает достаточно интересные перспективы для повышения удобства использования низкокалорийных ископаемых топлив.

### **1.3. Методики термохимической переработки низкокалорийных топлив**

С конца XIX в. и далее, на протяжении двадцатого века, параллельно с развитием представлений о горении топлива также развивались и методы термической переработки содержащейся в топливе органики. По мере развития металлургии и химических технологий, определенные сорта угля практически полностью исключены из списка энергоносителей, став важнейшим промышленным сырьем. Так как ископаемое топливо представляет собой химически сложную смесь [1] горючих и не горючих веществ, то для эффективного использования [32, 38] его органической части требуется привести ее к химически более однородному состоянию и отделить от минеральной части топлива. При нагревании ископаемого топлива в атмосфере, содержащей малое количество кислорода, до температур около 250–400 °С [6, 7] запускаются процессы пиролиза макромолекулярных соединений, что приводит [67] к конвертированию части твердой массы в жидкие и газообразные продукты пиролиза (смолы, газообразные оксиды углерода, водород, простейшие предельные углеводороды, а также летучие органические вещества). Различные методики пиролиза, реализуемые как в

автотермическом (например, для коксования [68, 69]), так и аллотермическом режимах [6, 7], позволяют с высокой эффективностью извлекать из топлива органику, присутствующую в виде связанных летучих веществ [67, 70].

Процессы пиролиза, в отличие от горения, протекают в отсутствие окислителя, и могут быть использованы только для переработки макромолекулярных соединений из состава топлив. Таким образом, первыми кандидатами на подобного рода переработку являются различные биомассы, НИТ с высоким уровнем связанных летучих веществ (в первую очередь, торф), а также отходы обогащения коксуемых и газовых углей. Однако, очевидно, что с использованием подобных методик органическая часть топлив с высоким содержанием кристаллического углерода может быть переработана лишь частично. Этот эффект является одним из очевидных недостатков данного подхода к переработке топлива.

В [6, 7] предложено использовать солнечное излучение для нагрева органических отходов (перемолотая резина автомобильных покрышек) и ископаемых топлив. На рис. 1.8 показано, что на широте Восточного Средиземноморья теплообменники типичных солнечных концентраторов, работающих на расплавах солей, позволяют круглогодично достигать температур свыше 400 °С с суточной вариацией менее 100 °С. Данный проект рассчитывался исходя из конструкции коммерчески доступного солнечного коллектора с рабочей площадью зеркал около 4000 м<sup>2</sup>, обеспечивающего первичный тепловой поток в диапазоне 9,5–20,3 МВт в течение года. Авторы полностью сконцентрировались на использовании коммерчески доступных концентраторов солнечной энергии, показав, что солнечный нагрев может покрыть до половины всей потребности пиролизера (перерабатывающего ~150 кг/ч резинового порошка) в тепловой энергии.

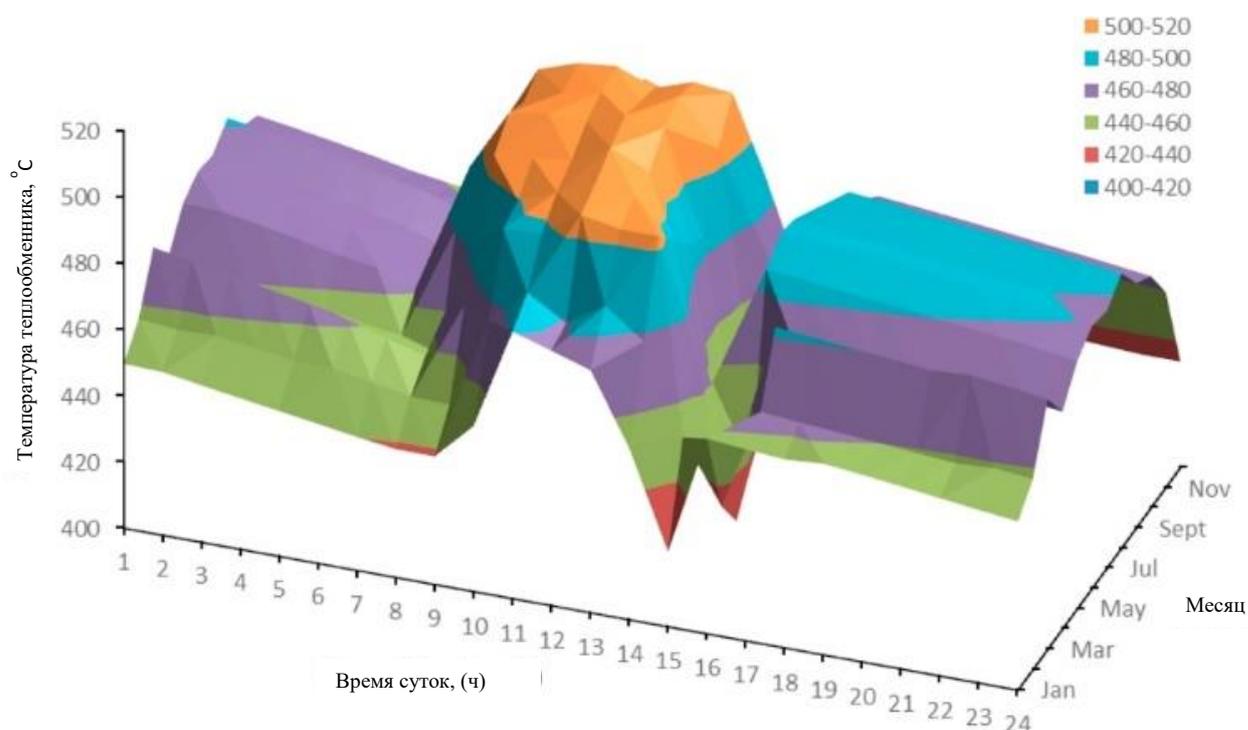


Рисунок 1.8 – Температура на входе в теплообменник пиролизера, работающего с нагревом от солнечного концентратора [6]

В конце двадцатого века прорабатывались методы лазерного пиролиза углей [71]. Отмечено, что использование импульсного и непрерывного лазерного излучения видимого и ИК-диапазонов (502–515 нм, а также 1060 нм) позволяет разделить угольный порошок на кокс и смесь газов. Обоснована возможность заметного снижения содержания серы в угольной шихте. Выделен превалирующий вклад поверхностных эффектов. Сделан вывод о необходимости приготовления мелкодисперсных образцов с высокой величиной удельной поверхности.

В [67, 72, 73] проанализированы закономерности пиролиза торфа, древесных отходов и различной биомассы в реакторе с электрическим нагревом. Показано, что даже ископаемые топлива низкой степени метаморфизма в ходе пиролиза позволяют преобразовать в газообразные и жидкие органические продукты не более 22 % исходной массы (рис. 1.9). За вычетом 12,0–13,5 мас.% воды, оставшая масса – не разлагающийся при температурах до 550 °С коксовый остаток. В то же время при пиролизе различных растительных биомасс доля неизвлекаемого коксового остатка составляет не более 40–41 мас.%. Данный результат

демонстрирует ограниченность применяемых пиролизических методов в применении к ископаемым топливам. Несмотря на то, что типичные процессы пиролиза являются эндотермическими, разложение торфа сопровождается выделением достаточно большого количества теплоты. Однако, процесс все же не является автотермическим, т.е. требует поддержания температуры за счет внешнего источника.

Различные технологии газификации [74] органических топлив основываются на положении, что кристаллический углерод (а также любые содержащие углерод вещества) можно превратить с смесь горючих и негорючих газов в ходе их окисления при высокой температуре [75, 76]. Практический смысл данного подхода основывается на том, что можно выбрать такие условия протекания процесса, состав топливной смеси и уровень подачи окислителя, чтобы концентрации целевых газов (например, горючих) в составе продуктов существенно превосходили концентрации негорючих.

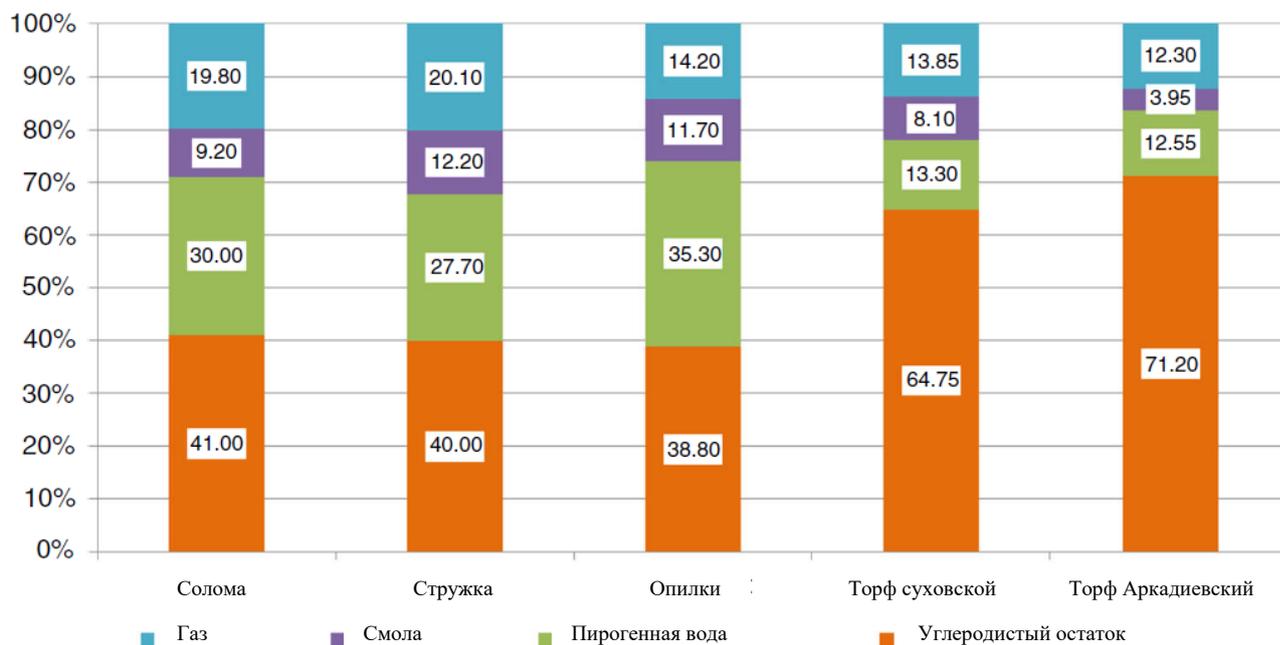


Рисунок 1.9 – Схема материального баланса продуктов пиролиза различных биомасс и торфа [67]

Выделенный выше эффект реализуется за счет либо неполного сгорания углерода, либо с помощью частичного восстановления  $CO_2$  до  $CO$  при взаимодействии с углеродом или водяным паром. Такой процесс отличается от горения меньшей интенсивностью реагирования и, соответственно, меньшим выделением тепла [77]. Полученная газовая смесь (оксиды углерода, водород, водяной пар и небольшое количество других примесей) называется генераторным газом или синтез-газом, так как является основным сырьем для процессов химического синтеза [78, 79]. Использование генераторного газа в качестве топлива является очень удобным подходом, т.к. позволяет использовать твердые топлива различных классов для питания двигателей внутреннего сгорания, тепловых агрегатов с газовым питанием и других установок. Важным отличием процесса паро-кислородной газификации твердых топлив от их пиролиза в инертной атмосфере является возможность полной утилизации органической части топлива [74, 75].

Для газификации НИТ и различных марок углей требуется создать условия, при которых возможна устойчивая конверсия углеводородной части топлива в оксиды углерода, водород, летучие органические соединения и водяной пар. Т.е. слой топлива нужно довести до заданной температуры (обычно более  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ) и поддерживать на заданном уровне концентрацию окислителя. Различают процессы кислородной и паровой газификации, когда слой угля взаимодействует с перегретым водяным паром [80, 81]. Основными химическими реакциями, описывающими типичный процесс газификации углерода [82], являются реакции непосредственного окисления углерода (1.1) – (1.3), паро-углеродные реакции (1.4) – (1.6), а также реакции восстановления углекислого газа (1.7) и синтеза простейших предельных углеводородов (в основном, метана (1.8) – (1.9)):





Реакции (1.1) – (1.3) задействуют практически весь подводимый кислород, обеспечивая основную долю выработки тепла и поддержание конверсии углерода. В случае методик, использующих наряду с кислородом и перегретый пар, процесс довольно быстро перестает быть самоподдерживающимся. В общем случае, топливо также содержит достаточно большое количество углеводородных соединений (жирные кислоты, ароматические соединения и пр.), а значит, добавятся реакции окисления этих компонентов (или пиролитического разложения на ранних этапах нагрева). Определенные из приведенных реакций являются экзотермическими и эндотермическими (табл. 1.5). Таким образом, балансируя различные каналы реакций за счет распределения температуры и соотношения горючего с окислителем внутри рабочего объема можно в различных частях реактора существенно изменять интенсивности выработки тех или иных продуктов.

Таблица 1.5. Тепловые эффекты химических реакций (1.1) – (1.9), протекающих при газификации ископаемых топлив [82]

$Q_{ox1}$ , кДж/моль	408,9
$Q_{ox2}$ , кДж/моль	123,2
$Q_{ox3}$ , кДж/моль	283
$Q_{H1}$ , кДж/моль	-136,9
$Q_{H2}$ , кДж/моль	-163
$Q_{H3}$ , кДж/моль	42,8
$Q_R$ , кДж/моль	-161,5
$Q_{M1}$ , кДж/моль	-206
$Q_{M2}$ , кДж/моль	-165

Важной особенностью термохимических процессов окисления углерода является то, что более-менее эффективное производство горючих ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ) газов возможно, как правило, при высоких (более  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) температурах. Для повышения производительности предпочтительных каналов химических реакций могут использоваться различные катализаторы [83, 84]. Однако такой подход чаще используется при реформинге жидких углеводородных топлив или различных стоков, содержащих природные жиры.

При воздушной газификации формируется воздушный генераторный газ с низкой теплотой сгорания (обычно состоит из  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , разбавленных воздушным  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$ , образующимся в ходе газификации). В автотермическом процессе относительно низкая концентрация кислорода в воздухе ограничивает температуру процесса и, соответственно, производительность газогенерации.

При паровой газификации пар нагревается внешним источником тепла и пропускается сквозь слой топливной шихты. В результате получается водяной генераторный газ, обладающий более высокой теплотой сгорания (содержащий  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и небольшое количество  $\text{CO}_2$ ). Часто используется смешанная паро-воздушная газификация, когда горение топлива в кислороде воздуха обеспечивает нагрев рабочего объема удешевляя процесс конверсии топлива [77, 82]. Оптимальное соотношение пара и воздуха определяется теплотворной способностью конвертируемого топлива.

Использование чистого кислорода в качестве газифицирующего агента позволяет получать генераторный газ, не содержащий существенных концентраций азота. Он обладает достаточно высокой теплотворной способностью, но при этом довольно дорог вследствие высоких капитальных затрат на развертывание кислородного производства. Возможность использования модифицированной атмосферы (например, добавочное дутье горячим углекислым газом, полученным в стороннем процессе) позволяет повысить эффективность процесса конверсии топлива за счет реакции восстановления  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$  и снизить уровень накладных расходов [85, 86]. Такой подход с использованием сторонних

источников тепла применим и к термохимической переработке НИТ, в частности торфа [87] и бурого угля [88].

Для обеспечения максимальной производительности окисления топлива, используются схемы с продувкой окислителя сквозь слой мелкодисперсной топливной шихты. В зависимости от размеров частиц шихты применяются различные методы организации процесса окисления. Крупнокусковое сырье обычно газифицируется в плотном слое [89, 90], т.к. вследствие особенностей прилегания крупных кусков слой имеет достаточно высокую проницаемость для потока газифицирующего агента (воздух, кислород, пар). Мелкозернистое сырье обычно газифицируется с применением различных вариаций кипящего слоя [91, 92], что предъявляет определенные требования к организации дутья газифицирующего агента. Мелкодисперсные твердые, а также жидкие топливные композиции обычно газифицируются в газопылевом факеле [76, 93]. В зависимости от выбранной схемы процесса существенно различаются температурные режимы, доминирующие каналы химических реакций, а также макроскопические параметры получаемого газа.

При газификации в плотном слое (например, схема Лурги, рис. 1.10а) окислительный процесс протекает с малой скоростью во всех упомянутых случаях. Это обусловлено меньшей удельной поверхностью реагирования у крупнокускового топлива. Такой подход применим для топлива с высокой реакционной способностью и практически непригоден для отходов. Характерная температура в зоне газификации достигает около 800–1000 °С, при этом процесс идет при давлениях, близких к атмосферному.

Газификация в кипящем слое (например, схема КRW, рис. 1.10б) обеспечивает значительно более эффективный теплообмен в слое топлива, что вместе с большей удельной поверхностью реагирования мелкодисперсного топлива приводит к ускорению процесса. Температуры в зоне газификации обычно достигают 800–1400 °С. При этом устанавливается куда более равномерное распределение температур и концентраций компонентов смеси по объему реактора, чем в случае

газификации в плотном слое. Данный подход может работать как при низком давлении (близком к атмосферному), так и при высоком (1,8–2,5 МПа), что позволяет существенно повысить удельную производительность газогенерации вместе с небольшим ростом калорийности генераторного газа.

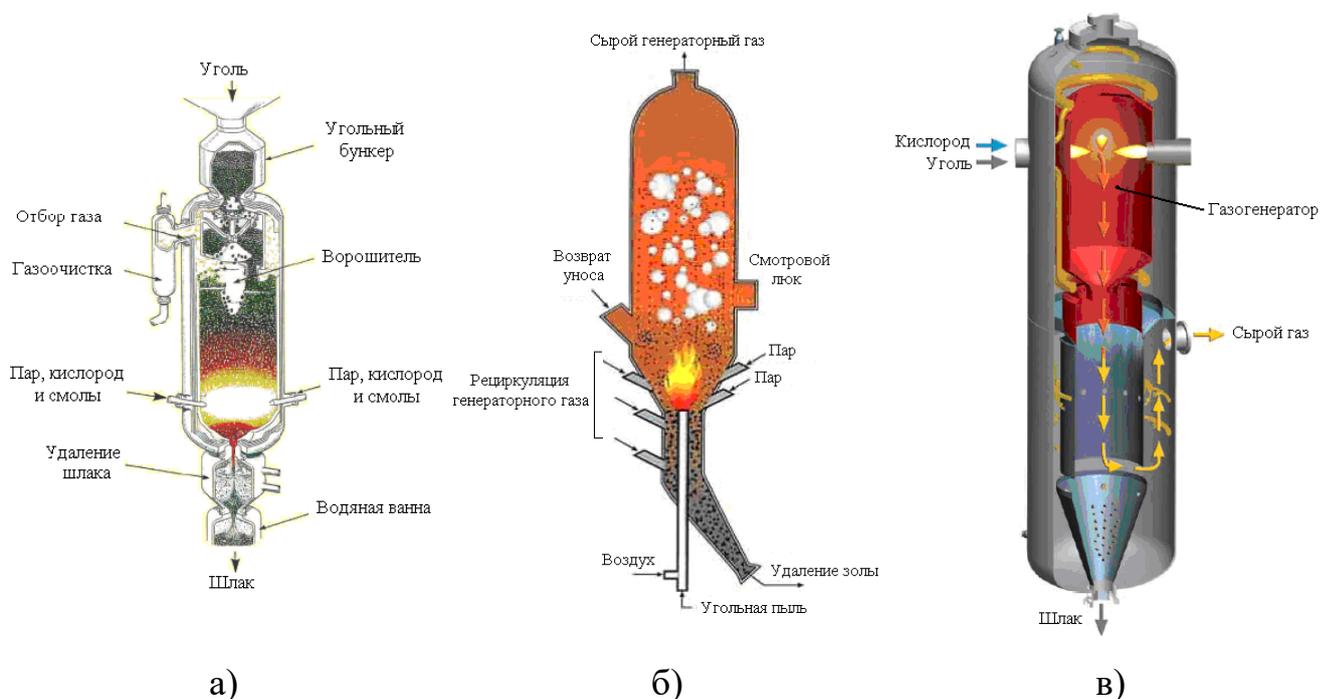


Рисунок 1.10 – Типовые схемы реакторов [82] для газификации в плотном слое (а), кипящем слое (б) и в газо-пылевом облаке (в)

Такие системы могут работать с углями практически любых марок (в том числе и высокозольными). Как правило, они используются и в составе станций интегрированной газификации комбинированного цикла [94, 95], работающих с топливом, окисляющимся при относительно низких температурах, порядка 300–400 °С (древесина, и отходы лесной промышленности, лигнин, хотя также применяются и для конверсии углей энергетических марок).

Газификация в пылевом облаке (например, схема PRENFLO с быстрым охлаждением генераторного газа, рис. 1.10в) наиболее широко применяется сейчас в электрогенерирующих установках, а также для нужд химической промышленности. Угольная пыль (энергетические угли, размер частиц обычно

меньше 1 мм) подается в реактор в сухом виде, либо в виде водной суспензии. Процесс протекает при давлениях около 20–80 атм. и температурах до 2000 °С. В качестве окислителя, как правило, используется кислород, что позволяет получать генераторный газ с высокой калорийностью. Газификация в газопылевом облаке может проходить в виде двухстадийного процесса (для топлив с низкой теплотой сгорания или водоугольных суспензий), либо с использованием прямоточных конструкций (рис. 1.10в).

Реакторы для газопылевой конверсии топлива представляют собой крайне нагруженные конструкции, работающие при высоких давлениях и температурах (это верно и для газификаторов в кипящем слое под давлением). Такие установки требуют значительных капитальных вложений, а также довольно дороги в процессе эксплуатации. Получаемый генераторный газ имеет высокие температуры, что требует конструктивных решений по его охлаждению с рекуперацией тепла. Получающийся в процессе конверсии углей зольный остаток практически во всех газопылевых реакторах оживает и также, как и генераторный газ, требует охлаждения перед дальнейшим использованием. Как правило, зола, получаемая из таких реакторов, крайне пассивна химически и может служить в качестве наполнителя при производстве стройматериалов [96, 97].

Использование плазменных горелок для поддержания термохимической конверсии топлива с низкими калорийностью и реакционной способностью нашло применение при переработке бытовых отходов, а также при газификации отработанных нефтепродуктов [98, 99]. Показано, что газификация в плазменном потоке достигает энергетического КПД, сравнимого с технологией интегрированной газификации комбинированного цикла (41 % и 48 %, соответственно) только при использовании ионизированного кислорода в качестве газифицирующего агента [98]. Применение таких технологий прорабатывается и для твердых ископаемых топлив. В частности, в [100] показано, что оптимальные соотношения расходов кислорода, водяного пара и топлива в присутствии плазменных реакций значительно отличаются от того, что зарегистрировано в

классическом процессе паро-кислородной конверсии угля. Отдельно стоит отметить попытки использования дуговых плазматронов [101] для оптимизации зажигания и горения угля в классических угле-пылевых топках. Поток топливовоздушной смеси, проходящий через плазменную дугу, частично газифицируется, а содержащиеся в топливе летучие вещества частично разлагаются. Все это приводит к химической активации топлива и стабилизации его горения при относительно низких температурах.

Таким образом, можно заключить, что используемые в промышленности термохимические методы переработки твердых топлив можно разделить на две группы:

1. Автотермические методы, широко применяемые для топлив с высокими реакционной способностью и удельной теплотой сгорания. Такие подходы позволяют конвертировать углерод и углеводороды, содержащиеся в ископаемом топливе, в газовую смесь за счет теплоты, получаемой при окислении компонентов самого топлива. Проведение процесса в определенных условиях позволяет получать генераторный газ с требуемыми параметрами (теплота сгорания, состав, температура). Применение таких подходов к низкокалорийным топливам приводит к сужению подходящих диапазонов основных рабочих параметров (температура, давление, параметры газифицирующего агента), а также падению теплотворной способности получаемого газа. Необходимость использования принудительного дутья (преимущественно кислородного) при высоких рабочих давлениях существенно повышает стоимость установок вместе с повышением требований к безопасной эксплуатации.

2. Частично или полностью аллотермические методы позволяют повысить эффективность процесса переработки ископаемых топлив при давлении, близком к атмосферному, и относительно низких температурах. Различные технологии пиролиза в инертной атмосфере, использующие тепло от сторонних источников, дают возможность достаточно гибко организовывать конверсию органической части торфов и бурых углей в горючие газы. Однако они не позволяют

задействовать коксовый остаток, который в торфах, бурых углях и отходах обогащения каменных углей составляет более половины сухой беззольной массы. Аллотермические методы газификации топлива в присутствии окислителя, в большинстве известных реализаций, основаны на паро-углеродных реакциях и требуют специальных решений для подачи перегретого водяного пара. Использование попутного тепла различных промышленных процессов (например, тепло расплава металлов [102, 103]) возможно только при работе с относительно чистым углеродом (каменноугольный кокс) и непригодно для переработки отходов углеобогащения или НИТ.

Обе категории процессов ограниченно применимы для переработки НИТ, и демонстрируют довольно низкую эффективность при утилизации отходов углеобогащения. Т.е. можно ожидать, что в рамках известных подходов процессы термохимической конверсии НИТ будут обладать минимальной энергетической рентабельностью. Термохимическая утилизация отходов углеобогащения в большинстве случаев выходит энергозатратным процессом, чья экономическая рентабельность вызывает сомнения даже при наличии дешевого попутного тепла сторонних промышленных циклов. С другой стороны, растущая с каждым годом острота проблемы утилизации лавинообразно накапливающихся отходов углеобогащения заставляет согласиться с необходимостью тратить ресурсы на их переработку.

#### **1.4. Выводы по первой главе**

1. Проанализированы ключевые свойства низкокалорийных ископаемых топлив и отходов углеобогащения. Отмечены различия и схожесть в их химическом составе и физических свойствах. Проанализирована доступность данных топлив в мире и, в частности, в Российской Федерации, что позволяет сделать заключение о высокой востребованности методов переработки таких материалов. Это подтверждает актуальность разработки новых методик утилизации отходов, результаты которых представлены в Главе 2.

2. В настоящее время наиболее простым и дешевым способом утилизации отходов углеобогащения является их складирование на открытых полигонах-отвалах. Рост производства отходов однозначно свидетельствует о том, что актуальность задачи их утилизации растет с каждым годом. Попытки их промышленного использования носят не системный характер в виду стремления использовать ранее проработанные методы утилизации без их существенной переработки. Самым доступным методом является сжигание в виде композиционных жидких топливных смесей с добавлением отходов нефтепереработки, отработанных масел и жидких хозяйственных отходов. Показано, что включение данных примесей позволяет улучшить зажигание отходов за счет некоторого роста газообразных выбросов. Применение неорганических примесей для форсирования горения таких топлив практически не рассматривалось ввиду стремления максимально удешевить их использование. Это обосновывает новизну и актуальность результатов, представленных в Главе 4.
3. Использование методов адресной доставки энергии, в частности лазерный нагрев, позволяет зажигать и сжигать различные типы ископаемого топлива и горючих отходов. Исследованы пороги интенсивности излучения, необходимые для зажигания углей и НИТ при непрерывном и импульсном лазерном воздействии. Тепловое воздействие излучения на топливо рассмотрено достаточно детально, однако, влияние на зажигание сопутствующих факторов, вроде фрагментации порций топлива под действием лазерных импульсов проанализировано лишь поверхностно. Результаты, представленные в Главе 3, проясняют ряд аспектов в этой предметной области, позволяя выявлять новые способы ускорения зажигания ВУС, приготовленных на основе отходов и ископаемых топлив с низкой реакционной способностью.
4. Термохимические методы переработки твердых ископаемых топлив проанализированы в разрезе их применимости к утилизации отходов

обогащения углей и конверсии НИТ в генераторный газ. Показано, что самые освоенные методы, вроде, различных разновидностей пиролиза в инертной атмосфере не позволяют в полной мере осуществить выделение углерода из отходов и НИТ. С другой стороны, освоенные промышленностью и наиболее исследованные методы автотермической газификации, рассчитаны на работу с достаточно калорийными топливами, и демонстрируют довольно низкую эффективность при использовании для переработки угольных отходов и НИТ. Различные попытки применять перспективные технологии, вроде воздействия плазменным потоком, для сжигания или газификации углей в настоящий момент только прорабатываются.

5. Для широкого класса горючих ископаемых с высокой зольностью и низкой энергетикой горения не существует общепризнанных технологий термохимической переработки. Наиболее очевидным в плане удобства работы вариантом является использование методик с внешним подогревом, которые позволяют достаточно просто поддерживать необходимые температурные режимы. Выбор режимов работы таких аллотермических методик также представляет научный и практический интерес. Результаты, представленные в Главах 5 и 6, описывают основные закономерности аллотермического пиролиза отходов углеобогащения и низкокалорийных ископаемых топлив в воздушной атмосфере под действием мощного светового потока, открывая путь к решению актуальной задачи использования таких топлив с применением относительно простых технических решений. Цель и задачи данной диссертационной работы сформулированы на основе результатов выполненного анализа литературных данных, подкрепленных разносторонней оценкой актуальности выбранной темы исследования.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Приготовление топливных смесей

Приготовление композиционных смесей из отходов стало популярным способом производства дешевых топлив, которые, в силу ограниченной калорийности, пригодны преимущественно для выработки тепловой энергии [104]. Такой подход наряду с удешевлением тепловой энергии позволяет утилизировать отходы, и, следовательно, сократить занимаемые отвалами площади, а также ликвидировать угрозы экологии промышленных регионов, обусловленные возможностью возгорания отвалов, частичного растворения отходов в грунтовых водах и повышенного пылеобразования.

В качестве объекта исследования в диссертационной работе выступали суспензии, приготовленные из мелкодисперсных отходов углеобогащения (фильтр-кеки) энергетических углей Кузбасса (преимущественно марки «Г»), а также водяные суспензии на основе торфа с месторождения «Аркадьевское» Томской области [67, 105] и бурого угля марки «Б2» с разреза Бородинский Красноярского края [106, 107].

Фильтр-кек представляет водную суспензию мелкодисперсного порошка (средний размер частиц около 200 мкм) угольной породы, оседающего на фильтрах обогатительных фабрик, использующих флотационный метод обогащения [108]. Суспензия типично содержит около 40 мас.% воды и небольшое (~1–5 мас.%) количество поверхностно активных веществ, обеспечивающих связывание мелких частиц угольной породы. Твердая часть фильтр-кека содержит до 50 мас.% минеральной части, в результате чего для зажигания таких отходов требуется длительный прогрев (дополнительные затраты тепловой энергии).

Для обеспечения большей стабильности параметров топливных суспензий, а, следовательно, и более высокой воспроизводимости результатов, фильтр-кек высушивался при температуре 60–80 °С в течение недели. Полученный порошок измельчался с помощью роторной мельницы и с помощью сита лабораторного

(РЛ-1) просеивался через лабораторное сито (ГОСТ Р 51568-99, [109]) с размером пор около 200 мкм. Полученная пудра (средний размер частиц ~120–160 мкм, влажность не более 5 мас.%) использовалась для приготовления суспензий с требуемой влажностью.

Смесь водопроводной воды и измельченного порошка фильтр-кека перемешивалась с помощью механического гомогенизатора в течение 15–20 минут. Получалась достаточно однородная суспензия, подверженная слабому расслоению в течение 1–2 часов. Остатки ПАВ, использовавшихся в процессе флотации и осевших на поверхности частиц углесодержащей породы при сушке, обеспечивают достаточно высокий уровень смачивания твердой части в широком диапазоне температур (вплоть до температур, близких к температуре кипения воды).

Приготовление пробы топливной смеси с заданной влажностью выполнялось путем смешивания заранее рассчитанных масс порошка фильтр-кека и воды. Масса навески суспензии для каждого эксперимента контролировалась с помощью аналитических весов Vibra AF-225 DRCE.

Основные свойства используемых отходов приведены в табл. 2.1 и 2.2. Водугольная суспензия с влажностью около 40 мас.% обладает динамической вязкостью менее 2 Па·с, что позволяет использовать такие смеси, как в виде капель различных размеров, так и в виде квази-жидких слоев заданной толщины. При необходимости готовились образцы с повышенной текучестью. В частности, для оценки возможности тонкодисперсного распыления ВУС приготовлены смеси с содержанием воды около 70 мас.%.

Приготовление ВУС на основе торфа и бурого угля проводилось подобно процедурам, описанным для фильтр-кека, которые включали сушку и измельчение топлива до состояния порошка со средним размером частиц около 120 мкм. Влажность порошка перед приготовлением смеси составляла около 10–15 мас.% (соответствует гигроскопической влажности соответствующего топлива). Далее проводилось приготовление суспензии с заданной влажностью и ее длительное перемешивание гомогенизатором до состояния однородной массы. Полученная

смесь навешивалась согласно потребностям конкретного эксперимента с помощью аналитических весов. Основные свойства использованных топлив [110, 111] приведены в табл. 2.1 и 2.2. Вязкость смесей, приготовленных из торфа и бурого угля, немного выше, чем у водоугольных, но не превышает 3 Па·с при влажности смеси выше 35 мас.%.

Таблица 2.1 – Результаты технического анализа ископаемых топлив и фильтр-кеков

Теплотехническая характеристика	Торф	БУ	КЕК
Влажность на рабочую массу $W_t^r$ , %	38,2	14,1	40
Зольность на сухую массу $A^d$ , %	31,5	24,1	33,8
Выход летучих веществ на сухую беззольную массу $V^{daf}$ , %	71,0	47,6	43,1
Теплота сгорания на сухую беззольную массу $Q^{daf}$ , МДж/кг	19,4	22,9	22,2
Плотность сухого вещества, кг/м <sup>3</sup>	1400– 1700	1100– 1150	500– 1500
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К) (при 20 °С)	1670– 2090	1510– 3140	1300– 1650

На рис. 2.1 представлены результаты термогравиметрического исследования торфа с месторождения «Аркадьевское» Томской области, бурого угля марки «Б2» с разреза Бородинский Красноярского края, а также фильтр-кека каменного угля марки «Г» в диапазоне температур до 1000 °С (скорость роста температуры 10 °С/мин, расход воздуха 10 мл/мин). Скорость подачи окислителя позволяет поддерживать его избыток в рабочем объеме прибора на уровне  $\alpha \sim 1,3$ , что достаточно близко соответствует условиям, при которых проводились экспериментальные исследования, представленные далее.

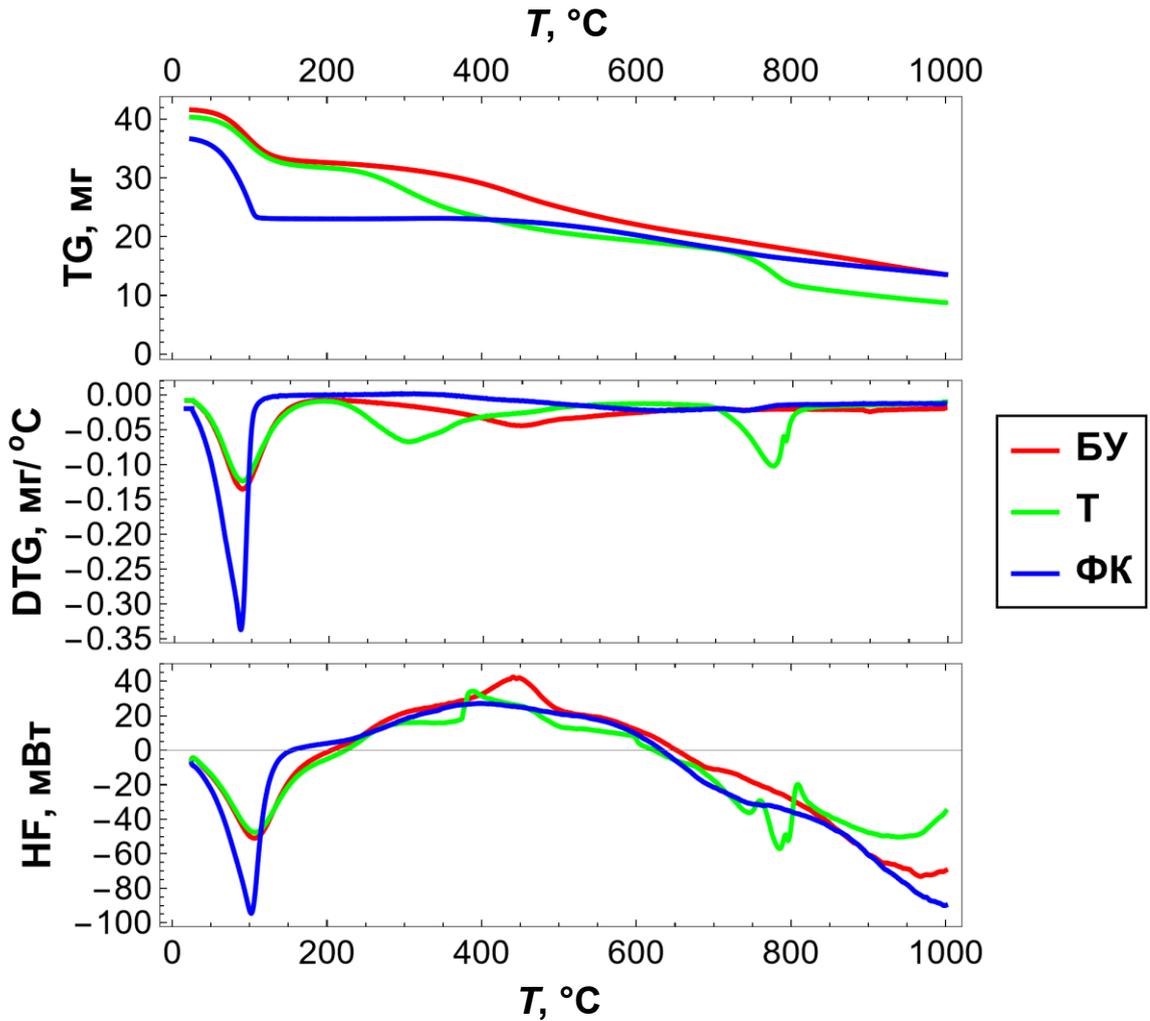


Рисунок 2.1 – Результаты TGA-исследования свойств торфа (Т), бурого угля (БУ) и фильтр-кека (ФК) каменного угля марки «Г». Начальная масса навески 36,7 мг

Установлено, что максимальная скорость термического разложения торфа достигается при температурах свыше  $300^{\circ}\text{C}$ . При этом по данным дифференциального анализа (DTG) максимальная нормированная скорость реагирования достигает  $0,13 \text{ мг}/^{\circ}\text{C}$  и  $0,09 \text{ мг}/^{\circ}\text{C}$  (при  $T \sim 760^{\circ}\text{C}$  и  $T \sim 350^{\circ}\text{C}$ ). Для бурого угля максимальная скорость реагирования достигает  $0,06 \text{ мг}/^{\circ}\text{C}$  (при  $T \sim 450^{\circ}\text{C}$ ). Фильтр-кек демонстрирует наименьшую пиковую реактивность до  $0,02 \text{ мг}/^{\circ}\text{C}$  (при  $T > 500^{\circ}\text{C}$ ). Т.е. реакционная способность данных видов топлива убывает в ряду торф – бурый уголь – фильтр-кек с ростом доли углерода в их составе ( $52\% \Rightarrow 65\% \Rightarrow 75\%$ ). Указанные пиковые значения скорости разложения значительно уступают наблюдавшимся при TGA-исследовании,

например, древесины ( $0,8 \text{ мг/}^\circ\text{C}$ ) [112]. С другой стороны, максимальная скорость реагирования каменного угля марки «Г» достигает  $0,07 \text{ мг/}^\circ\text{C}$  (при  $T \sim 450\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ ), в три раза превосходя измеренную для фильтр-кека «Г» [113]. Водные суспензии, приготовленные на основе этих топлив, реагируют еще медленнее. Совокупность выделенных эффектов дает основание для классификации ВУС на основе торфа, бурого угля и фильтр-кека каменного угля марки «Г» как топлив с низкой реакционной способностью.

Измерение тепловых эффектов термического разложения рассматриваемых топлив (НГ на рис. 2.1) показывает очень близкие зависимости для всех трех видов топлива в рассматриваемом диапазоне температур. Данный эффект подтверждает близость энергетических показателей рассматриваемых топлив.

Целесообразно отметить особенности приготовления топливных смесей, содержащих твердые неорганические примеси. В качестве таких примесей использовались порошки металлов (алюминиевая пудра ПАП-2, сталь Ст3, медь М1) и мел МК1. Все эти примеси с помощью механической обработки предварительно приводились в форму мелкодисперсного порошка (максимальный размер частиц около  $50\text{--}100 \text{ мкм}$ ). Навеска порошка фильтр-кека смешивалась с порошком примеси, после чего эта смесь размешивалась в течение 15 минут (до визуальной оцениваемой однородной окраски). Далее, добавлялась необходимая навеска воды и процесс перемешивания повторялся.

Топливные смеси, включающие жидкие горючие компоненты (отработанные нефтепродукты), приготавливались используя предварительно приготовленную водную эмульсию. Нефтепродукты смешивались с водой (с использованием небольшого количества пластификатора) до достижения устойчивой эмульсии, затем полученная эмульсия смешивалась с твердой частью топливной смеси. Итоговая смесь перемешивалась гомогенизатором до достижения визуальной однородности (не менее 15 минут). Исходя из ранее известных данных об устойчивости подобного типа смесей [110, 114], сформулировано заключение о

том, что на протяжении серии экспериментов свойства топливных композиций остаются практически неизменными.

Таблица 2.2 – Результаты анализа элементного состава образцов ископаемых топлив и фильтр-кеков

Образец	C <sup>daf</sup> , %	H <sup>daf</sup> , %	N <sup>daf</sup> , %	S <sub>t</sub> <sup>d</sup> , %	O <sup>daf</sup> , %
Торф	51,03	6,01	4,62	0,15	38,19
БУ	73,25	6,52	0,79	0,435	18,99
КЕК	79,31	5,340	0,01	0,414	14,93

Полученные в итоге водотопливные суспензии представляют вязкую массу, которая может быть отформована в порции любой конфигурации. Она может удерживаться на любых конструкциях за счет вязкости и собственной адгезии (проволочные и керамические держатели для капель, вертикальные и горизонтальные поверхности объемных ячеек). Достаточно эффективное распыление подобных ВУС возможно через серийные механические форсунки, спроектированные для работы с вязкими жидкостями.

Практическое применение ВУС на основе влажных отходов углеобогащения не требует разработки дорогостоящей инфраструктуры приготовления и хранения, т.к. получаемая в результате промышленного обогащения углей масса имеет достаточно высокую однородность и влажность около 40 мас.%. Эти параметры довольно близки к свойствам смесей, использованных в данной диссертационной работе, что позволяет обобщить сделанные в работе выводы на предполагаемые технологические процессы, протекающие с использованием фильтр-кеков в их исходном состоянии.

## 2.2 Методики исследований

Для исследования мелкодисперсной фрагментации ВУС под действием экстремального нагрева лазерными импульсами разработан комплекс экспериментальных стендов (рис. 2.2). Опираясь на данные экспериментов, с

помощью математической модели зажигания ВУС [115], проводилась оценка влияния импульсного лазерного излучения на времена задержки зажигания ВУС и определялся диапазон параметров, при которых возможна лазерная активация топлива с целью ускорения его зажигания.

Для исследования влияния неорганических примесей на зажигание и горение ВУС при различных механизмах их нагрева (радиационный, конвективный) использован ряд экспериментальных стендов (рис. 2.7), позволяющих измерять задержки зажигания, времена горения, характерные температуры в ходе процесса, а также состав продуктов сгорания.

Для исследования процессов аллотермической газификации влажных отходов углеобогащения и ископаемых топлив с низкой теплотой сгорания создан универсальный стенд, позволяющий исследовать процессы термохимической конверсии данных топлив под действием мощного потока лазерного или некогерентного светового излучения (рис. 2.10, 2.11).

Математическая модель газификации углеводородных топлив под действием мощного потока светового излучения разработана на основе ранее известных моделей для выявления закономерностей процессов теплообмена, протекающих в образце топлива при газификации. Использование данной модели дает возможность исследовать те закономерности процесса термохимической конверсии топлива в генераторный газ, которые не могут быть исследованы экспериментально (например, трехмерное распределение температур и концентраций компонентов топлива в ходе процесса и распределение скорости различных химических реакций по объему слоя топлива).

### **2.2.1. Методика исследования активации ВУС под действием лазерных импульсов**

Экспериментальное исследование мелкодисперсной фрагментации ВУС с использованием мощных лазерных импульсов проводилось с помощью экспериментальных стендов, представленного на рис. 2.2, 2.5. Первый стенд

позволяет проанализировать основные параметры аэрозольного потока [116, 117] распыляемой с помощью механической форсунки ВУС (размеры, количество и скорости частиц в поперечном сечении факела форсунки) на различных расстояниях от сопла [118]. Полученные на нем распределения размеров и скоростей аэрозольных частиц использовались в качестве исходных данных для оценки эффективности применения лазерных импульсов. Стенд (рис. 2.2) состоит из рабочего объема (5), в котором выполнялось распыление ВУС, системы подачи топливной смеси и системы видеорегистрации параметров аэрозольного потока. Топливо подавалось к форсунке (3) из резервуара (2) под избыточным давлением около 2 атм., создаваемым компрессором (1). Рабочий объем представляет собой прямоугольный параллелепипед размером 1,2x0,75x0,75 м, вдоль длинной оси которого может передвигаться источник света.

Такого размера рабочего объема вполне достаточно, чтобы смоделировать возможные потоки ВУС при их распылении внутри безвихревой камерной топки. Выбранные центробежные форсунки с радиальными каналами ( $d \sim 1$  мм и 2 мм) позволяют выполнять распыление жидкостей и суспензий с кинематической вязкостью до  $4 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с. Общая схема форсунки показана на рис. 2.3. Такая форсунка позволяет получать факел аэрозоля с углом раскрытия 50–60 °, что при выбранном рабочем давлении дает радиус факела около 30 см на удалении в 0,5 м от среза сопла форсунки.

Форсунка с меньшим диаметром каналов позволяла получать тонкораспыленную ВУС (средний размер частиц около 120 мкм на расстоянии 20 см от форсунки). Однако, такая форсунка может работать только с суспензиями, содержащими не более 35 мас.% твердой части. Большая концентрация порошка фильтр-кека приводит к гарантированному засору каналов форсунки. Форсунка с большим диаметром каналов может распылять ВУС с содержанием твердой части до 60–70 мас.%. Однако, средний размер частиц аэрозоля на выходе из такой форсунки превосходит 250 мкм.

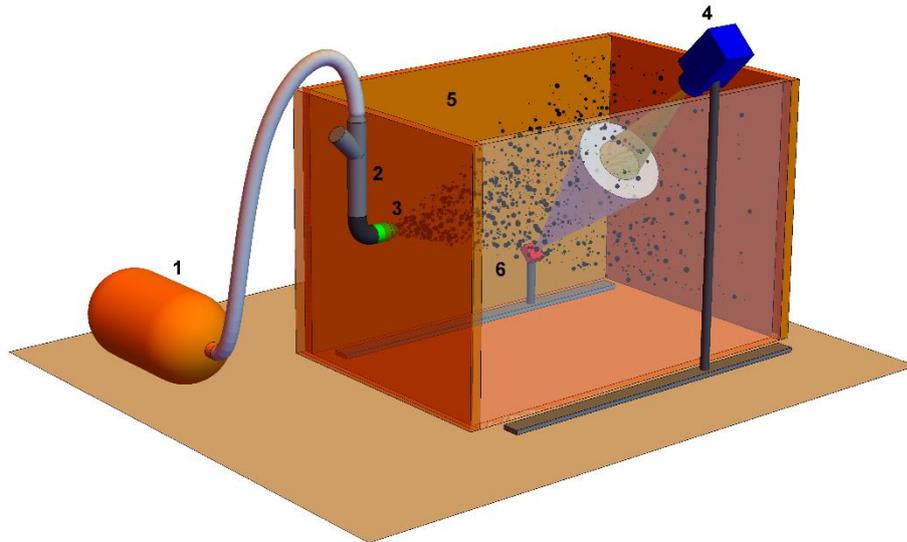


Рисунок 2.2 – Схема экспериментального стенда для исследования процессов распыления ВУС с помощью форсунок. На схеме показаны: компрессор (1), емкость с топливом (2), форсунка (3), высокоскоростная видеокамера (4), ограждение рабочего объема (5), источник света (6)

Топливный резервуар стенда вмещал около 300 мл смеси, что позволяет вести ее распыление в течение 10–15 с при рабочем давлении.

Система видеорегистрации параметров аэрозольного потока состояла из светодиодного источника белого света мощностью 5 Вт, устанавливаемого на скользящее крепление внутри рабочего объема, и высокоскоростной видеокамеры Photron SA-1, устанавливаемой на скользящее крепление над верхним краем ограждения рабочего объема. Камера оснащалась макро-объективом с фокусным расстоянием в 200 мм, который позволял фокусироваться на диаметральной плоскость конуса аэрозольного потока, а также в любой точке его периферии.

Скорость записи устанавливалась на уровне 15000–20000 кадров/с, что позволяло получать четкие изображения частиц аэрозоля. Поперечный размер поля зрения камеры составлял 15–20 мм, что позволяло одновременно видеть резкое изображение нескольких десятков частиц аэрозоля. За время распыления можно зарегистрировать параметры более 1000 частиц.

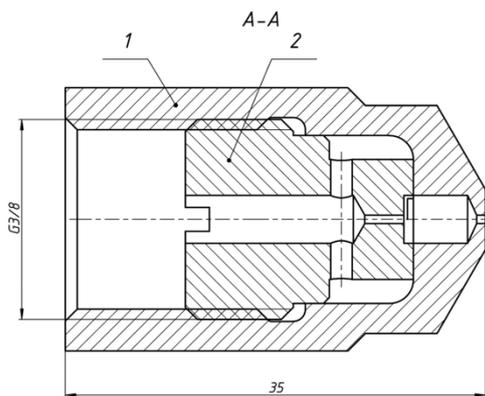


Рисунок 2.3 – Общая схема конструкции форсунки для распыления ВУС

Первичная обработка видеogramм проводилась с использованием оригинального программного обеспечения, написанного в системе Wolfram Mathematica. Видео раскладывалось на отдельные кадры, яркости всех изображений нормализовались, чтобы скомпенсировать мерцание источника света, и проводился автоматизированный поиск частиц аэрозоля с использованием алгоритмов компьютерного зрения (рис. 2.4.a). Стоит отметить, что для дальнейшего анализа использовались только те частицы, которые пролетали достаточно близко к фокальной плоскости, чтобы получить резкое изображение (контрастность изображения на краю объекта оценивалась, используя поперечный градиент уровня интенсивности, который должен был быть не менее  $1/40$ , рис. 2.4б). Далее, определялись визуальные центры частиц и соответствующие размеры описанной окружности, которые и использовались для определения размеров частиц.

Техника обработки полученных изображений базировалась на использовании методов теневой фотографии (Shadow Photography, SP) и Particle Tracking Velocimetry (PTV) [119, 120]. Первый метод позволяет с достаточно высокой точностью получать информацию о размерах частиц, а второй – определять их скорости. Применение проекционной подсветки (параллельный пучок света направлен сквозь поток аэрозоля в объектив) позволяет получать достаточно качественные изображения даже при малых временах накопления сигнала матрицей камеры. Точное определение масштабных коэффициентов [121, 122] для оценки истинных размеров объектов проводилось с использованием микроскопных эталонов. Характерные масштабные коэффициенты при записи

Первичная обработка видеogramм проводилась с использованием оригинального программного обеспечения, написанного в системе Wolfram Mathematica. Видео раскладывалось на отдельные кадры, яркости всех изображений

видеограмм распространения аэрозольных потоков составляли около 4–8 мкм/пиксель изображения.

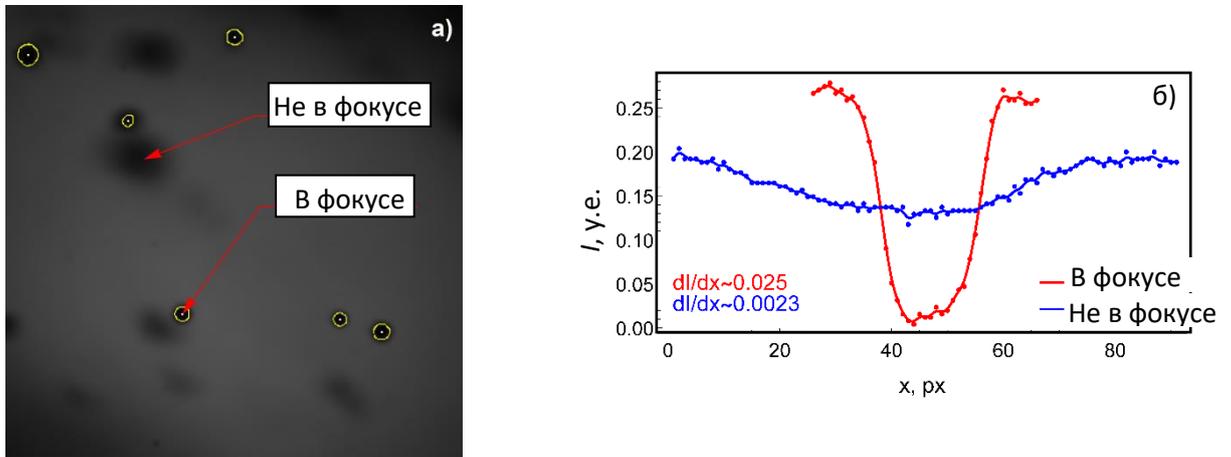


Рисунок 2.4 – Принцип выделения сфокусированных частиц на видеокадрах (а). Контроль четкости изображения по поперечному профилю яркости (б)

Накопление данных путем десятикратного повторения эксперимента позволяет набрать надежную статистику касательно распределений частиц аэрозоля по размерам и скоростям. Относительная погрешность определения размеров частиц составляла до 14 %, а скоростей – до 10 %.

Для исследования процесса микро-фрагментации капель ВУС под действием мощных лазерных импульсов, стенд дополнен системой мониторинга фрагментации отдельных капель ВУС (рис. 2.5). Данная система [123] позволяет обстреливать закрепленную на игле-держателе каплю ВУС с помощью мощного импульсного лазера ( $\lambda=533 \text{ нм}$ ,  $\tau=10 \text{ нс}$ ). Энергия импульса могла варьироваться в диапазоне 4–200 мДж, что позволяет исследовать влияние мощного лазерного облучения на капли ВУС в широком диапазоне параметров. Наблюдение микро-фрагментации ВУС проводилось с помощью высокоскоростной камеры аналогично ранее описанному методу исследования распространения аэрозоля. Характерные масштабные коэффициенты в таком эксперименте составляли около 4–5 мкм/пиксель.

Процесс измерения состоял в следующем – капля ВУС помещалась на игле-держатель, расположенную на пути распространения пучка импульсного лазера. Астигматический пучок непрерывного лазера ( $\lambda=533$  нм,  $P=300$  мВт, угол расходимости в вертикальной плоскости  $9,5^\circ$ , толщина и ширина оптического ножа вблизи капли топлива  $\sim 1$  мм и  $10$  см, соответственно) подсвечивал каплю и проходящую через нее плоскость.

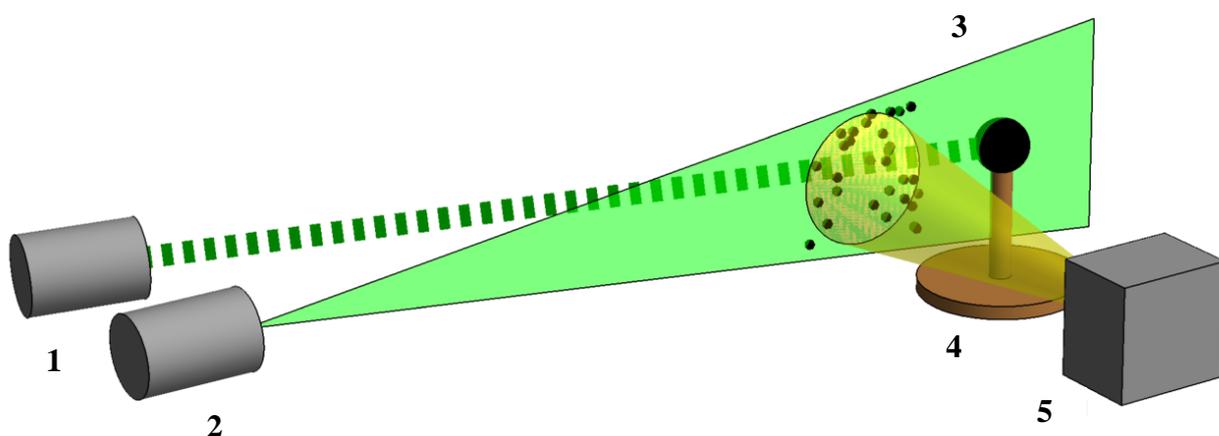


Рисунок 2.5 – Схема стенда мониторинга микро-фрагментации отдельных капель ВУС. На схеме показаны: импульсный лазер (1), непрерывный лазер подсветки (2), капля ВУС (3) на игле-держателе (4), высокоскоростная камера (5)

Макро-объектив высокоскоростной камеры фокусировался на освещенную лазерным излучением каплю так, что плоскость пучка подсветки совпадала с фокальной плоскостью. Такая схема позволяет эффективно обнаруживать все объекты, находящиеся в плоскости оптического ножа, в пределах поля зрения камеры. Использование макро-объектива с фокусным расстоянием  $100$  мм позволяет иметь поле зрения с поперечным размером до  $10$  мм. Съемка велась с частотой  $10000$  кадров/с, что позволяет получать четкие изображения микрочастиц, вылетающих из капли ВУС вследствие поглощения энергии лазерного импульса. Лазерные импульсы излучались сериями по  $50$  шт. с частотой

повторения в 10 Гц. Такой подход позволил набрать значительную статистику для построения распределений аэрозольных частиц по скоростям и размерам.

Длительность лазерных импульсов была достаточно короткой, чтобы не вызывать существенной паразитной засветки при выбранной частоте кадров. Запуск записи видео синхронизировался с первым импульсом серии лазерного излучения с помощью прямого подключения интерфейса камеры и линии управления электрооптического затвора лазера. Предложенный подход позволяет с высокой точностью экспериментально проанализировать эффекты, зарегистрированные при взаимодействии мощных лазерных импульсов с каплями водоугольной суспензии при комнатной температуре. Для непосредственного измерения влияния импульсного лазерного излучения на времена задержки зажигания ВУС внутри печи создан дополнительный стенд [124], представленный на рис. 2.6. Стенд представляет собой модификацию стенда, представленного на рис. 2.5, в которой держатель с каплей ВУС с помощью линейного трансляционного механизма вводился в трубчатую муфельную печь, разогретую до необходимой для зажигания топлива температуры. Пучок импульсного лазера и линия зрения камеры заранее отъюстированы таким образом, чтобы в момент остановки держателя капля топлива попадала в фокальную плоскость, под воздействие лазерных импульсов. Подсветка образца внутри муфельной печи проводилась с помощью мощного светодиодного источника белого света, закрепленного рядом с объективом видеокамеры (на схеме не показан).

Схема проведения экспериментов на этом стенде выглядела следующим образом: капля топлива на тонком керамическом держателе вводилась в печь, разогретую до 800 °С, в течение 3 с. Исходное время задержки зажигания капли топлива пятикратно измерялось без воздействия лазерного излучения. Затем эксперимент повторялся пять раз с отстрелом серии из 5 или 10 лазерных импульсов (частота следования 10 Гц). Время между моментом введения порции топлива в печь и моментом ее зажигания измерялось при анализе видеogramмы (межкадровая задержка в данном случае устанавливалась около 0,1 мс).

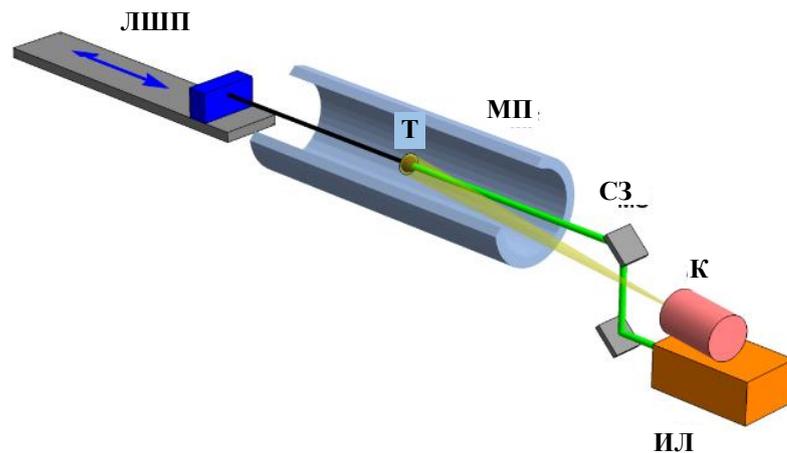


Рисунок 2.6 – Схема стенда для исследования влияния лазерных импульсов на время задержки зажигания ВУС при высокой температуре. На схеме показаны: импульсный лазер (ИЛ), высокоскоростная камера (К), зеркальный перископ (СЗ), трубчатая муфельная печь (МП), порция топлива на держателе (Т), линейный шаговый привод (ЛШП)

Варьирование энергии лазерных импульсов позволяло оценить влияние лазерного излучения на времена задержки зажигания в широком диапазоне изменения данного параметра. Таким образом, разработан комплекс методик для анализа закономерностей распыления ВУС при использовании традиционного подхода, и исследования влияния мощного лазерного излучения на фракционный состав аэрозоля в различных условиях.

Использование ранее известной математической модели, описывающей процесс зажигания капель ВУС при радиационном нагреве [115, 117], позволяет оценить влияние микро-фрагментации аэрозоля на время задержки его зажигания. Данная модель базируется на решении уравнения теплопроводности для капель ВУС различной формы с учетом как тепловых потоков, приходящих извне, так и тепловых эффектов окисления углерода в объеме капли. Модель учитывает испарение воды, фильтрацию кислорода в объем капли и радиационные потери тепла на поверхности топлива. Комплексный подход с использованием

экспериментальных методик и математической симуляции позволяет существенно упростить процесс исследования особенностей зажигания топлива при параллельном развитии существенно различных по своей динамике процессов нагрева (сверхбыстрый локальный нагрев при поглощении энергии лазерного импульса и равновесный всесторонний радиационный нагрев в печи).

### **2.2.2. Методика исследования влияния неорганических примесей на зажигание и горение ВУС**

Применение различных примесей для оптимизации процессов зажигания, горения, а также экологических показателей топлива основывается на том положении, что свойства примеси (применяемой, как правило в малом количестве) позволят компенсировать неудобные особенности параметров основного топлива. Широко исследуемые в настоящее время варианты рецептур композиционных ВУС включают 5–20 % отработанных нефтепродуктов, нефтяных шламов или подобных им по свойствам высокомолекулярных веществ [5, 57]. Типичные времена задержки зажигания ВУС, приготовленных из отходов обогащения углей имеют значения [125, 126] до десяти секунд (при температуре в топке 800–1000 °С). Анализ изменения времени задержки зажигания требует применения высокоскоростных средств регистрации, задачи мониторинга температуры требуют применения как бесконтактных, так и контактных методов измерения.

В данной работе использовались два различных физических механизма нагрева порций топлива – радиационный нагрев в трубчатой муфельной печи и конвективный нагрев в потоке горячего воздуха. Для реализации первого подхода использовалась муфельная печь Nabertherm R 50/250/13, рабочий объем которой представляет цилиндр диаметром 5 см. Печь позволяет поддерживать температуры до 1200 °С, при этом открытые торцы муфеля дают возможность быстро вносить образец в горячую зону и проводить оптические измерения температурных и временных параметров процессов зажигания и горения. Схема установки представлена на рис. 2.7. Показан цилиндрический муфель с вырезом  $\frac{1}{4}$  для

удобного отображения расположения держателя с топливом внутри печи. Для контроля размеров порции топлива, измерения времен задержки зажигания и времен горения использовалась цветная высокоскоростная видеокамера Phantom V416, оснащенная объективом с фокусным расстоянием 200 мм.

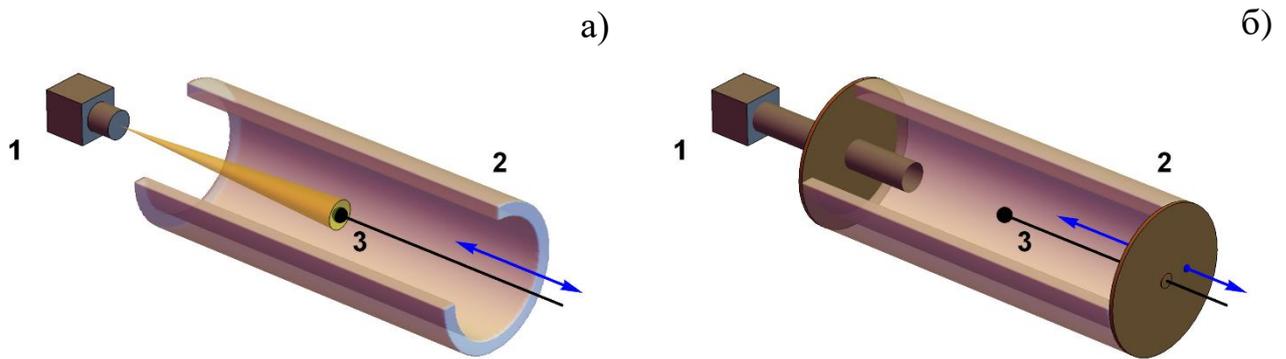


Рисунок 2.7 – Схема стенда для исследования времени задержки зажигания ВУС (а) и состава дымовых газов (б) при радиационном нагреве. На схеме показаны видеокамера/газоанализатор (1), цилиндрический муфель (2), подвижный держатель с топливом (3)

Такая система в принципе позволяет получать информацию о характерных временах исследованных процессов с точностью до сотых долей миллисекунд. Типично использовалась скорость записи около 1000 кадров/с, что дает точность измерения характерных времен до 1 мс.

Время задержки зажигания оценивалось [127, 128] как временной интервал между моментом введения порции топлива в разогретый рабочий объем и моментом возникновения резкого роста яркости видимого изображения частицы топлива (рис. 2.8). Возникновение пламени в результате газофазного зажигания летучих веществ (момент  $\tau_d^G$ ) приводит к первичному росту яркости изображения вблизи порции топлива (как правило, пламя имеет сине-зеленый окрас). Гетерогенное зажигание (момент  $\tau_d^H$ ) обуславливает ускорение роста яркости пламени, причем его окраска смещается в красную область [129]. Анализ

интенсивности цветowych каналов на видеокадрах пламени позволяет довольно точно выделить основные этапы зажигания (сушка ВУС, газофазное зажигание летучих, гетерогенное зажигание ВУС).

Время горения определялось как разница между моментом исчезновения пламени и моментом гетерогенного зажигания. Определение момента гашения пламени проводилось аналогично, с помощью анализа яркости красного канала видеокадров (очевидное ускорение падения яркости). Стоит отметить, что в общем случае яркость свечения продуктов сгорания связана с температурой согласно закону Стефана-Больцмана [130, 128]. Увеличение или снижение яркости зоны горения отражает рост/спад температуры в данной области, которые позволяют однозначно определить момент зажигания.

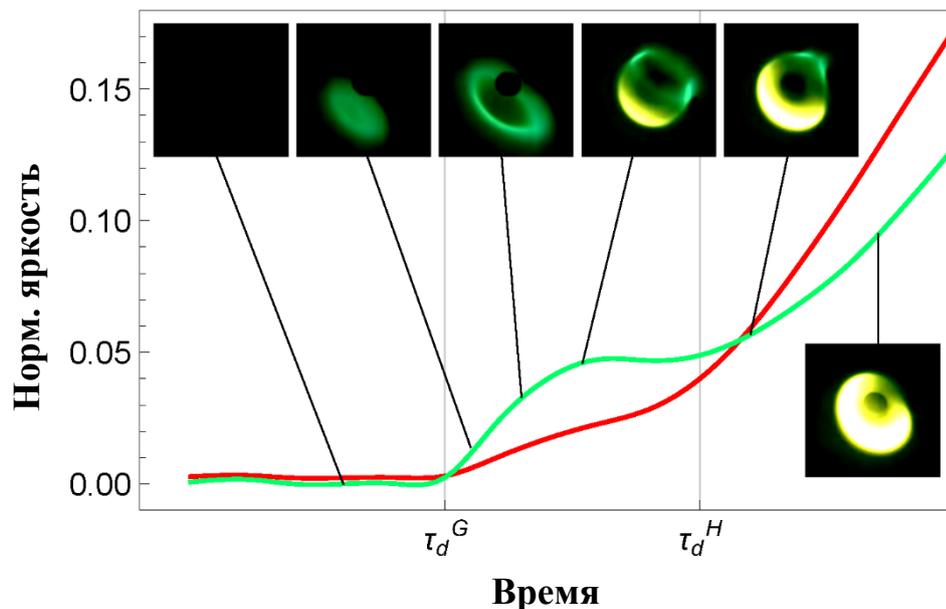


Рисунок 2.8 – Определение момента зажигания порции топлива по профилю яркости видимого изображения. Красная кривая показывает интенсивность красного цветового канала в области пламени, зеленая — усредненную интенсивность синего и зеленого каналов

Для анализа температуры пламени (температуры поверхности порции топлива), высокоскоростная видеокамера заменялась тепловизором Testo 885-2,

который позволяет вести запись распределений температуры видимых объектов со скоростью 11 кадров/с. Верхний рабочий диапазон тепловизора позволяет измерять температуры до 1200 °С. Таким образом, можно проводить исследование температур на протяжении всего процесса горения. Результирующая температура получена как результат усреднения измеренных значений по области 3x3 пикселя вокруг максимума. Показания тепловизора в широком диапазоне температур проверялись путем сопоставления с показаниями поверенной термопары, покрытой тонким (~0,1 мм) слоем ВУС. В результате, уточнялось эффективное значение коэффициента серости так, чтобы получить среднее расхождение показаний менее 10 °С.

Для измерения температуры в объеме топлива, в качестве держателя порции топлива использовалась малоинерционная платиново-родиевая термопара (толщина спая 0,3 мм). Длина термопары выбиралась достаточно большой, чтобы температура холодного конца оставалась постоянной несмотря то, что при подаче топлива в печь нагревалась достаточно большая часть термопары. Показания термопары считывались и оцифровывались с помощью АЦП.

Для исследования зажигания и горения смесевых топлив при конвективном нагреве [131, 132] использовался стенд (рис. 2.9), состоящий из воздушного канала с прозрачными стенками (тонкостенная труба из кварцевого стекла). В канал подавался воздух, нагреваемый проточным нагревателем Leister LE 5000 НТ. Температура воздуха на входе в рабочую зону контролировалась с помощью термопары и могла изменяться в диапазоне 200–1000 °С. Скорость потока воздуха достигала 2 м/с при расходе около 100 л/с. Диаметр трубы составил 130 мм, что позволяет считать поток в центре трубы ламинарным.

Порция топлива подавалась в воздушный канал моторизованным трансляционным механизмом через отверстие сверху. Видеонаблюдение за развитием процессов зажигания и горения, а также тепловизионные измерения температуры ВУС проводились через второе отверстие в боковой поверхности трубы. Таким образом, данный стенд позволяет выполнять высокоточные

измерения температурно-временных параметров процессов зажигания и горения ВУС при конвективном нагреве. В силу особенностей схемы нагрева топлива, при использовании этого стенда невозможно наблюдение зажигания летучих компонентов ВУС в газовой фазе. Набегающий поток воздуха сдувает выходящие из объема топлива летучие вещества, чье зажигание при относительно низких температурах (600–700 °С) происходит уже в стороне от точки подвеса порции ВУС.

Смешивание горючих газов с большим объемом воздуха делает интенсивность вспышки летучих практически не детектируемой. Представленные стенды позволяют в полуавтоматическом режиме анализировать температурно-временную динамику процессов индукционного зажигания и горения ВУС при радиационном и конвективном нагреве.

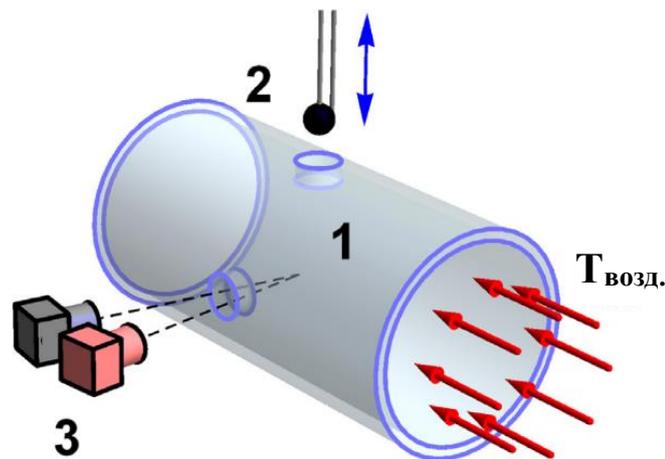


Рисунок 2.9 – Схема стенда для исследования зажигания и горения ВУС при конвективном нагреве в потоке горячего воздуха. На схеме: кварцевая труба с потоком горячего воздуха (1), держатель-термопара с порцией топлива (2), высокоскоростная видеокамера и тепловизор (3)

Такой подход позволяет исследовать влияние рецептуры топлива на динамику его горения, а также контролировать температуры горения и состав выхлопных газов (при радиационном нагреве).

### **2.2.3. Методика экспериментального исследования процесса аллотермического пиролиза ВУС**

Для экспериментального исследования процесса аллотермической газификации топливных смесей с низкой реакционной способностью разработан стенд, позволяющий проводить нагрев порции топлива с помощью сфокусированного светового потока (рис. 2.10). Такой принцип нагрева позволяет гибко регулировать интенсивность теплового потока, подводимого к топливу (в диапазоне от 10–1000 Вт/см). Применение потока видимого света для нагрева топлива позволяет, с одной стороны, существенно упростить проведение лабораторных экспериментов, а с другой – мощность нагрева может быть масштабирована до промышленно пригодных величин за счет использования энергии солнечного света [133, 134].

Порция топлива на держателе помещалась в металлическую камеру с оптическим окном на передней поверхности и штуцером сверху для откачки газа. Камера помещалась на площадке электронных аналитических весов Vibra AF-225 DRCE, которые позволяют считывать показания в компьютер через интерфейс RS-232 с интервалом около 2 с. Внешний вид держателя с топливной суспензией показан на рис. 2.11. Весы позволяют в реальном времени регистрировать изменение массы порции топлива с точностью до 0,1 мг.

Для корректного измерения масс топлива газоотборные патрубки должны быть отсоединены от камеры-реактора, чтобы не вносить искажений за счет сил упругости, действующих на развернутые шланги. Т.е. одновременное измерение состава продуктов газификации и мониторинг массы образца невозможны. Данные измерения реализовывались в виде отдельных серий экспериментов, проводимых на одном стенде.

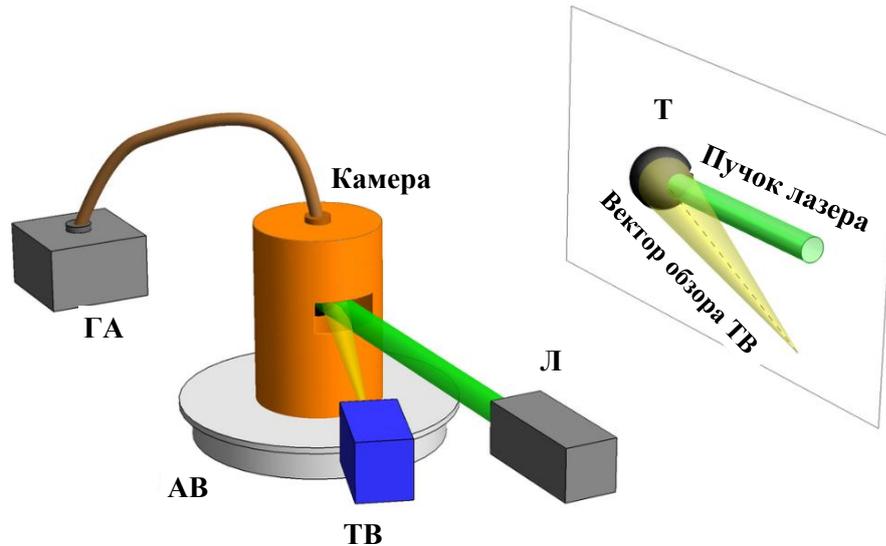


Рисунок 2.10 – Схема стенда для экспериментального исследования процесса аллотермической газификации топливных смесей с низкой реакционной способностью под действием лазерного излучения. На схеме показаны: газоанализатор (ГА), камера реактора (Камера), платформа аналитических весов (АВ), тепловизор (ТВ), лазер (Л), порция топлива (Т). На вставке справа показан ход лучей внутри камеры

Для измерения температуры топлива в освещенной области использовался тепловизор Testo-885-2, при работе с которым стекло с оптического окна снималось. Приток воздуха извне в данном случае не вносил существенных искажений в протекание процесса, так как внутри камеры в процессе работы температура достигала в среднем 150–200 °С, что приводило к возникновению небольшого избыточного давления, препятствующего притоку воздуха извне.

Разрешающая способность оптического тракта тепловизора позволяет получить 10–16 точек измерения температуры внутри освещенного лазерным пучком пятна. Таким образом, данный способ контроля температуры позволял довольно эффективно избавляться от искажений температурного тренда, вносимых шумами прибора и случайными всплесками горения топлива, за счет усреднения данных по соседним пикселям изображения.



Рисунок 2.11 – Держатель с порцией ВУС

Состав продуктов газификации контролировался с помощью газоанализатора «Бонэр» Тест-1. Данный прибор оснащен датчиками, чувствительными к  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ . Показания датчиков (объемные концентрации газов в пробе,  $c$ ) передаются в компьютер с интервалом в одну секунду. Погрешность измерения концентраций газов внутри диапазона допустимых значений не хуже 10 %. Расход насоса газоанализатора ( $\vartheta$ ) периодически проверялся с помощью меточного расходомера, и составляет около 4,5–5 мл/с. Таким образом, может быть сделана довольно точная оценка парциальных объемов полученных газов:

$$V = c \cdot \vartheta \quad (2.1)$$

При данном расходе воздуха, конструкция камеры обеспечивала приток воздуха, позволяющий поддерживать коэффициент избытка воздуха на уровне  $\alpha=1,3-1,5$  при пиролизе ВУС, приготовленных на основе отходов обогащения каменных углей и торфов, соответственно. Поток воздуха протекал в непосредственной близости от нагреваемой поверхности ВУС, обеспечивая достаточно стабильные условия для протекания термохимических превращений топлива.

На первом этапе исследований для осуществления нагрева топлива использовался непрерывный лазер ( $\lambda=553$  нм,  $P_{\text{макс}}=1$  Вт). Лазерный пучок фокусировался с помощью линзовой системы в пятно диаметром около 0,25 мм, что позволяло достигать интенсивности светового потока более 2 кВт/см<sup>2</sup>. Плавная регулировка интенсивности осуществлялась с помощью управления током лазера. Таким образом, данная система позволяла одновременно работать с маленьким объемом топлива, заключающемся внутри площади, освещенной

сфокусированным пучком [135]. Данный подход представляет собой очень удобный метод лабораторного исследования процессов высокотемпературного окисления вследствие простоты реализации, низкой пожарной опасности и возможности работать с различными режимами нагрева топлива (непрерывный и импульсно-периодический). Масштабирование мощности источника света вместе с соответствующим ростом площади освещаемого пятна позволяет эффективно масштабировать производительность данного метода газификации ВУС на уровни, достаточные для установки промышленного масштаба.

Применение радиационного нагрева высокой интенсивности позволяет быстро (в течение считанных секунд) довести температуру освещаемой поверхности ВУС до значений около 700–800 °С и выше. В результате, водоугольная смесь в освещенной области сразу попадает в условия, благоприятные как для окислительной, так и для паровой газификации. Быстрый нагрев вместе с наличием достаточно высокой концентрации кислорода в объеме камеры-реактора позволяют запустить процесс газификации топлива минуя сколько-нибудь выделенный во времени этап пиролиза летучих при низких температурах.

На второй стадии исследований непрерывный лазер заменен на импульсный ( $\lambda_0=533$  нм,  $\tau=10$  нс,  $E_{имп}=20-200$  мДж, частота повторения импульсов 10 Гц). Такой источник света позволяет получить импульсную мощность до 20 МВт и, соответственно, интенсивности на поверхности топлива более 100 Дж/см<sup>2</sup>. Из доступных публикаций известно, что абляция органических веществ [136] начинается при интенсивности  $\sim 0,5$  Дж/см<sup>2</sup> (при наносекундной длительности импульсов в УФ диапазоне длин волн). Наблюдение абляции углеродных пленок при обстреле лазерными импульсами на длинах волн видимого и инфракрасного диапазона также показывает, что интенсивностей, достигаемых на используемом стенде вполне достаточно для довольно интенсивного абляционного пиролиза углерода в воздушной атмосфере [137, 138].

Использование импульсного лазера позволяет оценить основные параметры процесса газификации ВУС, протекающего с использованием абляционного механизма. Данный подход использовался в [133, 134], а также в [139, 140]. Стоит отметить, что воздействие лазерных импульсов высокой интенсивности на ВУС приводит к параллельному протеканию процессов газификации и микрофрагментации (подобно описанному в предыдущем подразделе). Мониторинг массы образца не позволяет разделить вклад каждого из этих процессов. Также, выброс микрочастиц из поверхности порции ВУС приводит к загрязнению стекла оптического окна. Для корректной работы экспериментального стенда с использованием импульсного лазера требуется использовать камеру-реактора больших размеров, с расстоянием от поверхности топлива до стекла не менее 5 см.

Для работы с топливными смесями, обладающими высокой текучестью, на основе опыта использования лазерного стенда, разработан новый стенд, где в качестве источника излучения используется галогеновая лампа мощностью в 500 Вт. Схема стенда представлена на рис. 2.12.

Свет галогеновой лампы фокусируется параболическим зеркалом на поверхность слоя топлива, налитого в камеру реактора. В данном стенде камера оборудована оптическим окном на верхней грани, что позволяет заводить поток света сверху. Штуцера для подключения газоанализатора, располагаются в верхней части боковой грани, что исключает затекание топлива в тракт газоанализатора.

Размер светового пятна на поверхности слоя топлива составляет от 0,7 до 4 мм, что позволяет получить интенсивности светового потока более  $1000 \text{ Вт/см}^2$ . Плавная регулировка интенсивности нагрева осуществляется путем ограничения тока лампы. Калибровка фактической мощности излучения некогерентного полихроматического пучка осуществлялась с помощью термоэлектрического измерителя мощности. Световой КПД лампы не превышает 2,5 %, обеспечивая не более 11 Вт мощности светового потока при ~500 Вт полной мощности лампы.

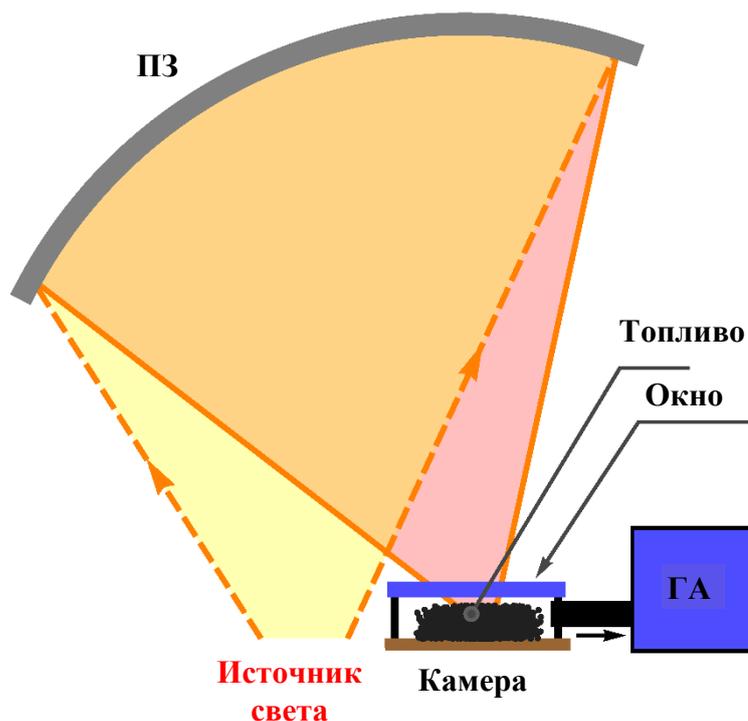


Рисунок 2.12 – Схема экспериментального стенда для работы с жидкими топливными смесями. На схеме показаны: источник света, камера реактора, параболическое зеркало (ПЗ), слой топлива, окно камеры, газоанализатор (ГА)

Поглощение света использованными в диссертационной работе водотопливными смесями слабо меняется в пределах видимого диапазона длин волн. Несмотря на то, что сухие порошки фильтр-кеков, бурого угля и торфа имеют заметные различия в окраске, смеси с влажностью около 25 мас.% и более обладают заметно менее выраженными цветовыми различиями (демонстрируя достаточно однородный черный цвет). Проведенные измерения коэффициента поглощения видимого света слоем ВУС позволяют заключить, что различные типы смесей (влажность 25–70 %, приготовленных из фильтр-кека каменного угля марки Г, торфа или бурого угля) поглощают около 55–65 % падающего света при толщине слоя более 1 мм. Практически все потери световой энергии приходится на отражение и рассеяние в широком диапазоне телесных углов. В представленных далее экспериментальных результатах для оценки интенсивности нагрева используется мощность именно светового потока, излученного в сторону образцов

(с учетом потерь на отражение на стекле окон и т.п.). При математическом моделировании процессов аллотермической газификации используется поглощенная мощность, которая представляет собой 45 % излученной источником мощности.

Предварительная оценка времени прогрева слоя топлива проводилась с помощью выражения, полученного из уравнения теплопроводности [141] в предположении фиксированной температуры на поверхности:

$$D = \sqrt{a \cdot t}, \quad (2.2)$$

где  $D$  – расстояние, на котором температура слоя достигнет значения близкого к температуре поверхности за время  $t$ ;  $a$  – коэффициент температуропроводности топлива. Так для ВУС, приготовленной на основе фильтр-кека каменного угля марки Г с 40 мас.% воды, характерная глубина проникновения тепла составляет порядка 6 мм за 100 с. Данная оценка не учитывает потери тепла в ходе нагрева. Соответственно, можно ожидать, что за время около 100 с с момент начала нагрева глубина, на которой температура топлива достигнет величин, сопоставимых с температурой поверхности, будет заведомо более миллиметра.

### **2.3. Математическое моделирование процесса аллотермического пиролиза ВУС**

Для более детального исследования процесса пиролиза ВУС в воздушной атмосфере под действием мощного светового потока разработана его математическая модель [142]. Описанные ранее экспериментальные методики в принципе не позволяют получить достоверную информацию о ряде важных закономерностей процесса, например, пространственном распределении температуры в области конверсии, распределении скоростей химических реакций и соответствующем распределении компонентов топлива. Физическая постановка задачи формулировалась следующим образом: плоская грань цилиндрической порции топлива (рис. 2.13) нагревается однородным световым потоком заданной интенсивности ( $q$ ) и радиуса ( $R_{light}$ ). Порция окружена воздухом с заданной

температурой ( $T_e$ ). Начальная температура порции топлива равна температуре окружающей среды. Топливо состоит из углерода, воды и пассивной материи в соотношении, задаваемом требуемыми влажностью, зольностью и полной массой порции. Размер образца топлива задавался согласно параметрам, использовавшимся в экспериментах: радиус  $R_{max}=3$  мм и толщина  $Z_{max}=1$  мм.

Математически задача формулировалась в виде системы дифференциальных уравнений в частных производных в цилиндрических координатах. Такой подход с использованием симметрии системы позволяет обойтись меньшим числом независимых переменных и существенно ускорить время расчета.

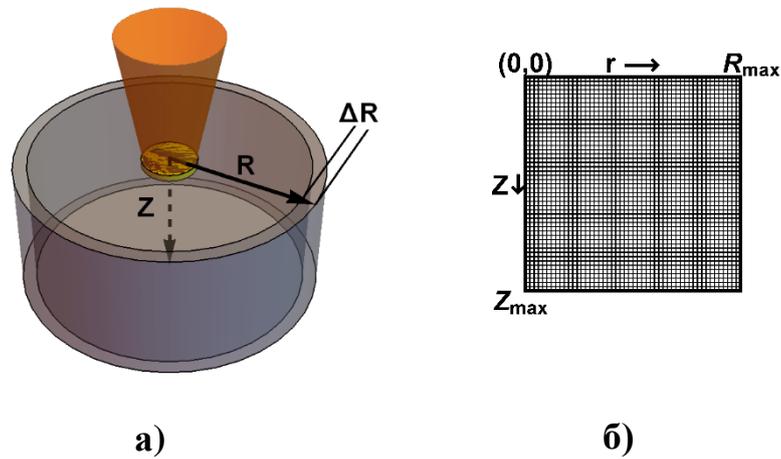


Рисунок 2.13 – Схема моделируемого процесса (а) и схема сетки, используемой при решении системы уравнений (б). На схеме показан (оранж.) конус светового луча, осуществляющий нагрев образца топлива (сер.) сверху

Нагрев порции топлива описывается уравнением теплопроводности [141] для цилиндрического слоя топлива (2.3) с учетом нагрева поверхности в пятне фокусировки светового потока, а также внутреннего теплообмена за счет тепловых эффектов химических реакций и фазовых переходов компонентов топлива (2.4):

$$C_p \cdot \rho \cdot \frac{\partial T(r,z,t)}{\partial t} = \lambda \cdot \left( \frac{\partial^2 T(r,z,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T(r,z,t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 T(r,z,t)}{\partial z^2} \right) + \sum Q_i W_i, \quad (2.3)$$

$$\sum Q_i W_i = Q_r W_r + Q_H W_H - Q_{ox_1} W_{ox_1} - Q_{ox_2} W_{ox_2} + Q_e W_e + \sum Q_L, \quad (2.4)$$

где  $C_p$ ,  $\rho$ ,  $\lambda$  – теплоемкость, плотность и теплопроводность водотопливной смеси,  $Q_i$  и  $W_i$  – тепловые эффекты и скорости протекания  $i$ -го процесса ( $r$  – гетерогенная реакция восстановления углекислого газа,  $e$  – паро-углеродная реакция,  $ox_1$  и  $ox_2$  – гетерогенные реакции окисления углерода до CO и CO<sub>2</sub>, соответственно,  $e$  – тепловой эффект испарения воды),  $Q_L$  – тепловые потери. Независимые переменные изменяются в диапазонах:  $t > 0$ ,  $0 < r < R_{max}$ ,  $0 < z < Z_{max}$ .

Стоит отметить, что значения теплоемкости, плотности и теплопроводности для смеси веществ с известными значениями данных параметров (например, торф с достаточно большим количеством воды) могут быть рассчитаны с помощью аддитивных соотношений:  $\lambda = \sum \phi_i \lambda_i$ ,  $C_p = \sum \phi_i C_{p,i}$ ,  $\rho = \sum \phi_i \rho_i$ . При этом массовые доли компонентов смеси подчиняются соотношению  $\sum \phi_i = 1$ .

При построении модели учтены четыре основные (гетерогенные) химические реакции [82, 143], протекающие в большинстве органических топлив при их нагреве:



В виду того, что нагрев до температур около 800–1500 °С предполагается очень быстрым (в течение около 1–2 с), а тепловые эффекты разложения высокомолекулярных летучих достаточно малы на фоне эффектов реакций окисления, то кинетика разложения и ее влияние на динамику газогенерации не рассматривалось для упрощения расчетов.

Концентрационная кинетика протекания данных реакций рассчитывается согласно уравнениям (2.8):

$$\frac{\partial c_i(r,z,t)}{\partial t} = c_j(r,z,t) \cdot c_i(r,z,t) \cdot W_i(r,z,t), \quad (2.9)$$

где  $c_i, c_j$  – концентрации прекурсоров описываемой реакции в точке с координатами  $r$  и  $z$  в момент времени  $t$ ,  $W_i$  – скорость ее протекания в данной точке в момент времени  $t$ .

Скорости химических реакций [144] описывались с помощью уравнений Аррениуса, а скорость испарения воды [145] с помощью уравнения Герца-Кнудсена:

$$W_i(r, z, t) = k_{0i} \cdot T(r, z, t)^{n_i} \cdot \exp\left(-\frac{Ea_i}{R \cdot T(r, z, t)}\right); \quad (2.10)$$

$$W_e \sim W_0 \cdot p_{sat} \sqrt{\left(\frac{\mu_w}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T(r, z, t)}\right)}, \quad (2.11)$$

где  $k_{0i}, Ea_i, n_i$  – предэкспоненты, энергии активации и показатели степенной части температурной зависимости каждой реакции.  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $W_0$  – коэффициент испарения воды при нормальных условиях,  $\mu_w$  – молярная масса воды, а  $p_{sat}$  – давление насыщенных паров воды при температуре протекания процесса. Данная оценка достаточно неплохо согласуется с данными предварительно проведенных экспериментов.

Потери тепла, связанные с его уносом из объема образца топлива выходящими раскаленными газами, учтены простой оценкой:

$$Q_i(r, z, t) = C_{p,i} \cdot W_i(r, z, t) \cdot (T(r, z, t) - T_e) \quad (2.12)$$

Радиационные потери за счет излучения тепла внешними поверхностями образца топлива в течение большей части времени протекания процесса существенно превосходят вышеприведенную величину. Однако, она имеет значение на начальных этапах газификации.

Скорость фильтрации атмосферного кислорода в глубину слоя топлива рассчитывалась согласно закону Дарси [146]:

$$u(r, z, t) = -\frac{K}{\nu} \cdot \frac{\partial P_s}{\partial r}, \quad (2.13)$$

где  $K$  – проницаемость пористой структуры,  $\nu$  – динамическая вязкость паров,  $P_s$  – избыточное давление газов. Оценка максимального избыточного давления кислорода проведена исходя из предположения, что вблизи раскаленной до 1300 К

поверхности топлива идеальный газ с парциальной концентрацией  $0,2 \cdot n_{air}$  будет иметь избыточное давление около 17 кПа.

Система уравнений решалась с помощью сетки, схема которой представлена на рис. 2.12б, с использованием следующих начальных и граничных условий:

$$\left\{ \begin{array}{l} t = 0, 0 < r < R_{max}, 0 < z < Z_{max}: \\ \quad T(r, z, t) = T_0, c_i(r, z, t) = c_0; \\ t > 0, 0 < r < R_{light}, z = Z_{max}: \\ \quad -\lambda \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial r} = \alpha(T(r, z, t) - T_e) + \varepsilon \sigma(T(r, z, t)^4 - T_e^4); \\ t > 0, R_{light} < r < R_{max}, z = Z_{max}: \\ \quad -\lambda \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial r} = \alpha(T(r, z, t) - T_e) + \varepsilon \sigma(T(r, z, t)^4 - T_e^4); \\ t > 0, 0 < r < R_{light}, z = 0: \\ \quad \lambda \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial r} = q + \alpha(T(r, z, t) - T_e) + \varepsilon \sigma(T(r, z, t)^4 - T_e^4); \\ t > 0, R_{light} < r < R_{max}, z = 0: \\ \quad \lambda \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial r} = \alpha(T(r, z, t) - T_e) + \varepsilon \sigma(T(r, z, t)^4 - T_e^4); \\ t > 0, r = R_{max}, 0 < z < Z_{max}: \\ \quad -\lambda \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial r} = \alpha(T(r, z, t) - T_e) + \varepsilon \sigma(T(r, z, t)^4 - T_e^4); \\ t > 0, r = 0, 0 < z < Z_{max}: \\ \quad \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial r} = 0. \end{array} \right. \quad (2.14)$$

Здесь  $R_{light}$  – радиус освещенного пятна на поверхности порции топлива,  $q$  – интенсивность светового потока. Численные параметры, использованные при расчетах процесса газификации ВУС, приготовленной на основе фильтр-кека каменного угля марки Г, представлены в табл. 2.3. Кинетические параметры химических реакций, а также их тепловые эффекты представлены в табл. 2.4.

Таблица 2.3 – Численные значения использованных параметров (ВУС на основе фильтр-кека угля марки Г)

Характеристика	Ед. изм.	Значение
$C_{pf}$	Дж/(кг К)	1880
$C_{pw}$	Дж/(кг К)	4187
$C_{pCO}$	Дж/(кг К)	1257
$C_{pCO_2}$	Дж/(кг К)	1326
$C_{pf}$	Дж/(кг К)	1280
$\rho_f$	кг/м <sup>3</sup>	1370
$\rho_w$	кг/м <sup>3</sup>	1000
$\lambda_f$	Вт/(м К)	0,44
$\lambda_w$	Вт/(м К)	0,56
$R_{max}$	мм	1,5
$Z_{max}$	мм	1,0
$R_{light}$	мм	0,75
$\phi_w$	–	0,4
$\phi_f$	–	0,6
$T_e$	К	293
$T_{fr}$	К	273
$\varepsilon$	–	0,9
$\mu_w$	кг/моль	0,018
$\alpha$	Вт/м <sup>2</sup> К	8
$W_0$	кг/(м <sup>2</sup> с)	$1,275 \cdot 10^{-5}$
$d$	мм	0,15
$K$	м <sup>2</sup>	$2,2 \cdot 10^{-11}$
$\nu$	Па · с	$4 \cdot 10^{-5}$
$p_s^{max}$	кПа	17

Интенсивность светового потока, осуществляющего нагрев порции топлива, варьировалась в диапазоне от 30 до 70 Вт/см<sup>2</sup> для смесей на основе торфа и бурого угля. Для ВУС, приготовленных на основе фильтр-кека каменного угля интенсивность нагрева устанавливалась в диапазоне 400–600 Вт/см<sup>2</sup>. Как уже

отмечено выше, интенсивность падающего света должна быть пропорционально больше указанных значений интенсивности нагрева ( $700\text{--}1100\text{ Вт/см}^2$ ). Запас воздуха вокруг порции топлива задавался соответственно свободному объему камеры-реактора ( $6\text{ см}^3$ ). Приток воздуха в камеру задавался на уровне потока, соответствующего 30 % производительности насоса газоанализатора. Таким образом, максимальная производительность реакций окисления соответствовала условиям на поверхности слоя топлива ( $C_{O_2}=20\text{ об.}\%$ ).

Система дифференциальных уравнений решалась методом двойной прогонки [147, 148] на прямоугольной равномерной сетке размером  $300\times 100$  в направлениях  $R$  и  $Z$  соответственно. Шаг по времени вычислялся адаптивно в зависимости от значения производных температуры по времени. Минимальное и максимальное значения шага составляли  $10^{-5}\text{ с}$  и  $10^{-2}\text{ с}$  соответственно. Интегрирование проводилось до момента, когда изменение концентрации углерода на границе освещенной области в течение одного шага становилось меньше  $10^{-6}$  от текущего значения.

Математическая модель оптимизирована для работы в многопоточном режиме (с использованием всех доступных процессорных ядер) за счет параллельного запуска решения нескольких задач для различного набора начальных условий. Такой подход позволил существенно увеличить скорость вычислений при варьировании ключевых параметров (интенсивность светового потока, размер освещенной области, состав топливной смеси) в широком диапазоне значений.

Стоит отметить, что несмотря на очевидную простоту модели, результаты расчета в плане динамики газогенерации, а также пространственной динамики выгорания топлива при различной интенсивности нагрева довольно хорошо коррелируют с экспериментальными данными. Модель может быть применена для предсказания особенностей протекания процесса в ходе его масштабирования.

Таблица 2.4 – Кинетические параметры химических реакций [149]

Реакция	$E_a$ , Дж/моль	$k_0$ , кг/с	$Q$ , МДж/кг	$n$
$C + O_2 = CO_2$	73097	33,1	9,30	0,5
$C + 0.5O_2 = CO$	149901	223,3	4,30	1
$C + H_2O = H_2 + CO$	147407	70	-4,68	1
$C + CO_2 = 2CO$	355300	1876,7	-3,92	0

#### 2.4. Выводы по второй главе

1. Описана методика приготовления смесевых водоугольных топлив из отходов обогащения каменных углей, бурого угля и торфа. Обобщены свойства использованных компонентов и их вклад в свойства полученных смесей. Рассмотрены вопросы воспроизводимости результатов экспериментов.
2. Сформулирована новая методика комплексного исследования влияния лазерного импульсного нагрева на процесс распыления и дальнейшего зажигания капель ВУС. Описаны основные использованные методики экспериментального исследования процессов формирования и распространения топливного аэрозоля. Детально описан использованный в данной работе подход прогнозирования времени задержки зажигания ВУС с использованием данных эксперимента и математической модели зажигания водонаполненных топливных композиций. Указаны пределы погрешностей измерения основных параметров.
3. Детально описана методика экспериментального исследования процессов зажигания и горения композитных топлив при радиационном и конвективном нагреве. Рассмотрены основные использованные средства измерения и особенности проведения измерений в зависимости от способа нагрева ВУС.
4. Сформулирован оригинальный подход для исследования процесса газификации ВУС под действием экстремального нагрева сфокусированным пучком видимого света. Рассмотрены особенности предложенного подхода при использовании в качестве источника нагрева непрерывного и импульсного лазерного излучения, а также некогерентного источника (галогеновая лампа).

Представлена схема стенда, позволяющего проводить комплексное исследование протекающего процесса (бесконтактная термометрия, газоанализ, мониторинг изменения массы образца) с минимальными изменениями конструкции. Оценены погрешности измерений для всех использованных методик.

5. Описаны основные элементы адаптированной математической модели процесса аллотермической газификации ВУС под действием мощного потока электромагнитного излучения. Представлены использованные исходные данные, а также начальные и граничные условия.

### ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА ПРОЦЕСС РАСПЫЛЕНИЯ И ЗАЖИГАНИЯ ВУС

Для оптимизации процессов зажигания твердых и жидких топлив, как правило, используются три подхода [115, 150]:

- уменьшение размеров порций (капель) топлива, подаваемых в камеры сгорания;
- увеличение температуры в камере сгорания;
- изменение химического состава топлива с добавлением легко воспламеняемых компонентов.

Первый подход обычно связан с конструкцией распылительных устройств (форсунки, инжекторы) и на текущем техническом уровне большинство коммерчески доступных систем работают вблизи технического предела измельчения топлива [151]. Дальнейшее снижение размеров частиц топливного аэрозоля требует разработки новых подходов и исследования особенностей их применения [152].

Второй вариант представляет собой наиболее тривиальный подход к решению задачи ускорения зажигания и являлся наиболее популярным в начале XX века. Однако, рост температур в камерах сгорания возможен лишь до определенного предела, задаваемого скоростью окисления топлива при заданной температуре и удельной калорийностью этого топлива. Таким образом, применительно к ВУС, приготовленным из отходов углеобогащения или низкокалорийных ископаемых топлив, рост рабочей температуры [5, 115] имеет смысл только до 700–800 °С. Поддержание больших температур требует использования дополнительного подогрева за счет стороннего источника.

Добавление различных легко воспламеняемых добавок (как правило, различные нефтепродукты или растительные масла) позволяет [126] заметно ускорить зажигание ВУС, однако приводит к осложнениям с составом продуктов сгорания (резкий рост производства оксидов азота, альдегидов и органических

кислот). Использование многокомпонентных смесевых топлив осложняется проблемами, связанными со стабильностью их свойств в ходе хранения, а также ростом пожарной опасности хранения смесей, содержащих повышенное в сравнении с углями количество летучих веществ.

Расширение применения в промышленности различных отходов и топлив с длительными временами задержки зажигания требует поиска новых способов оптимизации их зажигания. Среди трех рассмотренных традиционных подходов только первый не связан с преодолением фундаментальных проблем горения или необходимостью внесения в состав топлива сторонних химических веществ. Однако, достижение более мелкого распыления ВУС с помощью гидропневматических устройств также уже практически достигло технологического предела.

Использование сторонних источников с высокой плотностью теплового потока (лазеры, микроволновые нагреватели) для ускорения зажигания приводит к росту стоимости нагревательной установки, а также сложности ее конструкции, т.к. такие системы должны работать в значительной части объема топки. Соответственно, мощность таких подогревателей будет расти пропорционально производительности горелочной системы. В связи с вышеизложенным, достаточно привлекательной выглядит возможность использовать мощные импульсные источники тепла не в качестве тривиальных нагревателей, ускоряющих рост температуры топлива за счет своей энергетики, а позволяющих обеспечить более мелкодисперсную фрагментацию ВУС. Такой подход потенциально требует существенно меньших затрат энергии от внешнего источника, при отсутствии жестких ограничений по степени измельчений капель ВУС.

### **3.1. Исследование структуры аэрозольного потока ВУС, получаемого с помощью традиционных подходов**

Размеры частиц (капель) аэрозоля, получаемых при распылении ВУС, зависят как от конструкции применяемой системы распыления, так и от характеристик

ВУС (вязкость, плотность, соотношение твердой и жидкой фракций). Применение для распыления ВУС серийных (пусть и частично модифицированных) форсунок, созданных для подачи в топку жидкого топлива, является общепринятым подходом, позволяющим достичь существенной экономии средств при внедрении ВУС для отопления котлов. Типовые форсунки, применяемые в массово используемых котельных системах на жидком топливе [153], выдают аэрозоль со средним размером капель до 0,5 мм. Значительно более дорогие системы подачи топлива, построенные для работы с сильно измельченным порошком высокосортных углей (размер частиц 30–90 мкм) позволяют при работе на высоких давлениях получать более мелкие фракции аэрозольных частиц [154].

Предварительная проработка вопроса в рамках данной диссертационной работы показала, что достаточно тонкое распыление ВУС практически реализуемо при использовании простых форсунок механического распыления [155, 156]. Характеристики аэрозоля сильно зависят от рецептуры смеси и применяемых режимов распыления. Для адекватной оценки параметров аэрозоля, получаемого из рассматриваемых в работе ВУС, созданы стенды, описанные в п. 2.2. С их помощью проводился анализ закономерностей распыления ВУС, приготовленных на основе фильтр-кека каменного угля марки «Г» с помощью форсунок мелкодисперсного распыления. Полученная в результате данного исследования информация легла в основу оценки эффективности предлагаемой методики сверхтонкого распыления ВУС под действием лазерных импульсов.

На рис. 3.1 показаны распределения частиц топливного аэрозоля по размерам и скоростям для ВУС (70 мас.% воды), обладающей относительно высокой текучестью [116]. Кинематическая вязкость смеси в данном случае составляла порядка  $(2 \div 3) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ . Распределения измерялись при комнатной температуре на различных расстояниях от форсунки ТФ0901, позволяющей получить мелкодисперсный аэрозоль.

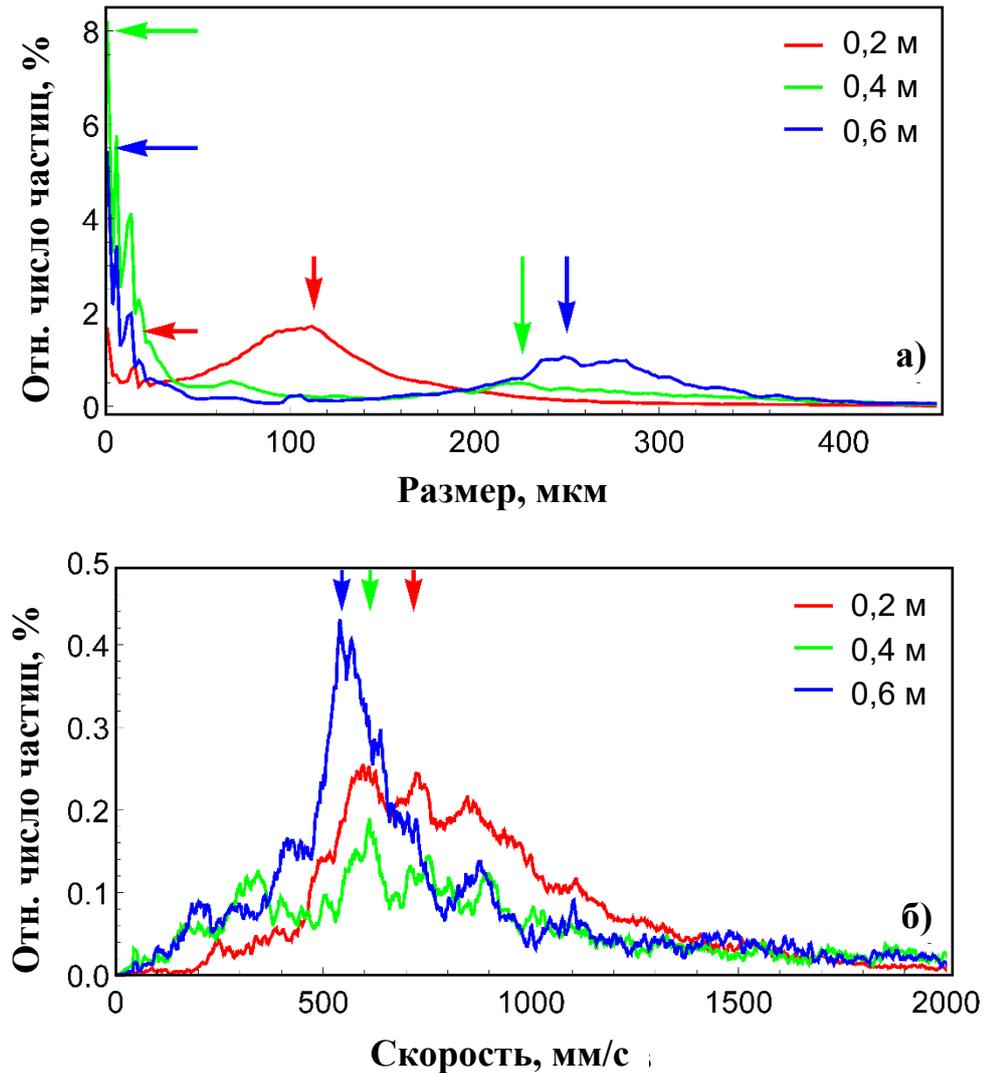


Рисунок 3.1 – Распределения частиц аэрозоля ВУС по размерам (а) и скоростям (б) на различных расстояниях от форсунки

Такая форсунка способна устойчиво работать с ВУС, приготовленными на основе фильтр-кеков и имеющими не более 30 мас.% твердой фазы. При больших концентрациях частиц фильтр-кека вероятность засора форсунки была практически 100 %. Стоит отметить, что фильтр-кеки, содержащие довольно большое количество флокулянтов (вследствие особенностей процесса флотационного обогащения углей) гораздо хуже проходят сквозь внутренние каналы форсунок, чем аналогичные по размерным показателям порошки углей или коксового отсева. Соответственно, процесс распыления ВУС, приготовленных из

отходов обогащения углей, при прочих равных требует приготовления смесей с большим содержанием воды.

Капли таких суспензий относительно прозрачны и могут иметь размер, значительно отличающийся от среднего размера частиц угольного порошка (~120–140 мкм). Полученное распределение частиц аэрозоля по размерам показывает, что после выхода из форсунки имеются две основные фракции аэрозоля с наиболее вероятными размерами частиц около 120 мкм и менее 20 мкм (пики распределения, отмеченные красными стрелками на рис. 3.1). Анализ видеоряда позволяет заключить, что мелкодисперсная фракция преимущественно представляет собой капли воды, содержащие небольшое количество частиц мелкой угольной пыли (размеры менее 5 мкм).

Крупнодисперсная фракция частиц аэрозоля довольно близко соответствует исходному размеру частиц фильтр-кека, однако имеет заметно больший разброс размеров. Полученный результат обусловлен влиянием процессов агломерации твердых частиц под действием капиллярных сил. Агломерация мелких частиц угольного порошка приводит к формированию левого крыла распределения вблизи его пика (120 мкм), а агломерация крупных частиц обуславливает форму правого крыла распределения. Представленные на рис. 3.1 зависимости построены на основании анализа размеров и скоростей более, чем трех миллионов частиц, и поэтому могут считаться статистически достоверными.

Из геометрических соображений следует, что по мере удаления от форсунки облако аэрозоля занимает все больший объем, а объемная плотность частиц аэрозоля падает пропорционально росту объема конуса, занятого потоком аэрозоля. Для дистанций 0,2 м, 0,4 м и 0,6 м от форсунки объемные плотности должны относиться как  $1 : 0,125 : 0,037$ . Фактически измеренное соотношение объемных плотностей частиц для аэрозоля, состоящего преимущественно из воды, составляет  $1 : 0,119 : 0,03$ , а для аэрозоля ВУС различие еще больше  $1 : 0,46 : 0,12$ . Можно сделать два заключения:

- вода, содержащаяся в составе обеих фракций капель ВУС, испытывает значительное влияние процессов испарения. Размеры капель уменьшаются по мере их движения даже при комнатной температуре;

- процессы коагуляции достаточно интенсивно протекают в потоке аэрозоля по мере его распространения от форсунки. Их доминирование над процессами распада капель наглядно подтверждается аномально медленным спадом объемной плотности частиц аэрозоля по мере их удаления от форсунки.

Распределения частиц по размерам в более удаленных сечениях факела распыления так же показывают вклад процессов агломерации – наивероятнейший размер частиц мелкодисперсной фракции растет по мере удаления от форсунки. Это связано с тем, что самые мелкие капли сохнут быстрее крупных в результате действия капиллярных сил (кривизна поверхности мелких капель больше, а значит больше поверхностное натяжение и, в следствие этого, капиллярное давление). С другой стороны, агломерация капель также приводит к росту их размеров.

На расстоянии 0,4 м от форсунки происходит очевидное расползание крупнодисперсной фракции по широкому диапазону размеров в силу вышеотмеченного набора эффектов. В результате, правый пик распределения вырождается в широкую долину с рядом мелких пиков. Т.е. вероятность взаимодействия крупных частиц ВУС (с размерами более 300 мкм) становится довольно близкой к вероятности существования мелких (с размерами менее 100 мкм).

По мере дальнейшего распространения топливного аэрозоля происходит окончательное перераспределение размеров частиц, но на расстояниях более 0,6 м процесс сильно замедляется. Можно предположить, что большая часть избыточной влаги, содержащейся на поверхности капель ВУС, к этому моменту уже испарилась. Испарились или коагулировали с крупными и мелкие водяные капли. В то же время, средние расстояния между частицами стали достаточно большими, чтобы вероятность взаимодействия (и соответственно, агломерации) снизилась до близких к нулю величин. Таким образом, распределение по размерам,

представленное синей кривой на рис. 3.1а, правомерно считать соответствующим равновесному для данного набора условий (температуры и влажности в рабочем объеме). Этот результат обусловлен тем, что по мере распространения аэрозоля вдоль отрезка 0,4–0,6 м от форсунки спад объемных плотностей происходит уже заметно ближе к тем соотношениям, что требует геометрическая оценка (в 3,9 раза для водного аэрозоля, в 3,8 для ВУС).

Распределение частиц по размерам позволяет оценить и соотношения объемов частиц аэрозоля, приходящихся на мелкодисперсную и крупнодисперсную фракции. Несмотря на то, что число мелких частиц значительно больше, чем крупных (до 8 % при размерах менее 20 мкм на расстоянии 0,4 м от форсунки), их суммарный объем не превышает 0,05 промилле от всего объема аэрозоля. Доли суммарных объемов мелкодисперсной фракции составляют  $3 \cdot 10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$  и  $1,5 \cdot 10^{-5}$  на расстояниях 0,2 м, 0,4 м и 0,6 м, соответственно. При этом крупнодисперсная фракция (внутри ширины пика на полувысоте) содержит в себе от 0,29 до 0,68 всего объема аэрозоля на расстояниях 0,2 м и 0,6 м, соответственно.

Наивероятнейший размер частиц ВУС по мере удаления от форсунки растет с 120–140 мкм до 270–280 мкм. Учитывая то, что капли воды с микрометровыми частицами фильтр-кека имеют значительно меньшую плотность, чем капли ВУС, мелкодисперсная фракция испытывает заметно большее аэродинамическое торможение. Это значит, что по мере распространения аэрозоля избыточная влага будет отделяться от ВУС. Однако, учитывая то, что на мелкодисперсную фракцию приходится очень малая часть объема топливной смеси, выделенный эффект не может стать определяющим. Крупнодисперсная фракция теряет некоторое количество, содержащейся в ней воды, за счет испарения.

Распределение частиц топливного аэрозоля по скоростям показано на рис. 3.1б. Видно, что по мере удаления от форсунки распределение приобретает все более ярко выраженный максимум. Наиболее вероятные скорости смещаются в сторону меньших величин (с  $\sim 800$  мм/с до  $\sim 550$  мм/с), что отражает торможение потока об атмосферу. Оба эти эффекта показывают, что поток избавляется от

легких частиц, которые интенсивно тормозятся воздухом. Возникновение узкого пика распределения означает, что поток начинает двигаться более компактной массой, запаздывающих и опережающих частиц становится все меньше. Вся описанная выше эволюция распределений частиц по размерам и скоростям происходит в течение менее одной секунды.

Используя полученные распределения частиц по размерам, а также исходные данные по влажности смеси (в предположении однородного распределения ее компонентов по объему частиц), можно с помощью математической модели [3, 115] рассчитать времена задержки зажигания частиц ВУС и оценить скорость потери ими влаги при распылении аэрозоля в топку с заданной температурой стенок. На рис. 3.2 показаны зависимости температур поверхности частиц ВУС от времени радиационного нагрева.

На рис. 3.2а видно, что при начале нагрева, температуры капель ВУС различного размера довольно плавно растут, а потом происходит резкий скачок температуры поверхности, который и соответствует моменту гетерогенного зажигания. Размер частиц определяет величину скачка температуры, обусловленного балансом тепловых эффектов горения топлива и радиационных потерь тепла. Площадь под кривой, выше уровня начальной температуры топки (в данном случае – 873 К) определяет вклад частички в разогрев печи. Можно заключить, что наиболее эффективно горение частиц с размером более 200 мкм и время задержки их зажигания в общем случае превосходит 0,5 с.

На рис. 3.2б показано, что к моменту зажигания капель ВУС с размером ~200 мкм практически весь аэрозоль теряет около половины всей содержащейся в составе суспензии влаги. При работе топки в режиме с более высокой температурой, процессы сушки и зажигания топлива пойдут еще быстрее.

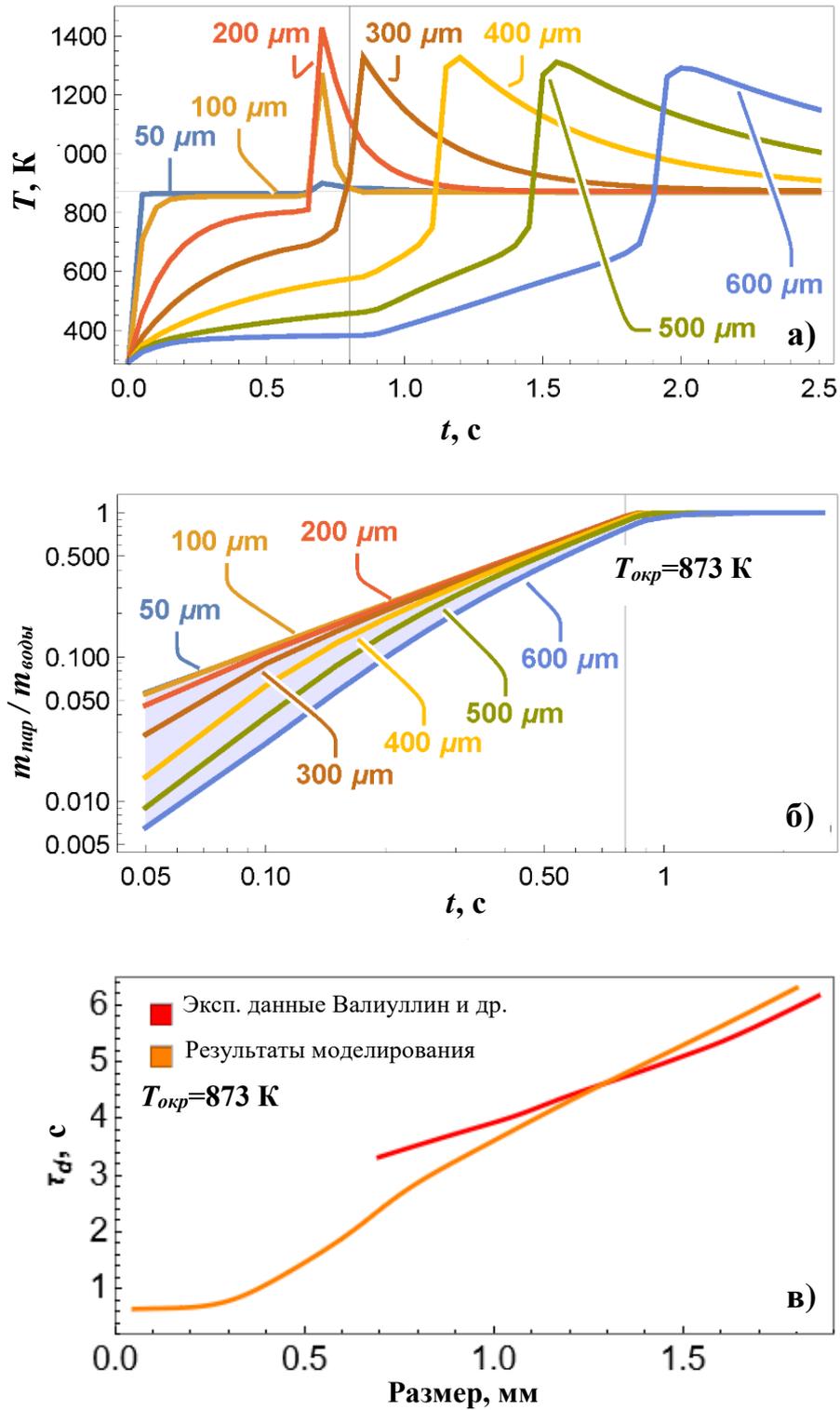


Рисунок 3.2 – Расчетные зависимости температур поверхности частиц ВУС от времени при их радиационном нагреве (а); зависимость доли испарившейся влаги, из состава ВУС от времени (б); времена задержки зажигания частиц аэрозоля с различными размерами (измеренные в [157] и оригинальный расчет)

На рис. 3.2в показано, что рассчитанные значения времен задержки зажигания удовлетворительно коррелируют с полученной из экспериментальных данных зависимостью, представленной в [157].

Представленные выше результаты показывают, что ВУС с большим содержанием воды (70 мас.%) с помощью традиционного подхода могут быть распылены в аэрозоль со средним установившимся размером частиц около четверти миллиметра. Скорости потока в заданных условиях не превышают одного метра в секунду. Аэрозоль способен довольно быстро зажигаться, однако, такие топлива обладают достаточно низкой калорийностью в силу малого содержания горючих компонентов (вдвое ниже, чем у фильтр-кека, производимого обогатительной фабрикой). Удельная теплота сгорания таких смесей не превысит 7 МДж/кг.

Первые попытки распыления смесей с большим содержанием углеродной части показали, что для этого требуются форсунки с большими сечениями внутренних каналов, что приводит к заметному росту размеров частиц аэрозоля. Такая система распыления также позволяет работать без систематических засоров с более вязкими топливами [117]. Для составления более широкой оценки закономерностей распыления ВУС традиционными способами также исследовано распыление топливной смеси, содержащей 30 мас.% воды и 10 мас.% отработанного моторного масла. Распределения по размерам частиц аэрозоля ВУС (массовая доля фильтр-кека 60 %) распыляемого с помощью форсунки, конструктивно подобной ранее использованной (с вдвое большим сечением внутренних каналов), представлены на рис. 3.3.

Очевидно, что распыление более густой ВУС обладает теми же основными закономерностями, что и в ранее представленном случае. Регистрировались две фракции капель аэрозоля с размерами менее 100 мкм и 200–500 мкм. По мере удаления от форсунки, происходит перераспределение численности фракций с изменением наиболее вероятных размеров капель. На расстоянии 0,4 м от форсунки зарегистрирована область активного перемешивания аэрозоля, где

эффекты испарения воды (преимущественно мелкодисперсная фракция) и агломерации/фрагментации капель приводят к формированию итогового распределения по размерам. Таким образом, финальное распределение размеров капель в облаке аэрозоля ВУС представляет собой смесь двух размерных фракций в соотношении около 3 : 1 в пользу мелкодисперсной фракции. Однако, в данном случае мелкодисперсная фракция может содержать значительно больше частиц фильтр-кека в составе капель в силу их большего среднего размера.

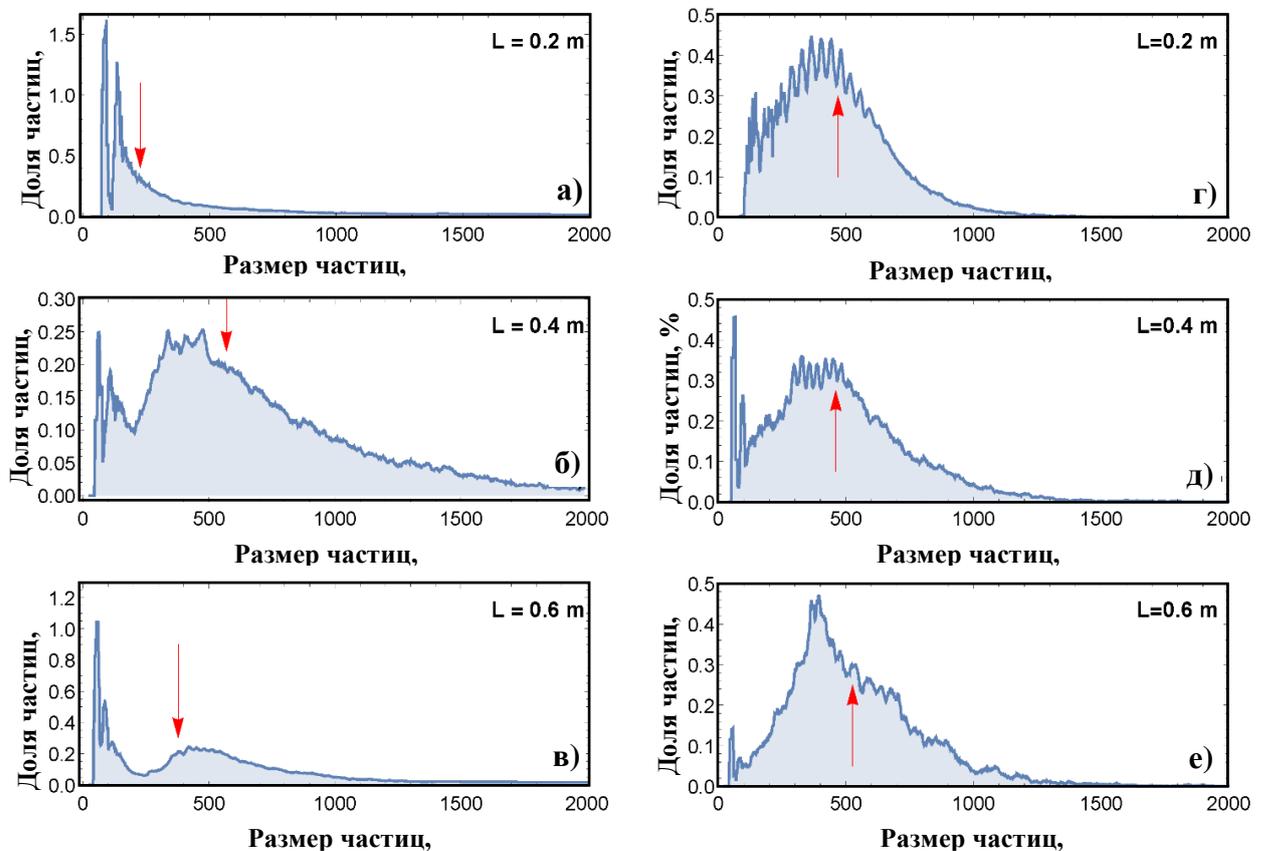


Рисунок 3.3 – Распределения капель аэрозоля ВУС (а, б, в) и ВУС с примесью отработанного моторного масла (г, д, е) по размерам на различных расстояниях от форсунки для случая крупнодисперсного распыления

Оценка соотношений объемов капель показывает, что крупнодисперсная фракция содержит большую массу топлива, чем в случае мелкодисперсного распыления (до 90 %). При этом мелкодисперсная фракция имеет заметно больший разброс размеров частиц.

Исследование закономерностей распыления ВУС с примесью нефтепродуктов показывает, что несмотря на низкую массовую долю примеси, она существенно влияет на свойства аэрозоля. Так, доля мелкодисперсной фракции на всех этапах распространения аэрозольного облака становится значительно меньше, а распределение по размерам крупнодисперсной части аэрозоля приобретает более узкий пик. С одной стороны, выделенный эффект связан с тем, что нефтепродукты в составе ВУС играют роль пластификатора, улучшая взаимодействие воды и твердого компонента. Т.е. снижая вероятность разделения смеси на фракции с доминированием определенного компонента.

Данная топливная смесь содержит вдвое меньше воды, чем в ранее рассмотренном случае (с 70 мас.% воды), что и является, скорее всего, фактором, определяющим малую долю мелкодисперсной фракции в целом.

Наиболее вероятные размеры капель топливного аэрозоля ВУС (40 мас.% воды) и ВУС с примесью нефтепродуктов (30 мас.% воды и 10 мас.% отработанного моторного масла) является достаточно близкими (500–550 мкм). Однако, в силу различия ширины пика распределений, средние размеры капель ВУС все же несколько меньше. Учитывая, что рабочее давление форсунок в обоих сериях экспериментов было одинаковым (2 атм.) и меньшую степень фрагментации потока, логично предположить, что его скорость будет заметно больше, чем в выше рассмотренном случае. Распределения капель аэрозоля ВУС (а, б, в) и ВУС с примесью отработанного моторного масла (г, д, е) по скоростям на различных расстояниях от форсунки представлены на рис. 3.4 (для случая крупнодисперсного распыления). Видно, что для обеих топливных смесей картина сильно отличается от полученной ранее.

Аэрозоль ВУС на начальных стадиях представляет собой поток с очень широким распределением по скоростям (рис. 3.4а). Причем максимальные скорости достигают 10 м/с. Это значит, что по мере удаления от форсунки, происходит расползание облака вдоль направления распространения. Распределения, снятые на расстояниях 0,4 м и 0,6 м, показывают, что по мере

удаления от форсунки происходит торможение самых быстрых и самых медленных капель и на расстоянии более 0,6 м поток имеет заметно меньший разброс скоростей (рис. 3.4б – рис. 3.4в). Средняя скорость движения потока соответствует значению 3,5–4 м/с и по мере дальнейшего распространения может только снижаться за счет аэродинамического торможения.

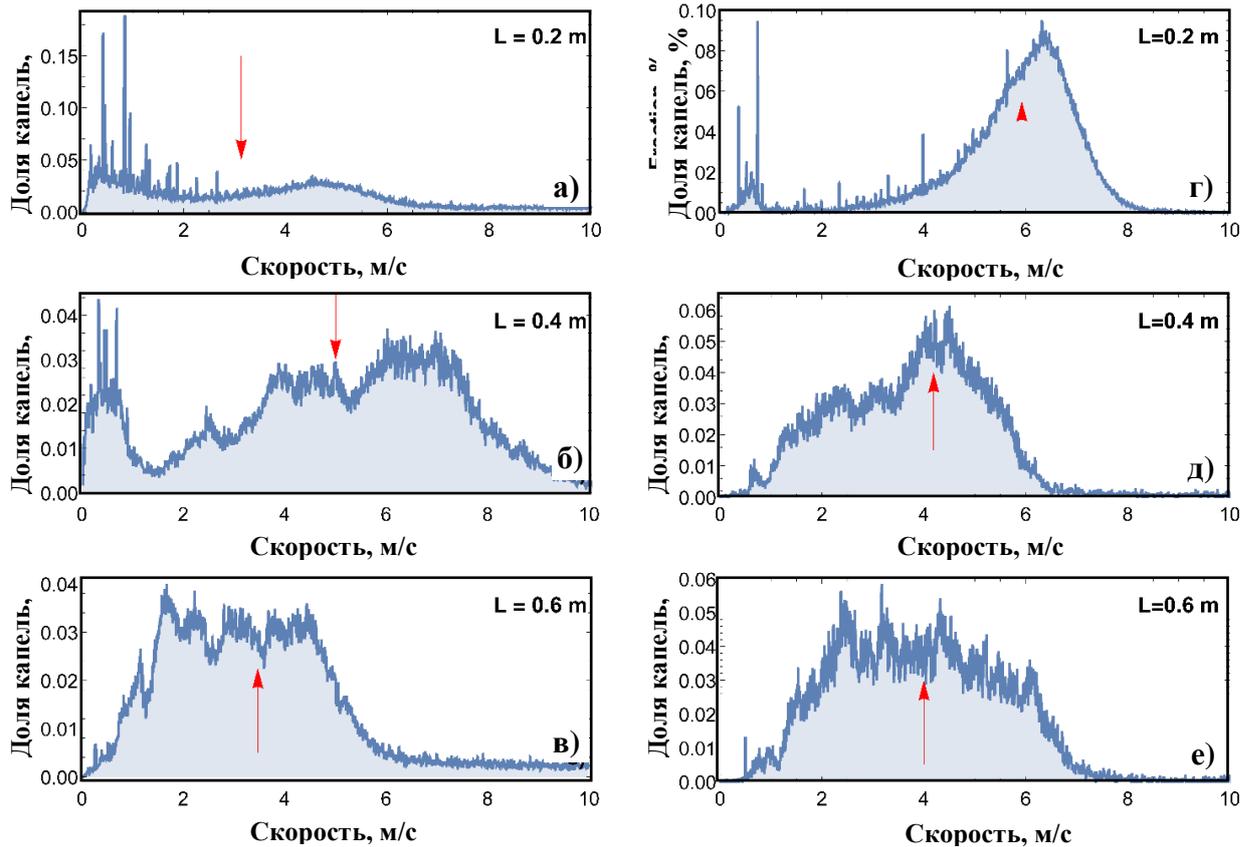


Рисунок 3.4 – Распределение капель аэрозоля ВУС (а, б, в) и ВУС с примесью отработанного моторного масла (г, д, е) по скоростям на различных расстояниях от форсунки для случая крупнодисперсного распыления

Аэрозоль ВУС с примесью отработанных нефтепродуктов показывает иную динамику скорости капель (рис. 3.4г – рис. 3.4е). После выхода из форсунки большая часть капель распространяется в виде достаточно компактного облака с небольшим разбросом скоростей ( $V_{наивер} \sim 6,5$  м/с). При этом регистрировалось небольшое количество запаздывающих капель, имеющих на порядок меньшие скорости. По мере удаления от форсунки, растет ширина главного максимума

распределения, а средняя скорость снижается до 4 м/с. Причем, как и в случае с простой ВУС, распределение, в итоге, приобретает довольно плоскую вершину. Т.е. вероятности существования в потоке капель со скоростями 3,0–4,5 м/с довольно близки.

Таким образом, можно заключить, что крупнодисперсное распыление водотопливной суспензии приводит к формированию потоков, имеющих заметный разброс скоростей, вследствие чего происходит существенное размытие облака вдоль направления распространения. Взаимодействие капель в свободном пространстве приводит к установлению достаточно широких распределений скоростей потока с четко выраженными краями. Такие потоки распространяются с высокими средними скоростями (~4 м/с), что ужесточает требования к размерам камеры сгорания. С другой стороны, наивероятнейший размер капель (0,5 мм) задает достаточно высокую планку по временам задержки зажигания такого топлива. Несмотря на то, что средние (наивероятнейшие) размеры и скорости капель аэрозоля достаточно близки после завершения первичной эволюции его параметров, расход ВУС и ВУС с примесью нефтепродуктов заметно отличается (11,2 и 12,1 мл/с при давлении на входе в форсунку ~2 атм.). С учетом того, что при добавлении нефтепродуктов плотность ВУС падает всего на 2–3 %, то соответствующие массовые расходы топлива отличаются примерно на 5 % в пользу смеси, содержащей нефтепродукты.

Моделирование зажигания капель ВУС с размерами, соответствующими представленным на рис. 3.3, позволяет оценить возможные времена задержки зажигания аэрозоля и температуры его горения (рис. 3.5). На рис. 3.5а видно, что капли ВУС с добавлением отработанного моторного масла горят с большими пиковыми температурами. При этом, присутствие нефтепродуктов позволяет добиться более быстрого зажигания. Капли топливного аэрозоля с размерами, соответствующими наивероятнейшим размерам (рис. 3.3), зажигаются в течение полутора секунд и быстрее. В то же время, из рис. 3.2в и 3.5б следует, что при размерах капель менее 250 мкм время задержки зажигания уменьшается

медленнее. Это связано, в первую очередь, с тем, что поверхность теплообмена при таких размерах становится настолько маленькой, что частица топлива получает недостаточно тепла в единицу времени для эффективного испарения воды и прогрева твердой части [130, 158]. Присутствие нефтепродуктов приводит к относительно небольшому ускорению зажигания мелких частиц (рис. 3.5б).

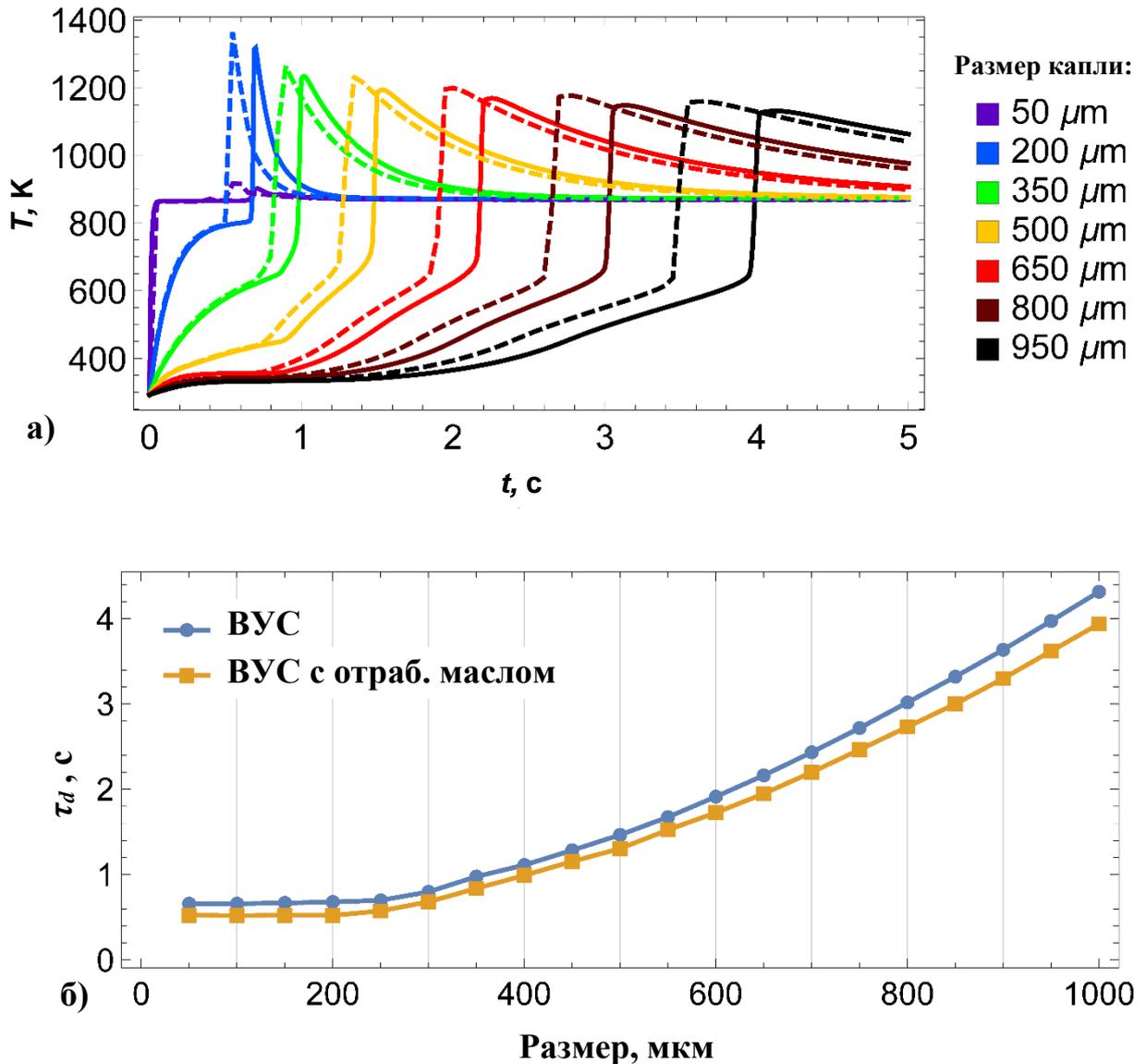


Рисунок 3.5 – Значения температуры (а) поверхности капель ВУС (сплошные кривые) и ВУС с примесью нефтепродуктов (пунктирные кривые) в течение времени нагрева. Зависимости времени задержки зажигания топливных аэрозолей (б) от размеров капель. Температура в камере сгорания  $T=873\text{ K}$

По мере роста размера капель, влияние примеси усиливается, однако можно однозначно утверждать, что использование размерного фактора является более эффективным путем ускорения зажигания. Влажность ВУС является одним из основных факторов, влияющих на время задержки ее зажигания. Однако, для капель размером менее 0,5 мм уменьшение концентрации воды в смеси с 70 мас.% до 30 мас.% приводит к ускорению зажигания менее, чем на 0,5 с. При этом более жидкая суспензия может быть распылена в аэрозоль, распространяющийся со скоростью, на порядок меньшей, чем суспензия с меньшей влажностью. Полученный результат означает, что использование более калорийных, т.е. более густых, ВУС требует либо топочных агрегатов существенно большего размера, либо организации более сложных систем распыления топлива (вихревые горелки, ротационные форсунки и др.). Усложнение конструкции системы распыления топлива позволяет использовать ВУС с удельной теплотворной способностью ~11–12 МДж/кг (фильтр-кек с ~40 мас.% воды) или до 15 МДж/кг (фильтр-кек с 30 мас.% воды и 10 мас.% отработанного моторного масла).

Отдельно стоит отметить, что использование любых методик дополнительного измельчения капель топливного аэрозоля имеет смысл на расстояниях более 0,4 м от форсунки, когда фракционный состав аэрозоля уже установился.

### **3.2. Использование мощных лазерных импульсов для сверхтонкого распыления ВУС**

Воздействие наносекундными лазерными импульсами на каплю ВУС приводит к возникновению эффектов [159], связанных с быстрым локальным нагревом поверхности частиц фильтр-кека и окружающей их воды [160]. Температура частицы растет в течение интервала времени сопоставимого с длительностью импульса и может достигать нескольких тысяч Кельвин [161, 162]. Такие температуры обуславливают возникновение очагов взрывного вскипания

воды, равно как процессов лазерной абляции [163, 164] на поверхности частичек фильтр-кека с выбросом дополнительного объема газов.

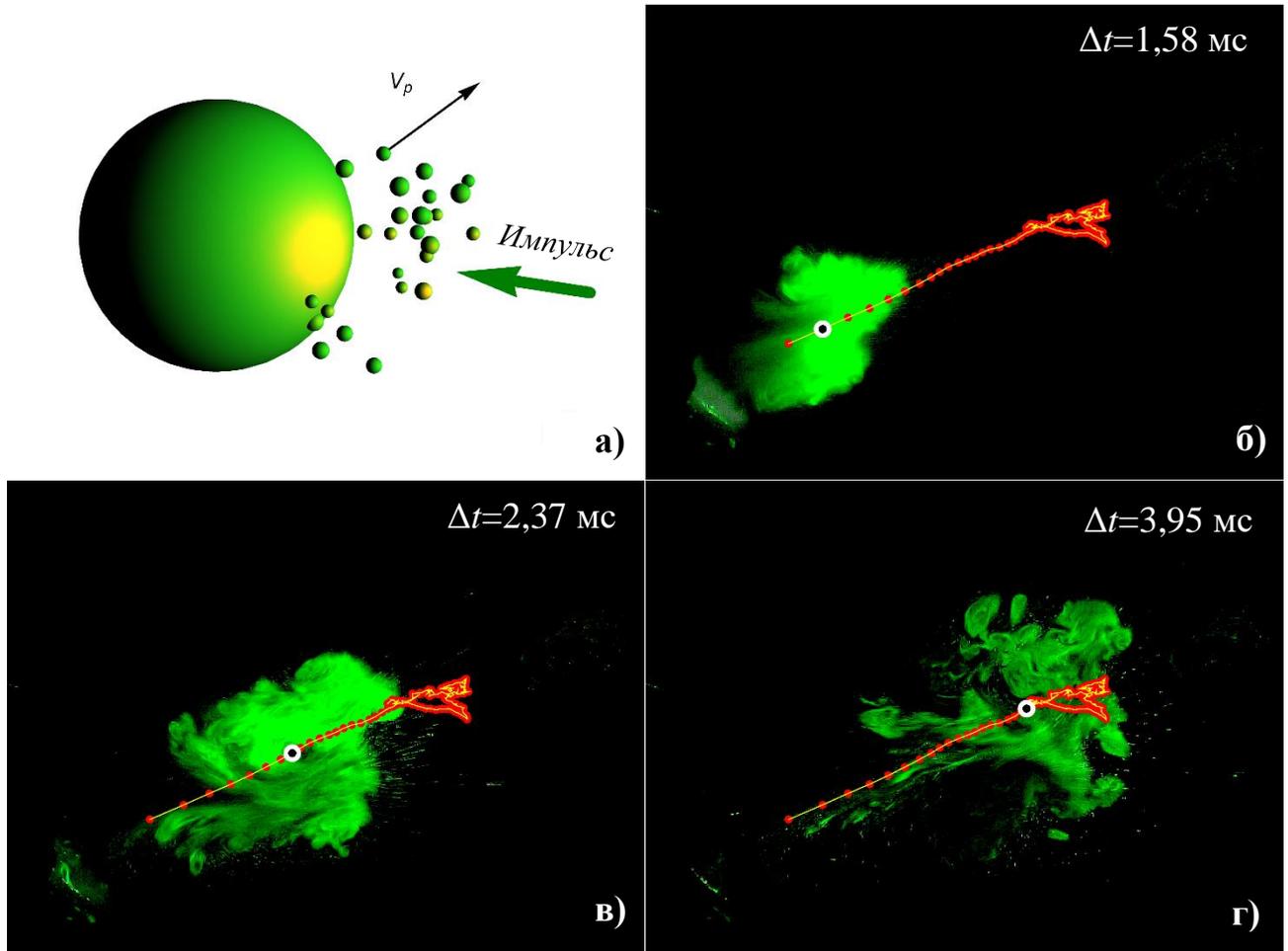


Рисунок 3.6 – Схема взаимодействия лазерного импульса с каплей ВУС (а). Последовательность видеокadres, показывающих распространение облака тонко распыленного аэрозоля, порожденного микровзрывом (б–г). Зеленое диффузное пятно – облако произведенных газов, яркие точки – частички аэрозоля. Траектория распространения облака показана красными точками

На первом этапе исследования лазерные импульсы с энергией около 100 мДж фокусировались в пятно радиусом 0,5 мм, что позволяло получить интенсивности излучения свыше 12 Дж/см<sup>2</sup>. В области фокусировки при комнатной температуре на игольчатом держателе размещалась капелька ВУС размером 1–2 мм с влажностью 40 мас.%. Таким образом, обеспечивалось гарантированное попадание

лазерного пучка в мишень. Импульсы излучались сериями по 50 шт. с частотой 2,5 Гц.

Эффект от попадания единичного импульса в каплю ВУС показан на рис. 3.6, где исходная капля ВУС располагается в нижнем левом углу. При попадании лазерного импульса в каплю ВУС в неподвижной атмосфере рабочего объема лабораторного стенда происходит выброс мелких частиц и газов, которые распространяются в направлении противоположном направлению лазерного пучка (рис. 3.6а). Выброшенные частицы (яркие мелкие объекты) распространяются гораздо быстрее, чем облако газов (диффузный объект на рис. 3.6б – рис. 3.6г).

Через пять миллисекунд после поглощения лазерного импульса частицы вылетают за границы поля зрения (горизонтальный размер областей, представленных на видеокадрах составляет ~3,5 см). Таким образом, начальные скорости частиц ( $V_p$ ) превышают 10 м/с. Видимый центр облака газов распространяется от мишени практически прямолинейно. Пройдя около 1 см, центр облака останавливается (рис. 3.6г), и начинается его диффузионное размытие (правый край траектории облака отражает его случайные колебания вблизи точки остановки). Облако газов становится практически прозрачным в течение 15–17 мс. При поглощении десятков повторных импульсов картина повторяется, при этом, время размытия газового облака начинает расти с 15–17 мс после поглощения первого импульса, до 40–45 мс после поглощения 35 импульса.

### **3.2.1. Эффект сверхтонкого распыления ВУС**

В результате попадания мощного лазерного импульса в каплю ВУС происходит интенсивное испарение воды на поверхности освещаемых частичек угля (микровзрыв), в результате чего импульсом отдачи из объема капли суспензии вырывается некоторое количество микроскопических капель воды и микрочастиц топлива. Кроме того, взаимодействие углерода и водяного пара при температурах, соответствующих условиям эксперимента, приводит к запуску паро-углеродных реакций (1.4) – (1.6). Смесь газов, получаемых в ходе взаимодействия лазерного

импульса с ВУС, должна содержать водяной пар, оксиды углерода и сопутствующие газы. Формирование и распространение тонко распыленного лазерным импульсом аэрозоля ВУС исследовалось с применением методов теневой фотографии и РТВ. На рис. 3.7 показаны распределения по размерам и скоростям частиц аэрозоля, построенные после анализа более 300 видеogramм, содержавших треки более, чем миллиона измеренных частиц. Накопление данных проводилось в течение первых трех миллисекунд после поглощения лазерного импульса каплей ВУС (т.е. до остановки облака газов). Очевидно, что наиболее вероятные размеры частиц лежат в диапазоне менее 100 мкм. По аналогии с ранее представленными данными можно предположить, что самая мелкая фракция (35–70 мкм) состоит преимущественно из микроскопических капель воды.

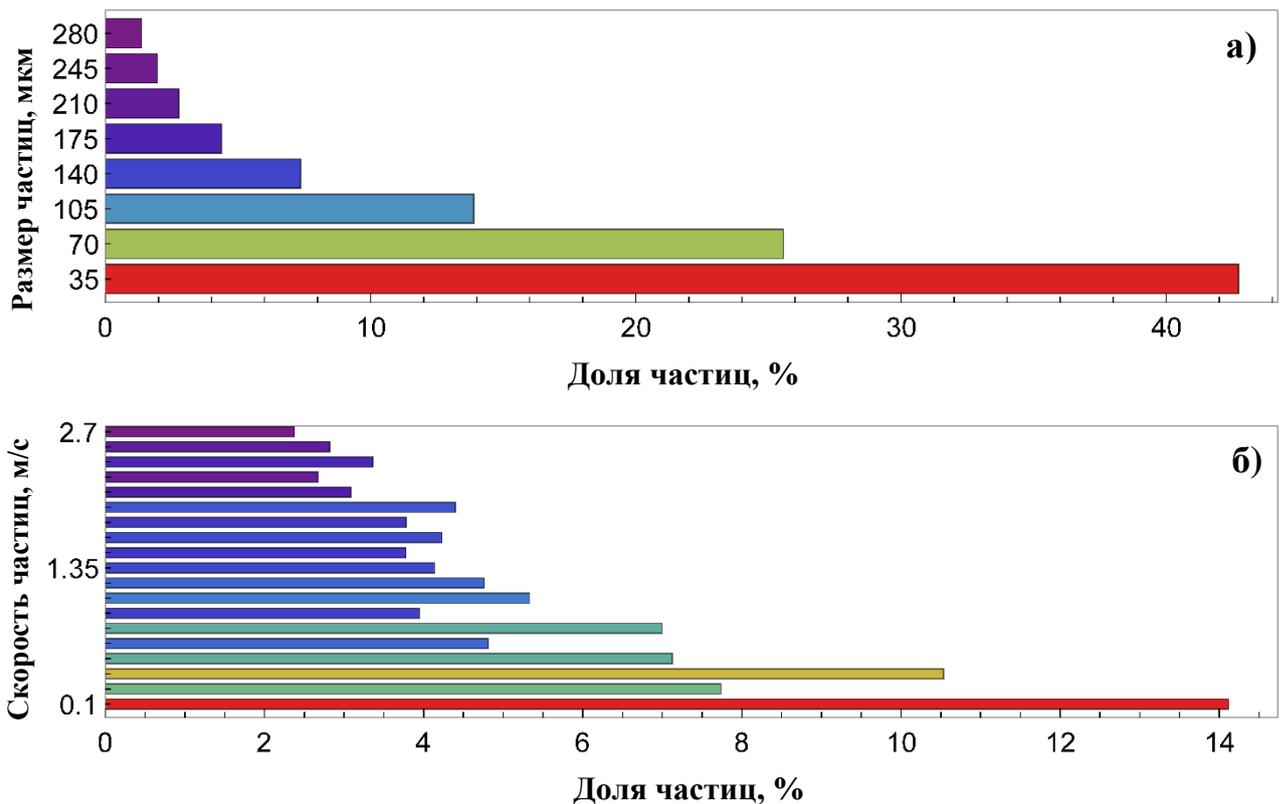


Рисунок 3.7 – Распределения по размерам (а) и скоростям (б) частиц аэрозоля полученных при взаимодействии лазерных импульсов с каплей ВУС

С учетом разрешающей способности использованной в данном эксперименте оптической системы не представляется возможным более детальный анализ распределений. Таким образом, воздействие мощными лазерными импульсами позволяет измельчить ранее полученные крупные фракции капель ВУС в 3–7 раз, до размеров около 100 мкм и менее. Представленное на рис. 3.7а распределение представляет собой монотонную функцию, т.е. сверхтонкое лазерное распыление не предполагает дополнительное разделение аэрозоля на разные фракции по размерам. Рисунок 3.7б представляет распределение частиц аэрозоля по скоростям. Видно, что наиболее вероятные скорости частиц, измеренные при таком способе распыления ВУС, значительно уступают значениям, показанным на рис. 3.1 и 3.4. С одной стороны, это обусловлено тем, что в отличие от форсунки, микровзрыв водяного пара может порождать выброс частиц, вектора скорости которых лежат в довольно большом телесном угле (до  $2\pi$  стерадиан). И их проекция на рассматриваемую плоскость, проходящую через лазерный пучок и вертикальную ось координат, оказывается очень малой. С другой стороны, мелкие частицы довольно быстро замедляются из-за взаимодействия с воздухом и в поле зрения камеры в процессе записи действительно присутствует значительное количество медленных объектов. Диапазон вероятных скоростей частиц, зарегистрированных в эксперименте, хорошо соответствует диапазону наиболее вероятных скоростей, измеренных в случае атомизации ВУС с помощью форсунки механического распыления (рис. 3.1). Однако, при этом на высокие скорости приходится достаточно большая интегральная доля частиц, совпадающая с диапазоном, свойственным процессу форсуночного распыления вязкой ВУС (рис. 3.4).

Приведенные на рис. 3.7 результаты показывают, что поглощение лазерных импульсов крупными каплями вязкой ВУС позволяет достичь дополнительной фрагментации капель, формируя аэрозоль с размерами частиц до 7 раз меньше, чем при использовании форсуночного распыления. В результате, можно снизить времена задержки зажигания вязкой ВУС в среднем в 2 раза. При этом, лазерное распыление не приводит к порождению высокоскоростных потоков аэрозоля или

разделения его на существенно различающиеся по параметрам фракции. Т.е. можно ожидать, что такой подход способен дополнить традиционные методы распыления топлива, снижая средний размер фрагментов топлива. Данный эффект особенно важен при первичном розжиге топки, когда температура в ней еще недостаточно высока.

### 3.2.2. Частичная газификация ВУС под действием лазерных импульсов

Вторым важным эффектом, отмеченным при взаимодействии мощных лазерных импульсов с водоугольной суспензией, является частичный пиролиз ВУС. Данный эффект, протекающий при высокой температуре (на поверхности частиц угля температура по разным оценкам может достигать более 1700 °С), потенциально способен производить преимущественно горючие газы (СО и Н<sub>2</sub>) и водяной пар.

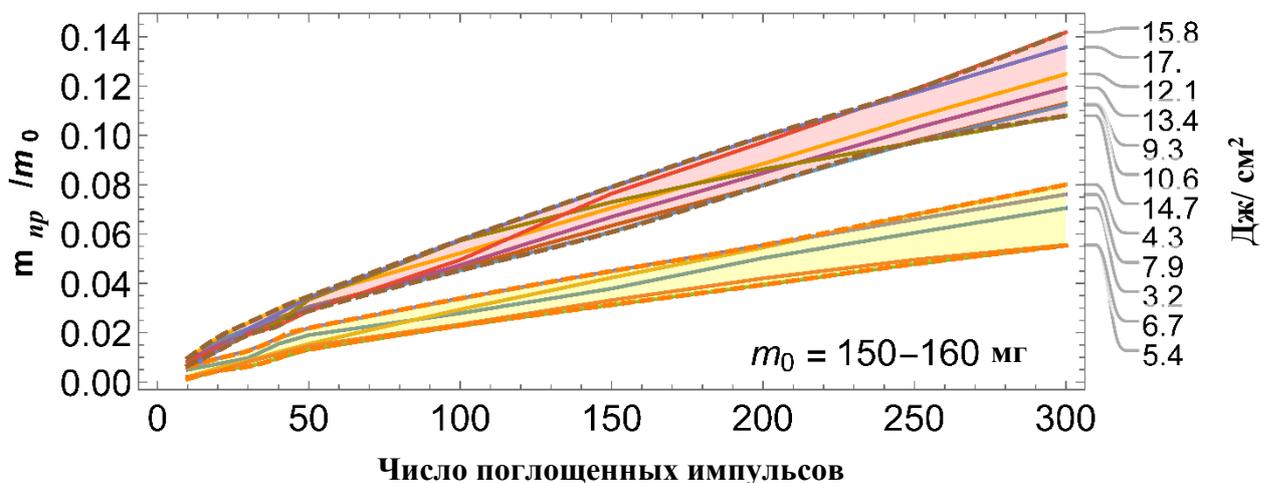


Рисунок 3.8 – Нормированные массы топливного аэрозоля и газообразных продуктов лазерного воздействия на ВУС в зависимости от числа поглощенных импульсов

Образование измеримых количеств диоксида углерода в ходе данных экспериментов не фиксировалось. Конверсия части топлива в газовую смесь

непосредственно после распыления ВУС в камере сгорания потенциально позволяет дополнительно ускорить зажигание топливной смеси.

Исследование особенностей данного процесса проводилось с помощью установки, показанной на рис. 2.9. Для исследования состава получаемых в ходе лазерного воздействия газов, капля ВУС помещалась на держатель внутри камеры реактора, откуда газовая смесь откачивалась газоанализатором. Для анализа изменения массы продуктов газификации капля ВУС закреплялась на открытом держателе (снимался корпус камеры), что позволяло аэрозолю свободно улетать наружу. Такой подход позволяет измерить полное изменение массы образца, включающее эффекты газификации и выброса микрочастиц. В результате нескольких серий экспериментов можно получить достаточно детальную информацию о протекающих процессах.

На рис. 3.8 показаны зависимости нормированной общей массы продуктов газификации и распыления ВУС ( $m_{np}$ ), от числа поглощенных импульсов для различных интенсивностей излучения. Зависимости нормированы на начальные массы порций топлива ( $m_0$ ), измеренные непосредственно перед экспериментом.

Видно, что по мере поглощения импульсов масса выбрасываемых продуктов растет практически линейно за исключением небольшого участка в начале процесса. Этот нелинейный участок возникает в силу того, что первые импульсы поглощаются порцией топливной смеси, имеющей на поверхности некоторое количество слабо связанной избыточной воды. По мере избавления от внешней водяной оболочки процесс стабилизируется. Единичный импульс приводит к очень малому изменению массы топлива (менее 0,1 мг). В данном эксперименте для простоты юстировки использовалась большая мишень с массой около 150 мг. Поэтому, относительное приращение массы распыленного топлива выглядит небольшим. Переходя к каплям размером порядка миллиметра (масса около 0,1–0,5 мг) можно ожидать их существенной фрагментации (с частичной газификацией) несмотря на существенное снижение поглощенной энергии.

Важным эффектом является выявленная зависимость производительности рассматриваемого процесса от интенсивности лазерного излучения. На рис. 3.8 показано, что по мере роста интенсивности происходит разделение кривых на два семейства. При относительно низких интенсивностях (до 8 Дж/см<sup>2</sup>) доминирует процесс распыления ВУС, а при более высоких, скачком запускается газификация. Этот эффект также проиллюстрирован на рис. 3.9, где представлена зависимость выработки монооксида углерода (наиболее массового продукта газификации ВУС) от интенсивности лазерного излучения.

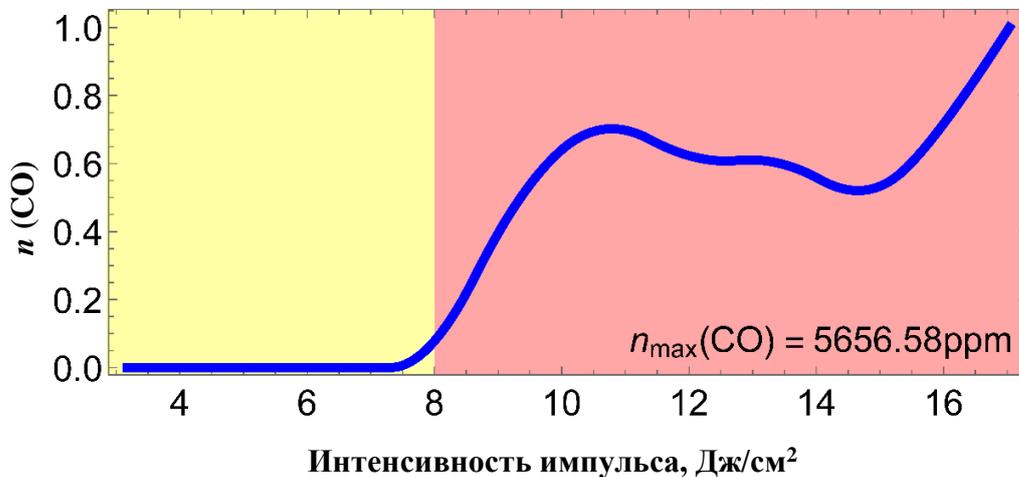


Рисунок 3.9 – Значения нормированной концентрации CO в камере реактора при разной интенсивности лазерного излучения. Нормировка проводилась на максимальное значение ( $n_{\max}$ )

Можно заключить, что масса топливного аэрозоля, возникающего в результате воздействия лазерных импульсов на каплю ВУС, составляет более половины массы, потерянной образцом. По мере роста интенсивности производительность атомизации (измельчения) топлива растет немонотонно, что связано преимущественно с влиянием случайных факторов (неоднородности смеси, флуктуации энергии импульсов, колебания поглощенной мощности в силу изменения отражения света на случайных неоднородностях рельефа капли ВУС).

На рис. 3.9 показана зависимость нормированной концентрации CO, самого массового (за исключением водяного пара) продукта газификации ВУС, от интенсивности лазерного излучения. Видно, что эффективным порогом интенсивности, определяющим запуск процесса газификации, является 8 Дж/см<sup>2</sup>. Желаемая величина плотности энергии может быть достигнута на поверхности ВУС при существенно различных соотношениях энергии импульса и площади пятна фокусировки. Данный произвол в выборе желаемого режима работы лазерной системы позволяет гибко подбирать конфигурацию оборудования при организации процесса в различных условиях.

Немонотонный характер зависимости концентрации монооксида углерода от интенсивности лазерного излучения определяется постоянным перераспределением энергии между двумя параллельно протекающими процессами (распыления топлива и его газификация). Замедление роста количества газа после 10,5 Дж/см<sup>2</sup> при практически линейном росте общей массы продуктов процесса, означает интенсификацию распыления. И аналогичную обратную перекачку энергии в канал газификации при интенсивностях свыше 15 Дж/см<sup>2</sup>.

Учитывая производительность насоса газоанализатора ( $v = 5$  мл/с), можно оценить парциальные объемы CO, образующиеся за секунду в различных условиях:

$$V_p = v \cdot n \cdot n_{max}. \quad (3.1)$$

Максимальный парциальный объем, образующийся за секунду, достигает  $\sim 3 \cdot 10^{-8}$  м<sup>3</sup>/с. При нормальных условиях это соответствует приросту массы угарного газа  $\sim 0,03$  мг/с. После поглощения 300 импульсов (в течение 30 с) образуется около 1 мг монооксида углерода. С учетом того, что для протекания паровой газификации углерода нужна примерно такая же масса воды, общая убыль массы образца за счет газификации составит около 2 мг на максимальной интенсивности. Это соответствует не более 2 % начальной массы топлива. Т.е. воздействие мощными лазерными импульсами на каплю ВУС приводит преимущественно к ее распылению. Доля попутно газифицированного топлива не превышает 15 % от

массы, потерянной исходной порцией топлива в ходе облучения лазерными импульсами.

### **3.3. Влияние влажности топливной смеси на процесс лазерного распыления ВУС в высокотемпературной среде**

Предыдущий эксперимент, проведенный при комнатной температуре, показал возможность сверхтонкого распыления ВУС под действием потока наносекундных лазерных импульсов. При этом средняя мощность, передаваемая топливу от источника излучения, составляла  $\sim 1$  Вт. Даже с учетом необходимости масштабирования мощности для создания промышленной установки, такой подход обещает более экономичное в плане энергетики решение в сравнении с попытками непосредственного лазерного зажигания частиц угля. Лазерное распыление ВУС базируется на механизме фрагментации топлива за счет быстрого (адиабатного) испарения микроскопических объемов воды при разогреве частиц фильтр-кека под действием лазерного импульса. Этот процесс менее энергетически затратный в сравнении с лазерной абляцией и даже лазерным зажиганием, так как не требует роста температуры поверхности частиц угля до 1200–1750 °С.

Для проверки эффективности предложенного подхода непосредственно при зажигании топлива использован стенд, представленный на рис. 2.5. Измерение времени задержки зажигания образца топлива под влиянием потока наносекундных импульсов в ходе ее радиационного нагрева в муфельной печи проводилось параллельно с наблюдением визуальных эффектов выброса мелкодисперсного аэрозоля ВУС. Для простоты юстировки использованы капли ВУС большого размера ( $\sim 3$  мм). Закрепленные на штоке линейного шагового привода капли вносились в рабочий объем печи в течение  $\sim 2,5$  секунд (существенно меньше времени задержки зажигания такой порции ВУС при радиационном нагреве в печи). В момент достижения штоком крайнего положения лазер начинал генерацию импульсов с частотой 5 Гц.

Энергия импульсов, а также размер пятна, в которое фокусировалось излучение, выбраны таким образом, чтобы, во-первых, покрыть всю переднюю поверхность капли ВУС, а, во-вторых, достичь интенсивностей излучения (4,8–6,0 Дж/см<sup>2</sup>) существенно меньших порога эффективной газификации ВУС. С другой стороны, частота следования импульсов выбрана так, чтобы обеспечить условия лазерного нагрева, исключающие непрерывный рост температуры образца между импульсами. Такой подход позволяет максимально приблизить условия данного эксперимента к предыдущему, чтобы упростить интерпретацию результатов в силу подобия ряда эффектов. Простая оценка характерного времени диссипации тепла [130, 158] в системе с импульсным нагревом (3.2) показывает, что температура поверхности капли будет колебаться в течение интервала времени между соседними импульсами лазера:

$$\Delta t \sim \frac{I_{\text{имп}} \cdot \Delta L}{\Delta T \cdot \lambda} < 1 \text{ мс}, \quad (3.2)$$

где  $I_{\text{имп}} \sim 5 \text{ Дж/см}^2$ ,  $\Delta T \sim 10^3 \text{ К}$  – перепад температуры в ходе лазерного облучения,  $\Delta L \sim 10^{-4} \text{ м}$  – характерная глубина диссипации тепла и  $\lambda = 0,1 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$  – коэффициент теплопроводности ВУС.

На рис. 3.10 представлена последовательность видеок кадров, показывающих изменение состояния порции топлива после попадания лазерного импульса в ходе разогрева в муфельной печи. На общем виде показана порция топливной смеси на керамическом держателе, закрепленном на штоке линейного шагового привода. Дальнейшая последовательность кадров, записанных спустя указанный на них интервала времени после попадания лазерного импульса, показывает, что воздействие импульса вызывает вспышку на поверхности капли ВУС. Однако, спустя  $\sim 35 \text{ мс}$  после поглощения энергии импульса горение прекращается. Т.е. устойчивого горения не возникает. Выделенный эффект обусловлен частичной газификацией топлива, описанной в предыдущем подразделе. Полученная смесь горючих газов загорается в высокотемпературном окружении, приводя к локальным скачкам температуры. Т.е. капли топливного аэрозоля, попавшие под воздействие лазерных импульсов, оказывают воздействие как на своих ближайших

соседей, так и на те новые порции аэрозоля, которые попадут в область нагрева в дальнейшем.

Исходя из ранее полученной оценки, что единичный импульс производит около нескольких микрограммов горючих газов, можно оценить дополнительное тепловыделение за счет их сгорания до 0,05 Дж, что составляет около 50 % от используемой энергии импульса. Соответственно, воздействие лазерными импульсами стимулирует тепловыделение топлива на ранних этапах его нагрева, задолго до момента устойчивого зажигания.

С другой стороны, рис. 3.10 обосновывает, что в ходе лазерного облучения капли ВУС при высокой температуре не происходит образование мелкодисперсного топливного аэрозоля подобно тому, как это происходило при комнатной температуре. Для объяснения данного феномена проведена математическая симуляция процесса нагревания ВУС в печи в течение нескольких секунд с использованием ранее упомянутой модели радиационного зажигания [115, 125]. Модель модифицирована для случая цилиндрической геометрии порции топлива, что более соответствует рассматриваемой конфигурации эксперимента. На рис. 3.11а схематически показана картина взаимодействия лазерного импульса с цилиндрической порцией топлива. Импульс попадает в середину цилиндрической поверхности, испытывающей всесторонний нагрев за счет теплового излучения, идущего от стенок печи.

Стоит отметить, что влиянием потока тепла через керамический держатель (нижняя плоская поверхность порции топлива) в данном случае пренебрегли в силу того, что держатель обладает довольно низкой теплопроводностью при малой площади контакта с образцом ВУС.

На рис. 3.11б показаны распределения температуры и концентрации воды внутри порции топлива на момент  $t=3$  с. Каждая кривая показывает зависимость исследуемого параметра от радиальной координаты в объеме цилиндра для различных удалений от плоской грани. Уже к третьей секунде нагрева в муфельной печи поверхность топлива значительно высыхает.

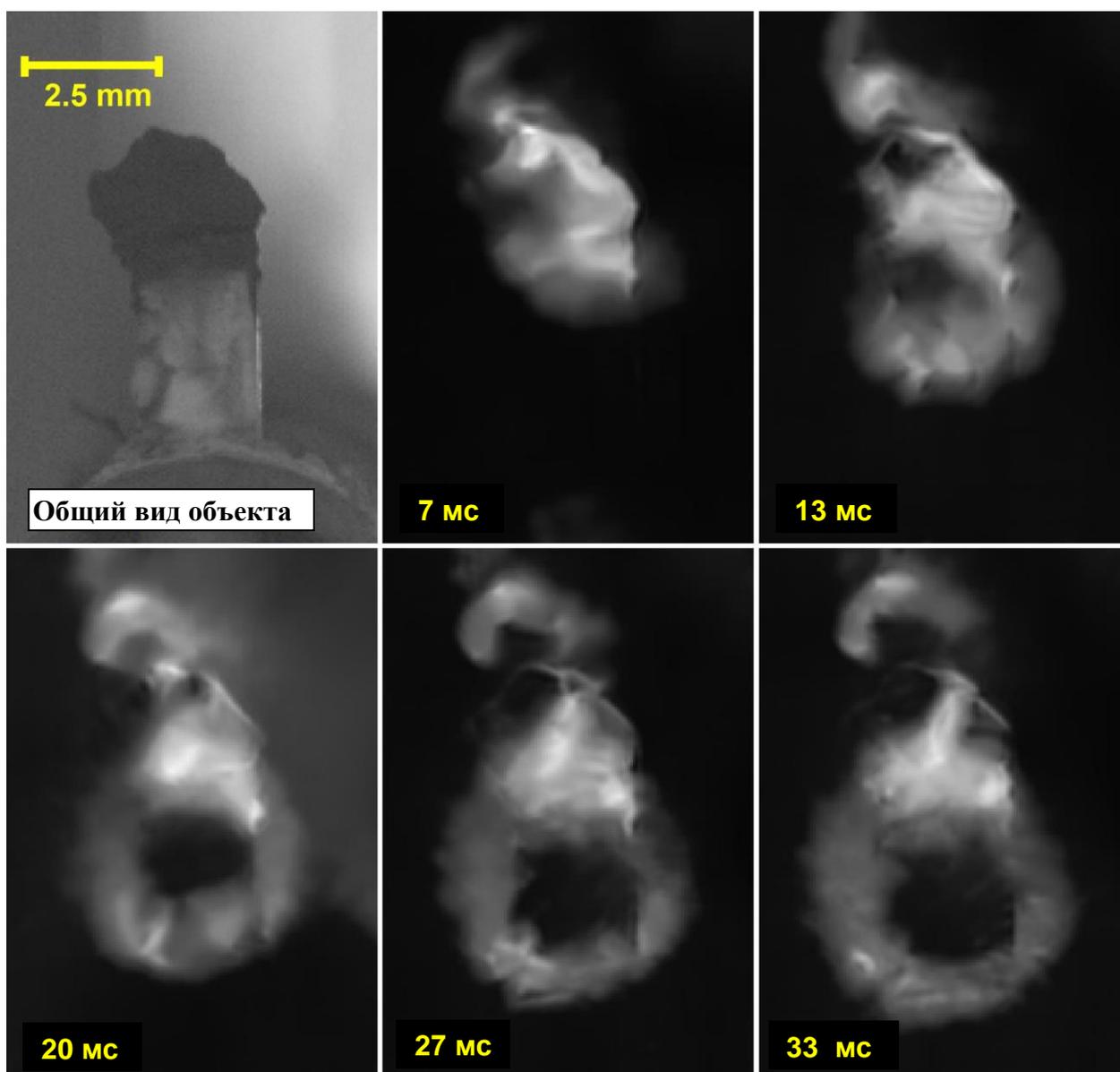


Рисунок 3.10 – Изменение состояния порции топлива после воздействия одиночного лазерного импульса в ходе ее нагрева в муфельной печи

Влажность приповерхностных слоев ВУС падает более, чем в четыре раза, а температура при этом вырастает более, чем на 100 К. Причем вода, оставшаяся в приповерхностных слоях ВУС, уже преимущественно находится в виде пара, содержащегося в порах угольных частичек и в пустотах между ними. Данный результат объясняет, почему не регистрировались микро-взрывы. Поверхность к моменту поглощения лазерного импульса просто не имеет достаточного количества воды. Это приводит к полному отсутствию производства аэрозоля.

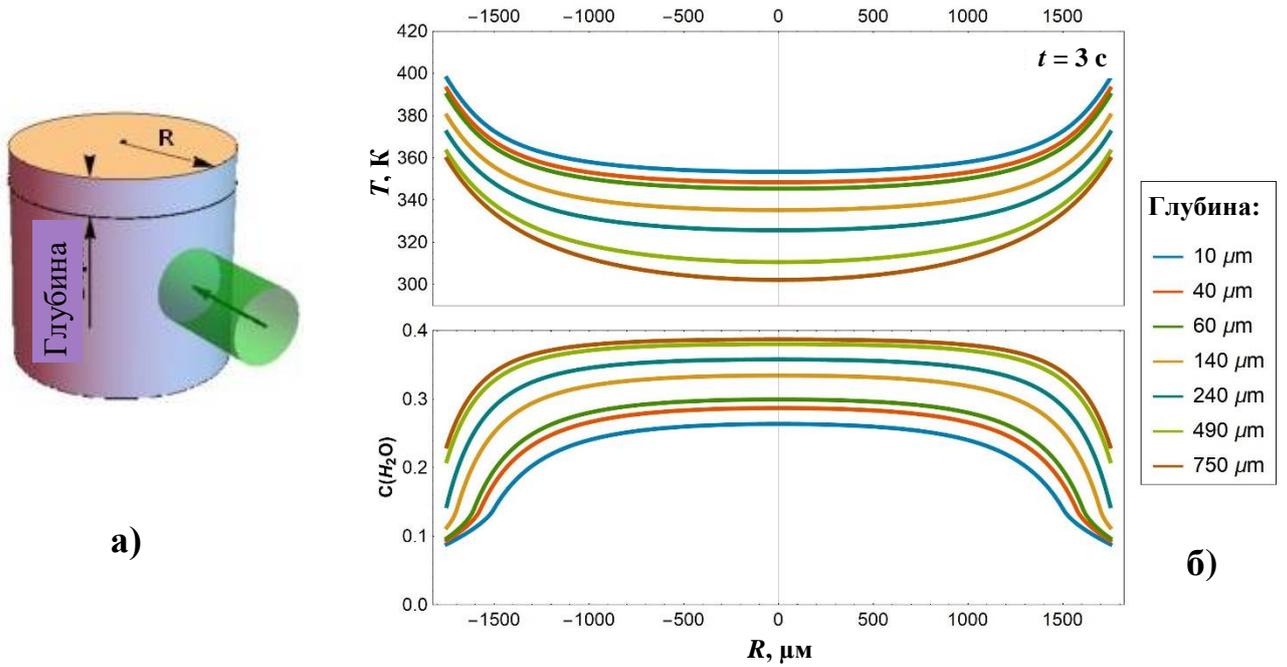


Рисунок 3.11 – Схема взаимодействия лазерного импульса с порцией ВУС (а). Распределения температуры и концентрации воды в приповерхностных слоях ВУС к моменту попадания лазерного импульса (б). Полная высота порции – 1,5 мм

Экспериментально полученная оценка влияния лазерного облучения на времена задержки зажигания капли ВУС, разогреваемой в муфельной печи, показана на рис. 3.12. Видно, что при воздействии лазерного облучения задержки зажигания становятся большими, чем при традиционном зажигании в печи (красная линия). При этом рост интенсивности лазерного излучения с 1,5 до 2,5 Дж/см<sup>2</sup> все же приводит к снижению времени задержки зажигания на 10–12 %, а дальнейший рост интенсивности приводит к однозначному росту времени задержки зажигания. Таким образом, лазерное воздействие на подсушенную в печи топливную смесь ведет к замедлению ее зажигания в широком диапазоне параметров.

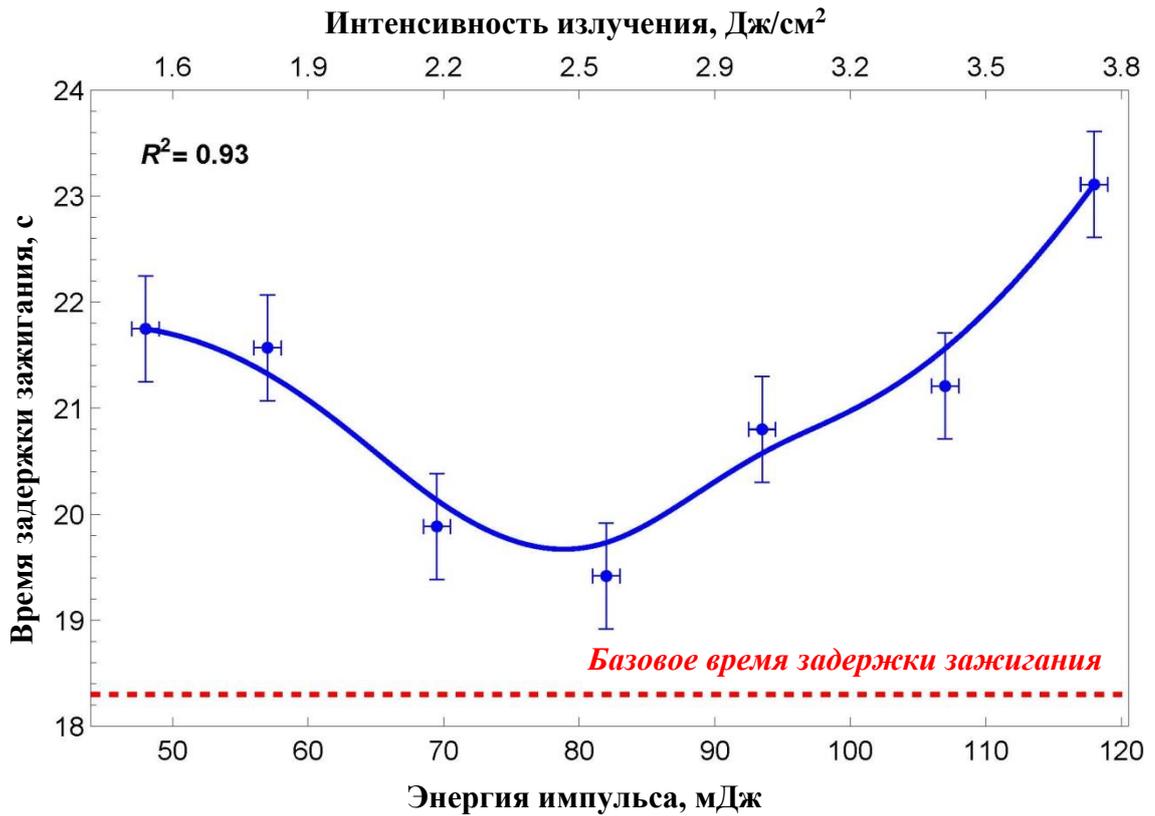


Рисунок 3.12 – Измеренные времена задержки зажигания капли ВУС при варьировании энергии лазерных импульсов. Кривая – аппроксимация данных В-сплайном

Для случая традиционного зажигания (без лазерного воздействия), времена задержки зажигания каплей ВУС с размерами, использованными в эксперименте, представлены на рис. 3.13. Видно, что результаты моделирования зажигания (синяя кривая) удовлетворительно коррелируют с экспериментальными данными. Коэффициент детерминированности данных, полученных из математической модели, в данном случае превышает 81 %. Так как время задержки зажигания является макропараметром, описывающим совокупность процессов, протекающих в образце, то можно ожидать, что точность определения остальных параметров (в частности, распределения влажности и температуры на рис. 3.11), также очень высока. Стоит отметить, что для используемого состава топлива при выбранных размерах каплей устойчивое гетерогенное зажигание происходит после ~18 с нагрева в муфельной печи.

При этом всесторонний радиационный нагрев в печи приводит к росту температуры поверхности порций топлива согласно зависимостям, представленным на рис. 3.14. Резкое ускорение роста температуры (вертикальные участки кривых) в правой части графика соответствует моменту зажигания на поверхности капли ВУС. При этом в момент зажигания температуры составляли 760–810 К.

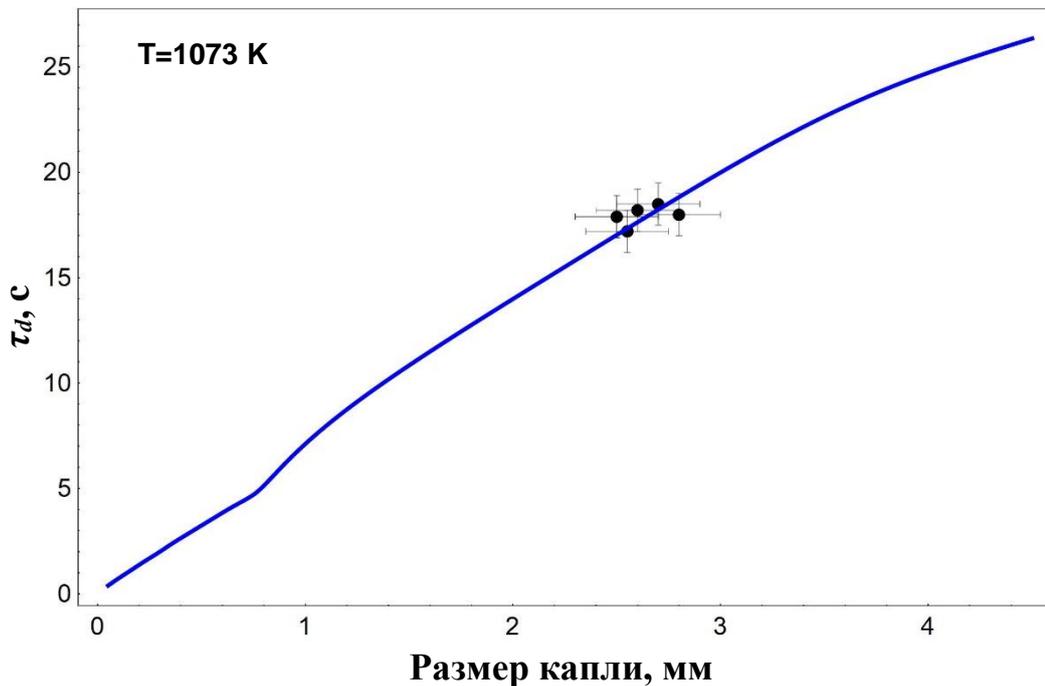


Рисунок 3.13 – Времена задержки зажигания капель ВУС в зависимости от их размеров. Точками показаны данные эксперимента, синяя кривая – данные моделирования. Печь нагрета до температуры 800 °С (1073 К)

Воздействие лазерными импульсами на третьей секунде печного нагрева приводит к локальному росту температуры топлива на более, чем 1000 К, после чего диссипация тепла приведет к спаду температуры. Приход следующего импульса повторит экстремальный локальный разогрев, так что в зоне облучения температура поверхности будет расти достаточно быстро. Рост температуры поверхности в пятне фокусировки лазерного пучка будет в общем случае немонотонным.

Разброс изначальных размеров частиц не окажет существенного влияния на ход данного процесса в силу того, что начальная температура поверхности будет много меньше той, что инициируется облучением. В результате, можно заключить, что разогрев пролетающих капель ВУС лазерными импульсами заданной интенсивности будет достаточно стабильным процессом, заметно более чувствительным к влажности частиц, чем к их размерам.

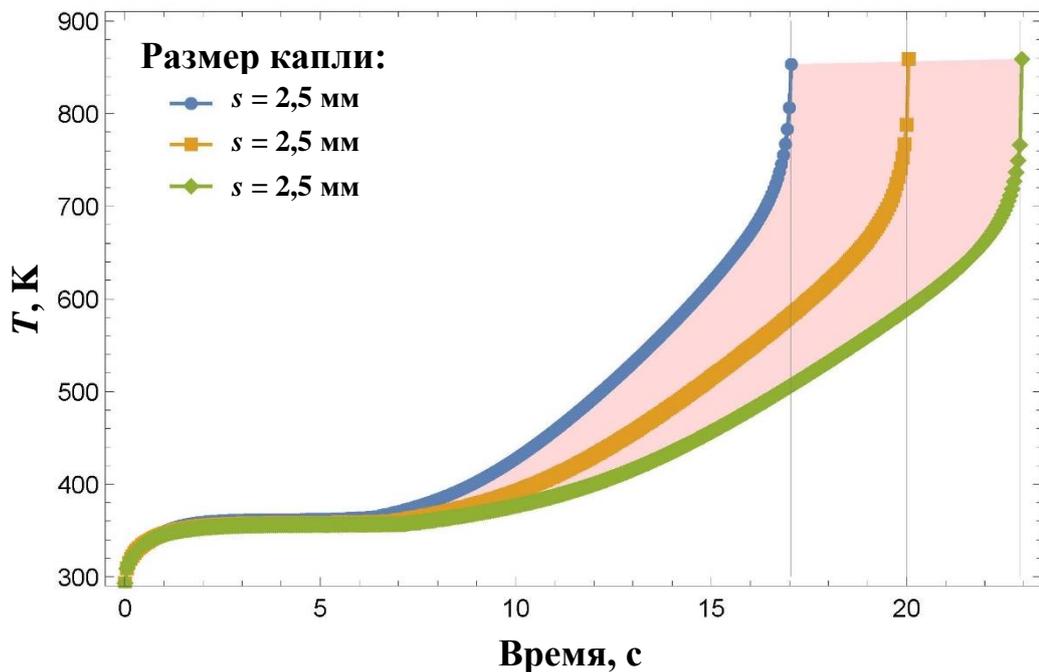


Рисунок 3.14 – Расчетные зависимости температуры поверхности капель ВУС от времени в ходе их нагрева в муфельной печи. Диапазон размеров соответствует значениям, использованным в эксперименте

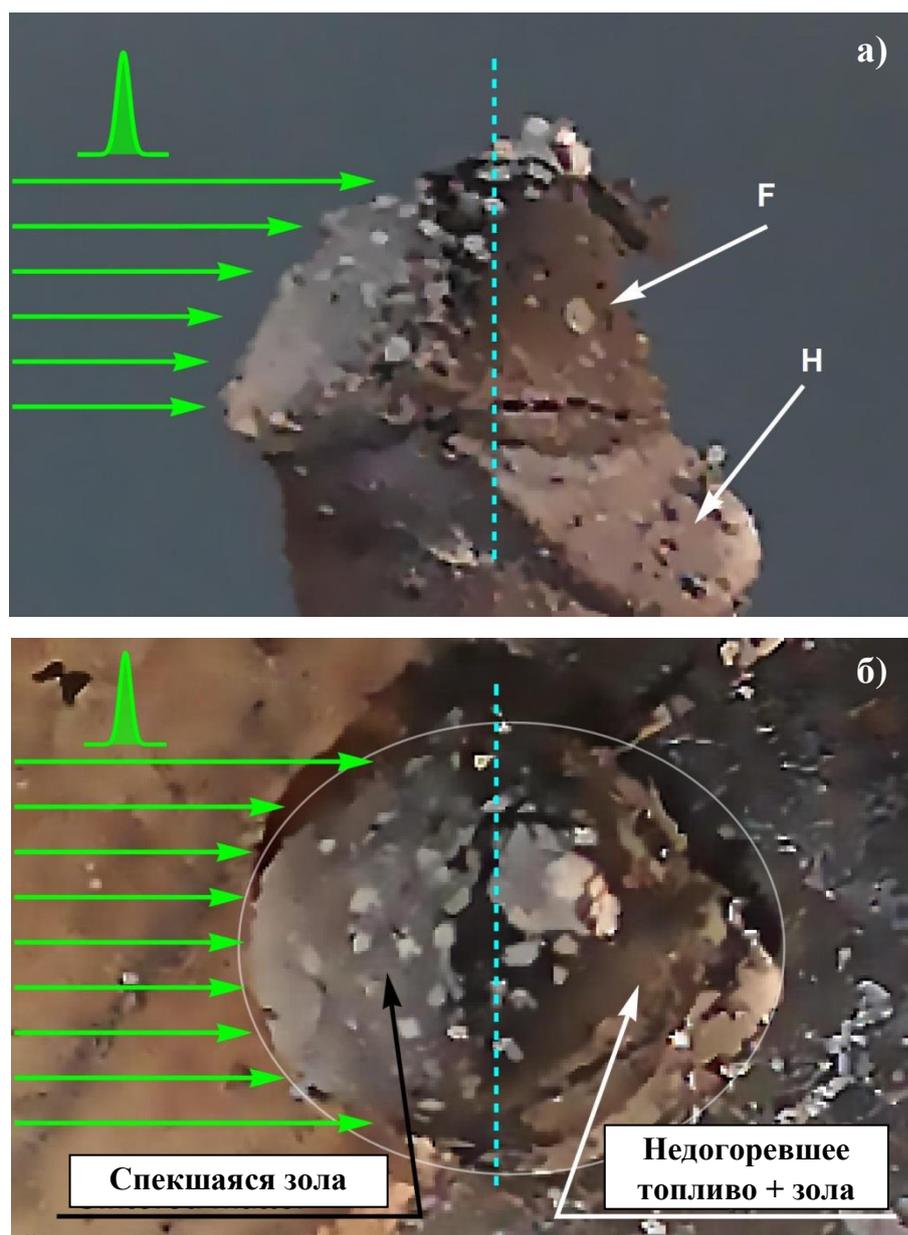


Рисунок 3.15 – Вид сбоку (а) и вид сверху (б) зольного остатка топлива (F) на держателе (H), после извлечения из печи. Зеленые стрелки показывают направление воздействия лазерного пучка. Белый эллипс выделяет границы зольного остатка топлива

Отсутствие распыления ВУС обусловлено быстрым высыханием поверхности капли и резким снижением до около нулевых величин вероятности микровзрывов водяного пара при попадании лазерного импульса. При этом отмечено существенное замедление зажигания топливной смеси после облучения лазером. Для объяснения этого эффекта проведено исследование поверхности зольного

остатка, образовавшегося после выгорания порции топлива (рис. 3.15). Установлено, что в зоне лазерного облучения остаток имеет серо-белую окраску, тогда как в зоне тени он окрашен в темные цвета, что свойственно остатку от сгорания топлива с существенным уровнем недожога. В зоне лазерного облучения органическая часть топлива выжжена существенно полнее, чем в зоне тени.

Измельчение полученного куса зольного остатка показало, что белая левая половинка представляет собой довольно прочную корку, содержащую под собой массу зольного остатка подобную той, что можно увидеть в правой части рис. 3.15а и 3.15б. Толщина твердого слоя составляла около 0,2–0,5 мм, причем толщина снижалась по мере приближения к краям облученной области. Все описанное соответствует типичной картине спекания зольного остатка углей [165, 166]. Данный процесс типично протекает при наличии значительных колебаний температуры топлива, позволяющих удалить легкие фракции содержащихся в угле высокомолекулярных примесей. В итоге, формирующиеся в ходе быстрого пиролиза каменноугольные смолы приводят к уплотнению слоя топлива, который обладает меньшей теплопроводностью в сравнении с основной его массой. Этот слой, разогреваемый лазерным излучением до заметно более высоких, в сравнении с теневой областью, температур достигает более высокого уровня выгорания углерода. Присутствие остаточной влаги в глубине капли ВУС также существенно повышает вероятность спекания минеральной части фильтр-кека в ходе экстремального нагрева импульсным лазерным излучением за счет гидратации оксидных компонентов минеральной части фильтр-кека [167, 168].

В результате, после воздействия лазерного пучка значительная часть поверхности порции топлива представляет собой плотную корку, которая значительно менее проницаема для выхода летучих компонентов. Этот результат объясняет задержку газофазного зажигания топлива и снижение теплового эффекта от горения летучих вблизи его поверхности. Результатом всего вышперечисленного и становится замедление зажигания капли ВУС на более, чем 10 % в сравнении с контрольным экспериментом, без влияния лазерного излучения.

Для интенсификации зажигания ВУС под действием лазерного излучения в высокотемпературной среде целесообразно обеспечить следующие условия:

1. Влажность топливной смеси должна быть максимально возможной (~70 мас.%) для обеспечения эффективного распыления ВУС микровзрывами, возникающими при быстром испарении воды на поверхности раскаляющихся частиц угля.

2. Лазерное облучение топлива нужно проводить на самых ранних стадиях его подачи в топку (пока поверхность капель ВУС не успела высохнуть). В идеале на первой секунде нагрева (рис. 3.14).

3. Лазерное воздействие в одном месте должно быть достаточно коротким, чтобы спекшийся зольный слой не успел сформироваться.

4. Интенсивность лазерного излучения должна не быть более 3 Дж/см<sup>2</sup>.

Практически применяющиеся в настоящее время горелки для работы с ВУС работают преимущественно с крупными каплями (более 1 мм), что обуславливает длительное зажигание аэрозоля. Таким образом, совмещение традиционного распыления относительно жидких ВУС и экстремального лазерного подогрева пролетающего по топке топливного аэрозоля импульсами наносекундной длительности потенциально позволяет выполнить указанные условия и достичь режима распыления, описанного в п. 3.2.

Использование многократного лазерного воздействия на топливный аэрозоль с помощью каскадного многопучкового облучения (рис. 3.16) потенциально позволяет получить высокие доли мелкодисперсных частиц в составе потока аэрозоля. Такой подход можно реализовать с помощью одного мощного лазера и многоканального волоконного делителя пучка.

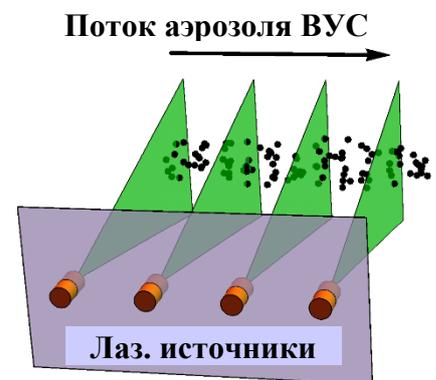


Рисунок 3.16 – Схема каскадного многолучевого воздействия на аэрозоль ВУС

### 3.4. Выводы по третьей главе

1. Экспериментально исследованы особенности распыления жидких водоугольных суспензий (доля воды 70 мас.%) с помощью форсунок механического распыления. Полученные распределения частиц по размерам и скоростям дают представление о потенциале традиционных методик распыления ВУС, обладающих низкой концентрацией твердой части. Наиболее вероятные размеры и скорости капель аэрозоля при его распространении в установившемся режиме составляли 270 мкм и 550 мм/с.
2. Экспериментально определены свойства топливного аэрозоля, получаемого из вязкой ВУС (доля воды 40 мас.%) с помощью форсунок механического распыления. Полученные данные дополняют имеющуюся информацию, позволяя оценить возможности распыления топливной смеси при выбранном методе распыления. Наиболее вероятные размеры и скорости капель аэрозоля при его распространении в установившемся режиме составляли ~500 мкм и 4 м/с. Добавление нефтеорганических примесей слабо влияет на размеры и скорости движения капель, однако приводит к существенному изменению формы распределений.
3. Воздействие наносекундных лазерных импульсов (с интенсивностью 3–16 Дж/см<sup>2</sup>) на каплю ВУС (доля воды 40 мас.%) преимущественно сводится к ее частичной фрагментации в результате взрывного испарения воды, а также частичной газификации углерода. Получаемый тонкодисперсный аэрозоль может иметь наивероятнейшие размеры частичек менее 100 мкм и наивероятнейшие скорости до 1 м/с. Рост доли частиц аэрозоля с такими размерами приводит к сокращению времени задержки зажигания аэрозоля ВУС до двух раз. Каждый импульс способен порождать около 0,1 мг газо-аэрозольной смеси.
4. При интенсивностях лазерного излучения менее 8 Дж/см<sup>2</sup> доминирует процесс распыления аэрозоля, а при более высоких запускается лазерная газификация. Соотношение массы аэрозоля и газообразных продуктов может достигать

- 5 : 1. Основными компонентами газовой смеси являются монооксид углерода и водяной пар.
5. В горячей атмосфере печи процессы лазерного распыления подавляются за счет быстрой сушки приповерхностных слоев капли ВУС (влажность снижается в более, чем 4 раза). Порожденные лазерным импульсом горючие газы тут же сгорают, приводя к небольшому росту температуры вблизи облучаемой порции ВУС.
  6. В отсутствие мелкодисперсной фрагментации ВУС, воздействие лазерными импульсами приводит к росту времени задержки зажигания на 10–12 % вследствие образования спекшейся зольной корки в зоне облучения. Время задержки зажигания имеет минимальное значение при интенсивностях лазерного пучка около 2,5 Дж/см<sup>2</sup>.
  7. Для полноценного задействования лазерного распыления при высоких температурах необходимо использовать ВУС с высоким содержанием воды, причем облучение должно проводиться непосредственно после начала нагрева топливной смеси.
  8. Воздействие мощными лазерными импульсами на капли ВУС с низким содержанием воды (менее 10 мас.%) может быть использовано для производства топливных гранул, обладающих плотной внешней оболочкой.

## ГЛАВА 4. ЗАЖИГАНИЕ И ГОРЕНИЕ ВУС, СОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГОРЮЧИЕ ПРИМЕСИ

Использование добавок и примесей для коррекции свойств топлив [169, 170] является одним из наиболее популярных методов адаптации параметров процесса горения к условиям решаемой прикладной задачи. В применении к горючим отходам и топливам с пониженной энергетикой данный подход позволяет, с одной стороны, улучшить параметры топлива, а, с другой, открывает путь к утилизации широкой номенклатуры отходов, часть из которых используется как примеси к основному компоненту. В результате длительных попыток наибольшую популярность получило использование органических примесей. В частности, для улучшения ряда параметров зажигания и горения отходов обогащения углей используются различные отходы нефтепереработки или отработанные нефтепродукты (смазочные масла, мазутный отстой, различные нефтяные шламы и т.п.) [3, 115]. Однако, в последнее время повышенный интерес представляют добавки масел растительного происхождения [171], которые не приводят к добавочному росту выбросов диоксида серы и ряда других вредных примесей. Применение таких добавок даже в небольших количествах (около 10 мас.%) приводит к заметным изменениям не только термодинамических, но и реологических свойств топлив [56, 172].

Основными трудностями, возникающими при введении добавок, стимулирующих горение, являются рост температуры горения и, соответственно, изменение состава газообразных выбросов. С другой стороны, состав выбросов также меняется вследствие изменения химического состава топлива из-за включения добавок. Так, например, введение нефтепродуктов приносит добавочные количества выбросов метана,  $\text{NO}_x$  и, конечно, оксидов углерода.

Таким образом, использование неорганических горючих примесей потенциально позволяет получить рост теплоты сгорания без существенного роста выбросов оксидов углерода (только вследствие роста температур горения) и

прочих газов, получаемых из химических элементов, содержащихся в составе примеси. С другой стороны, использование жидких и твердых примесей приводит [169, 128] к возникновению серьезных различий на уровне протекающих физических процессов (различный вклад процессов испарения в тепловой баланс слоя топлива, различное влияние пористости твердой части на интенсивность тепловыделения, существенные различия теплофизических характеристик для различных смесей).

#### **4.1. Закономерности зажигания ВУС**

Водоугольные суспензии, приготовленные из различных типов сырья (от отходов углеобогащения и низкокалорийных углей до каменных углей энергетической группы), обладают довольно длительным зажиганием в силу необходимости длительной сушки смеси. Водяной пар, образующийся в порах твердых частиц, вступает в реакцию с углеродом и другими химическими элементами, имеющимися в составе топлива, что приводит к запуску реакций паровой газификации угля с соответствующим перераспределением производительности каналов окисления углерода между реакциями (1.1) – (1.7). Это приводит к существенному изменению теплового эффекта окисления углерода, т.к. паро-углеродные реакции являются эндотермическими в отличие от реакций непосредственного окисления углерода кислородом.

Рост температуры топлива после начала его нагрева сдерживается процессом испарения избыточной воды с поверхности твердых частиц. Этим обусловлен особо длительный нагрев топлива до момента зажигания в сравнении с типичными угольными порошками [173]. С ростом влажности смеси повышение температуры поверхности топлива становится все более резким в связи с возникновением длительного периода сушки капли топлива, когда температура практически не растет. На рис. 4.1 показаны ранее измеренные [58, 174] температурные тренды для случая зажигания капли ВУС, приготовленной из порошка каменного угля энергетической группы (Г) с различными массовыми долями воды. Применение

фильтр-кеков в качестве основы ВУС приводит к вариациям наклона температурных трендов, изменениям температуры горения (правая часть рис. 4.1), длительности низкотемпературного участка в начале нагрева и другим не принципиальным изменениям. Однако, основные особенности температурной динамики сохраняются аналогично показанным на рис. 4.1.

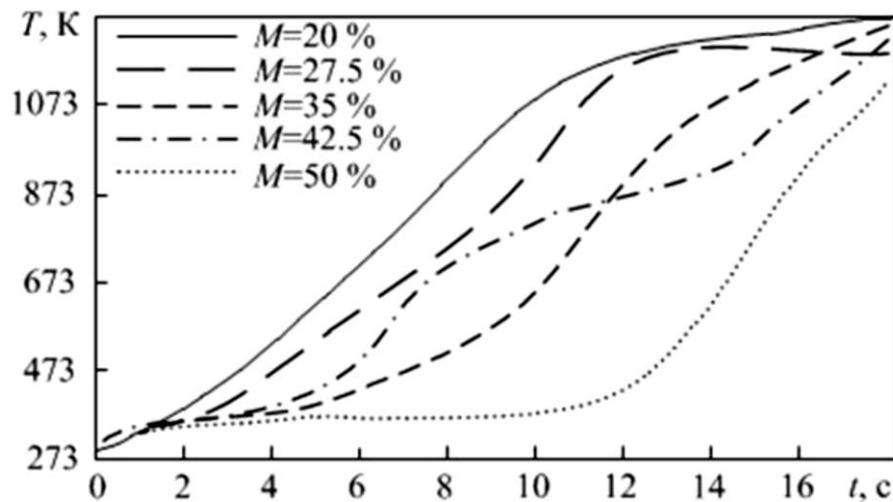


Рисунок 4.1 – Зависимости температуры в приповерхностных слоях капли ВУС от времени нагрева для различных влажностей смеси [58, 174]. Температура внешней среды  $\sim 1000$  °C

Более детальное рассмотрение процесса роста температуры отдельной капли ВУС с примесью отработанного моторного масла в ходе нагрева и зажигания показывает, что температура поверхности капли растет существенно быстрее и достигает значительно больших значений, чем температуры в глубине объема капли [169]. Данный эффект связан с тем, что нефтепродукты являются отличным источником горючих летучих веществ, чье зажигание и горение заметно усиливает разогрев приповерхностных слоев топлива. Однако, нужно отметить, что несмотря на достаточно длительный процесс выхода летучих из глубины капли ВУС, вклад их в тепловой эффект, собственно, горения будет не столь впечатляющ. В силу больших времен задержки зажигания ВУС, существенная часть летучих веществ

сгорит на начальном этапе горения капли. На рис. 4.2 показаны зависимости температур в глубине и на поверхности капли ВУС размером 1,0–1,5 мм (с добавкой отработанного моторного масла). Очевидно, что вблизи момента зажигания температура поверхности капли превосходит температуру самых горячих слоев топлива на 250–300 °С. Однако, по мере развития процесса горения температурные тренды сходятся. Данный эффект, с одной стороны, подтверждает высокое качество калибровки тепловизора, а, с другой, наглядно показывает вклад горения летучих веществ.

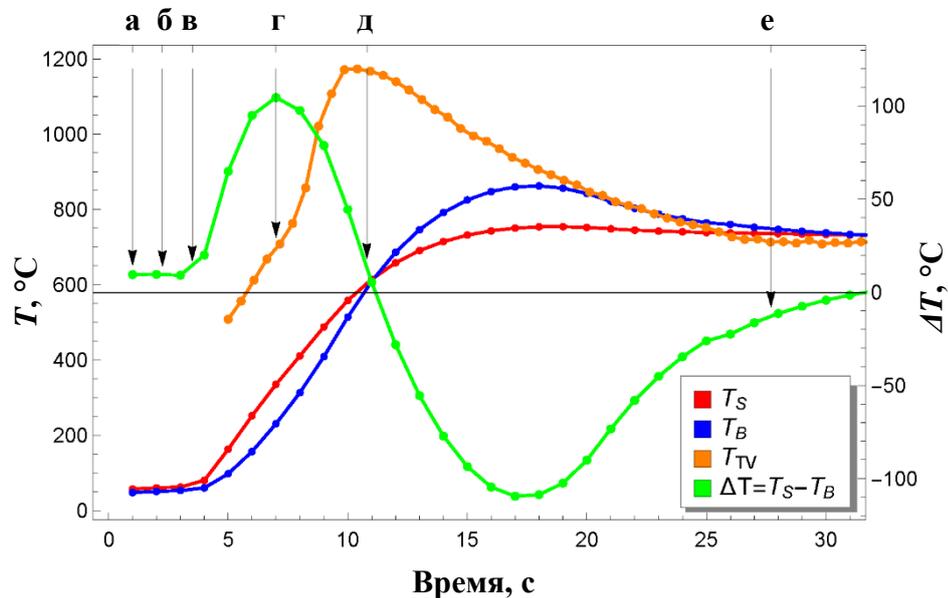


Рисунок 4.2 – Тренды температуры в глубине ( $T_b$ ) и вблизи поверхности капли ( $T_s$ ) ВУС при конвективном нагреве, измеренные с помощью малоинерционных термопар. Температура поверхности, измеренная с помощью тепловизора ( $T_{TV}$ )

Установлено, что рост температуры поверхности топлива начинается существенно раньше, чем рост температуры в глубине капли. При этом, с ростом температуры поверхности растет скорость разложения высокомолекулярных соединений в приповерхностных слоях капли топлива и скорость выхода порожденных этим процессом летучих веществ. В силу именно этого процесса, в момент времени (д), температура приповерхностных слоев топлива становится

ниже, чем в глубине капли. Со временем эти температуры выравниваются, но к тому моменту основной объем летучих уже выделился.

Наиболее весомые процессы, связанные с влиянием нефте-органической

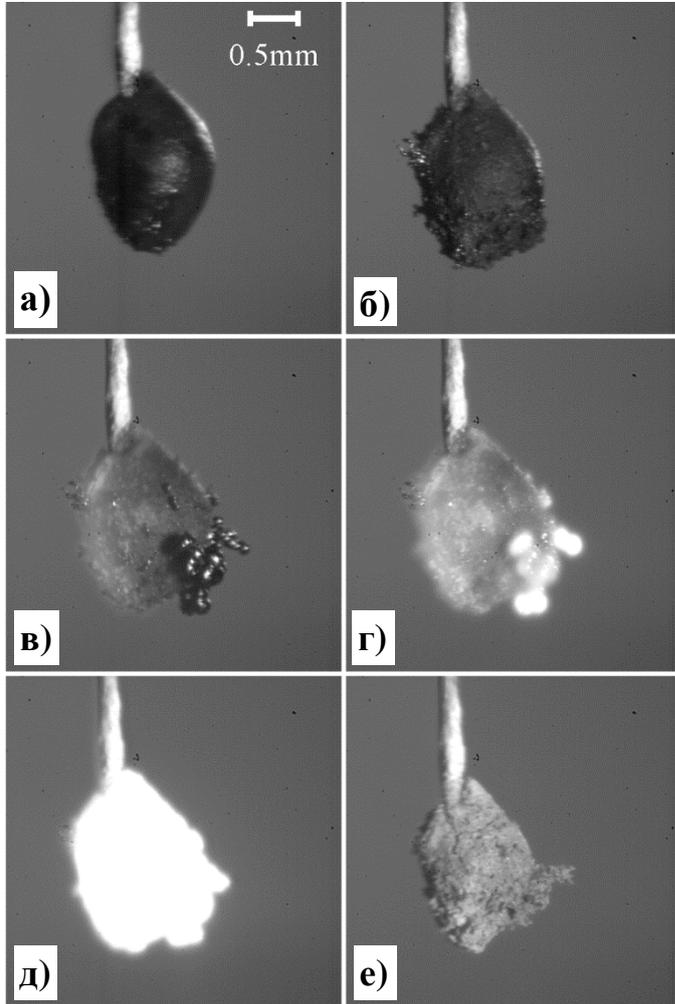


Рисунок 4.3 – последовательность состояний, зарегистрированных при зажигании капли ВУС с добавкой моторного масла. Временная шкала представлена на рис. 4.2

восьмой секунде нагрева (рис. 4.2г), опережая зажигание твердой части смеси (рис. 4.2д) почти на три секунды.

Таким образом, можно заключить, что влияние нефте-органических примесей на гетерогенное зажигание рассматриваемых ВУС связано с процессами

примеси на динамику зажигания ВУС (испарение, пиролиз сложных соединений, зажигание и горение летучих компонентов) протекают неравномерно по объему капли. На рис. 4.3. показаны изображения капли ВУС на держателе в ходе разогрева потоком горячего воздуха. Моменты времени, соответствующие данным кадрам, отмечены буквами в верхней части рис. 4.2. Видно изменение поверхности капли в ходе сушки (рис. 4.2а, рис. 4.2б), а также, что жидкие компоненты топливной смеси начинают выходить на поверхность сквозь поры в материале подсохшей капли (рис. 4.2б, рис. 4.2в).

Зажигание выступивших на поверхность разогретых капелек горючей жидкости происходит на

фльтрации примесей сквозь объем твердой части суспензии. После вспышки летучих зажигание выходящих наружу тяжелых фракций нефтепродуктов, формирует локальные очаги нагрева топлива. Тепловые эффекты всех этих процессов и отвечают за ускорение зажигания ВУС с помощью жидких примесей.

Еще одним важным фактором сокращения времен задержки зажигания ВУС с жидкими горючими примесями является то, что такие примеси обычно вносят за счет сокращения массовой доли воды. Т.е. замещая пассивный компонент топливной суспензии компонентом с относительно высокой горючестью. Это делается для сохранения реологических параметров смеси (в первую очередь ее плотности и текучести) на более-менее постоянном уровне.

Внесение жидких горючих компонентов (нефтеорганических или растительных) приводит существенному росту количества потенциально летучих веществ, содержащихся в составе топливной смеси. С ростом температуры начинается испарение самых летучих фракций, а в дальнейшем и пиролиз менее летучих углеводородов [175]. В объеме капли топлива содержание кислорода довольно мало (только содержащийся в порах угольных частиц) и в отличие от приповерхностных слоев, в глубине процессы пиролиза в квази-инертной атмосфере доминируют до тех пор, пока горение твердой части не приведет к образованию сквозных трещин и доступа окислителя.

Продукты пиролиза и испарившиеся углеводороды просачиваются через поры наружу [176], образуя вокруг капли ВУС облако газов, которые и самовоспламеняются при достижении критической температуры (рис. 4.4а).

Данный эффект регистрировался при нагреве капли ВУС в трубчатой муфельной печи [128]. На рис. 4.4 показано, что стадии зажигания ВУС различались визуально. Пламя летучих (а) окрашено сине-зеленым цветом, который дополняется желтым по мере вовлечения в горение углерода – микроскопических выступов на поверхности частиц угля, составляющих подсушенную каплю ВУС. Спустя некоторое время видно, что пламя практически

полностью стало желтым, что связано с выгоранием основной массы летучих и ростом температуры горения капли ВУС (горение коксового остатка).

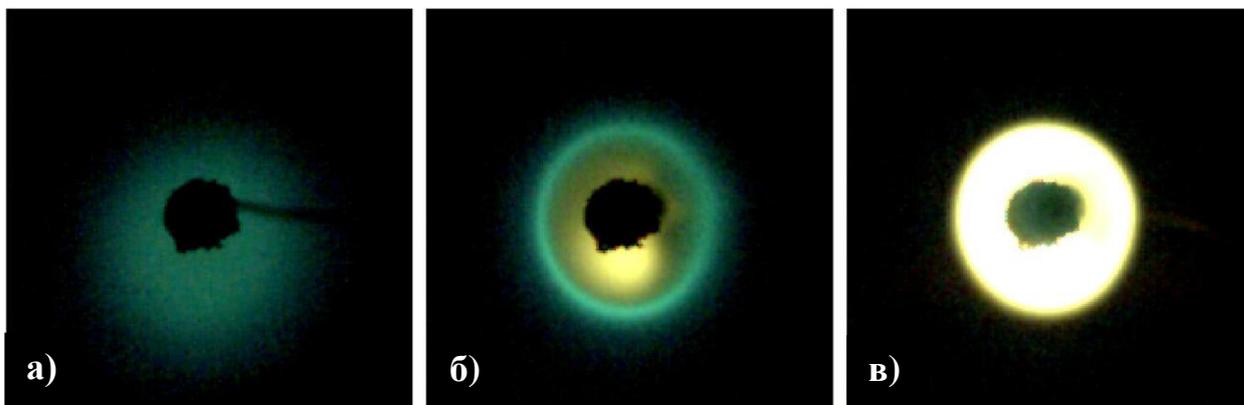


Рисунок 4.4 – Самовоспламенение летучих веществ вблизи нагреваемой капли ВУС (а), их горение с вовлечением микрочастиц углерода на неоднородностях поверхности порции ВУС (б) и устойчивое зажигание твердой части ВУС (в)

Использование конвективного нагрева топлива потоком горячего воздуха приводит к постоянному сдуванию облака летучих и их самовоспламенение происходит вне поля зрения. Данный эффект не позволил выделить стадию газофазного зажигания ВУС в силу того, что при низкой концентрации летучих непосредственно выходящих из пор твердой матрицы, интенсивность пламени мала.

Очевидно, что эффективность процесса газогенерации в ходе разогрева капли зависит от температуры в печи. Чем выше температура, тем быстрее происходит прогрев ВУС, тем быстрее протекают термохимические реакции разложения высокомолекулярных углеводородов, тем быстрее растет концентрация облака летучих. В то же время, более высокая температура сокращает время задержки его зажигания. Скорость всех упомянутых процессов по-своему зависит от температуры в печи, поэтому с помощью высокоскоростной камеры можно зарегистрировать изменение интервала времени между зажиганием летучих и гетерогенным зажиганием ВУС. На рис. 4.5 показаны измеренные зависимости, а

также расчетная зависимость времени задержки гетерогенного зажигания капли ВУС (размером около 1–1,5 мм), а также зависимость длительности паузы между зажиганием летучих и гетерогенным зажиганием от температуры в печи.

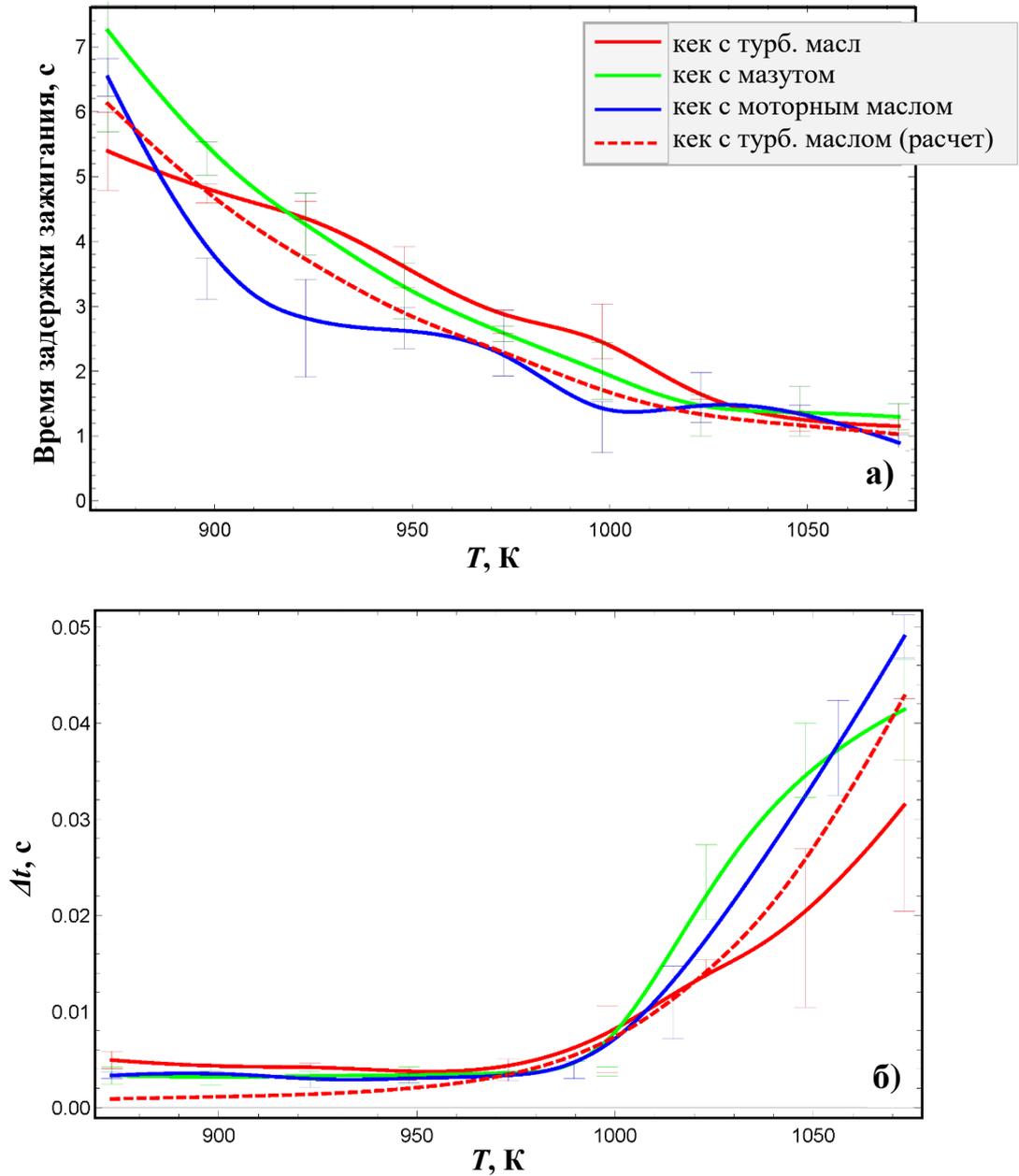


Рисунок 4.5 – Зависимости времени задержки гетерогенного зажигания ВУС (а) и разности между зажиганием летучих и гетерогенным зажиганием ВУС (б) от температуры в печи

Рис. 4.5 показывает, что изменение типа жидкой горючей примеси (концентрация одинакова, 10 мас.%) не приводит к существенным изменениям времени задержки зажигания в рассмотренном диапазоне температур в печи. Интервал времени между газофазным и гетерогенным зажиганием ВУС начинает резко расти, когда температура в печи превышает 1000 К. Преимущественно это связано с ускорением зажигания летучих. В ходе нагрева капли ВУС происходит испарение воды из приповерхностных слоев. Водяной пар, составляющий существенную часть массы облака летучих, хорошо поглощает тепловое излучение, соответствующее температуре в печи [177]. Повышение концентрации водяного пара за счет роста скорости испарения приводит к ускорению разогрева облака за счет роста коэффициента поглощения теплового излучения.

Анализ горения облака летучих вблизи поверхности капли ВУС позволяет заключить, что средний размер облака с ростом температуры меняется довольно мало (рис. 4.6). Для всех рассмотренных типов примесей размер облака уменьшается примерно в полтора раза при повышении температуры на 200 К. Этот результат отражает снижение эффектов диффузионного рассеивания облака по мере ускорения зажигания.

Установлено, что яркость горения летучих растет до пяти раз при том же изменении температуры. Горение летучих происходит в меньшем занимаемом объеме, а концентрация газов по мере роста температуры растет за счет ускорения их производства. Таким образом, с ростом температуры в печи тепловой поток, создаваемый горением летучих компонентов и воздействующий на поверхности порции ВУС, быстро растет. Рост яркости горения летучих в 5 раз означает (согласно закону Стефана-Больцмана) соответствующий рост интенсивности теплового излучения вблизи поверхности капли ВУС. Простая оценка показывает, что рост плотности горящего газового облака эквивалентен росту температуры его горения (при фиксированном размере облака) до полутора раз. Однако, полное энерговыделение вспышки летучих довольно мало, т.к. она длится менее 100 мс.

В сравнении с зажиганием и горением эталонной ВУС, зажигание и горение ВУС с примесью горючих жидкостей позволяет получить снижение времени задержки зажигания до 50 %, причем яркость горения летучих становится существенно больше (при тех же температурах), что отражает рост газогенерации за счет примеси.

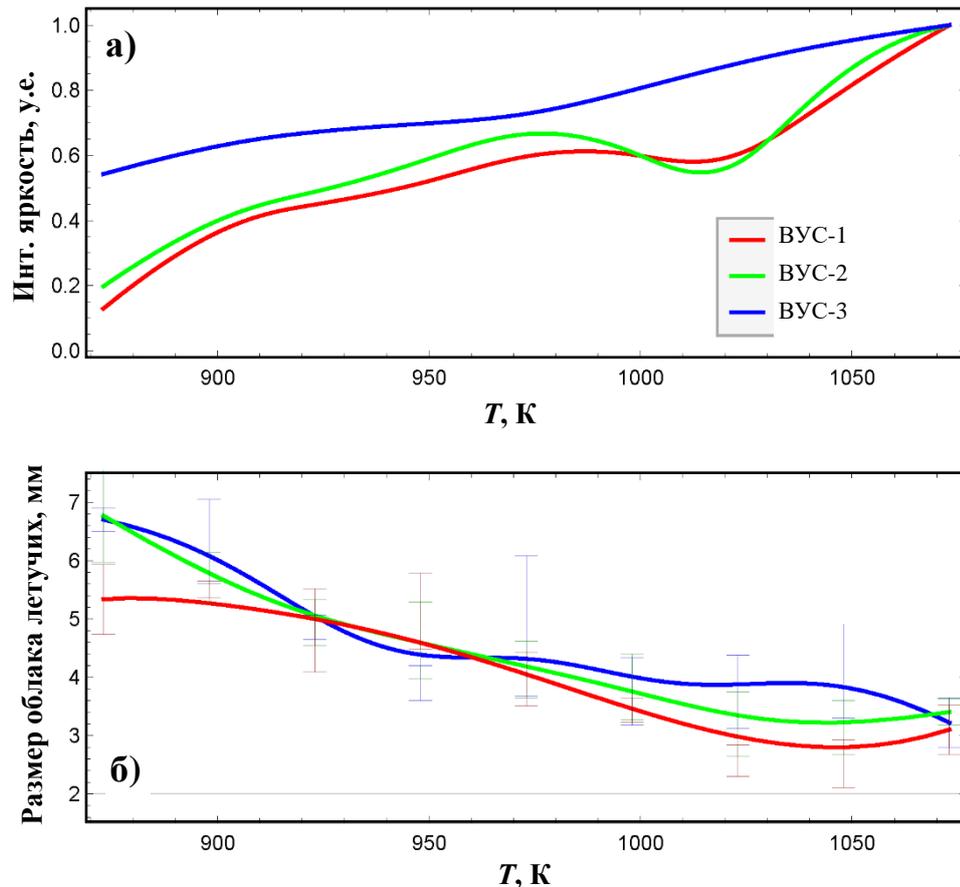


Рисунок 4.6 – Интегральная яркость горения облака летучих вблизи капли ВУС (а) и размер облака летучих (б) в зависимости от температуры в печи

Однако, использование отходов обогащения газовых углей в качестве основы для ВУС означает, что прирост общего содержания связанных летучих веществ в составе топлива будет не очень велик. Фильтр-кек угля марки Г содержит до 30–40 мас.% летучих на сухую беззольную массу. Таким образом, добавление в состав ВУС 10 мас.% нефтепродуктов позволяет увеличить содержание горючих летучих веществ не более, чем в два раза.

Максимальный эффект саморазогрева капли ВУС за счет горения летучих достигается при радиационном нагреве в неподвижной атмосфере. В случае наличия существенной конвекции вокруг капли ВУС происходит сдувание облака летучих и тепловой эффект их сгорания распределяется по значительному объему (преимущественно пустому). В итоге, горение летучих влияет на время задержки зажигания ВУС только опосредованно, через изменение средней температуры в печи. Таким образом, при использовании конвективного нагрева жидкие горючие примеси демонстрируют заметно меньшую эффективность в качестве фактора ускорения зажигания. Использование жидких горючих примесей позволяет оптимизировать зажигание и горение ВУС за счет двух ключевых факторов:

- замена части воды горючей жидкостью позволяет сократить время задержки зажигания и нарастить удельное тепловыделение ВУС с минимальным изменением реологических свойств смеси;

- рост числа летучих компонентов топлива за счет примеси приводит к росту тепловыделения в период времени, непосредственно предшествующий гетерогенному зажиганию. Однако, данный фактор не оказывает определяющего воздействия на задержки гетерогенного зажигания ВУС.

Также стоит упомянуть, что добавление в топливную смесь жидких углеводородов приводит к росту выбросов оксидов углерода, азота и серы в связи с ростом средних температур горения, а также в связи с общим ростом удельной доли углеродных соединений в составе топлива. Т.е. упрощение зажигания приводит к падению экологических показателей топлива.

#### **4.2. Влияние горючих неорганических примесей на процессы зажигания и горения ВУС при различных механизмах нагрева**

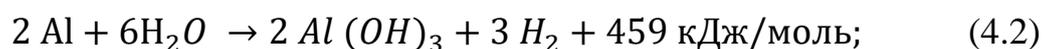
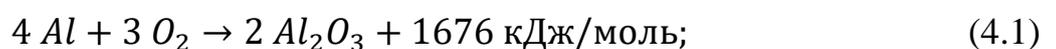
Добавление воды к угольному порошку также можно рассматривать как использование неорганических примесей в составе композиционных топлив. Вода играет роль связующего при транспортировке ВУС, а также выступает в качестве газифицирующего агента при нагреве топлива. Протекание эндотермических паро-

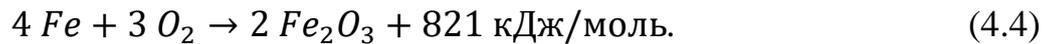
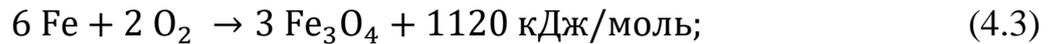
углеродных реакций позволяет утилизировать тепло на пике разогрева топлива останавливает рост его температуры, что положительно сказывается на выбросах оксидов азота и прочих высокотемпературных продуктах разложения углей.

Неорганические горючие материалы – это, в первую очередь, различные металлы, которые могут окисляться с выделением большого количества тепла [178, 179]. Достаточно давно получили широкое применение термитные смеси [180, 181], которые отличаются высокими температурами горения и способностью поддерживать реакцию в условиях, когда окружающая среда сама по себе не способна обеспечивать интенсивное горение. Данный эффект достигается вследствие того, что достаточное количество окислителя содержится в составе одного из компонентов термитной смеси, который при достаточном нагреве обменивается кислородом с горючим (например, порошком алюминия).

Применительно к задаче утилизации отходов обогащения углей, необходимо подобрать такой тип примеси, который, с одной стороны, позволит существенно повысить интенсивность горения топлива, а с другой, не приведет к появлению новых продуктов сгорания, способных наносить вред окружающей среде. Типичная каменноугольная зола включает большое количество оксидов алюминия, концентрация которых варьируется от месторождения к месторождению. При сжигании фильтр-кека каменного угля марки Г образуется зольный остаток, содержащий до 20–60 мас.% оксидов алюминия. Третьим по массовости компонентом золы каменных углей является оксид трехвалентного железа [182]. Оба этих металла являются популярными компонентами неорганических топлив, способных использовать в качестве окислителя кислород из воздуха.

Использование алюминия позволяет получить существенно больший тепловой эффект с единицы массы примеси, чем при использовании железа [183, 184]. Железо представляет более дешевый и доступный материал. Для оценки эффекта этих металлов целесообразно опираться на следующие реакции:





При этом стоит учесть, что реакции (4.1) – (4.4) требуют для инициации достаточно высоких температур, а также влияние ряда дополнительных условий по активации горючего. Так, например, алюминий при нормальных условиях имеет на поверхности устойчивую оксидную пленку, которая затрудняет его зажигание.

С точки зрения экологии имеет смысл использовать такие добавки для топливных смесей, которые не приводят в ходе горения к образованию новых химических веществ. Порошки железа и, особенно, алюминия в этом плане наиболее перспективны. Горение металлов не приводит к непосредственному образованию парниковых газов. Использование алюминиевой пудры ПАП-2 позволяет без лишних сложностей задействовать данный порошок в процессе горения, т.к. главной его особенностью является замещение натуральной оксидной пленки на поверхности частичек слоем парафинов в ходе процесса производства. Таким образом, защитное покрытие на поверхности микрочастиц ПАП-2 может разрушаться при повышении температуры всего лишь до 400–600 °С.

Стоимость порошков металлов достаточно велика, чтобы массово использовать их в качестве топлив. Даже использование их в качестве добавок с весовыми концентрациями около считанных процентов подразумевает расход на уровне десятков тонн в сутки в масштабах одной ТЭЦ. Однако, рост цен на уголь и энергетические топлива в целом позволяет заключить, что затраты на добавки могут стать вполне оправданными. Исходя из тепловых эффектов реакций (4.1) – (4.4), наиболее привлекательным вариантом выглядит использование алюминия в качестве добавки, форсирующей горение ВУС.

Использование ВУС, на основе отходов углеобогащения позволяет предполагать стоимость основной горючей массы на уровне транспортных расходов на доставку фильтр-кека, т.е. около 1000–3000 руб. на тонну. С учетом того, что калорийность такой ВУС примерно в 2,0–2,5 раза ниже качественных энергетических углей, можно ожидать, что экономический эффект от

использования отходов будет около 5000 руб. на тонну при биржевой цене угля в 20000 руб. на тонну. Более высокие цены последнего времени только увеличивают привлекательность предлагаемого подхода. Добавление порошка алюминия в соотношении 2 : 100 с базовым составом ВУС позволяет иметь рентабельность такого композиционного топлива на уровне основных марок энергетических углей. С учетом того, что зола, полученная при сгорании ВУС практически наполовину состоит из оксида алюминия, то добавление алюминиевого порошка в исходное топливо, и соответствующий рост концентрации его оксида в золе, делает ее довольно привлекательным сырьем для воспроизводства этого металла. Состав золы каменного угля довольно близок к составу бокситов, причем по содержанию оксида алюминия типичная зола газовых углей приближается к промышленно используемым бокситам марки Б-8. Текущие цены на первичное алюминиевое сырье низких сортов составляют около до 15000 руб. на тонну, что позволяет предполагать возможность безубыточного использования ВУС с примесями металлических порошков.

#### **4.2.1. Влияние неорганических примесей на времена задержки зажигания ВУС**

Для исследования влияния неорганических примесей на процессы зажигания и горения ВУС проведены две серии экспериментальных работ, в которых ВУС сжигалась с использованием конвективного и радиационного нагрева (схемы эксперимента представлены на рис. 2.6 и 2.8). В первом случае суспензия сгорала в условиях тотального избытка окислителя (в потоке разогретого воздуха, нагнетаемого со скоростью  $\sim 2-5$  м/с). Во втором – смесь сжигалась в относительно неподвижной атмосфере, где после начала нагрева топлива возникали только диффузионные и конвективные потоки. При этом на начальном этапе обеспечивался избыток окислителя ( $\alpha \sim 1,5$ ), локальная концентрация которого в течение 2–3 минут падала до близких к нулю значений. Таким образом, в обоих случаях зажигание ВУС происходило при одинаковых концентрациях окислителя

и близких температурах, а горение протекало в существенно различном режиме. С учетом того, что при температурах 800–1300 К радиационный нагрев обеспечивает кратно больший тепловой поток через поверхность капли ВУС, чем конвективный, можно ожидать существенного различия времен задержки зажигания. Однако, это различие практически незаметно при низких температурах (~900 К). На рис. 4.7 показаны зависимости времен задержки зажигания ВУС от температуры для различных концентраций алюминиевого порошка при конвективном нагреве [132, 185].

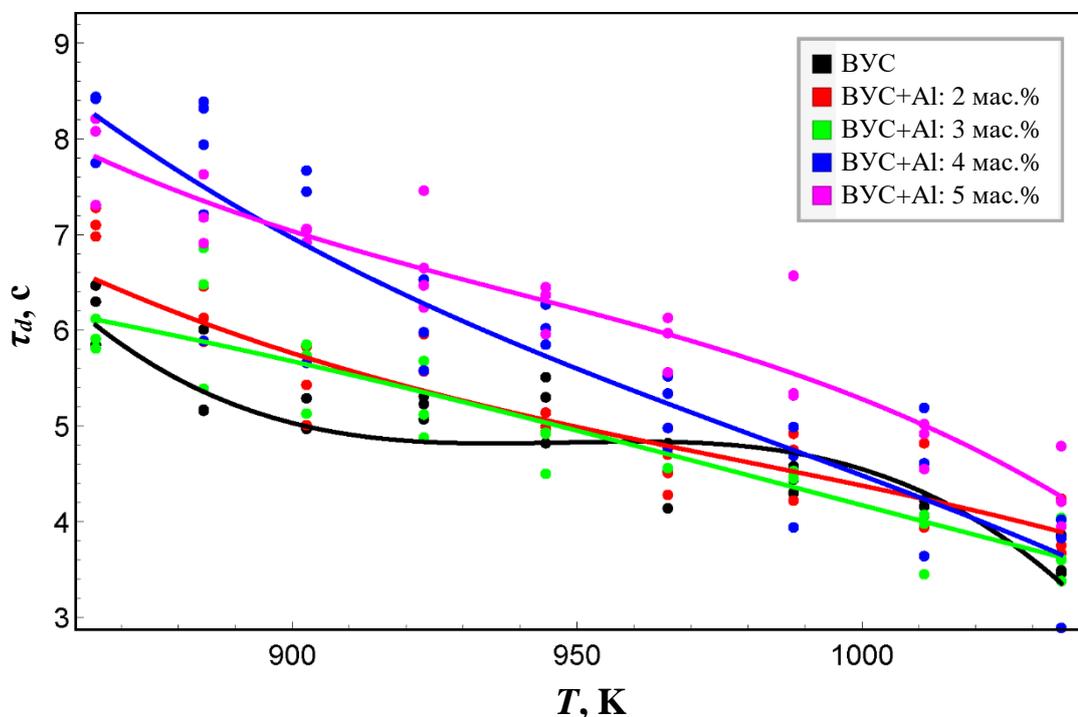


Рисунок 4.7 – Времена задержки зажигания в зависимости от температуры окружающей среды для ВУС с различными концентрациями порошка алюминия. Конвективный нагрев, размер капли ~1,5 мм

Видно, что зависимость времени задержки зажигания от температуры становится более прямолинейной с ростом концентрации алюминиевого порошка. При концентрациях примеси до 3 мас.% не зарегистрированы отличия скорости зажигания от того, что можно увидеть при зажигании эталонной ВУС.

Дальнейший рост количества примеси приводит к росту времен задержки зажигания на 45–50 % при температурах более 900 К. С ростом температуры резко снижается зависимость времени задержки зажигания от состава топлива. Таким образом, добавление большого количества порошка алюминия приводит к заметному замедлению зажигания, когда температура в печи ниже температуры плавления алюминия.

При температурах более 1000 К времена задержки зажигания снижались до 3,5–4,0 с. В ходе ряда экспериментов регистрировался температурный порог, при преодолении которого топливная смесь с вариациями состава на уровне нескольких процентов загорается с практически идентичной задержкой зажигания. Очевидно, что для обеспечения низкотемпературного зажигания ВУС необходимо ограничить концентрации неорганических горючих примесей выбранного типа на уровне не более 3 мас.%. Однако, для обеспечения большей энергетики топливной смеси могут использоваться и более высокие уровни металлизации ВУС при условии повышения рабочих температур. Рисунок 4.7 показывает, что различия между зависимостями времен задержки зажигания для ВУС, содержащих 2–3 мас.% и 4–5 мас.% алюминиевого порошка находятся в пределах погрешности измерений. Т.е. концентрация примесей в 3 мас.% представляет собой пороговое значение, при превышении которого свойства смеси (в первую очередь теплоемкость и теплопроводность) изменяются настолько сильно, что смеси с большим содержанием примеси демонстрируют существенные отличия скорости зажигания.

На рис. 4.8а показаны аналогичные зависимости времени задержки зажигания ВУС с различными твердыми неорганическими примесями от температуры в печи при радиационном нагреве [129, 186]. Видно, что добавление примесей, в общем, приводит к росту времени задержки зажигания в сравнении с чистой ВУС (область со светло-голубой заливкой). Причем, если алюминий позволяет получить минимальные времена задержки при больших температурах, то другие металлы обеспечивают меньший перепад времен задержки зажигания с ростом температуры. В данном случае не достигнуты температуры, при которых скорость

зажигания перестает зависеть от колебаний состава топливной смеси. Это связано как с большей эффективностью конвективного теплообмена для ВУС в сравнении с радиационным (в области низких температур), так и с существенной разницей свойств самих примесей.

На рис. 4.8б показаны зависимости длительности задержки между зажиганием летучих и гетерогенным зажиганием капли ВУС от температуры в печи для суспензий с различными неорганическими примесями. Рост обсуждаемого интервала времени начинается при температуре  $\sim 950$  К. Для суспензий с большинством типов примесей интервал времени между стадиями зажигания растет медленнее, чем для ВУС.

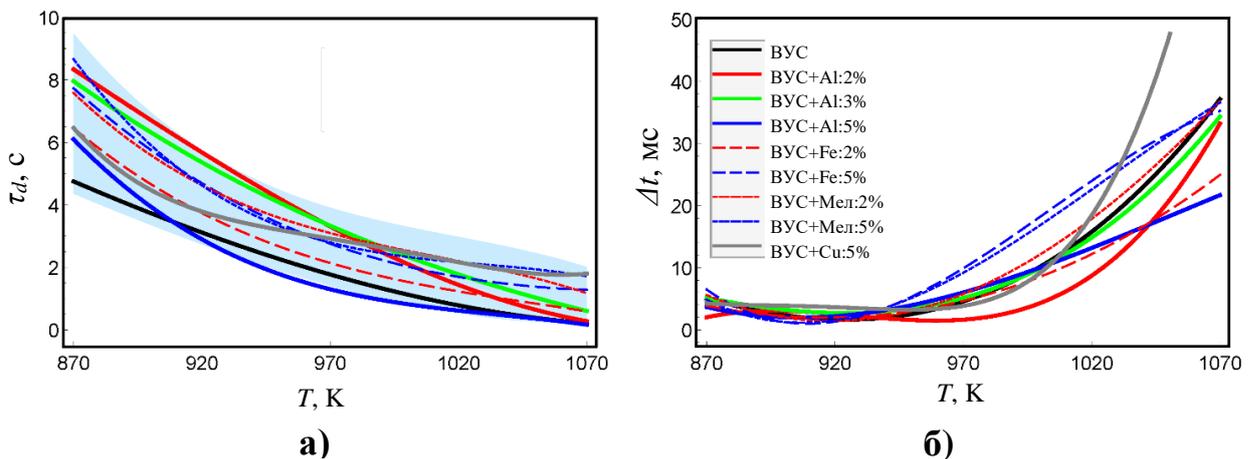


Рисунок 4.8 – Времена задержки зажигания в зависимости от температуры печи для ВУС с различными неорганическими примесями (а). Задержки между газофазным и гетерогенным зажиганием ВУС в зависимости от температуры печи (б). Радиационный нагрев, размер капли  $\sim 1,5$  мм

Включение большого количества железа, мела и меди приводит к большим задержкам между стадиями зажигания. Данный эффект показывает, что эти примеси снижают интенсивность выхода летучих из объема порции ВУС. Измерить длительность задержки между газофазным и гетерогенным зажиганием топлива при конвективном нагреве не представляется возможным, однако

закономерности газогенерации, обусловленные свойствами примесей, должны оставаться достаточно близкими.

Сравнивая зависимости времен задержки зажигания от температуры окружающей среды для различных механизмов нагрева топлива [186], можно отметить, что несмотря на достаточно близкие значения времени задержки при низких температурах, радиационный нагрев оказывается более эффективным при высоких температурах (рис. 4.9а). Сопоставляя интенсивности тепловых потоков при различных механизмах теплопередачи (рис. 4.9б), можно увидеть, что конвективный нагрев обеспечивает заметно меньшие потоки тепла в широком диапазоне температур. Соответствующие зависимости тепловых потоков, проходящих через поверхность порции топлива, можно получить, используя выражения:

$$Q_{rad} = \sigma \cdot (T_{п}^4 - T^4) \cdot S_{к}; \quad (4.5)$$

$$Q_{conv} = k(T) \cdot (T_{п} - T_{в}) \cdot S_{к}, \quad (4.6)$$

где  $\sigma = 5,7 \times 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-4})$  – постоянная Стефана-Больцмана;  $k(T) = Nu \cdot \lambda/d_{к} = 215 - 225 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$  – коэффициент конвективной теплопередачи. Число Нуссельта вычислялось для сферической частицы диаметром 1,5 мм, обтекаемой потоком воздуха со скоростью 2 м/с при соответствующей температуре;  $S_{к} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$  – площадь поверхности капли топливной суспензии.

В ходе зажигания рассматриваемых водоугольных смесей регистрировалось равенство времени задержки зажигания при температурах 870–880 К. Для низкотемпературного зажигания данного типа топлива (ВУС) эффективность применения конвективного нагрева оказывается заметно выше, чем в случае использования конвективного нагрева. Установленный эффект обусловлено тем, что водяной пар, выходящий из капли ВУС, в относительно неподвижной атмосфере окружает ее облаком, чья оптическая плотность может быть очень велика для сильно обводненных топлив. Т.е. облако пара довольно эффективно экранирует каплю топлива от радиационного нагрева. На рис. 4.9в показан

фрагмент спектра поглощения водяного пара в диапазоне длин волн, соответствующих максимуму теплового излучения абсолютно черного тела с температурами, аналогичными рассмотренным температурам в камере сгорания [177].

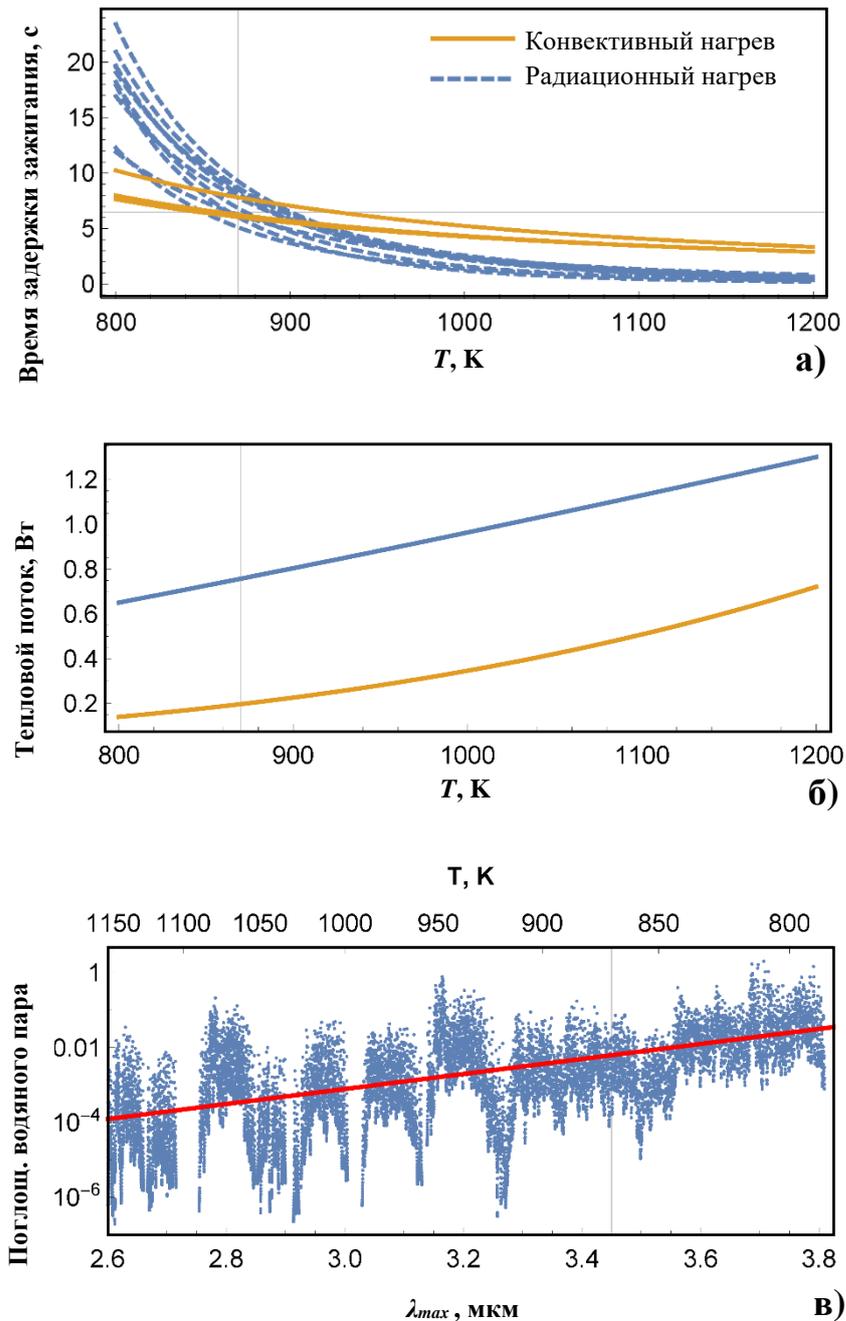


Рисунок 4.9 – времена задержки зажигания при разной температуре в топке и различных схемах нагрева ВУС (а), тепловые потоки (б) и спектр поглощения водяного пара в ИК диапазоне (в)

Установлено, что по мере роста температур, поглощение теплового излучения водяным паром снижается. На длинах волн, соответствующих максимуму излучения АЧТ при температуре 850 К поглощение водяного пара в 100 раз больше, чем для волн, соответствующих температуре 1100 К.

С ростом температуры водяной пар меньше поглощает тепло, позволяя быстрее нагреваться капле топлива. Таким образом, радиационный нагрев очень эффективен для высокотемпературного зажигания ВУС, хотя для традиционных твердых топлив (кусковой уголь, угольная пыль, жидкие топлива) конвективный нагрев может показать заметно большую эффективность при типичных рабочих температурах. Оценить энергоемкость процесса зажигания ВУС, а также влияние на нее примесей можно используя обобщенную формулу Аррениуса [187, 188]. Предполагая, что обобщенная скорость термохимического разложения топлива ( $W_g$ ) в ходе зажигания подчиняется квази-Аррениусовской зависимости, можно утверждать, что для одной и той же массы порции топлива время задержки зажигания будет выражаться:

$$\tau_d \sim \frac{1}{W_g} \sim e^{E_a/R \cdot T}, \quad (4.7)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура,  $E_a$  – обобщенная энергия активации процесса зажигания. Данная энергия является довольно удобным параметром, позволяющим охарактеризовать энергоемкость процесса зажигания. Аппроксимируя с помощью выражения (4.7) экспериментально полученные зависимости  $\tau_d(T)$ , представленные на рис. 4.7 и 4.8а, можно с помощью метода наименьших квадратов получить значения обобщенной энергии активации для всех рассмотренных типов топливных смесей [186].

Рисунок 4.10 позволяет наглядно сопоставить обобщенные энергии активации, характеризующие процессы зажигания топливных смесей с различными видами неорганических добавок при различных методах нагрева топлива. Очевидно, что конвективный нагрев обеспечивает такой закон изменения  $\tau_d(T)$ , который связан с преодолением гораздо меньших энергетических порогов,

чем при радиационном нагреве при эквивалентных температурах. Можно отметить, что соотношение полученных энергий активации представляет величину, близкую к отношению тепловых потоков при данных схемах нагрева (рис. 4.9б).

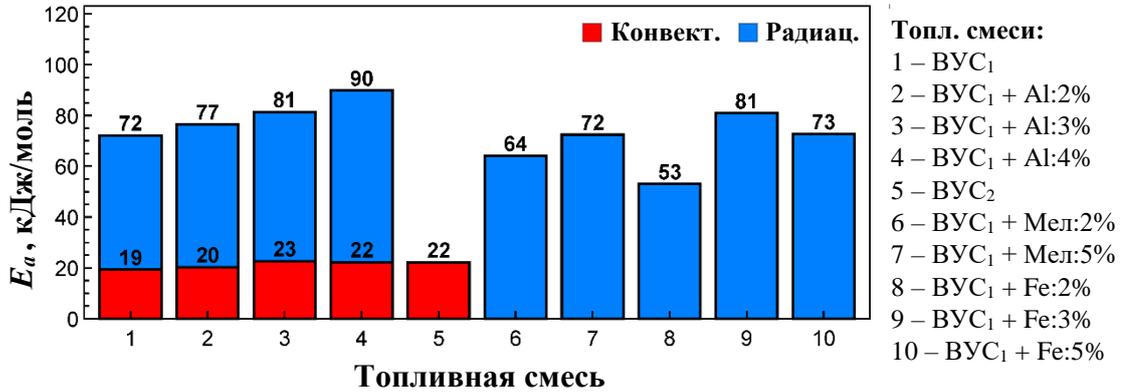


Рисунок 4.10 – Обобщенные энергии активации, описывающие температурные зависимости времён задержки зажигания. Исходные топливные смеси: ВУС<sub>1</sub> – 60 мас.% фильтр-кека Г + 10 мас.% отработанного моторного масла + 30 мас.% воды. ВУС<sub>2</sub> – аналогичная смесь с 10 мас.% рапсового масла вместо моторного масла

Использование различных неорганических примесей приводит к достаточно небольшим изменениям обобщенной энергии активации. Рост концентрации алюминия в составе топливной смеси приводит последовательному росту обобщенной энергии активации при радиационном нагреве. Однако, рост концентрации железа не приводит к монотонному повышению энергии активации (рис. 4.10). Аналогично, при конвективном нагреве рост концентрации алюминия также не показывает однозначного роста энергии активации. Данный эффект, скорее всего, связан с существенным различием теплопроводности данных примесей.

Использование другого типа горючей жидкости в составе ВУС (ВУС<sub>2</sub> приготовлена с использованием рапсового масла) не приводит к значительным изменениям обобщенной энергии активации. При этом относительно небольшие

изменения концентраций твердых неорганических примесей оказывают более существенное влияние на зависимость  $\tau_d(T)$ .

Скорость изменения времени задержки зажигания с температурой, исходя из (4.7), выражается следующим образом:

$$\frac{\partial \tau_d}{\partial T} \sim -\tau_d \cdot E_a. \quad (4.8)$$

Т.е. при одинаковых температурах можно достаточно легко предсказать во сколько раз изменится время задержки зажигания при смене механизма нагрева топлива.

#### 4.2.2. Влияние неорганических примесей на режим горения ВУС

Для мониторинга температур горения ВУС, содержащих различные неорганические примеси использовался тепловизор, показания которого калибровались с использованием малоинерционных термопар. Уточненный в ходе этой калибровки коэффициент серости ВУС позволял получать данные о температуре поверхности капли топлива с относительной погрешностью менее 5 %.

На рис. 4.11 показаны зависимости максимальной температуры поверхности капли ВУС в случае применения конвективного механизма нагрева. Видно, что добавление алюминиевой пудры ПАП-2 позволяет получить существенный прирост температуры горения смеси, если температура потока воздуха превышает 900 К. При этом малые концентрации примеси (2–3 мас.%) позволяют получить рост температуры горения во всем рассмотренном диапазоне температур нагревателя. При высоких концентрациях примеси и малых температурах потока воздуха зарегистрировано снижение максимальной температуры горения на 50 К. Наибольший прирост температуры горения получен в случае, когда в состав ВУС вводилось 3 мас.% алюминиевой пудры.

Такая смесь позволяет получать превышение температуры горения поверхности капли ВУС над температурой потока окислителя свыше 150 К. Смесь с 4 мас.% алюминиевой пудры показывает более стабильную температуру горения

во всем рассмотренном диапазоне температур потока окислителя. Смеси с 2 мас.% и 5 мас.% примеси не позволяют получить стабильного по температуре и достаточно мощного усиления горения. Стоит отметить, что с ростом температуры потока окислителя ВУС быстро теряет избыточное тепловыделение, и ее температура горения перестает превышать температуру окружающей среды после того, как та превышает  $\sim 1000$  К.

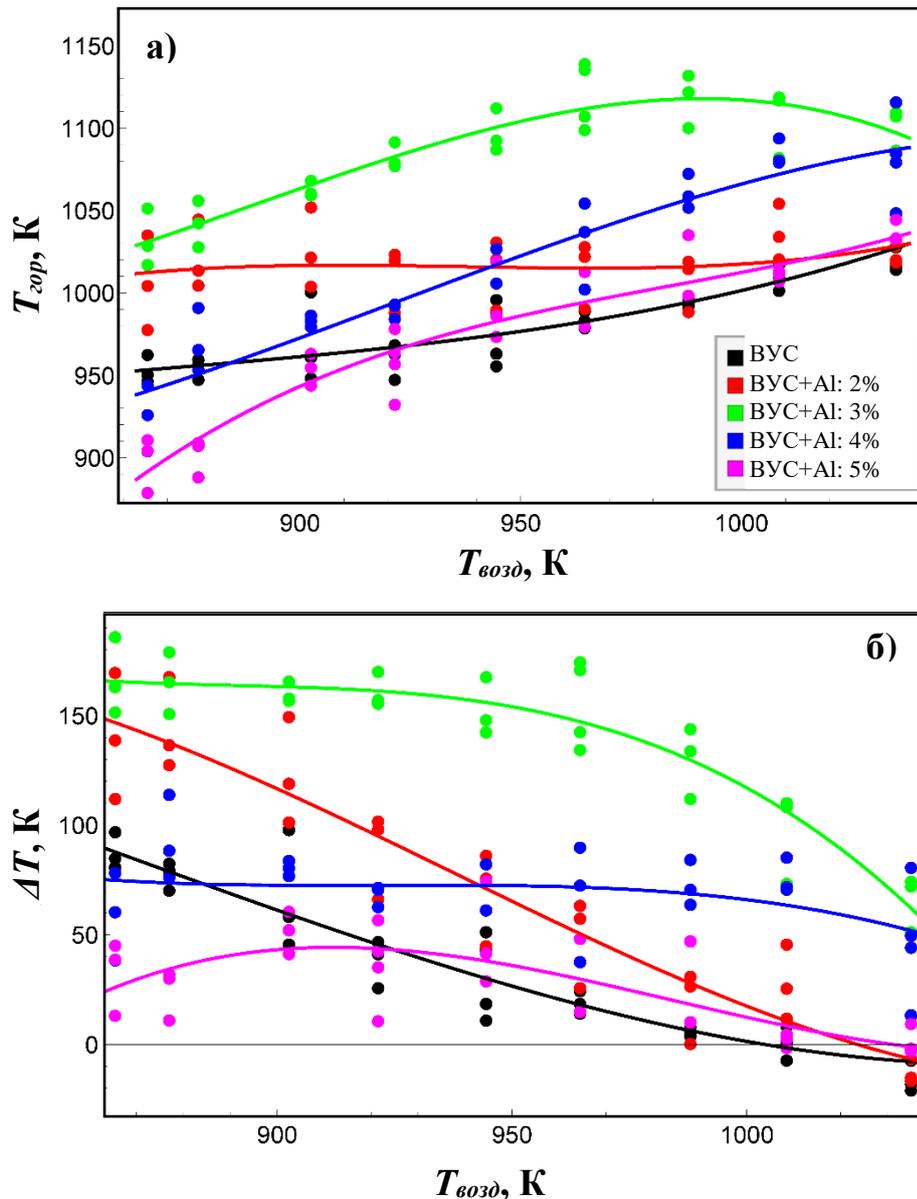


Рисунок 4.11 – Зависимости максимальных температур горения ВУС от температур воздушного потока (а). Зависимости превышения температуры горения ВУС над температурой воздушного потока (б)

Простая оценка с помощью аддитивных соотношений [189] позволяет вычислить прирост теплотворной способности ВУС за счет добавки нескольких весовых процентов алюминиевой пудры. Исходя из теплоты сгорания базовой ВУС (~13,3 МДж/кг), замещение 3 % массы твердой части на алюминиевую пудру позволит добавить еще до 1,4 МДж/кг. Высшая теплотворная способность такой смеси составляет около 14,7 МДж/кг. При использовании примесей с концентрацией алюминия в 4 мас.% теплотворная способность смеси достигнет 15,3 МДж/кг. Таким образом, добавление 3–4 мас.% алюминиевой пудры позволяет увеличить энергетику ВУС на 10–15 % при приемлемом уровне времен задержки зажигания.

Анализ времени полного сгорания ВУС показывает, что смеси, содержащие алюминиевую пудру в количествах более 2 мас.% горят дольше, чем базовая суспензия (рис. 4.12). Прирост времени полного сгорания составляет от 20 % (смесь с 3 мас.% алюминия) до 60 % для смесей с большим количеством алюминиевой пудры. При этом, время горения исходной ВУС было практически неизменным в рассматриваемом диапазоне температур потока окислителя. В отличие от этого случая, время горения суспензий с примесями алюминия довольно существенно зависит от температуры окружающей среды. Суспензия с 3 мас.% примеси имеет длительность горения близкую к оригинальной ВУС как при относительно низких температурах, так и при высоких. Максимальный прирост времени горения относительно базовой величины (ВУС без примесей) зарегистрирован при температуре потока окислителя около 920 К. Т.е. средняя удельная мощность теплоотдачи для смесевых топлив, имеющих в своем составе алюминиевую пудру, либо немного (до 5 %) снизится, либо останется неизменной.

Использование радиационного нагрева позволяет достигнуть более высоких температур на поверхности горящей порции ВУС, и, соответственно большего превышения температуры горения над температурой стенок печи. Полученный результат обусловлен большими тепловыми потоками, протекающими через

поверхность порции топлива при той же температуре источника нагрева, чем в случае конвективного нагрева. На рис. 4.13 представлены максимальные температуры горения ВУС с примесью алюминия и их разница с температурой стенок печи. Видно, что температура горения ВУС выросла на 300 К в сравнении со случаем конвективного нагрева. Это обусловлено тем, что поток воздуха кроме нагрева капли топлива эффективно ее же охлаждает в случае, когда поверхность ВУС становится горячее потока.

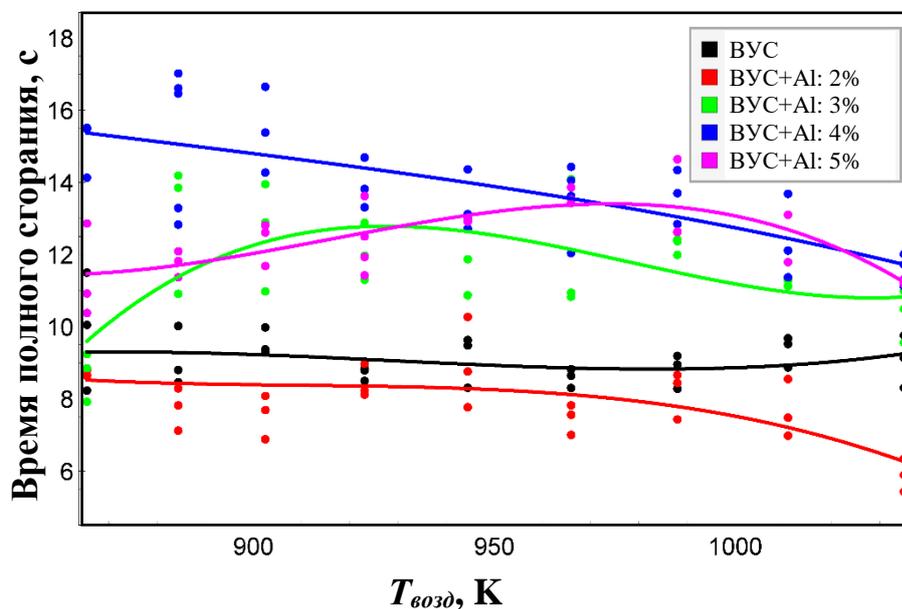


Рисунок 4.12 – Зависимости времени горения ВУС от температуры воздушного потока при конвективном нагреве

Введение порошка алюминия приводит к росту максимальной температуры горения на 100–300 К. Причем эта температура довольно слабо зависит от концентрации примеси. Хотя, при добавлении 5 мас.% алюминия зарегистрирован небольшой спад температуры горения в сравнении со случаем горения ВУС с меньшим количеством введенного металла. Это, по-видимому, связано с ростом теплопроводности топливной смеси и ускорением теплопереноса от поверхности порции топлива в глубину. Влияние примесей на избыток температуры горения над

температурой печи в данном случае приводит к стабилизации разницы температуры при меньших концентрациях алюминия.

Использование железа, меди и мела в качестве примесей оказывает совершенно другой эффект на температуры горения топливной смеси (рис. 4.14 и рис. 4.15). В отличие от алюминиевой пудры, добавление данных порошков приводит к падению температуры горения ВУС на более, чем 100 К, причем зависимость от концентрации примеси, равно как и от ее типа практически незаметна в рассмотренном диапазоне температур.

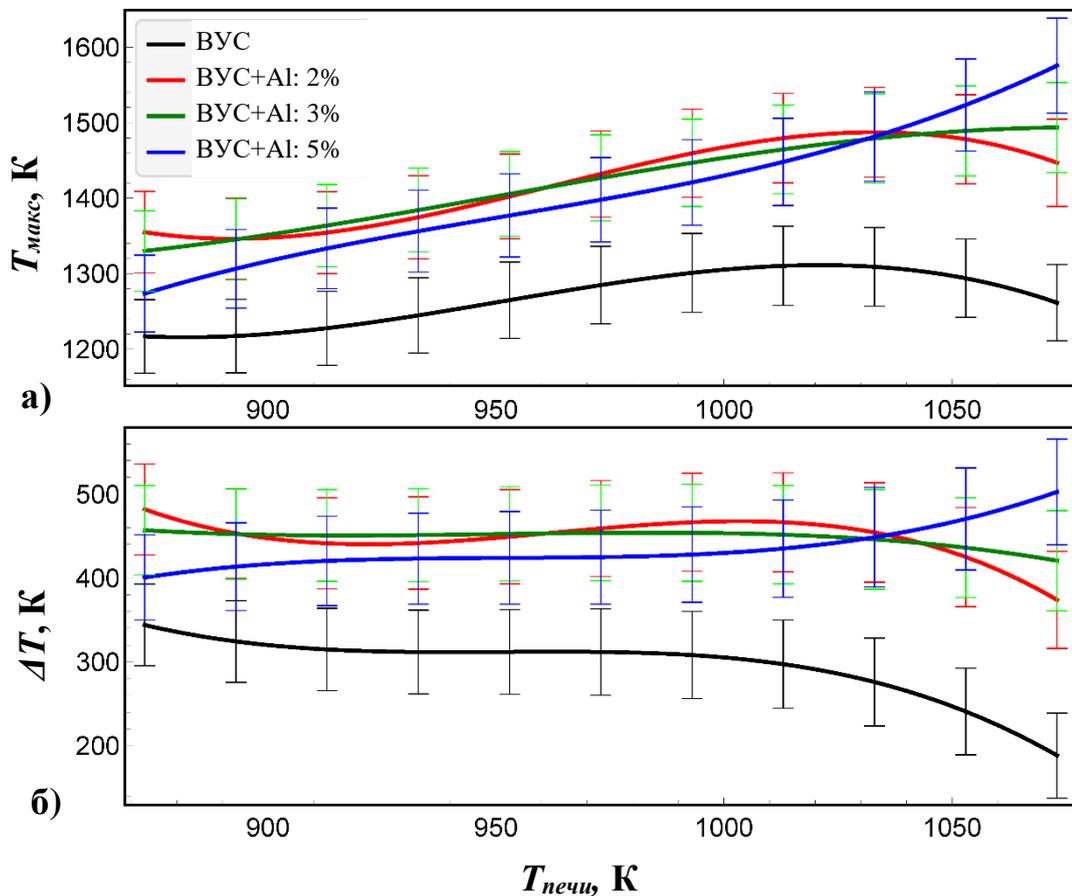


Рисунок 4.13 – Зависимости максимальных температур горения ВУС с примесью алюминия от температур стенок печи (а). Зависимость превышения температуры горения данных ВУС над температурой печи (б)

Разница между температурой горения ВУС и температурой стенок печи падает на ту же величину. Этот результат обусловлен тем, что такие примеси практически

не участвуют в горении, выступая балластной добавкой. Зажигание порошка железа в составе ВУС при рассматриваемых температурах практически не зарегистрировано, несмотря на то, что типичные мелкодисперсные порошки железа (средний размер частиц около 50 мкм) загораются при температурах менее 500 °С (до 800 К). В данном случае порошок нагревается не в виде взвеси в воздухе, а в составе суспензии, что и обуславливает отсутствие воспламенения железа.

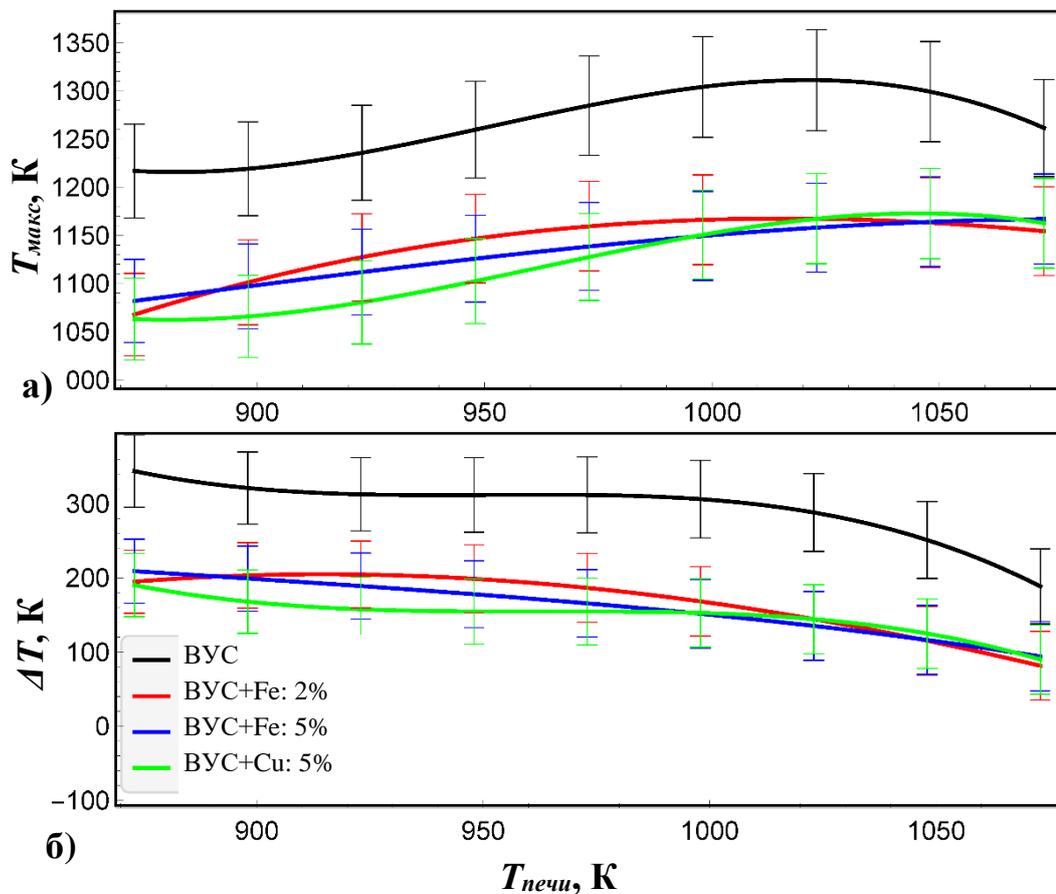


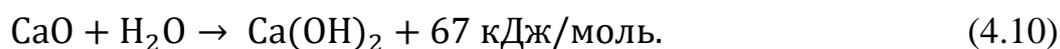
Рисунок 4.14 – Зависимости максимальных температур горения ВУС с примесью железа и меди от температур стенок печи (а). Зависимость превышения температуры горения ВУС над температурой печи (б)

Исходя из представленных результатов целесообразно исследовать горение ВУС, содержащих и другие негорючие неорганические примеси. Такие примеси используются для улучшения состава продуктов сгорания (зола и газы). В данном исследовании рассматривалось использование в составе ВУС порошка мела,

который является уже достаточно популярным средством для снижения уровня вредных примесей в дымовых газах (диоксида серы, оксидов азота и др.). Механизм связывания данных продуктов состоит в том, что при нагреве мел превращается в негашеную известь [183, 190], с поглощением теплоты:



Потери теплоты, обусловленные этой реакцией, в частности и приводят к просадке температуры горения. При наличии остаточной воды, новопроизведенная известь гасится, производя гидрокарбонат кальция:



Данная реакция протекает с небольшим выделением теплоты что позволяет компенсировать просадку температуры горения. Такой эффект можно ожидать, когда мела в составе смеси достаточно много. На рис. 4.15 показаны зависимости максимальных температур горения ВУС с примесью мела от температуры стенок печи. Видно, что добавление небольшого количества мела (2 мас.%) приводит к спаду температур горения на 100–200 К, причем с ростом концентрации мела до 5 мас.% этот спад уменьшается. Как следствие, смесь, содержащая ~5 мас.% мела, горит с довольно стабильным избытком температуры поверхности топлива над окружающей средой (~200 К). Более высокие температуры горения реализуются при меньших температурах в печи. Это связано с тем, что чем медленнее нагрев, тем больше остаточной воды имеется в глубине порции топлива в каждый момент времени. Тепловые эффекты образования и гашения извести значительно смягчают потери энергетики топливной смеси при использовании мела. Использование уже готовой извести вместо мела выглядит менее практично в силу того, что при более-менее длительном хранении такой смеси будет проявляться ее химическая деградация.

Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что использование твердых неорганических примесей (до 5 мас.%) оказывает влияние на температуры горения ВУС. Регистрировались разные эффекты: рост температур (алюминиевая пудра ПАП-2), их существенное снижение (порошки железа и меди),

незначительное снижение (известняки). С учетом отмеченного ранее возрастания времени горения порции ВУС, содержащей подобные примеси, в случае снижения температуры горения общее тепловыделение снизится незначительно (на 5,0–5,5 %).

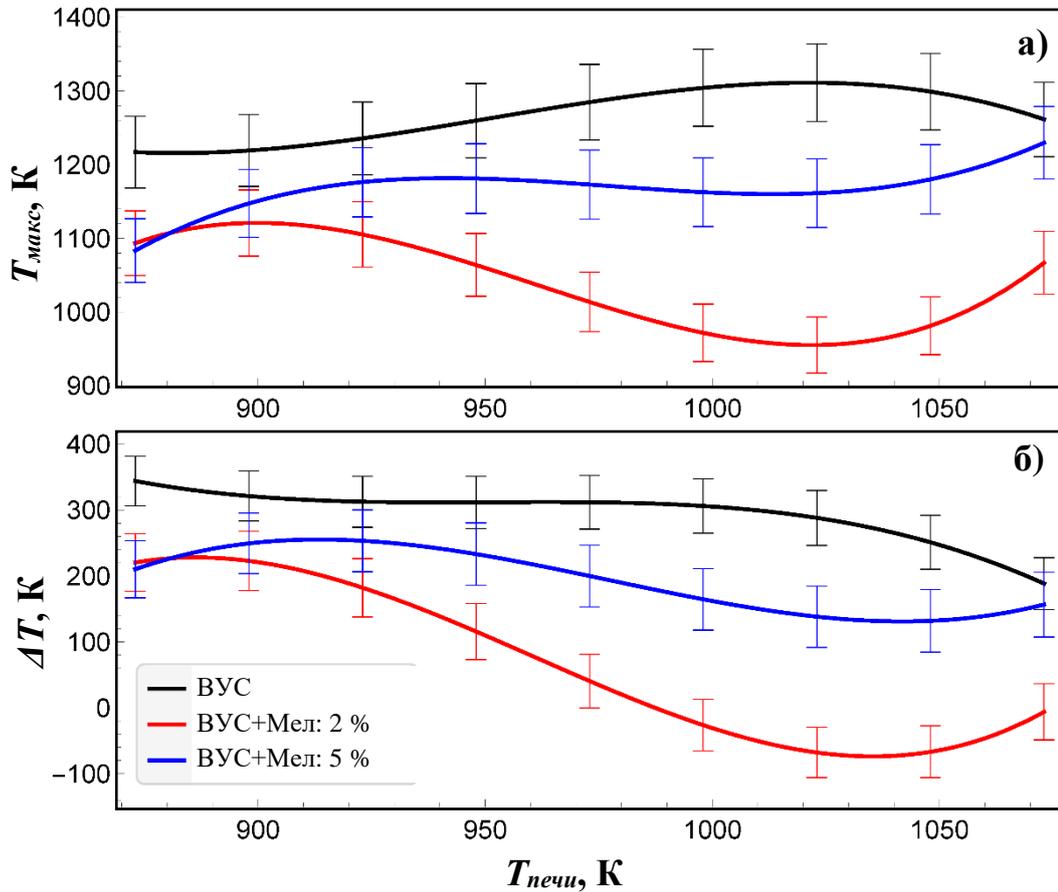


Рисунок 4.15 – Зависимости максимальных температур горения ВУС с примесью мела от температур стенок печи (а). Зависимость превышения температуры горения ВУС над температурой печи (б)

#### 4.2.3. Влияние неорганических примесей на состав продуктов сгорания

Одним из важнейших эффектов, обусловленных присутствием примесей, является изменение полноты сгорания органической части топлива. Исследование уровня недожога [191, 192] проводилось для случая сжигания ВУС при конвективном нагреве. На рис. 4.16 представлены зависимости недожога от концентрации алюминия для различных температур потока окислителя.

Установлено, что с ростом концентрации примеси, недожог растет несмотря на рост температуры горения. При этом, зарегистрированы заметные изменения вида зависимости, когда концентрация алюминия превосходит 2 мас.%.

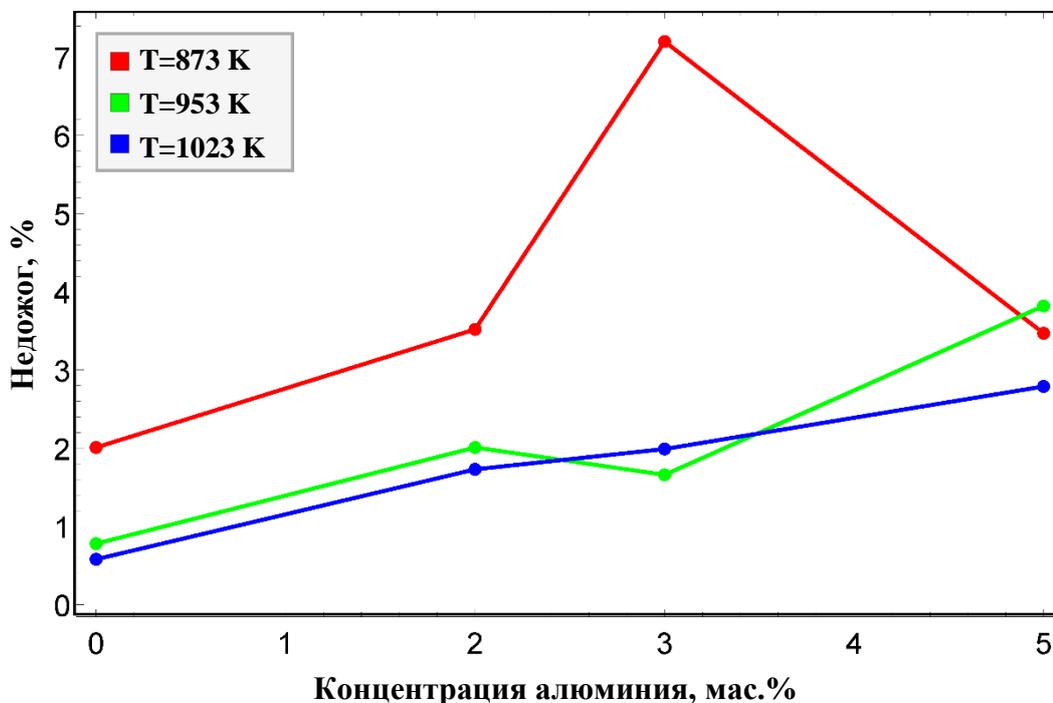


Рисунок 4.16 – Зависимости величины недожога от концентрации алюминиевой пыли в составе ВУС. Температуры потока окислителя указаны в легенде

При пониженных температурах воздушного потока недожог достигает значительных величин (свыше 3 %). Когда температура окружающей среды превосходит 920 К, зарегистрировано более, чем двукратное снижение доли несгоревшего углерода. Дальнейший рост температур воздушного потока не приводит к существенному росту полноты сгорания топлива. Таким образом, можно заключить, что оптимальный режим горения зарегистрирован при температурах выше 900 К и при концентрациях алюминиевого порошка около 3 мас.%. В этом случае зарегистрированы максимальные температуры горения топлива, один из самых маленьких уровней недожога, а также приемлемое время задержки зажигания ВУС. При использовании радиационного нагрева недожог оказывается существенно ниже в силу заметно больших температур горения.

Применение порошков других металлов в качестве примесей (железо, медь) приводит в существенному снижению температуры горения, а значит, к росту недожога. Можно ожидать, что доля несгоревшего углерода превысит величины, зарегистрированной для ВУС с добавкой алюминия. Т.е. такие примеси резко снижают качество сгорания топлива.

Применение мела также приведет к росту недожога, хотя и не настолько сильному, как в случае с порошками железа и меди. Т.е. применение негорючих примесей имеет смысл только при условии поддержания достаточно высоких температур в топке, а также при использовании маленьких концентраций таких примесей (менее 3 мас.%).

Отдельно стоит отметить, что добавление металлов приводит к росту концентраций соответствующих оксидов в составе золы [193, 191]. Изначально зола фильтр-кеков состоит примерно на половину из оксидов кремния, кроме того, имеется более 30 мас.% оксида алюминия и около 10 мас.% оксида железа [194]. Исходя из известных данных о зольности данного типа отходов, можно оценить, что добавление 3 мас.% металла в суспензию соответствует ~10 % росту массы минеральной части. Это также приведет к 15–20 % росту массовой доли соответствующего оксида. Т.е. можно ожидать, что доля оксида алюминия в золе сгоревшей ВУС, содержавшей 3 мас.% алюминиевой пудры, может достигать до 40–50 мас.%. Добавка железа приведет к росту количества его оксидов в составе золы до 25–30 мас.%. Использование меди и мела нарастит массовую долю оксидов меди (кальция) до 15–18 мас.% и 10–15 мас.%, соответственно.

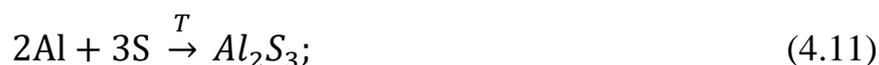
Исследование состава дымовых газов, полученных при сжигании ВУС с минеральными примесями, представляет собой отдельную задачу, актуальность которой опирается на экологические показатели горения. Их улучшение имеет смысл даже ценой некоторого снижения энергетических параметров ВУС, т.к. задачи использования отходов должны решаться путем минимизации новых загрязнений. Использование предложенных в этой работе примесей позволяет решить обе проблемы – коррекцию энергетики горения ВУС и снижение уровня

газообразных выбросов – оксидов углерода (за счет замещения части углерода алюминием) и вредных дымовых газов (оксидов серы, азота и др.).

На рис. 4.17 представлены зависимости химического состава газообразных продуктов сгорания от температуры для различных типов примесей (по 3 мас.%), полученных с использованием радиационного нагрева топлива. Видно, что добавление алюминия приводит к росту производства оксидов углерода и водорода во всем рассмотренном диапазоне температур в печи. Однако, прирост производства СО и СО<sub>2</sub>, а также их соотношение в каждом случае сильно зависит от температуры в печи. Такие скачки, по-видимому, обусловлены перераспределением производительности различных реакций, протекающих параллельно при сгорании ВУС (например, (4.11) и (4.12)). Минимальный прирост выработки оксидов углерода зарегистрирован при наибольших температурах в печи. Прирост выработки водорода слабо зависит от температуры, тогда как прирост производства оксидов серы и азота существенно снижается с ее ростом.

Общий прирост газогенерации обусловлен ростом температуры горения при добавлении в ВУС алюминия. Рост температуры печи приводит к снижению избытка температуры поверхности топлива над температурой печи. Таким образом, влияние примеси на состав дымовых газов снижается по мере роста температуры (чем выше температура в печи, тем интенсивнее горит сама исходная ВУС, и тем слабее зависимость от флуктуаций состава топлива).

Снижение производства оксидов серы и азота с ростом температуры обусловлено вкладом ряда высокотемпературных реакций, протекающих с участием алюминия:



Обе эти реакции протекают при температуре  $T > 1000$  К, а также в присутствии оксидов алюминия. Эти условия выполняются в случае горения ВУС, что позволяет считать гипотезу об их протекании достаточно обоснованной. Реакции позволяют эффективно связывать серу, а также снижать концентрацию азота в зоне горения.

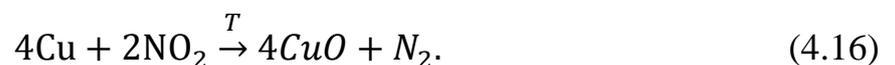
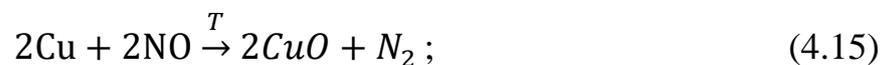
Добавка алюминия позволяет получить смеси, обладающие хорошей калорийностью при довольно небольших концентрациях вредных выбросов. Двукратный рост производства оксидов углерода связан с существенной интенсификацией горения и является следствием роста энергетических показателей ВУС.

Добавка железа приводит к существенному снижению общей газогенерации. С ростом температуры в печи, температура горения топлива, содержащего порошок железа, медленно растет (рис. 4.14), что тут же отражается в росте концентраций различных дымовых газов. Однако, даже при температурах в печи около 900 °С (1173 К), уровень производства CO<sub>2</sub> лишь незначительно превышает нормальную величину для ВУС. Производство остальных измеряемых газов снижается от двух до шести раз. Этот эффект обусловлен также инициацией высокотемпературных химических реакций [190, 183], позволяющих, подобно вышеописанному, связывать серу и понижать концентрацию азота:



Эти реакции запускаются уже при  $T \sim 700$  °С (900–1000 К) и в присутствии оксидов железа (которые всегда содержатся в составе минеральной части угля), что позволяет регистрировать их эффект уже при относительно низких температурах в печи. Таким образом, железо может служить дешевым и доступным компонентом ВУС, позволяющим снизить уровень вредных газообразных выбросов ценой небольшого снижения энергетики топливной смеси.

Использование порошков меди приводит к результатам, качественно подобным эффекту от железа. Газогенерация снижается в силу снижения температуры горения, при этом ряд возможных в данном случае химических реакций позволяет восстанавливать оксиды азота и связывать диоксид углерода:



Эти реакции протекают при температуре более 550 °С. Рисунок 4.17 обосновывает существенное снижение производства оксидов азота в сравнении с базовой водоугольной суспензией.

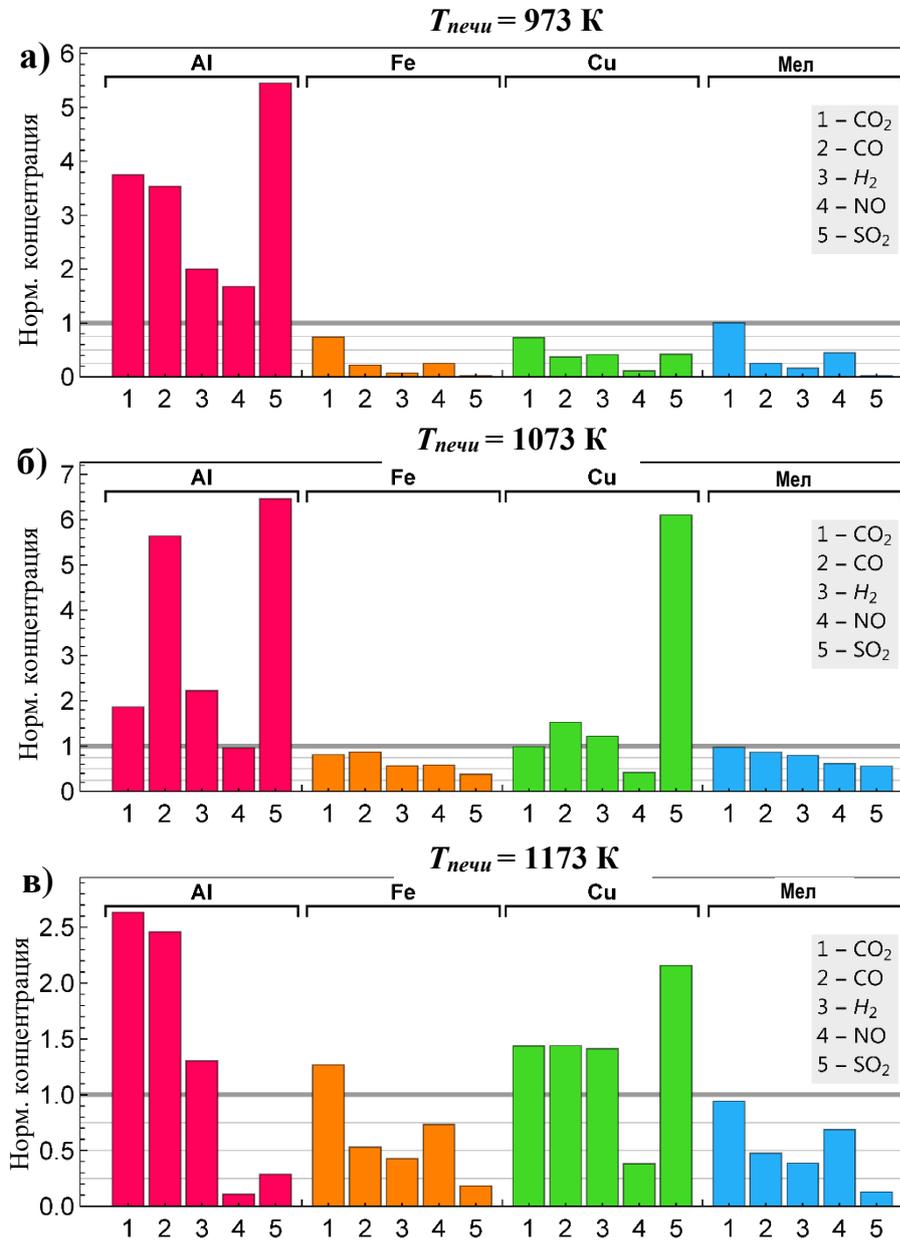


Рисунок 4.17 – Изменение химического состава дымовых газов, полученных при сжигании ВУС с различными типами неорганических примесей при различных температурах. Все концентрации нормированы на величины, измеренные для базовой ВУС

Использование мела в качестве примеси к ВУС позволяет существенно снизить уровень производства оксидов серы и азота, а также снижает общую газогенерацию за счет снижения температуры. При этом, известь, образующаяся в ходе нагрева мела с водой, начинает реагировать с диоксидом серы:



Полученный в результате нерастворимый и достаточно устойчивый к нагреву сульфит кальция является проверенным и довольно эффективным средством связывания серы. В результате чего известь давно стала довольно популярным средством для улавливания сернистых соединений. Рисунок 4.17 показывает, что при относительно низких температурах в печи, присутствие мела в составе ВУС приводит к снижению выработки диоксида серы на порядок. С ростом температуры его концентрация остается в 5–6 раз ниже, чем при сжигании эталонной ВУС.

Обобщая представленные данные об экологических эффектах, связанных с рассмотренными примесями, можно заключить, что медь является наименее привлекательным вариантом примесей. Ее эффективность в поглощении оксидов азота никак не компенсирует спад энергетики ВУС. С учетом рыночной стоимости данного металла, его использование в качестве добавок к твердым топливам имеет смысл только в специальных случаях, когда нужно подавить избыточную генерацию оксидов азота. Причем, наиболее эффективный режим работы такой добавки – это режим низкотемпературного горения.

Железо, несмотря, на потенциальную возможность участия в горении смеси, фактически не дает никакого прироста энергетики ВУС. Эффекты связывания серы и азота, которые, очевидно, задействуются при горении ВУС, позволяют использовать железо в качестве дешевого и довольно эффективного инструмента снижения уровня вредных выбросов. При этом, в отличие от меди, железо и его оксиды уже содержатся в минеральной части каменных углей. Однако, такая добавка приведет к образованию новых веществ в процессе горения в ходе связывания азота и серы. Сульфиды и нитриды железа будут образовываться не более 10 мас.% от состава зольного остатка.

Известняк является довольно удобным и дешевым инструментом для улучшения экологических показателей горения отходов обогащения углей. Он демонстрирует два достаточно привлекательных эффекта – существенно снижает уровень производства вредных газов ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ), а также приводит к достаточно умеренному падению температуры горения ВУС. Оксиды кальция присутствуют в составе зольного остатка основных марок российских углей, однако, появление достаточно большого количества сульфида кальция приведет к накоплению в составе золы нового химического вещества. Данный эффект является достаточно сложным в силу того, что может потребовать внесения изменений в те немногие техпроцессы, где используется промышленно производящаяся зола.

Порошок алюминия является самым перспективным видом неорганических примесей, позволяющим, как повысить энергетику ВУС, так и сократить выбросы диоксида серы с оксидами азота при высокотемпературном горении смеси. В данном случае, интенсификация горения при высокой температуре в печи происходит без резкого скачка производства оксидов серы и азота. Вместе с довольно неплохим уровнем недожога, который зарегистрирован при сжигании ВУС с добавкой 3 мас.% алюминия, данная примесь обеспечивает наилучшие экологические показатели среди всех рассмотренных. Важно иметь в виду, что в работе использовалась алюминиевая пудра ПАП-2, которая не имеет естественной оксидной пленки и способна вступать в химические реакции при температурах, типичных для горения ВУС. С учетом возможности использования золы в качестве сырья для производства глинозема, а также резкого роста цен на энергетические угли за последнее время, предложенный способ улучшения параметров ВУС с использованием алюминия выглядит достаточно привлекательным.

### **4.3. Выводы по четвертой главе**

1. Экспериментально исследованы закономерности зажигания ВУС, приготовленных из отходов углеобогащения, при конвективном и радиационном нагреве. Показано, что влияние жидких горючих примесей на

время задержки зажигания преимущественно состоит в просачивании примеси через трещины и поры твердой матрицы и ускорении зажигания ВУС за счет более раннего зажигания (до 3 с) и горения летучих.

2. Вспышка летучих вблизи поверхности капли ВУС опережает гетерогенное зажигание на 5 мс при температурах окружающей среды до 950 К. Интервал времени между этими этапами зажигания ВУС растет до 50 мс с ростом температуры. Объемная плотность энерговыделения летучих растет в 5 раз с ростом температуры в печи с 900 К до 1070 К.
3. В области температур до 950 К конвективный нагрев обеспечивает заметно меньшие времена задержки зажигания несмотря на то, что обеспечивает втрое меньший тепловой поток, чем радиационный нагрев при аналогичной температуре. Полученный результат связан с тем, что пар, выходящий из ВУС, достаточно эффективно поглощает тепловое излучение в диапазоне длин волн, соответствующих указанным температурам. С ростом температуры до 1000 К коэффициент поглощения пара падает в 100 раз, обеспечивая рост эффективности радиационного нагрева.
4. Добавление неорганических примесей в состав ВУС в диапазоне концентраций 2–5 мас.% приводит к росту времени задержки зажигания в 1,5–2 раза. С ростом температуры задержки зажигания сокращаются в 2 раза при конвективном нагреве и до 4 раз при радиационном.
5. Рост концентрации примеси с 2 мас.% до 5 мас.%, в общем случае, приводит к росту времени задержки зажигания при обоих механизмах нагрева топлива. Это происходит в силу роста теплопроводности ВУС, и более эффективного отвода тепла вглубь капли.
6. Горение ВУС с примесью 3 мас.% алюминия при конвективном нагреве происходит при температурах на 100–150 К больших, чем у эталонной ВУС. Аналогичный прирост температуры горения при радиационном нагреве составляет до 300 К. Это происходит в результате вовлечения алюминиевой пудры ПАП-2 в горение.

7. Горение ВУС с примесями железа, меди и мела происходит при температурах меньших, чем у эталонной ВУС на 150 К (50–70 К для мела). Данные примеси не участвуют в горении, однако тепловые эффекты гашения известны позволяют сгладить падение энергетики ВУС, возникшие за счет замещения угля негорючими примесями.
8. Уровень недожога ВУС с примесью 3 мас.% алюминия не превышает 2 % при температуре нагрева свыше 1000 К. Дальнейший рост температуры слабо влияет на данный показатель.
9. Состав газообразных продуктов сгорания очень сильно зависит типа примеси и температуры в топке. Пассивные примеси способны сильно снижать уровень выбросов  $SO_2$ ,  $NO_x$  (от 2–3 раз до порядка величины за счет ряда химических реакций), а также на общий уровень газогенерации вследствие снижения температуры горения.
10. Наиболее удобными примесями для оптимизации сжигания отходов обогащения углей являются алюминий (интенсифицирует горение, снижает выбросы диоксида серы и оксидов азота до 5–10 раз) и мел (доступный и дешевый, слабо снижает энергетику смеси, снижает выбросы диоксида серы на порядок), способные очень эффективно работать при температурах свыше 1000 К.

## **ГЛАВА 5. ПИРОЛИЗ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ, БУРЫХ УГЛЕЙ И ТОРФОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОТОКА СВЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Наиболее простым и популярным способом извлечения тепловой энергии из горючих материалов является их сжигание при различных способах и режимах подачи горючего и окислителя. Для достижения высоких уровней эффективности горения (с минимальным уровнем недожога и минимальными затратами на поддержание процесса горения) необходимо выдерживать оптимальные температуры в топке, подавать топливо порциями с оптимальными размерами, а также поддерживать расчетное соотношение горючего и окислителя.

Очевидно, что при использовании различных типов твердого топлива проблема унификации топочных систем, при условии обеспечения высокой эффективности сгорания, зачастую является неразрешимой. Даже не учитывая конструктивные различия системы подачи топлива, использование горючих отходов, низкокалорийных твердых топлив и каменных углей промышленных марок в одном и том же агрегате практически невозможно без масштабных модификаций топки и систем подачи топлива.

Упрощение решения проблемы совместимости различных видов топлива при их использовании в одной установке возможно, если предварительно провести их газификацию. Термохимическая конверсия твердых и жидких топливных смесей приводит к их преобразованию в смесь горючих газов и позволяет значительно снизить различия химического состава топлива, произведенного из различного сырья. Кроме того, в ходе газификации происходит отделение минеральной части топлива от его горючей части. Очевидно, что процесс газификации является затратным и приводит к заметному падению энергетических характеристик топлива [195, 196]. В случае термохимической конверсии топлив с низкой теплотой сгорания и горючих промышленных отходов, а также при применении методов паровой газификации для пиролиза высокосортных углей приходится использовать

сторонние источники тепловой энергии для подогрева реагирующей смеси и, таким образом, для поддержания процесса газификации. Т.е. конверсия такого топлива в газовую смесь кроме соответствующего снижения его удельных характеристик требует дополнительных затрат энергии. В ряде ранее проработывавшихся подходов предлагалось использование солнечного света для осуществления процесса газификации. Так, в [197] проанализированы особенности фотохимических процессов при газификации углеводородных топливных смесей. Классифицированы диапазоны рабочих температур, необходимые для конверсии различных типов топлива в генераторный газ. Газификация углей различных марок протекает в диапазоне температур от 500–1300 °С и является одним из самых простых в реализации процессов в силу достаточно высокого коэффициента поглощения углем света в диапазоне от УФ до ближнего ИК.

Однако, применение термохимических процессов конверсии различных отходов с помощью стороннего нагрева за прошедшие годы прорабатывалось довольно слабо. В основном нашли применение различные схемы совместной газификации сточных биомасс и углей с использованием газификации в плотном и кипящем слое [198]. Такие подходы либо практически непригодны для топлив с низкой удельной теплотой сгорания, либо в результате конверсии получается газовая смесь, имеющая низкую теплотворную способность вследствие высокого содержания диоксида углерода. Использование стороннего нагрева позволяет интенсифицировать высокотемпературные реакции и повысить удельный выход горючих газов.

### **5.1. Пиролиз отходов углеобогащения под действием наносекундных лазерных импульсов**

Использование мощного потока электромагнитного излучения является одним из общепризнанных способов нагрева различных материалов в ходе широкой номенклатуры технических процессов (лазерная резка, микроволновая сушка, лазерная очистка поверхностей). Использование импульсных лазерных источников

позволяет задействовать режимы принципиально недоступные при работе с некогерентными источниками [199]. Воздействие мощных наносекундных импульсов на частички угля или углесодержащей породы инициирует запуск процесса абляции. Абляционное испарение твердого вещества (в данном случае, углерода) минуя фазу расплава приводит к возникновению химически очень активных (зачастую ионизированных) облаков перегретой материи. Они легко окисляются кислородом, содержащимся в окружающей атмосфере, что приводит к возникновению оксидов. Оксиды компонентов минеральной части в основном не летучи и быстро осаждаются в виде пыли. Так как процесс окисления в данном случае протекает при очень высокой температуре (согласно различным данным, температура на поверхности частицы, поглотившей 10 нс импульс с энергией в 100 мДж, может достигать 3000 К [161, 159]), то образуется преимущественно монооксид углерода. Очевидно, что высокотемпературное состояние в ходе поглощения лазерного импульса не является равновесным, но реакционная способность углерода в этих условиях вполне соответствует указанной температуре [200, 201].

Для запуска процесса абляции интенсивность лазерных импульсов длительностью в десятки наносекунд должна быть выше порога абляции, который для углерода, содержащегося в углях различной стадии метаморфизма, составляет 1,5–3,5 Дж/см<sup>2</sup> [20, 71]. При этом скорость реакции окисления углерода может достигать огромных по меркам типичного горения значений [202]. Однако, общая производительность процесса ограничивается небольшой площадью облучаемой поверхности и крайне коротким временем существования разогретого состояния (сопоставимым с длительностью импульса).

Использование в качестве сырья водоугольной смеси позволяет запустить также паро-углеродные реакции окисления углерода, протекающие с выделением водорода. В серии проведенных экспериментов (рис. 2.9) реализовывалась газификация капли водоугольной суспензии (порошок фильтр-кека угля марки «Г» с 40 мас.% воды,  $m \sim 300$  мг), помещаемой в камеру реактора, в области

фокусировки лазерного пучка. Размер пятна подбирался таким образом, чтобы интенсивность лазерного импульса превосходила  $2 \text{ Дж/см}^2$ . Частота повторения импульсов составляла  $10 \text{ Гц}$ . На рис. 5.1 показаны зависимости доли газифицированной массы капли ВУС от числа поглощенных импульсов, а также концентраций  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  в камере реактора.

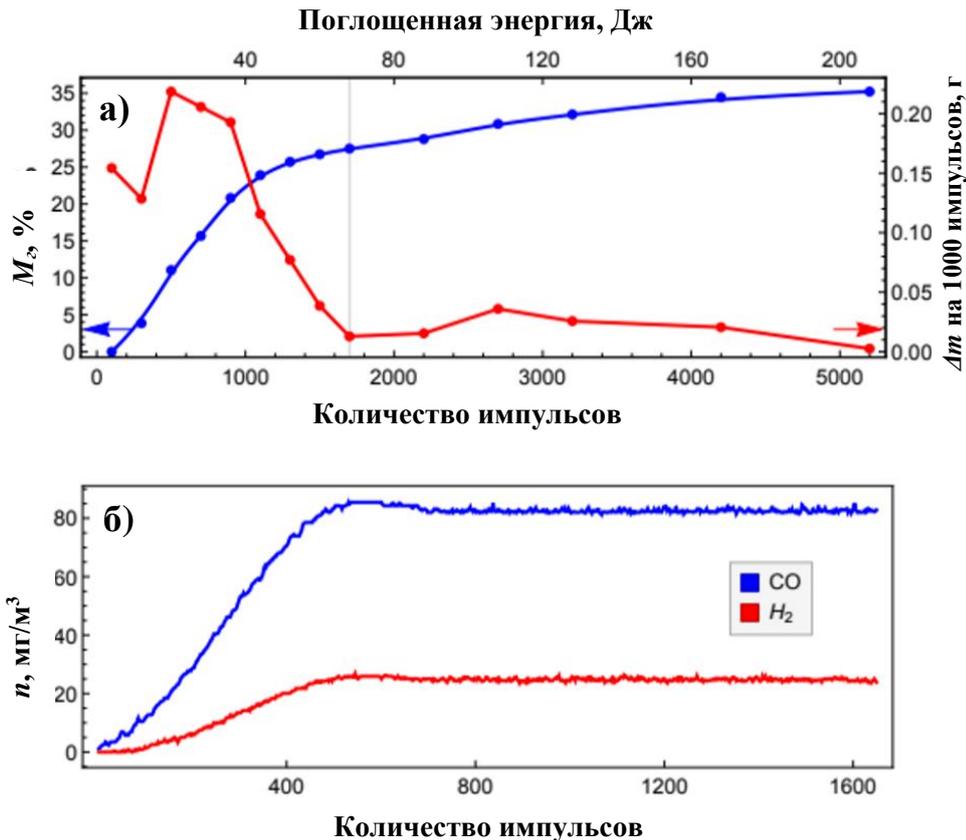


Рисунок 5.1 – Производительность свето-индуцированной газификации ВУС (а) и концентрации основных компонентов генераторного газа, измеренные в ходе процесса (б)

Синяя кривая на рис. 5.1а показывает [133], что доля массы топливной смеси, перешедшей в газообразное состояние, практически линейно растет со временем до тех пор, пока не поглотится порядка 1000 импульсов. После чего скорость конверсии топлива ощутимо замедляется. При этом, концентрация как оксида углерода, так и водорода, образующихся в результате лазерного облучения

ВУС (рис. 5.1б), еще некоторое время продолжает расти с той же скоростью, как и на начальном этапе. После поглощения приблизительно 1500 импульсов, концентрации горючих газов перестают ощутимо расти, т.к. концентрация окислителя (как воды, так и кислорода) в непосредственной близости от облучаемой поверхности топлива заметно падает. Это происходит в результате того, что облучаемая область становится очагом газогенерации (выход  $H_2$  и  $CO$ ) и вблизи нее разогретые продукты газификации вытесняют воздух и смешанный с ним водяной пар.

Масса газа, получаемая при поглощении фиксированного количества энергии (красная кривая на рис. 5.1а), падает с числом поглощенных импульсов. Очевидно, что эффективность газификации ВУС с помощью наносекундных лазерных импульсов достигает около нулевых значений после поглощения 1500–1600 импульсов ( $\sim 70$  Дж). Для продолжения процесса необходимо перенести область фокусировки лазерного пучка на свежий участок поверхности.

Одной из особенностей процесса газификации ВУС под действием мощных наносекундных импульсов является отсутствие измеримых количеств  $CO_2$  в составе генераторного газа. Другой важной особенностью показанного процесса является очевидное доминирование процесса воздушного окисления углерода над паровым окислением. Соотношение водорода и оксида углерода на уровне 1 : 4 показывает, что паро-углеродная реакция обеспечивает порядка четверти всей производительности свето-индуцированной газификации ВУС. Конечно, в зоне высоких температур возможно восстановление диоксида углерода до монооксида в ходе реакции (1.7). Однако, судя по отсутствию измеримых концентраций  $CO_2$ , данная реакция, как минимум, идет в условиях недостатка одного из прекурсоров, а, значит, ее производительность достаточно мала. Однако, в силу того, что водород может образовываться в результате пиролиза летучих компонентов угля, соотношение производительности реакций (1.2) и (1.4) требует уточнения.

Все вышеописанное, вместе с быстрым падением темпов газификации, позволяет заключить, что при атмосферном давлении воздействие светового

излучения с пиковой мощностью  $\sim 4$  МВт приводит в конверсии ВУС в пригодную для дальнейшего использования смесь горючих газов. Естественно, что в камере реактора наряду с полученными горючими газами присутствует большое количество азота (камера изначально заполнена воздухом,  $V \sim 2$  см<sup>3</sup>) и водяного пара. Также очевидно, что значительное количество этого воздуха не успевает принять участие в процессе, вытесненное из зоны реакции выходящими под давлением продуктами газификации углерода.

Применение лазерных импульсов с различными интенсивностями, превосходящими порог абляции углерода в составе ВУС, позволяет варьировать производительность процесса, а также, очевидно, изменять соотношение компонентов в составе генераторного газа. В [134, 139], а также [140, 135] рассмотрены зависимости параметров процесса газификации ВУС от интенсивности лазерных импульсов. Показано, что импульсное лазерное излучение наносекундной длительности приводит преимущественно к локальному нагреву порции ВУС (в области фокусировки лазерного пучка). Зависимость температуры топливной смеси (на расстоянии 2–3 мм от пятна фокусировки лазерного пучка) от числа поглощенных импульсов показана на рис. 5.2. Видно, что прирост температуры в течение времени активного протекания процесса не превышает 100 К.

Причем общий нагрев порции смеси слабо зависит от того, какой именно твердый горючий компонент использован. Увеличение энергии импульсов также не приводит к существенному изменению температуры необлученной части топлива. Избыток энергии в пятне фокусировки вызывает рост интенсивности образования тонкодисперсного аэрозоля (как описано в пп. 3.2 и 3.3), который участвует в удалении избыточного тепла из зоны облучения.

Стоит отметить, что попытки газификации горки сухого порошка фильтр-кека (с плотностью равной насыпной плотности) под действием мощных лазерных импульсов приводят к быстрому разбрасыванию порошка. Т.е. каждый новый импульс попадал в новые частицы порошка и в течение считанных секунд их

практически не осталось на линии прохождения луча. При этом не отмечено какой-то существенной газогенерации, а концентрации всех отслеживаемых газов фиксировались на уровнях, близких к шумовым.

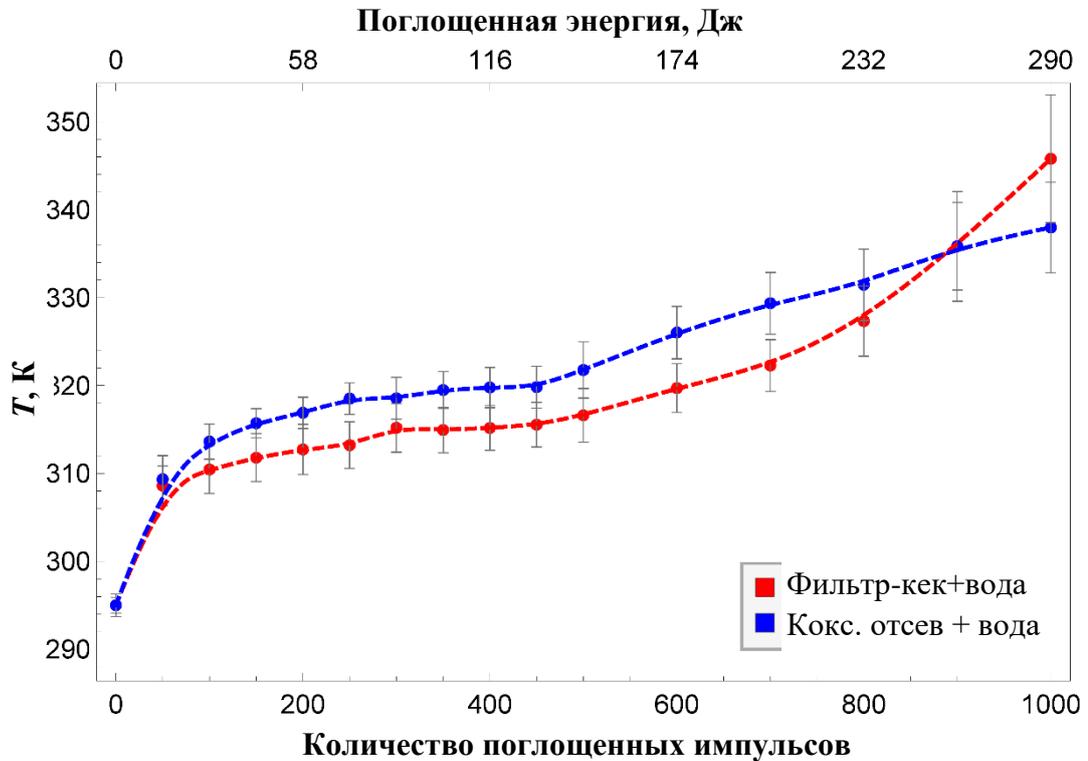


Рисунок 5.2 – Зависимости температуры топлива вне пятна фокусировки лазерного излучения от количества поглощенных лазерных импульсов. Энергия импульса  $E_{имп}=290$  мДж

Массы продуктов газификации оценивались по изменению массы порции топлива. На рис. 5.3 показаны зависимости нормированных масс генераторного газа от числа поглощенных импульсов, подобные представленным на рис. 3.8. Видно, что при заданной энергии импульса и, соответственно, при фиксированной интенсивности импульсного излучения (290 мДж и порядка  $9,0-9,5$  Дж/см<sup>2</sup>), масса генераторного газа, получаемого из ВУС на основе фильтр-кека каменного угля марки «Г» растет практически линейно на большей части длины зависимости. В то же время, масса газов, полученных из аналогичной ВУС, приготовленной на основе коксового отсева растет заметно быстрее. Данный эффект объясняется тем, что

коксый отсев является преимущественно гидрофобным материалом и в ходе поглощения лазерного импульса выбрасывается заметно большее количество микрокапель воды. Т.е. масса порции топлива быстрее снижается за счет уноса части воды, испаряющейся после выброса, в ходе полета до стенок камеры реактора. Соответственно, вклад паро-углеродных реакций в пиролиз углерода в данном случае снижается.

При длительной экспозиции, когда порция ВУС поглощает большое количество лазерных импульсов, различия производительности газогенерации становятся менее заметными. Быстрая потеря влаги горячей поверхностью приводит к тому, что основная часть оксида углерода возникает в ходе окисления кислородом из воздуха.

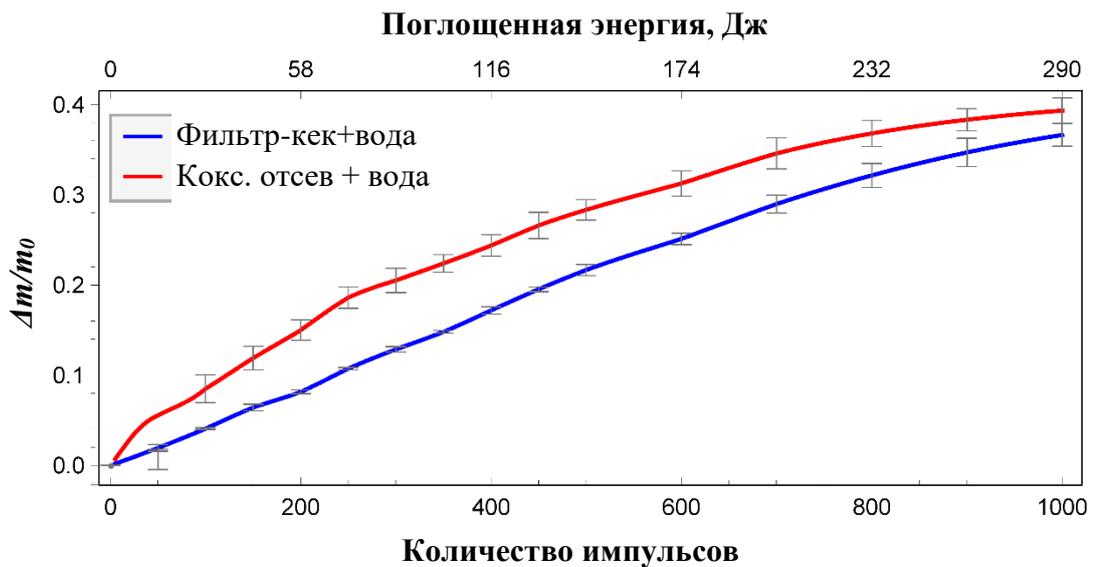


Рисунок 5.3 – Изменение нормированной массы продуктов газификации с числом поглощенных лазерных импульсов. Энергия импульса  $E_{имп}=290$  мДж

Квази-линейная зависимость массы генераторного газа от поглощенной энергии позволяет заключить, что затраты энергии на газификацию фиксированной массы ВУС являются постоянными на протяжении периода активного протекания свето-индуцированного пиролиза ВУС.

Для установившегося режима газификации оценка величины уровня удельных затрат энергии от стороннего источника на термохимическую конверсию углерода может быть сделана с помощью простого выражения:

$$E_{уд} = \frac{N \cdot E_{имп}}{\Delta m}, \quad (5.1)$$

где  $N$  – число поглощенных лазерных импульсов,  $E_{имп}$  – энергия импульсов,  $\Delta m$  – изменение массы порции топлива, произошедшее в результате поглощения  $N$  импульсов. Очевидно, что использование большого числа импульсов при анализе удельных затрат энергии позволяет усреднить эффект флуктуаций величины массы газов, порожденных одним импульсом. Использование слишком больших энергий импульсов приводит к усилению процессов образования топливного аэрозоля (см. Главу 3). Этот эффект не вносит погрешность в измеренные величины удельной энергии газификации ВУС, т.к. аэрозоль не покидает закрытой камеры реактора, скапливаясь на стенках. Таким образом, можно заключить, что для получения более точных значений удельных затрат энергии нужно проводить исследования при достаточно длительном времени экспозиции и энергия отдельного импульса ненамного больше пороговой интенсивности, при которой запускается устойчивая газогенерация. Причем, выбор в качестве основного компонента ВУС гидрофильного фильтр-кека также позволяет минимизировать влияние распыления ВУС. На рис. 5.4 показаны зависимости удельных затрат энергии на газификацию ВУС с помощью мощных наносекундных лазерных импульсов. Видно, что для смесей, приготовленных на основе фильтр-кека каменного угля марки «Г», величина затрат энергии внешнего источника довольно стабильна (3,5–4,0 МДж/кг).

Для топливной смеси, приготовленной на основе гидрофобного порошка коксового отсева, величина удельных затрат энергии растет с числом поглощенных импульсов (т.е. по мере сушки смеси) и достигает в итоге той же величины, что зарегистрировано для ВУС на основе фильтр-кека. Пониженное начальное значение удельных затрат энергии довольно хорошо коррелирует с удельной теплотой испарения воды. Этот эффект указывает на то, что при поглощении

первых десятков импульсов газификация углерода практически не происходит. Быстрый рост удельных затрат свыше 2,5 МДж/кг после поглощения первых 50 импульсов отражает запуск процесса окисления углерода, а последующий медленный рост зависимости показывает, как растет количество газифицированного углерода в сравнении с массой испаряемой воды.

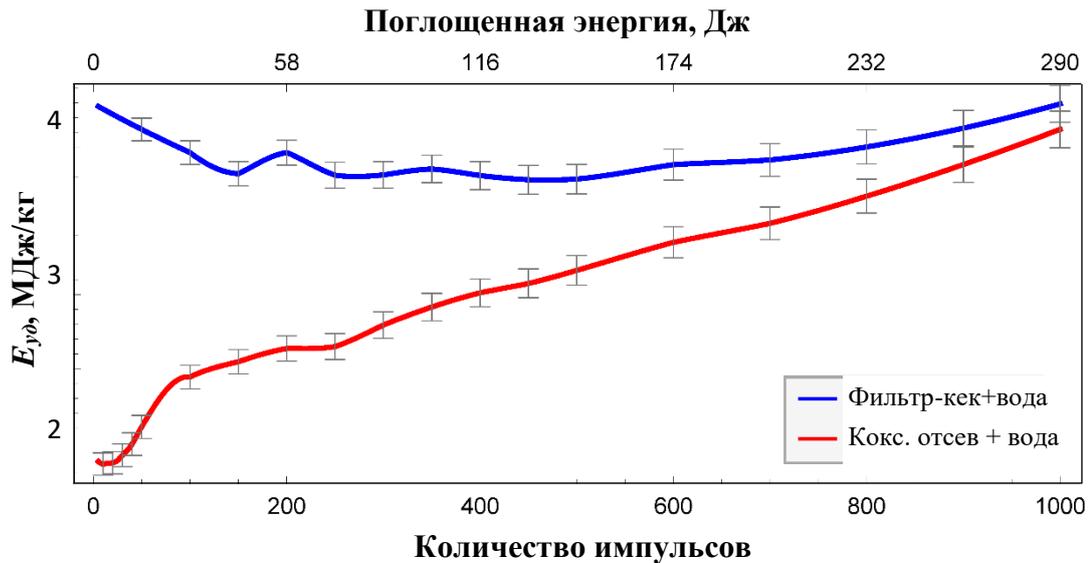


Рисунок 5.4 – Зависимость удельных затрат энергии на газификацию ВУС от числа поглощенных лазерных импульсов. Энергия импульса  $E_{имп}=290$  мДж

Полученная величина показывает, что процесс газификации угля и отходов его обогащения под действием наносекундных лазерных импульсов приблизительно в 2 раза более затратен, по сравнению с процессом испарения воды. Полученная удельная энергия газификации ВУС – затраты энергии от внешнего источника. Т.к. процесс окисления углерода кислородом экзотермичен, то три четверти из каждого килограмма генераторного газа производились с дополнительным выделением тепла. А оставшаяся четверть, в ходе эндотермической паро-углеродной реакции производилась с поглощением тепла. Т.е. общий уровень затрат энергии (как от стороннего источника тепла, так и от теплового эффекта химических реакций) для процесса термохимической конверсии килограмма ВУС, приготовленной на основе фильтр-кека, составляет порядка 5,5–6,0 МДж/кг. Аналогично, можно ожидать, что

для ВУС на основе коксового отсева удельная энергия газификации будет колебаться в диапазоне 3,5–6,0 МДж/кг.

Варьирование интенсивности лазерных импульсов позволяет оценить влияние этого параметра на уровень удельных затрат энергии от внешнего источника тепла. На рис. 5.5 показана зависимость данной величины от интенсивности лазерных импульсов для ВУС на основе фильтр-кека.

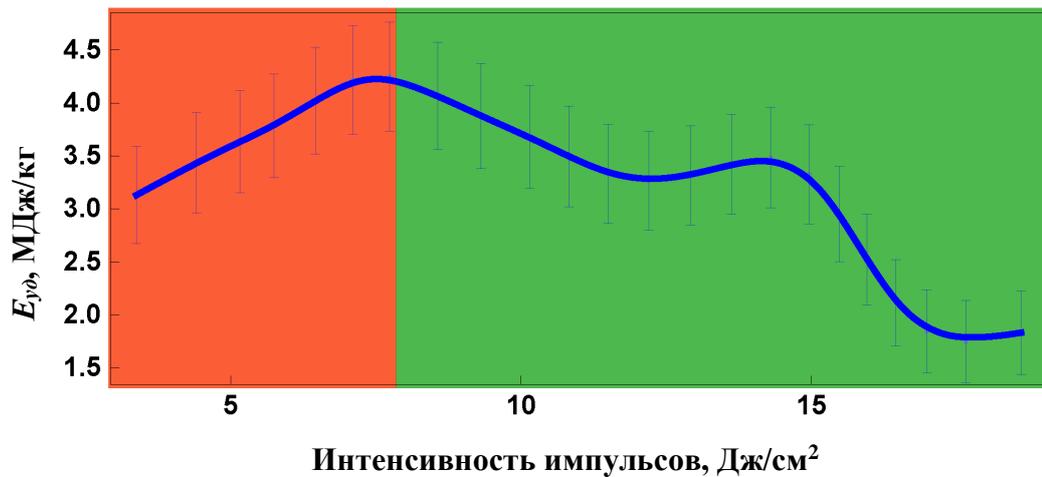


Рисунок 5.5 – Значения затраченной энергии лазерного излучения на производство одного килограмма генераторного газа. Фон показывает области, где доминируют процессы распыления ВУС (красный) и газификации ВУС (зеленый). Порог газификации:  $q \sim 8$  Дж/см<sup>2</sup> (п. 3.2)

Рисунок 5.5 показывает, что максимальный уровень затрат энергии зарегистрирован вблизи порога интенсивности лазерного излучения, позволяющего поддерживать устойчивую газогенерацию. Спад удельных затрат энергии по мере роста интенсивности импульсов связан с интенсификацией абляции. Быстрый спад уровня затрат энергии при  $I > 14$  Дж/см<sup>2</sup>, по-видимому, обусловлен усилением процесса распыления ВУС. Т.е. поглощенный импульс кроме газификации углерода вызывает все более интенсивное парообразование за счет содержащейся в глубине топливной суспензии воды, что приводит к выбросу частиц фильтр-кека в результате микровзрывов испаряющейся воды. Этот процесс

снижает массу капли суспензии значительно быстрее, чем газификация углерода, что и отражается в падении количества энергии, необходимой для удаления единицы массы ВУС. Т.е. по мере роста интенсивности излучения свыше порога эффективной газификации начинается рост потерь энергии. Причем уровень этих потерь быстро растет с повышением интенсивности.

Таким образом, предложенный подход позволяет довольно точно оценить уровень затрат энергии, необходимых для газификации водоугольных суспензий на основе отходов обогащения углей. Полученная величина (до 6 МДж/кг) соответствует снижению удельной теплоты сгорания килограмма топлива после его термохимической конверсии в смесь СО и Н<sub>2</sub>. Использование автотермических методов, как правило, позволяет оценить данные величины довольно грубо на основе анализа материального баланса процесса газификации. Однако, влияние потерь тепла, связанное с не идеальностью проведения процесса, вводит существенные погрешности в такие оценки.

Более детальное исследование состава продуктов газификации ВУС под действием наносекундных лазерных импульсов показывает, что основными компонентами получаемой газовой смеси являются монооксид углерода, водород и водяной пар. Производство типичных для сгорания углей вредных примесей (диоксид серы, оксиды азота) достигает на два порядка меньших концентраций. На рис. 5.6 показаны нормированные зависимости объемных концентраций основных компонентов генераторного газа в зависимости от интенсивности излучения. Из рисунка видно, что концентрации ряда газов, таких как водород, метан диоксид серы и оксид азота, достаточно плавно растут с интенсивностью лазерного излучения. Однако, концентрация самого массового компонента (СО) имеет более сложную зависимость. Аналогично представленному на рис. 3.9, концентрация монооксида углерода демонстрирует быстрый рост только после превышения интенсивностью излучения величины в 8 Дж/см<sup>2</sup>. Этот уровень интенсивности представляет собой пороговое значение, по превышению которого процесс пиролиза углерода резко ускоряется. Т.е. эффективная газификация углерода в

составе каменных углей с помощью абляционного механизма возможна только при интенсивностях свыше данного порога (далее, порог газификации).

Каждая точка кривых, показанных на рис. 5.6, представляет собой результат интегрального усреднения величины концентрации соответствующего газа, измеряемой в течение 1000 с (рис. 5.1б) при заданном уровне интенсивности. Это сделано из-за того, что, даже при достаточно высоких интенсивностях излучения, зависимости концентраций газов сильно немонотонны.

Нормировка кривых позволяет представить зависимости с сильно отличными величинами на одном графике, что дает возможность непосредственно сопоставить динамику изменения концентраций разных газов от интенсивности. Рисунок 5.6а показано, что ниже порога газификации соотношение концентраций  $H_2$  и  $CO$  держится на уровне не более 2 : 1, а после его преодоления становится порядка 1 : 4. Концентрация водорода при низких интенсивностях лазерного излучения определяется, в основном, пиролизом летучих компонентов угля, содержащихся в порах частиц фильтр-кека.

При интенсивностях лазерного излучения, превосходящих порог газификации, пиролитический водород дополняется существенным вкладом паро-углеродных реакций. Таким образом, при высоких интенсивностях лазерной накачки только треть всего водорода происходит из реакций паровой газификации углерода. Данный эффект позволяет уточнить соотношение производительности паро-углеродных реакций и реакций окисления углерода атмосферным кислородом: примерно 1 : 9 при 10 Дж/см<sup>2</sup> и 1 : 7 при 18 Дж/см<sup>2</sup>.

Плавный рост концентрации метана с ростом интенсивности лазерного излучения позволяет предположить, что это происходит за счет реакций синтеза метана, например, (1.8) и (1.9). Небольшая концентрация данного газа, зарегистрированная при низких интенсивностях лазерного излучения обусловлена протекающими процессами пиролиза летучих веществ, содержащихся в твердой части ВУС.

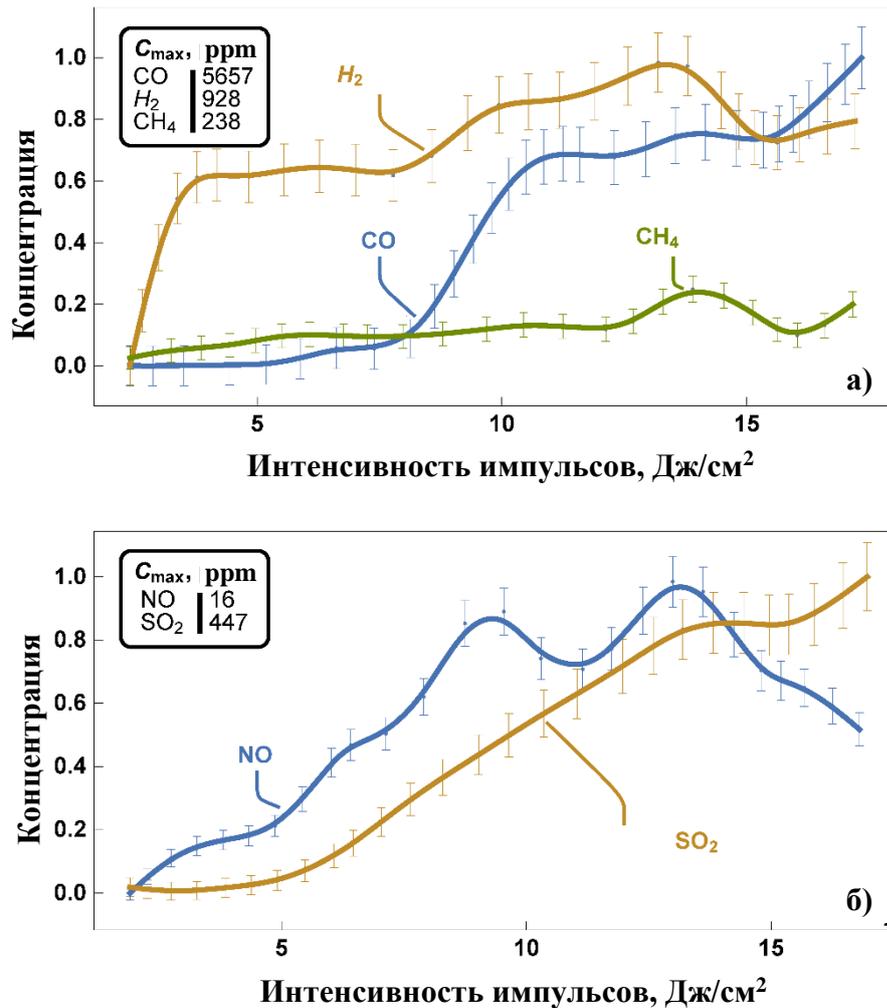


Рисунок 5.6 – Зависимости нормированных усредненных концентраций горючих (а) и вредных (б) компонентов генераторного газа от интенсивности лазерного излучения. Значения нормировочных множителей указаны в легенде

Рост концентраций вредных примесей (газоанализатор позволяет контролировать диоксид серы и оксид азота) с интенсивностью лазерного излучения вероятнее всего обусловлен температурной зависимостью скорости реакций окисления серы и атмосферного азота. Стоит отметить, что производство диоксида серы в данном случае заметно интенсивнее того, что зарегистрировано в ходе сжигания аналогичной порции ВУС при температурах до 1000 °С. Это связано с тем, что эффективные температуры на поверхности топлива в момент поглощения импульса заметно превосходят те, что зарегистрированы при горении капли ВУС.

Форма кривой концентрации оксида азота кроме температуры также отражает, что с ростом концентрации СО падает концентрация кислорода вблизи облучаемой поверхности топлива. Спад концентрации данного газа при интенсивностях порядка 13–14 Дж/см<sup>2</sup>, по-видимому, обусловлен именно этим фактором. Производство оксидов азота заметно ниже того, что можно зарегистрировать при тривиальном сжигании ВУС. Одной из причин этого является общий недостаток кислорода вблизи облучаемой поверхности устанавливающийся в течение первой минуты развития газогенерации (из-за вытеснения и замещения воздуха горячим водяным паром и монооксидом углерода, выходящими из поверхности слоя ВУС). Другой причиной является наличие довольно существенных количеств железа и алюминия в составе минеральной части топлива. При высоких температурах не окисленные металлы вступают в реакцию с азотом (см. реакции 4.12 и 4.14).

Довольно низкие уровни концентраций основных продуктов термохимической конверсии ВУС (на уровне не более 1 об.%) обусловлены тем, что производимые каждым импульсом очень маленькие количества газов смешиваются с воздухом, содержащимся в камере реактора (более 2 см<sup>3</sup>). Эффект разбавления целевых газов атмосферой камеры, а также их постоянной откачки насосом газоанализатора и приводит к низким значениям концентраций. Проведение дополнительных экспериментов с длительным накоплением газов показало, что в начальный момент их отбора концентрация СО может достигать 1,5–1,8 об.%

В результате проведенных исследований можно заключить, что облучение ВУС наносекундными лазерными импульсами с интенсивностью свыше 8 Дж/см<sup>2</sup> позволяет проводить конверсию углерода, содержащегося во влажном фильтреке, в смесь СО, водорода и метана с небольшой примесью оксидов серы и азота. Такой метод газификации может служить удобным подходом при лабораторном исследовании параметров рассматриваемого процесса, а также особенностей химической кинетики такого топлива. Отсутствие общего сильного разогрева топлива в процессе облучения позволяет существенно снизить требования к

конструкции реактора. С другой стороны, в силу того, что основным механизмом газификации углерода в данном случае является предположительно абляционный механизм, проведение обобщений этих данных на широкий класс процессов термохимической конверсии отходов углеобогащения будет затруднено.

Практическое применение предложенного подхода может быть экономически оправдано в случае использования лазерной системы сверхтонкого распыления ВУС. Конверсия части твердого компонента суспензии в смесь  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  непосредственно после распыления ВУС очевидно сделает заметный вклад в ускорение нагрева топлива вплоть до его зажигания.

## **5.2. Пиролиз отходов углеобогащения под действием непрерывного лазерного излучения**

Применение непрерывного радиационного нагрева в отличие от сверхкоротких лазерных импульсов реализовывает другой механизм газификации. Сфокусированный пучок мощностью порядка одного ватта позволяет получить интенсивности до нескольких киловатт на квадратный сантиметр в пятне размером менее 200 микрометров. Такой режим нагрева позволяет в течение считанных секунд достигать в пятне фокусировки температур свыше  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ( $700\text{--}800\text{ K}$ ). Иницируемые при таких температурах процессы окисления топлива производят тепло, усиливая эффект стороннего нагрева, так что на поверхности облучаемого слоя ВУС достигаются равновесные температуры до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , а в ряде случаев и заметно большие. Замена в схеме эксперимента (рис. 2.9) импульсного лазера непрерывным практически не изменяет методику эксперимента. В этом случае требуется обеспечить теплоизоляцию держателя с порцией топлива, т.к. в ходе достаточно длительного эксперимента будет происходить их существенный нагрев.

Нагрев непрерывным потоком видимого света не приводит к возникновению каких-то сопутствующих процессов вроде выброса частиц, т.к. даже в начальный момент времени испарение воды происходит достаточно медленно. Типичная

зависимость характерной температуры в пятне фокусировки лазерного пучка от времени представлена на рис. 5.7. Учитывая малый размер пятна фокусировки лазерного излучения ( $R_{\text{света}} \sim 0,1$  мм), это значение может несколько отличаться от истинного максимума температуры в меньшую сторону из-за ограничений пространственного разрешения оптики тепловизора. Из рисунка видно, что на начальном этапе нагрева происходит скачок температуры за счет зажигания ВУС на поверхности капли.

Горение крайне неустойчиво и быстро переходит в беспламенный режим окисления (с падением концентрации кислорода вблизи облучаемой поверхности). Температура поверхности падает со временем по мере накопления зольного остатка и снижения проницаемости приповерхностного слоя топлива для кислорода. Интегральное среднее температуры в течение процесса показано на рисунке. Данная величина позволяет оценить уровень разогрева поверхности топлива в различных условиях. Для оценки зависимости температуры поверхности топлива от интенсивности непрерывной световой накачки проведена серия экспериментов, и определены интегральные средние. Анализ нагрева топлива в не облучаемых зонах показал, что в течение 2–3 минут минимальная температура порции топлива достигает 250–300 °С. Очевидно, что вся порция топлива быстро сохнет и концентрация водяного пара в камере реактора превосходит величины, реализовавшиеся при импульсном лазерном нагреве.

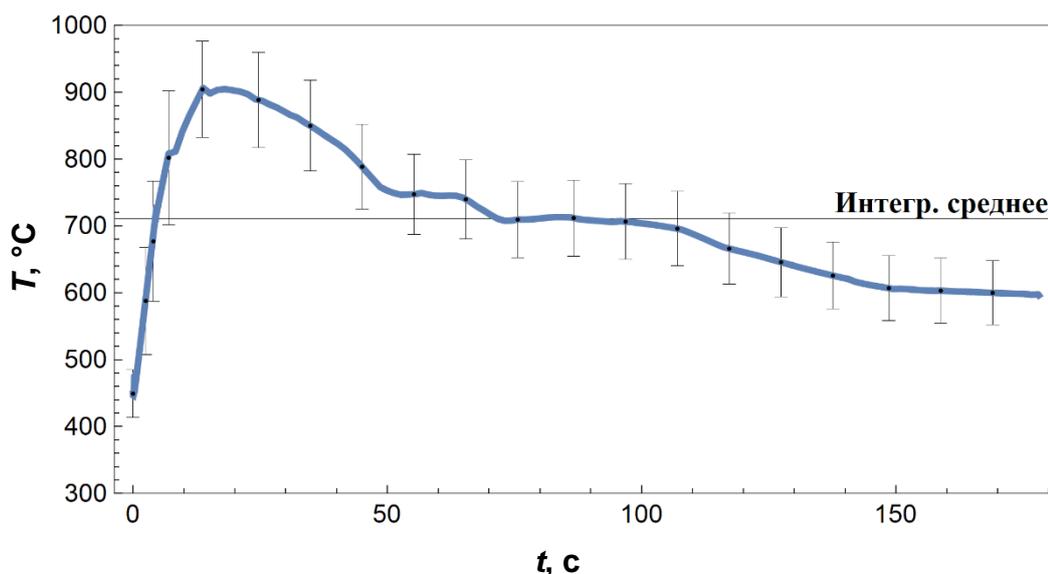


Рисунок 5.7 – Значения температуры поверхности ВУС в пятне фокусировки лазерного излучения в разные моменты времени. Интенсивность  $q \sim 900 \text{ Вт/см}^2$

Зависимость интегральных средних значений температуры в пятне фокусировки лазерного пучка на поверхности ВУС (в случае непрерывной лазерной генерации) от интенсивности лазерного пучка представлена на рис. 5.8. Видно, что средние температуры процесса растут с интенсивностью до  $\sim 1100 \text{ Вт/см}^2$ . В дальнейшем рост температуры прекращается из-за роста радиационных потерь, а также из-за снижения прозрачности атмосферы в камере с усилением газогенерации. Пиковые температуры, кратковременно зарегистрированные на поверхности топлива в процессе конверсии ВУС превосходят данные средние значения на  $100\text{--}300 \text{ }^\circ\text{С}$ . С учетом разрешающей способности оптики тепловизора и связанного с этим сглаживания пика температурного максимума, фактическая температура на поверхности топлива, по видимому, может достигать  $1000 \text{ }^\circ\text{С}$ .

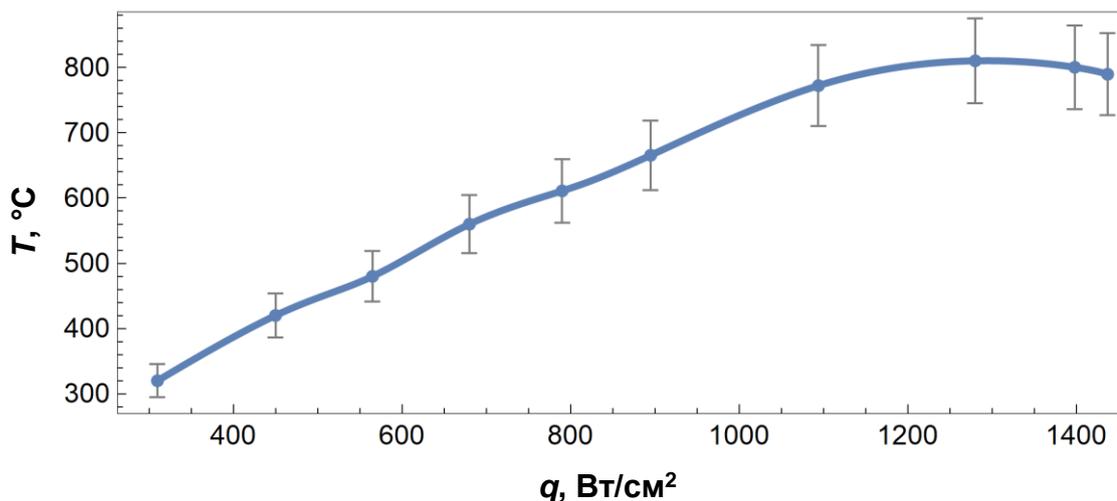


Рисунок 5.8 – Измеренная зависимость температуры в облучаемой области от интенсивности непрерывного лазерного излучения

Очевидно, что использование непрерывного лазерного излучения для нагрева топлива позволяет достигать температур, достаточных для поддержания процессов пиролиза и газификации ВУС, приготовленных из отходов обогащения углей. Даже при интенсивностях менее  $500 \text{ Вт/см}^2$  можно получить температуры достаточные для пиролиза летучих компонентов угля. При этом, показанный на рис. 5.8 диапазон интенсивностей тепловых потоков даже на левом краю существенно превосходит величины, зарегистрированные при слоевом горении каменного угля (порядка  $80\text{--}100 \text{ Вт/см}^2$ ). Таким образом, процесс аллотермической газификации ВУС проводится в условиях значительно форсированного нагрева.

Изменение массы продуктов газификации при нагреве непрерывным потоком лазерного излучения происходит предсказуемее, чем при воздействии наносекундными импульсами. На рис. 5.9 показана зависимость массы газообразных продуктов газификации ВУС от времени для различных интенсивностей лазерного излучения.

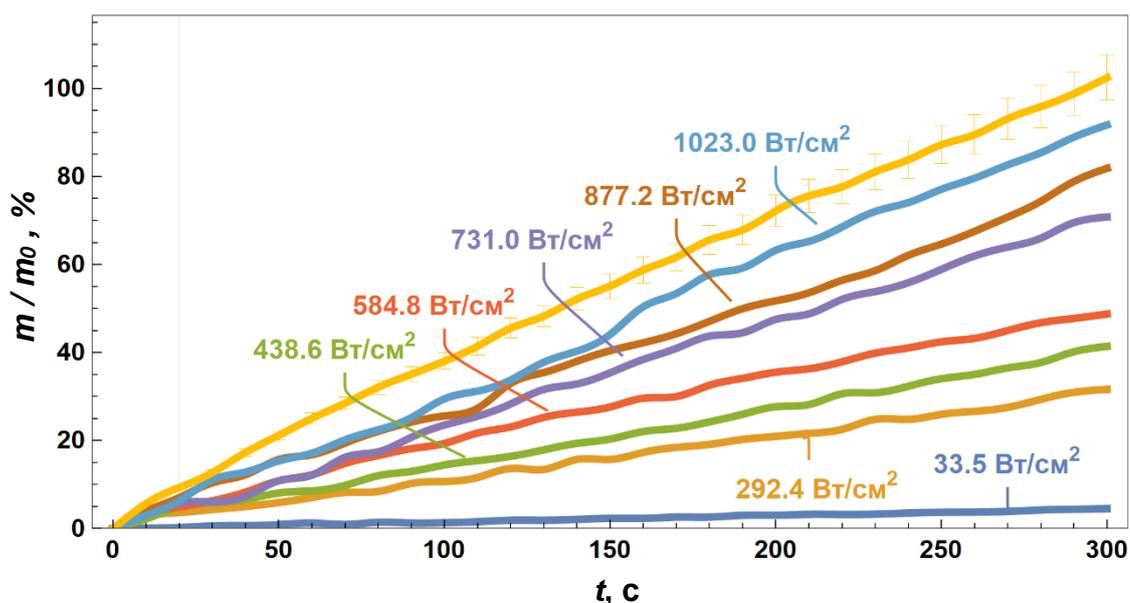


Рисунок 5.9 – Нормированные зависимости массы газообразных продуктов газификации ВУС от времени для различных интенсивностей лазерного излучения. Нормировочный множитель  $m_0 = 120$  мг

Масса полученных газов зависит от времени практически линейно. С учетом того, что каждая кривая строилась для фиксированной мощности излучения, можно заключить, что масса пропорциональна закачанной в образец энергии лазерного излучения. Небольшие отклонения от линейного закона связаны, по-видимому, с флуктуациями прозрачности атмосферы в камере реактора вследствие производства дымовых газов.

Рассматривая семейство кривых, можно отметить, что при низких интенсивностях (например,  $33,5 \text{ Вт/см}^2$ ) диссипация энергии по объему топлива приводит к относительно небольшому росту температуры и медленному росту массы газов преимущественно за счет испарения воды. Следующее семейство кривых, соответствующее интенсивностям лазерного излучения в диапазоне  $292\text{--}584 \text{ Вт/см}^2$ , демонстрирует картину довольно слабой газогенерации. Вероятнее всего, оно соответствует доминированию процесса разложения высокомолекулярных компонентов топлива. Третье семейство кривых,

соответствующее интенсивностям свыше  $731 \text{ Вт/см}^2$ , демонстрирует кратно большую производительность процесса газогенерации.

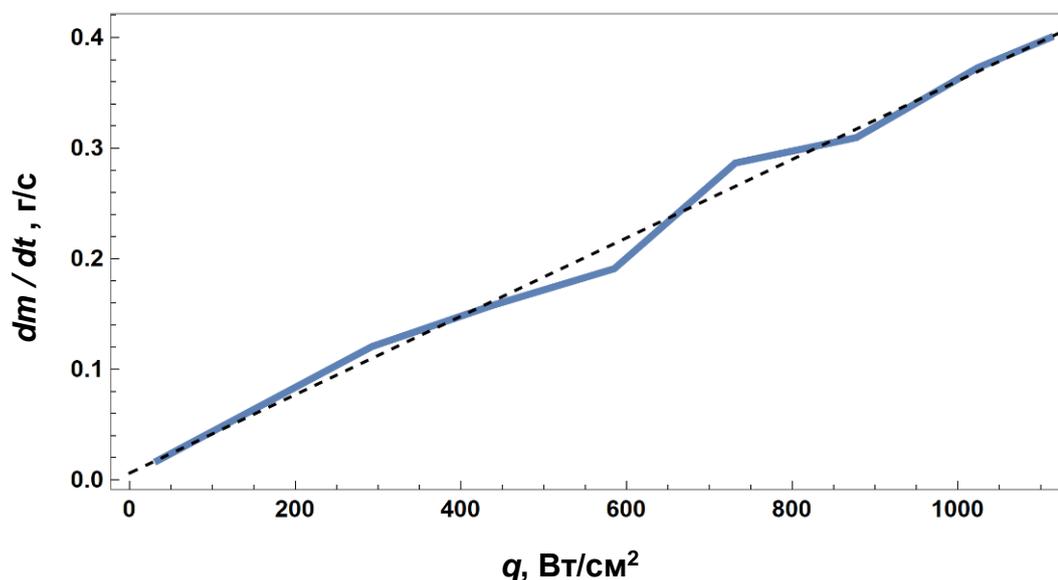


Рисунок 5.10 – Зависимость производительности газогенерации от интенсивности лазерного излучения. Линейный тренд роста производительности показан черным пунктиром

Представленные зависимости показывают, что производительность процесса газогенерации в рассмотренном диапазоне интенсивностей лазерной накачки (коэффициент наклона кривых на рис. 5.9) квазилинейно зависит от ее мощности (рис. 5.10). Данный эффект позволяет сделать заключение о том, что уровень потерь тепловой энергии в рассматриваемой системе достаточно мал в сравнении с притоком тепла и не оказывает определяющего влияния на ее энергобаланс. Присутствие небольшого излома на кривой в области интенсивностей накачки, соответствующих переходу от слабой к интенсивной газогенерации, отображает колебания производительности при переходе от доминирования пиролизических процессов разложения связанных летучих к доминированию окислительной газификации. При этом, и левая и правая часть показанной зависимости хорошо ложатся на общую линию тренда роста производительности. Рост интенсивности радиационного нагрева с  $200 \text{ Вт/см}^2$  до  $1100 \text{ Вт/см}^2$  приводит ускорению

газогенерации в 4 раза. Причем, если при малых интенсивностях нагрева основной вклад в рост массы газообразных продуктов вносят процессы испарения и термического разложения высокомолекулярных компонентов топлива в глубине частиц фильтр-кека, то при больших интенсивностях значительную часть получающихся газов уже составляют продукты окисления углерода в паровоздушной атмосфере.

Уровень затрат энергии на конверсию единичной массы фильтр-кека в генераторный газ под действием непрерывного лазерного излучения представлен на рис. 5.11. Удельная энергия газификации определялась аналогично ранее представленному для случая импульсного лазерного нагрева, однако, энергия стороннего источника тепла, затраченная на газификацию топлива, рассчитывалась исходя из средней мощности излучения:

$$E_{\text{уд}} = \frac{P \cdot t}{\Delta m(t)}, \quad (5.2)$$

где  $P$  – средняя мощность лазерного излучения,  $t$  – время нагрева,  $\Delta m(t)$  – изменение массы образца топлива за время  $t$ .

Из рисунка видно, что в области малых интенсивностей нагрева удельная энергия газификации растет практически линейно с интенсивностью. Причем минимальный уровень приблизительно соответствует удельной теплоте испарения воды. При интенсивностях порядка  $600 \text{ Вт/см}^2$  зарегистрирован первый максимум зависимости, который отражает запуск каких-то энергозатратных реакций. При интенсивностях свыше  $800 \text{ Вт/см}^2$  зависимость достигает абсолютного максимума в пределах рассмотренного диапазона интенсивностей. Таким образом, максимальный уровень удельных затрат энергии стороннего источника на газификацию килограмма фильтр-кека составляет порядка  $3,0\text{--}3,5 \text{ МДж/кг}$  при интенсивностях лазерной накачки свыше  $800 \text{ Вт/см}^2$ . Данная величина слегка уступает ранее полученному значению для импульсной лазерной накачки ( $4,5 \text{ МДж/кг}$ ). С учетом тепловых эффектов реакций (см. далее соотношение продуктов газификации) можно ожидать, что полные затраты энергии не

превышают 6,5–7,0 МДж/кг. Данная оценка хорошо совпадает с полученной ранее для случая импульсной лазерной накачки.

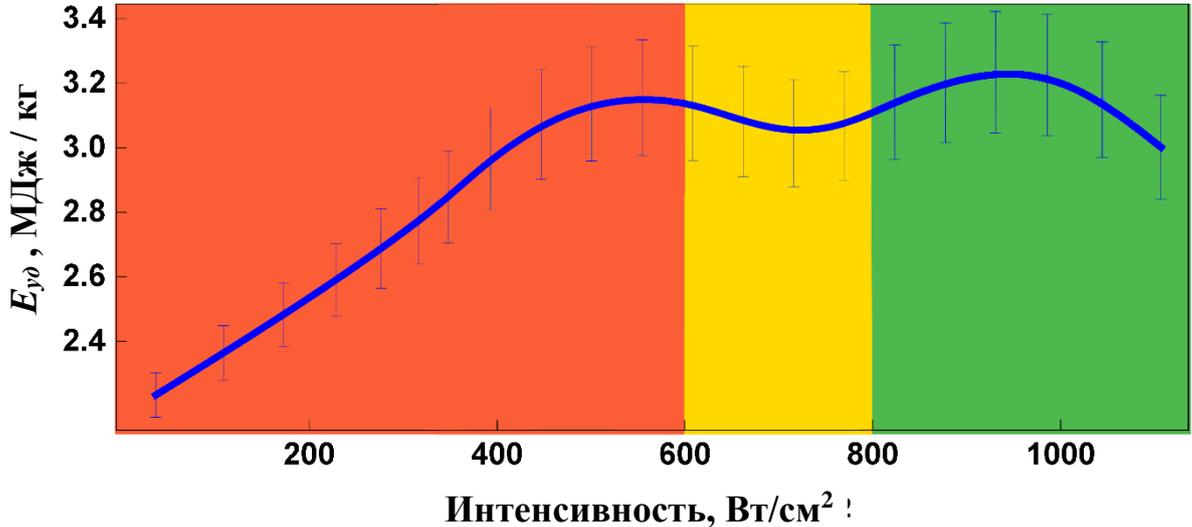


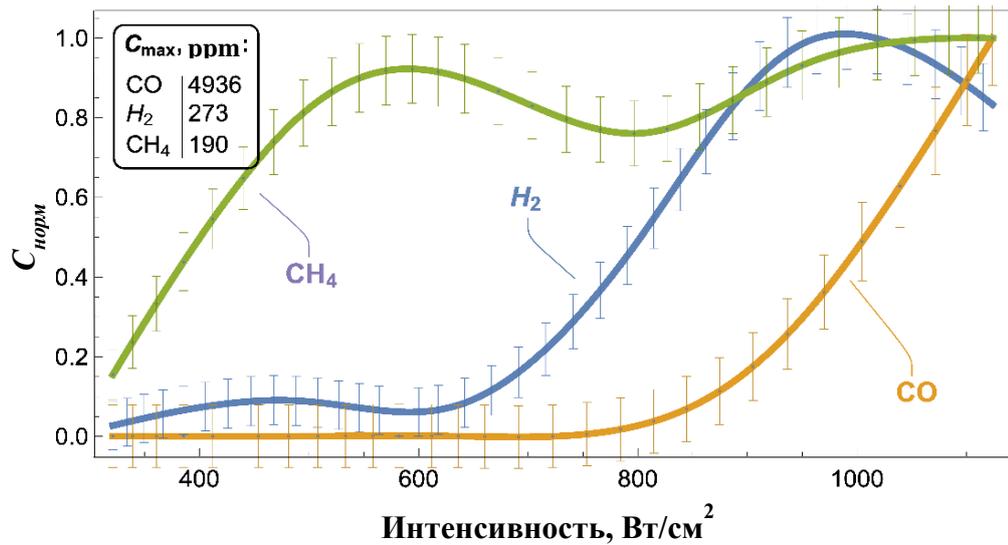
Рисунок 5.11 – Зависимость затрат энергии лазерного излучения на производство одного килограмма генераторного газа. Фон показывает области, где доминируют процессы термического разложения летучих (красный), газификации ВУС (зеленый) и переходной области (желтый). Порог газификации:  $q \sim 800 \text{ Вт/см}^2$

На рис. 5.12 представлена зависимость интегральных средних значений концентраций различных компонентов генераторного газа от интенсивности лазерного излучения. Видно, что генерация метана зарегистрирована даже при низких интенсивностях. Она достигает первого максимума при интенсивностях порядка  $600 \text{ Вт/см}^2$  и далее изменяется довольно слабо. Аналогично ведет себя концентрация диоксида серы. Т.е. можно сделать вывод, что эти газы производятся даже при слабом нагреве. Также, можно заметить, что при низких интенсивностях лазерной накачки имеется слабая генерация водорода. Вероятнее всего, все эти газы образуются при термическом разложении высокомолекулярных соединений, присутствующих в связанном виде в составе углей. Пиролиз летучих дает порядка 100–150 ppm водорода и примерно столько же метана.

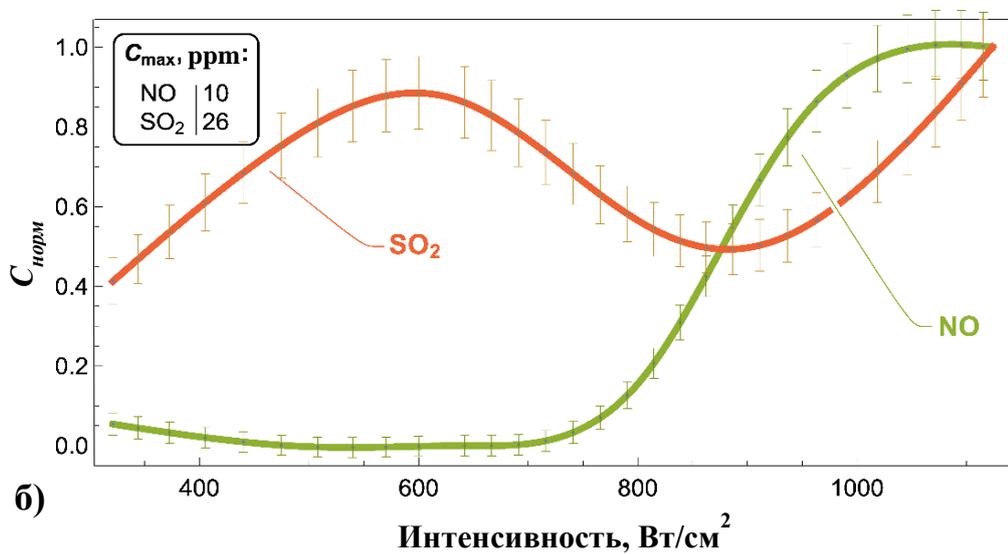
Рост интенсивности лазерной накачки свыше  $600 \text{ Вт/см}^2$  приводит к резкому ускорению производства водорода при некотором спаде генерации метана. Данный эффект связан как с ускорением пиролитического разложения связанных летучих веществ, так и запуском паро-углеродных реакций. Рост температуры приводит к перераспределению производительности различных каналов химических реакций, связанных с разложением высокомолекулярных компонентов топлива (угольная кислота и ряд ароматических соединений). Дальнейшее увеличение интенсивности лазерного излучения (свыше  $800 \text{ Вт/см}^2$ ) приводит к резкому ускорению производства СО. Таким образом, данное значение интенсивности можно считать порогом газификации при нагреве ВУС непрерывным лазерным излучением.

Исходя из отмеченных пороговых интенсивностей, определяющих начало генерации водорода и оксида углерода, а также зависимости, представленной на рис. 5.11, можно предположить, что первый максимум зависимости удельной энергии газификации от интенсивности отражает рост интенсивности паро-углеродных реакций. Второй максимум соответствует полноценному задействию реакции окисления углерода атмосферным кислородом. Переходная зона (выделена желтым) соответствует ситуации, когда интегральная производительность эндотермической паро-углеродной реакции и экзотермической реакции окисления кислородом (1.2) достигает максимума, что приводит к росту выхода массы газов. При бóльших интенсивностях вода испаряется быстрее и общий выход массы немного падает, повышая в результате удельную энергию газификации.

Аналогичным образом, зависимость концентраций оксидов азота также демонстрирует очевидный порог интенсивности ( $\sim 800 \text{ Вт/см}^2$ ), после которого их производство резко растет. По-видимому, это обусловлено дополнительным разогревом топлива за счет теплового эффекта окисления углерода.



а)



б)

Рисунок 5.12 – Зависимости нормированных концентраций (интегральные средние по всему процессу) компонентов генераторного газа от интенсивности лазерной накачки. Нормировочные множители указаны в легенде

Минимальные значения интенсивности светового излучения, позволяющие получить значимую выработку CO ( $800 \text{ Вт/см}^2$ ), соответствуют температурам на поверхности слоя топлива порядка  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  (выше  $900 \text{ K}$ ). Т.е. вполне сопоставимым с теми, которые зарегистрированы в пламени, при горении различного органического топлива. Отсутствие пламени позволяет предположить, что горение продуктов разложение угля в газовой фазе подавляется за счет создания локального дефицита окислителя.

Условия увеличения производительности газогенерации в рамках предложенного подхода очевидны – использование светового потока с интенсивностью свыше  $800 \text{ Вт/см}^2$  позволяет достаточно успешно конвертировать ВУС в смесь газов, содержащую преимущественно СО. Рост интенсивности нагрева увеличивает характерные температуры процесса и тем самым ускоряет газогенерацию.

Анализируя соотношение концентраций водорода и оксида углерода при интенсивностях выше порога газификации, можно отметить, что за вычетом вклада разложения летучих компонентов угля, соотношение СО и  $\text{H}_2$  достигает 50 : 1. Т.е. соотношение производительности реакций (1.2) и (1.4) не превосходит данного уровня. Это означает, что, в отличие от ранее рассмотренного случая импульсного лазерного нагрева, в данном случае абсолютно доминирует канал кислородного окисления углерода. Т.е. в основе газификации здесь преимущественно лежит высокотемпературное горение углерода в условиях недостатка окислителя. Данный эффект связан с тем, что в ходе светового нагрева топлива основная часть воды успевает достаточно быстро испариться и большую часть времени идет конверсия топлива с низкой влажностью. Однако, наличие воды в начале процесса является необходимым для подавления горения фильтр-кека. Массированное испарение воды вместе с выходом продуктов газификации резко снижает парциальную концентрацию кислорода вблизи нагреваемой поверхности, затормаживая рост скорости окисления топлива. Т.е. в первые секунды конверсии вода служит инструментом, устанавливающим скорость окисления на уровень, когда самоподдерживающаяся реакция невозможна.

Интенсивная газогенерация быстро (в течение считанных секунд) прекращается после выключения оптической накачки энергии, т.е., несмотря на очевидное влияние тепловых эффектов реакций окисления топлива, процесс конверсии является аллотермическим.

Влияние воды на протекание процесса аллотермической газификации отходов углеобогащения дополнительно исследовалось в ходе серии экспериментов с

варьированием исходной влажности ВУС. При фиксированной интенсивности лазерного излучения ( $q=990 \text{ Вт/см}^2$ ) проводились три эксперимента с каждым значением влажности смеси. Интегральные средние измеренных концентраций основных газообразных компонентов в зависимости от исходной влажности ВУС приведены на рис. 5.13. Видно, что с ростом исходной доли воды в составе суспензии происходит постепенное снижение концентраций всех генерируемых газов, кроме водорода и метана. Данный эффект соответствует снижению характерных температур, при которых протекает процесс. При этом максимумы концентраций оксидов углерода и азота, а также диоксида серы отмечаются при конверсии сухого порошка фильтр-кека, т.е. производство данных газов максимально зависит от температуры. С другой стороны, концентрации водорода и метана достигают максимума при максимальной влажности ВУС. В случае водорода это связано с тем, что значительная часть водорода возникает в ходе пароуглеродных реакций, основным прекурсором в которых является вода. Соответственно, больший запас воды в массе топлива позволяет получить больше водорода. Что же касается метана, то, как ранее отмечалось, в основном он имеет пиролитическое происхождение в ходе разложения летучих компонентов топлива. Однако, при наличии значимых концентраций водорода, с учетом отмеченного уровня температур, вполне вероятно также протекание реакции синтеза метана из оксидов углерода и водорода (1.8) и (1.9).

Важнейшей особенностью термохимической переработки влажного фильтр-кека является то, что при изначальной влажности ВУС свыше 30 мас.%, процесс протекает без производства значимых количеств  $\text{CO}_2$ . Таким образом, с помощью предложенного подхода можно получать генераторный газ, который не содержит дополнительного пассивного балласта из негорючего газа.

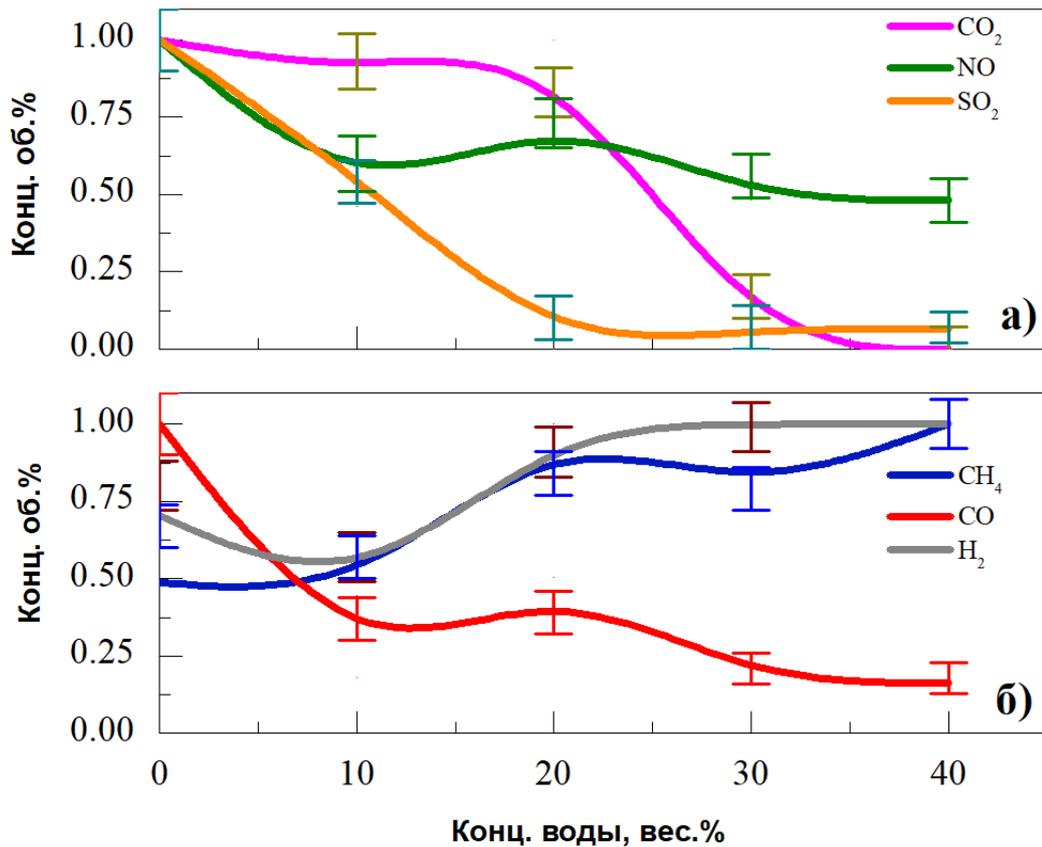


Рисунок 5.13 – Зависимости нормированных концентраций основных газообразных продуктов конверсии ВУС от начальной влажности суспензии. Нормировочные коэффициенты (максимальные по серии измерений концентрации сухого газа):  $C_{max}(\text{CO}) = 12640$  ppm,  $C_{max}(\text{H}_2) = 630$  ppm,  $C_{max}(\text{CH}_4) = 171$  ppm,  $C_{max}(\text{SO}_2) = 22$  ppm,  $C_{max}(\text{NO}) = 11$  ppm,  $C_{max}(\text{CO}_2) = 14810$  ppm. Интенсивность светового потока  $q=990$  Вт/см<sup>2</sup>

Сопоставление процесса аллотермического пиролиза сухого и влажного фильтр-кека (40 мас.% воды) показывает, что производство оксидов азота и серы снижается в 2 и 10 раз за счет участия воды. При этом характерной влажностью, при превышении которой спад выработки диоксида серы резко прекращается, является 20 мас.%. При этой же влажности производство метана и водорода выходит на значения довольно близкие к максимально зарегистрированным. Можно заключить, что влажность ВУС порядка 20 мас.% является минимально необходимой для осуществления экологически обоснованной утилизации отходов

углеобогащения (с применением термохимических процессов при атмосферном давлении) при минимальном уровне вредных выбросов.

Еще одним важнейшим фактором, который стоит отметить, является необходимость поддержания достаточно однородного распределения интенсивности в облучаемом пятне на поверхности ВУС. В случае, если пятно фокусировки имеет достаточно плавный градиент интенсивности на краях, следует ожидать там существенного градиента температур. Это приведет к тому, что в зонах с пониженной (но все еще достаточно высокой) температурой процесс пойдет с повышенной выработкой  $\text{CO}_2$ . И таким образом, в центре пятна фокусировки светового потока будет протекать пиролиз топлива согласно вышеописанному, а в градиентных зонах распределения интенсивности будет идти процесс беспламенного горения с производством существенных количеств  $\text{CO}_2$ .

В результате проведенных исследований стало очевидным, что использование непрерывного лазерного излучения является более простым и дешевым подходом в сравнении с использованием наносекундных импульсов. Несмотря на принципиальное различие физических механизмов газификации углерода, реализующихся при этих двух подходах к нагреву ВУС, в обоих случаях отмечается наличие очевидного порога интенсивности, определяющего начало процесса высокопроизводительной газификации углерода. С другой стороны, состав генераторного газа при обоих рассмотренных подходах достаточно близок.

Оптические свойства углей позволяют сделать заключение о слабой зависимости эффективности их нагрева от длины волны в полосе видимого света. Таким образом, результаты, полученные с непрерывным лазерным нагревом, можно без существенной потери точности обобщить на случай использования не лазерных источников света и, в первую очередь, солнечного света. Применение сфокусированного излучения некогерентных источников света позволяет существенно удешевить практическую реализацию предложенного подхода.

### 5.3. Пиролиз торфа и бурого угля под действием непрерывного светового излучения

Применение разработанного подхода для конверсии низкокалорийных ископаемых топлив является технически более простой задачей в сравнении с конверсией отходов обогащения каменных углей. В силу меньшей степени углефикации торфа и бурого угля, для достижения необходимых температур требуются заметно меньшие интенсивности светового потока. Кроме того, данные виды топлив очевидно требуют другого уровня влажности для достижения оптимальных, с точки зрения состава получаемых газов, режимов газогенерации. Результаты полного цикла исследований [203] для определения наилучших условий газификации ВУС, приготовленных из низкокалорийных топлив, обобщены далее.

Исходя из предварительной серии измерений, уже при интенсивностях порядка  $100 \text{ Вт/см}^2$  на облучаемой поверхности ВУС достигаются температуры, достаточные для запуска и поддержания процесса термохимической конверсии торфа или бурого угля. На рис. 5.14 представлены зависимости температур поверхности слоя топлива в пятне фокусировки светового потока. Из рисунка видно, что уже при интенсивностях нагрева более  $75 \text{ Вт/см}^2$  температура превосходит  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $770 \text{ K}$ ), т.е. превышает минимально необходимую для термического разложения данных топлив. Наличие кислорода вблизи нагреваемой поверхности, очевидно приводит к тому, что такие температуры достигаются с учетом вклада тепловых эффектов реакций окисления топлива.

Масштабы различия теплофизических и оптических свойств торфа и бурого угля отлично видны из рис. 5.14. Температура поверхности торфа слабо меняется при варьировании интенсивности светового потока в рассматриваемых пределах. В то же время, температура поверхности бурого угля растет с интенсивностью на более, чем  $150 \text{ K}$ . Следует отметить, что даже такие низкие интенсивности нагрева превосходят типичные интенсивности тепловых потоков, образующихся при горении данного топлива в печах с воздушным дутьем. Нагрев торфа идет заметно

эффективнее в силу меньшей теплопроводности при сопоставимой с бурым углем теплоемкости.

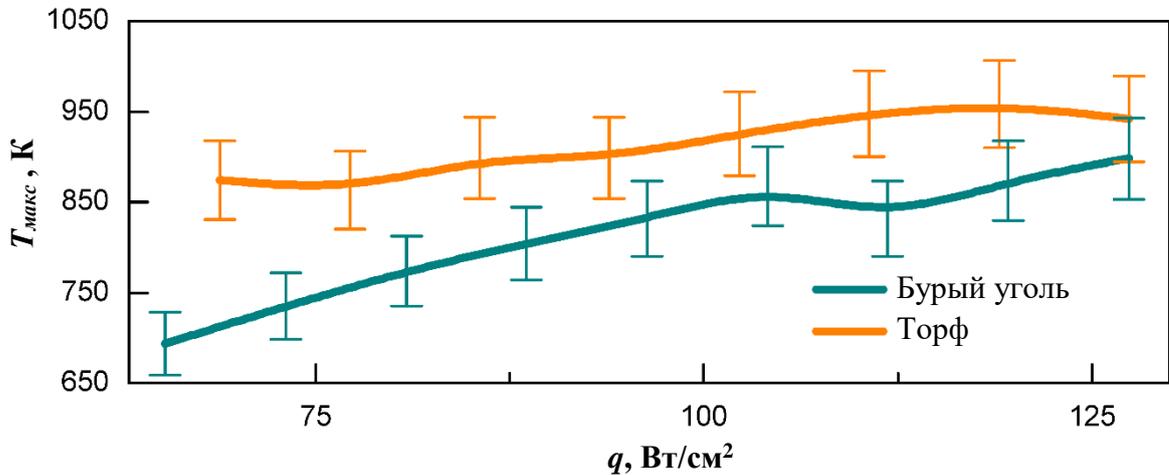


Рисунок 5.14 – Зависимости характерных температур поверхности топлива от интенсивности светового потока, осуществляющего его нагрев. Влажность смеси ~15 мас. %

На рис. 5.15 показана последовательность видеок кадров, изображающая процесс выгорания влажного бурого угля под действием мощного потока светового излучения. Видно, что площадь высокотемпературной области заметно превосходит площадь пятна фокусировки излучения (в 5–7 раз). Площадь выгоревшей области более, чем в 30 раз превосходит площадь пятна фокусировки.

Таким образом, при пиролизе топлив с низкой теплотой сгорания (торфа и бурого угля) размер зоны эффективного воздействия радиационного нагрева заметно превосходит, собственно, размер пятна фокусировки излучения. Данный эффект обусловлен влиянием теплового эффекта химических реакций, которые инициируются под действием стороннего нагрева. Максимальный поперечный размер высокотемпературной области практически вдвое превосходит размер светового пятна на поверхности топлива. При этом размер зоны выгорания топлива за счет эффектов теплопроводности растет еще более.

Максимальный размер высокотемпературной области достигается примерно к пятой секунде нагрева. Полное выгорание приповерхностного слоя топлива происходит в течение 45–50 с. Стоит отметить, что характерные масштабы распространения тепла в глубину слоя топлива существенно уступают поперечным масштабам. Это происходит за счет того, что проникновение кислорода вглубь слоя происходит в режиме фильтрации сквозь пористый слой (даже при наличии трещин), т.е. его концентрация быстро падает с глубиной. В результате, с ростом глубины происходит быстрое затухание окислительных реакций и падение температуры. Другим фактором, тормозящим распространение температурного поля вглубь образца, является диссипация тепла за счет теплопроводности. Наравне с этим, происходит утечка тепла с выходящими газами, образовавшимися в ходе термического разложения топлива. Влияние всех этих факторов приводит к тому, что максимальная температура в глубине слоя зарегистрирована в центре пятна нагрева и экспоненциально падает с глубиной. Размер зоны выгорания по глубине обычно не превышает 1–2 мм при использованных уровнях интенсивности и приведенных временах нагрева.

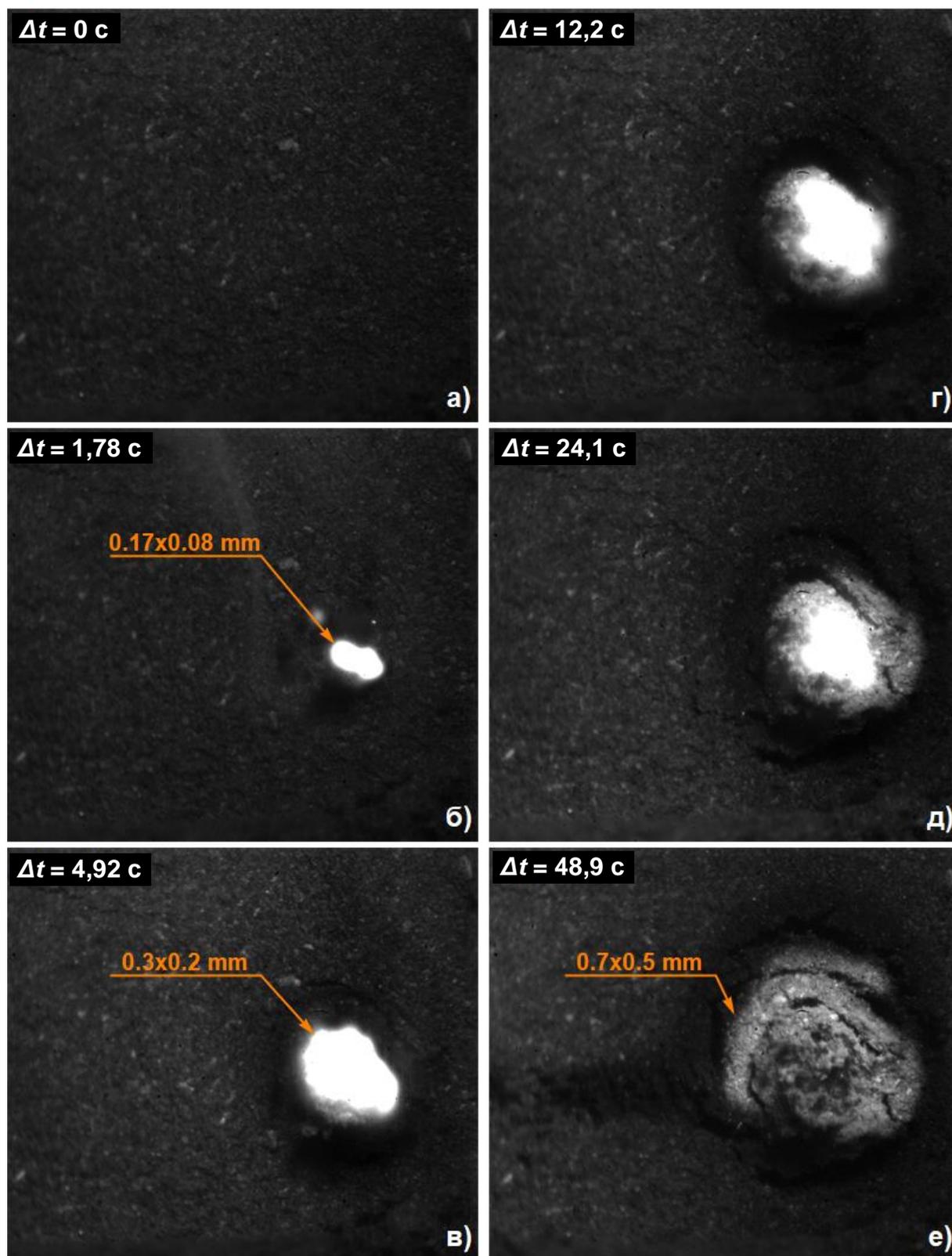


Рисунок 5.15 – Изменения поверхности слоя влажного бурого угля под действием сфокусированного потока света. Пятно лазерного луча (б), высокотемпературная область на пике тепловыделения (в), выгоревшая область (е)

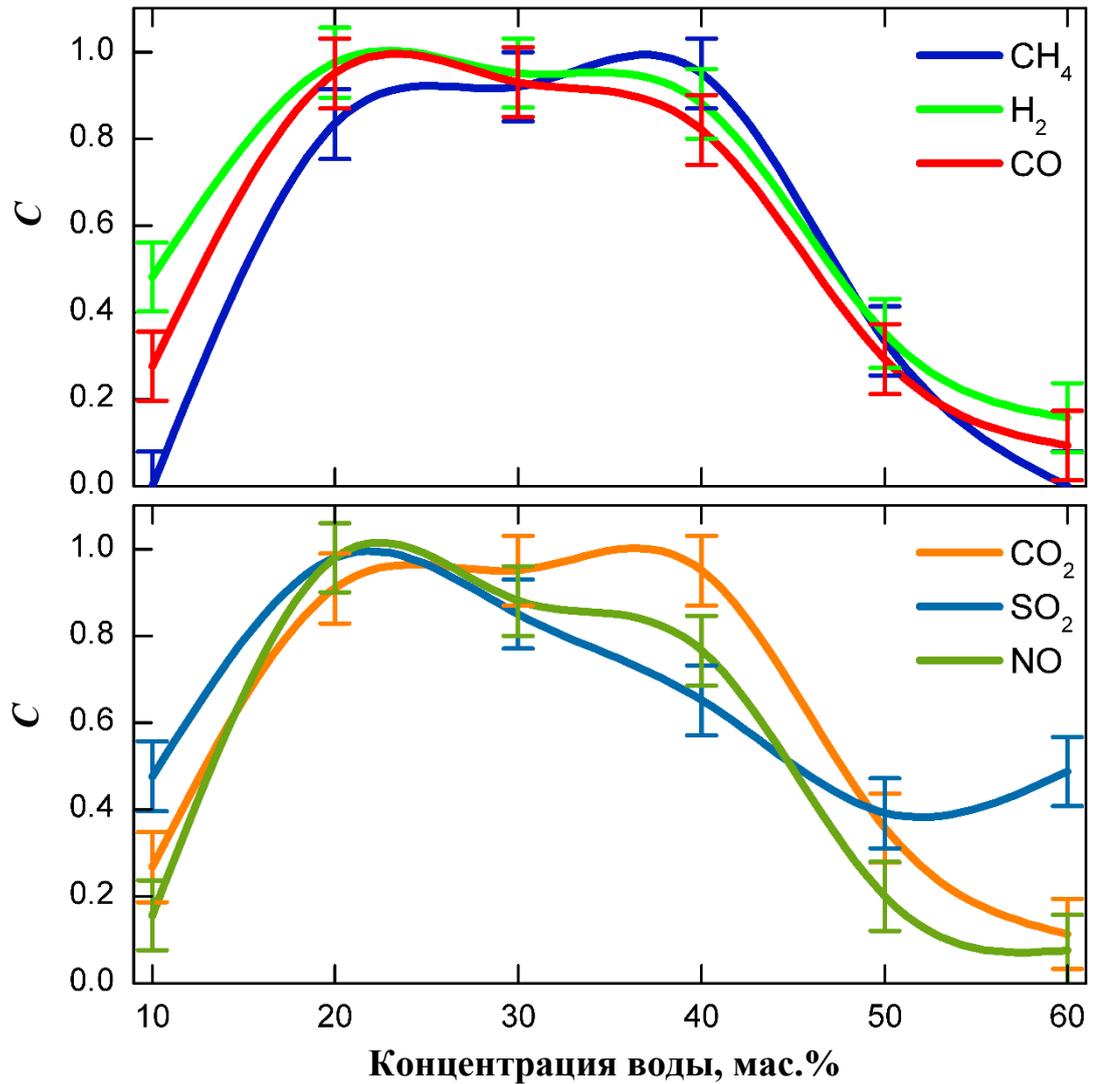


Рисунок 5.16 – Зависимости нормированных концентраций основных газообразных продуктов конверсии ВУС, приготовленной на основе торфа от начальной влажности суспензии. Интенсивность светового потока  $q=100 \text{ Вт/см}^2$ . Нормировочные коэффициенты (максимальные по серии измерений концентрации сухого газа):  $C_{\max}(\text{CO}) = 6090 \text{ ppm}$ ,  $C_{\max}(\text{H}_2) = 1410 \text{ ppm}$ ,  $C_{\max}(\text{CH}_4) = 142 \text{ ppm}$ ,  $C_{\max}(\text{SO}_2) = 43 \text{ ppm}$ ,  $C_{\max}(\text{NO}) = 53 \text{ ppm}$ ,  $C_{\max}(\text{CO}_2) = 9530 \text{ ppm}$

Исходя из ранее представленных данных, становится очевидным, что влажность ВУС является одним из ключевых параметров, влияющих как на

производительность процесса термохимической конверсии, так и на состав получаемого генераторного газа.

На рис. 5.16 представлены зависимости концентраций газов от исходной влажности ВУС. Газификация производилась при интенсивности световой накачки порядка  $100 \text{ Вт/см}^2$ . Кривые рассчитывались с использованием интегрального среднего концентраций газов по времени процесса пиролиза каждой смеси. Данные для нулевой влажности топлива не показаны на графике из-за большого разброса значений, т.к. гигроскопическая влажность торфа превосходит 10 мас.% и получение стабильно сухих образцов существенно затруднено. Установлено, что начальный рост влажности ведет к общему росту газогенерации. Это связано с тем, что теплопроводность влажной смеси растет, способствуя вовлечению в процесс больших объемов топлива. С другой стороны, наличие воды провоцирует начало паро-углеродных реакций, в результате которых растет выработка основных газов – водорода и оксидов углерода. Выработка метана растет в силу того, что вода снижает интенсивность горения на поверхности топлива, и в камере накапливается несгоревший метан, образующийся в ходе термического разложения высокомолекулярных компонентов топлива.

Дальнейший рост влажности смеси приводит к замедлению роста температуры в глубине слоя ВУС из-за снижения концентрации горючих веществ, и, таким образом, к общему замедлению газогенерации. При влажностях выше 40 мас.% зарегистрирован сильный спад газогенерации. Причем концентрации практически всех газов снижаются в одинаковой пропорции. Только диоксид серы выбивается из общего тренда – его концентрации начинают падать при меньших влажностях смеси (более 20 мас.%) и не падают ниже 40 % от максимально отмечавшихся значений.

В рассмотренных диапазонах температур ВУС, приготовленные из торфа, не позволяют получить такой режим газогенерации, где производство  $\text{CO}_2$  полностью подавляется. Даже при работе с интенсивностями светового потока более

500 Вт/см<sup>2</sup>, рост температур не обеспечивает нужной производительности реакций частичного восстановления диоксида углерода (1.7).

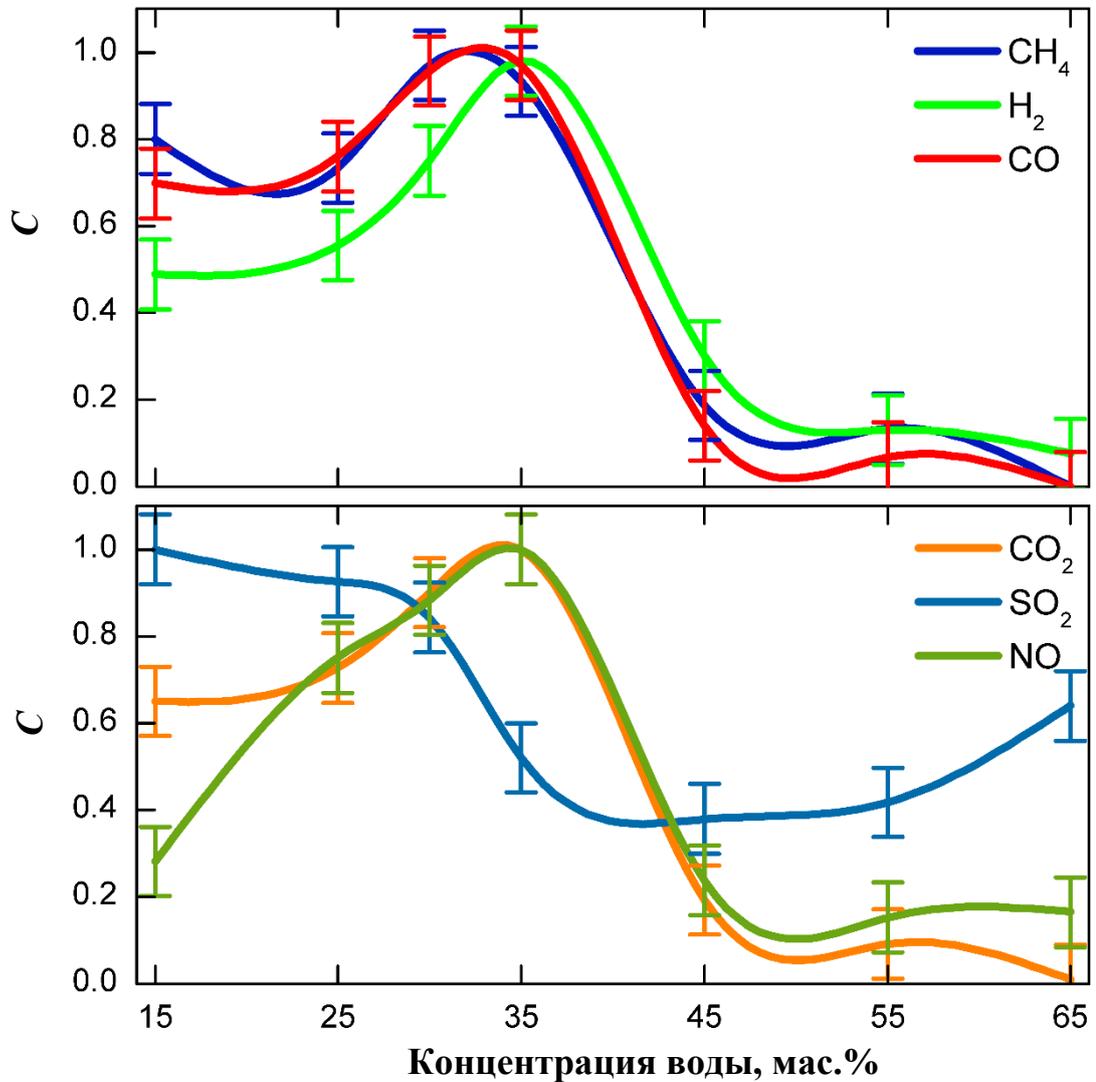


Рисунок 5.17 – Зависимости нормированных концентраций основных газообразных продуктов конверсии ВУС, приготовленной на основе бурого угля от начальной влажности суспензии. Интенсивность светового потока  $q=100$  Вт/см<sup>2</sup>. Нормировочные коэффициенты (максимальные по серии измерений концентрации сухого газа):  $C_{max}(\text{CO}) = 15170$  ppm,  $C_{max}(\text{H}_2) = 2613$  ppm,  $C_{max}(\text{CH}_4) = 356$  ppm,  $C_{max}(\text{SO}_2) = 33$  ppm,  $C_{max}(\text{NO}) = 26$  ppm,  $C_{max}(\text{CO}_2) = 22610$  ppm

Вероятнее всего это связано с тем, что несвязанного углерода в составе торфа довольно мало и производительность этих реакций мала в силу низких концентраций этого прекурсора.

Таким образом, оптимизация состава газовой смеси может идти только в направлении выбора такой начальной влажности ВУС, которая обеспечивает наименьшее соотношение  $\text{CO}_2 : \text{CO}$ . Т.е. наиболее выгодными смесями являются ВУС, содержащие порядка 25 мас.% воды.

На рис. 5.17 представлены аналогичные рис. 5.16 нормированные зависимости концентраций компонентов генераторного газа от исходной влажности ВУС, приготовленной на основе бурого угля.

Из рисунка следует, что начальный рост влажности ведет к менее выраженному общему росту газогенерации, чем в случае с торфом. Как отмечалось ранее, добавление воды провоцирует начало паро-углеродных реакций, в результате которых растет выработка основных газов – водорода и оксидов углерода. Однако, пик максимальной газогенерации в данном случае довольно узок, концентрации всех газов начинают быстро падать с ростом влажности ВУС более 35 мас.%.

Зависимость выработки диоксида серы также слабо коррелирует с основными трендами для самых массовых газов. Однако, с ростом влажности ВУС можно получить генераторный газ, содержащий в три раза меньше диоксида серы, чем при конверсии относительно сухого бурого угля.

Подобно ранее описанному, ВУС, приготовленные из бурого угля, не позволяют получить газогенерацию, с полностью подавленным производством  $\text{CO}_2$ . И оптимизация состава газовой смеси, как и в ранее рассмотренном случае, может идти только в направлении выбора такой начальной влажности ВУС, которая обеспечивает наименьшее соотношение  $\text{CO}_2 : \text{CO}$ . Т.е. наиболее выгодными смесями являются ВУС, содержащие около 30 мас.% воды и 70 мас.% бурого угля.

Таким образом, дальнейшие исследования влияния интенсивности нагрева на особенности конверсии ВУС, приготовленных из низкокалорийных топлив, проводились со смесями на основе торфа (25 мас.% воды) и бурого угля (30 мас.% воды). Такие смеси позволяют получать генераторный газ с достаточно малым содержанием диоксида углерода.

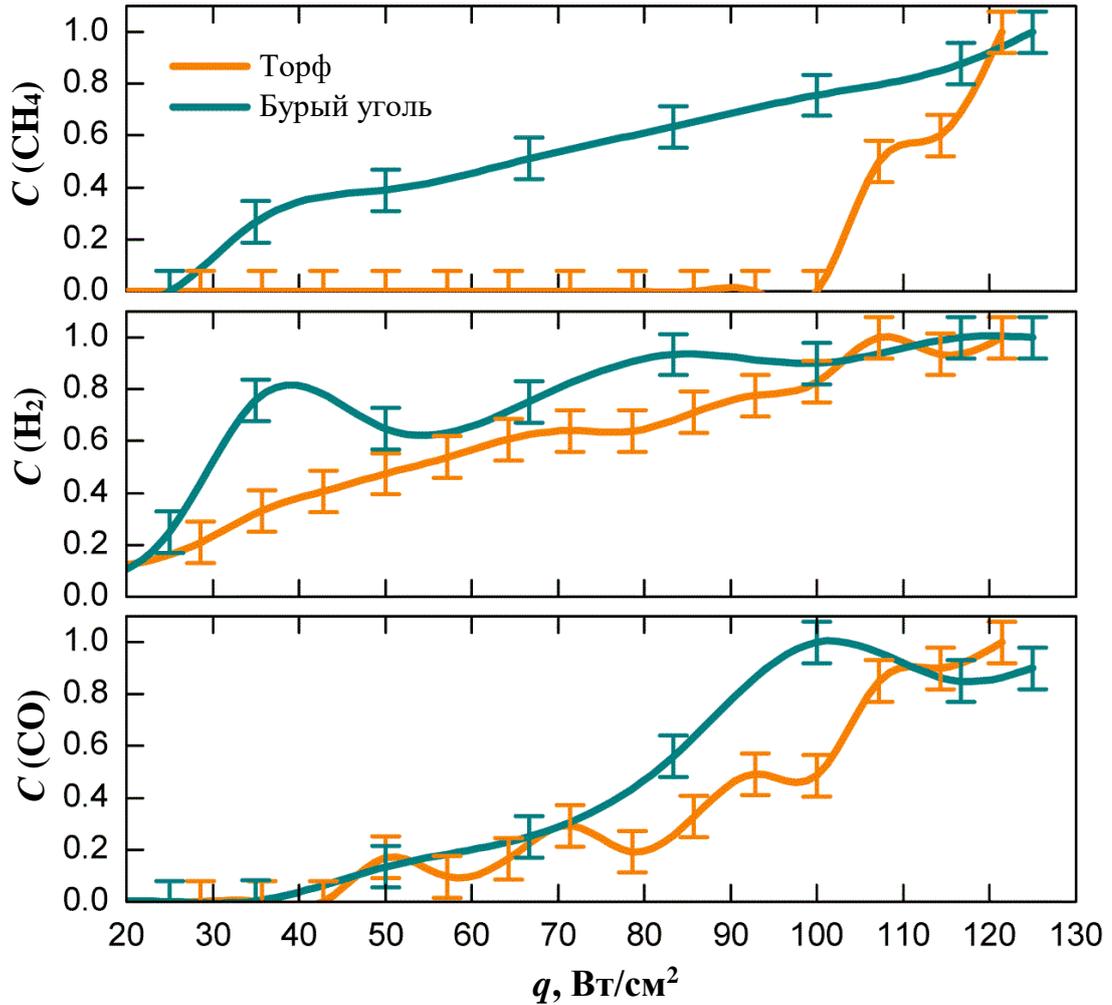


Рисунок 5.18 – Концентрации горючих компонентов генераторного газа в зависимости от интенсивности светового потока. Нормировочные коэффициенты (максимальные по серии измерений концентрации сухого газа):  $C_{max}(\text{CO}) = 4411 \text{ ppm}$ ,  $C_{max}(\text{H}_2) = 1314 \text{ ppm}$ ,  $C_{max}(\text{CH}_4) = 95 \text{ ppm}$

Зависимость состава горючей части генераторного газа, получаемого из ВУС, приготовленных на основе торфа и бурого угля, от интенсивности световой накачки показана на рис. 5.18.

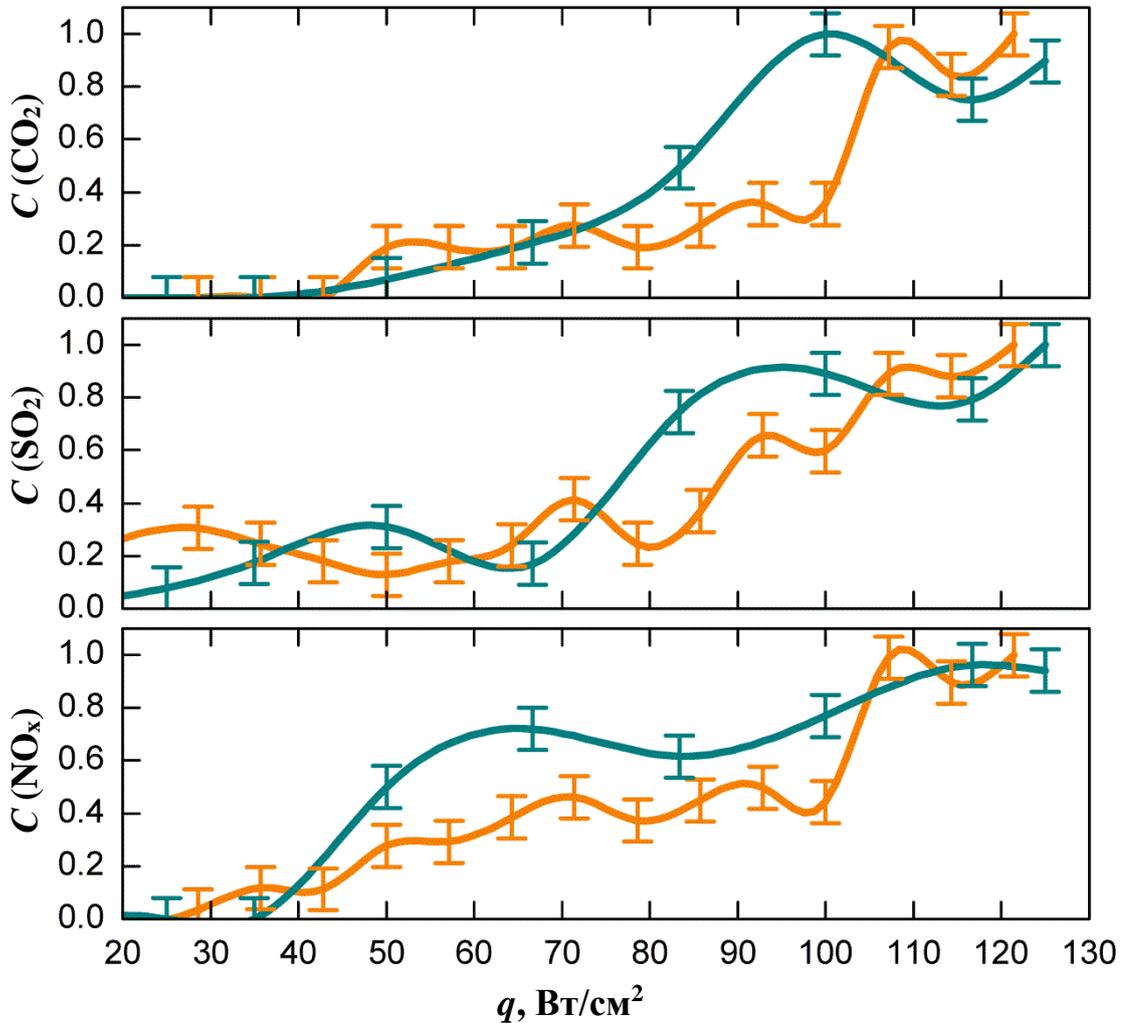


Рисунок 5.19 – Концентрации негорючих компонентов генераторного газа в зависимости от интенсивности светового потока. Подписи аналогичны рис. 5.18. Нормировочные коэффициенты (максимальные по серии измерений концентрации сухого газа):  $C_{max}(\text{SO}_2) = 25$  ppm,  $C_{max}(\text{NO}_x) = 39$  ppm,  $C_{max}(\text{CO}_2) = 5600$  ppm

Производство метана и водорода из бурого угля демонстрирует плавный рост с интенсивностью светового потока в рассматриваемом диапазоне интенсивностей. С другой стороны, образование СО требует интенсивностей, превосходящих 40–

50 Вт/см<sup>2</sup>. Такой же минимальный уровень интенсивности световой накачки требуется для генерации СО из торфа. Существенная генерация метана при нагреве ВУС, приготовленных на основе торфа, запускается при интенсивностях свыше 100 Вт/см<sup>2</sup>. Производство водорода при конверсии торфа плавно растет с нагревом.

Активная генерация СО<sub>2</sub> при пиролизе ВУС, приготовленных как на основе торфа, так и бурого угля, начинается при интенсивностях свыше 50–60 Вт/см<sup>2</sup>. Аналогично ведет себя зависимость концентраций SO<sub>2</sub> и оксидов азота. Зависимость состава газов от интенсивности световой накачки при пиролизе НИТ выглядит заметно сложнее, чем в случае пиролиза отходов обогащения каменного угля. Соответствующий эффект обусловлен большим разнообразием химического состава таких топлив в сравнении с находящимися на более поздних стадиях метаморфизма.

Исходя из представленного на рис. 5.18 и 5.19, можно заключить, что при аллотермическом пиролизе ВУС, приготовленных из торфа и бурого угля, газогенерация стартует при уровнях интенсивности сопоставимых с теми, что развиваются при горении. Однако, такое горение в тонком слое не является самоподдерживающимся. При выключении стороннего нагрева происходит быстрое падение тепловыделения в области реакции и, соответственно, интенсивности газогенерации. Хотя процесс тления высушенного торфа на поверхности слоя может продолжаться относительно длительное время даже, если исходная влажность смеси довольно велика.

Анализ массы получаемых газов проводился подобно тому, как это делалось в случае ВУС на основе отходов углеобогащения. На рис. 5.20 показана зависимость массы произведенных газов от времени для различных интенсивностей светового потока. Из рисунка следует, что при малых интенсивностях светового потока зависимость массы газов от времени практически линейна. С ростом интенсивности свыше 70–75 Вт/см<sup>2</sup> зависимость становится существенно нелинейной. Хотя при длительных экспозициях снова становится близкой к линейной. Таким образом, при высоких интенсивностях нагрева на начальном

этапе конверсии ВУС масса получаемых газов не пропорциональна затраченной на конверсию энергии.

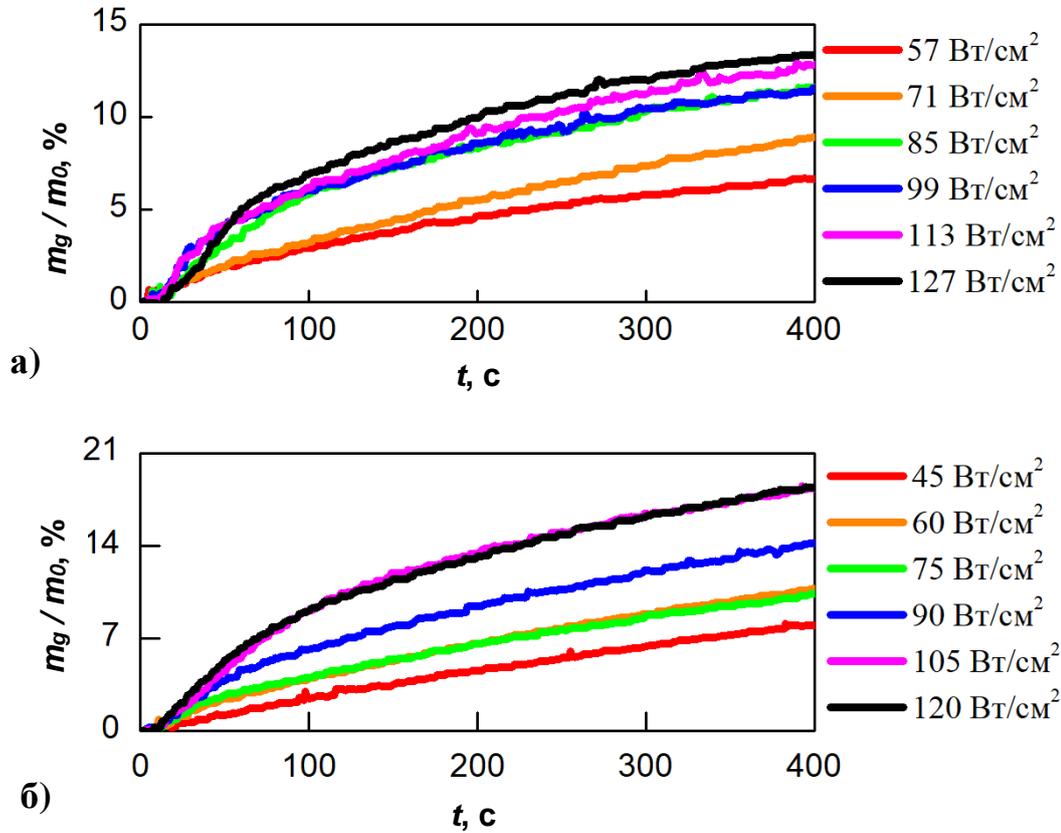


Рисунок 5.20 – Зависимости нормированных масс газов, произведенных из ВУС на основе торфа (а) и бурого угля (б), от времени для различных интенсивностей светового потока. Начальная масса порции топлива  $m_0 = 150$  мг

При конверсии ВУС, приготовленных на основе торфа, рост интенсивности нагрева не приводит к сильным скачкам производительности, подобно тому, как это зарегистрировано для фильтр-кека каменного угля. Однако, очевидно, что переход от 60 Вт/см<sup>2</sup> к 75 Вт/см<sup>2</sup> практически не дает прироста массы продуктов. Последующее увеличение интенсивности световой накачки до 90 Вт/см<sup>2</sup> позволяет увеличить производительность на 15–20 %. Таким образом, пороговым значением интенсивности, позволяющим запустить газогенерацию на более производительном уровне в данном случае можно считать величину  $I \sim 75\text{--}80$  Вт/см<sup>2</sup>.

Анализируя рост массы генераторного газа, полученного при конверсии бурого угля, можно отметить, что определенный скачок производительности зарегистрирован при переходе от 71 к 85 Вт/см<sup>2</sup>. При этом дальнейший прирост интенсивности обеспечивает довольно слабое изменение производительности процесса, причем зависимость скорости роста массы газов от интенсивности, очевидно, не линейна. На рис. 5.21 показана зависимость средней по времени процесса производительности газификации топлива от интенсивности световой накачки. Очевидно, что торф газифицируется приблизительно в полтора раза быстрее практически во всем диапазоне интенсивностей. Данный эффект отражает, в основном, влияние различий химического состава топлива.

Увеличение интенсивности световой накачки с 50 до 120 Вт/см<sup>2</sup> приводит к удвоению производительности газогенерации при использовании ВУС на основе бурого угля. В случае ВУС, приготовленных на основе торфа, аналогичный рост интенсивности приводит к приросту производительности порядка 90 %.

Таким образом, можно заключить, что изменение интенсивности нагрева является удобным способом управления производительностью процесса, т.к. скорость газогенерации зависит от интенсивности (в рассмотренном диапазоне) практически линейно. Рост интенсивности свыше указанных значений приводит к сильному росту производства диоксида углерода.

Уровень удельных затрат энергии от внешнего источника на конверсию ВУС, приготовленных на основе торфа и бурого угля показан на рис. 5.22. Из рисунка видно, что в сравнении с ранее представленными значениями удельных энергий газификации влажных отходов обогащения каменных углей, ВУС, приготовленные на основе НИТ, требуют меньших затрат энергии. Данный эффект связан с гораздо большим вкладом тепловых эффектов реакций окисления в процесс разогрева ВУС, приготовленных из торфа и бурого угля. Высокие концентрации CO<sub>2</sub>, отмечаемые при конверсии таких топливных смесей, подтверждают интенсивное протекание реакции, имеющей самый большой тепловой эффект.

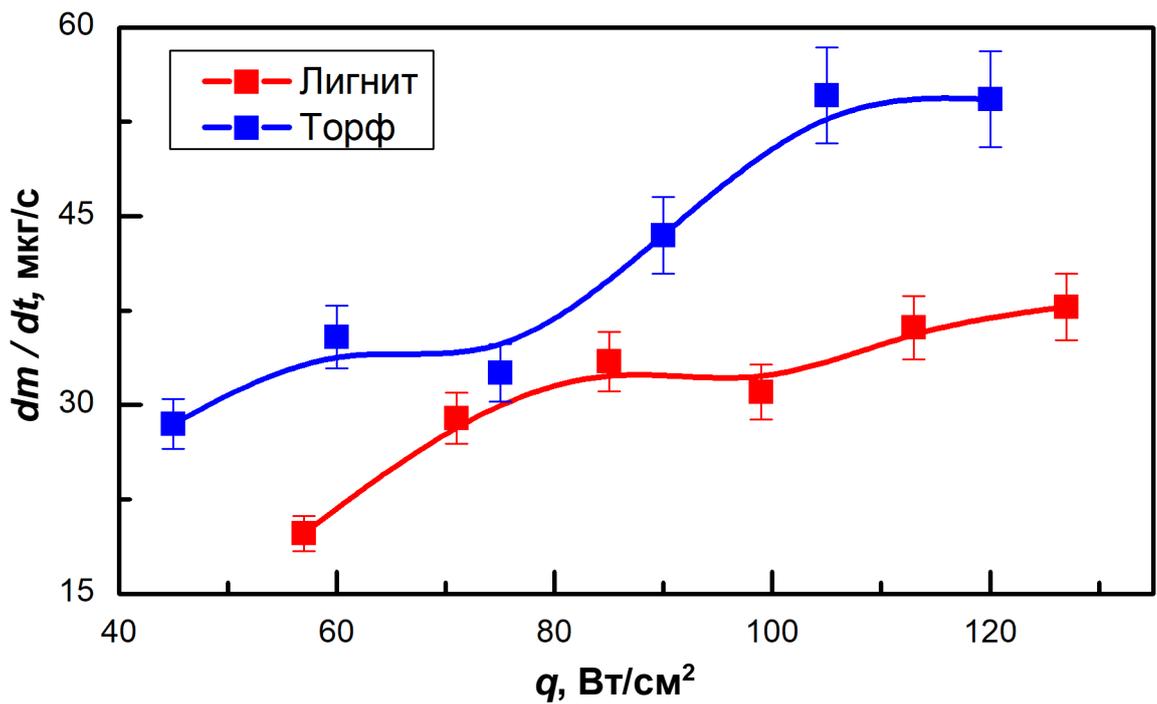


Рисунок 5.21 – Зависимости массовой производительности газогенерации от интенсивности световой накачки

При интенсивностях светового потока свыше  $75 \text{ Вт/см}^2$  пиролиз торфа требует подвода порядка 1,2–1,5 МДж на килограмм ВУС. С другой стороны, ВУС на основе бурого угля требуют подвода порядка 2,3 МДж на килограмм. Эти значения в полтора – два раза меньше тех, что получены при пиролизе фильтр-кека каменного угля.

С учетом вклада теплового эффекта реакций, оцениваемого из соотношения оксидов углерода и водорода в составе генераторного газа, можно ожидать, что общий уровень затрат энергии для бурого угля не превышает 8 МДж/кг. Аналогично для конверсии ВУС на основе торфа общие затраты тепла составляют до 6,5 МДж/кг.

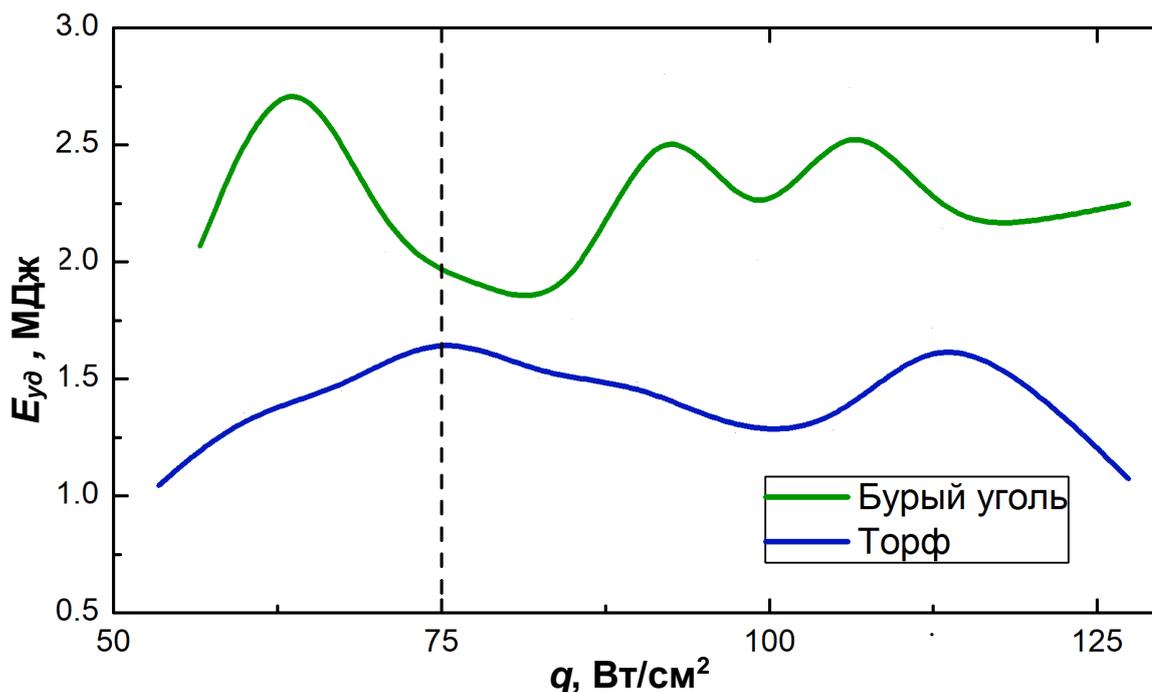


Рисунок 5.22 – Затраты энергии от внешнего источника на конверсию одного килограмма ВУС, приготовленных на основе торфа (25 мас.% воды) или бурого угля (30 мас.% воды)

Представленные выше результаты показывают, что пиролиз ВУС, приготовленных на основе торфа и бурого угля, требует значительно меньших затрат энергии от внешнего источника. При этом полные затраты энергии на получение килограмма генераторного газа достаточно слабо различаются для различных топливных смесей. Конверсия низкокалорийных топлив происходит со значительно большим вкладом теплоты химических реакций в процесс разогрева топлива. Т.е. газификация данного типа ВУС уже не является полностью аллотермической.

В то же время, процесс не является самоподдерживающимся. При отключении притока тепла от стороннего источника процесс окисления быстро слабеет (в течение 5–10 с) и далее продолжается только тление мелких частиц на поверхности слоя ВУС. Т.е. даже при использовании топлив с низкой степенью углефикации постоянно требуется подогрев от стороннего источника.

#### 5.4. Выводы по пятой главе

1. Экспериментально исследованы процессы газификации ВУС, приготовленных из отходов обогащения каменного угля, а также торфа и бурого угля, под действием мощного потока светового излучения. Несмотря на различие физических механизмов, лежащих в основе процесса, показано принципиальное подобие протекающих процессов в случае использования для нагрева ВУС наносекундных лазерных импульсов и непрерывного светового излучения.
2. Применение мощных наносекундных лазерных импульсов позволяет в ходе процесса абляции углерода производить из ВУС с влажностью более 30 мас.% генераторный газ не содержащий измеримых количеств  $\text{CO}_2$ .
3. Для конверсии ВУС в генераторный с помощью мощных лазерных импульсов требуется интенсивность излучения свыше  $8 \text{ Дж/см}^2$ . При превышении этого порога интенсивности производство  $\text{CO}$  резко ускоряется.
4. Затраты энергии от внешнего источника на конверсию одного килограмма влажного фильтр-кека (40 мас.% воды) под действием наносекундных лазерных импульсов составляют порядка 4 МДж. При использовании гидрофобных угольных компонентов суспензии удельные затраты энергии сильно зависят от интенсивности излучения.
5. Применение непрерывного светового излучения (как лазерного, так и некогерентного) позволяет в течение считанных секунд достигать на освещенной поверхности твердых частиц ВУС температур свыше  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , достаточных для запуска процесса термохимической конверсии топлива за счет парового и воздушного окисления.
6. При интенсивностях светового потока выше  $600 \text{ Вт/см}^2$  зарегистрирована интенсификация паро-углеродных реакций в слое ВУС, приготовленной на основе фильтр-кека каменного угля, а при интенсивностях свыше  $800 \text{ Вт/см}^2$  зарегистрирован резкий рост производства  $\text{CO}$  за счет воздушного окисления.
7. Масса полученной газовой смеси, с высокой точностью пропорциональна затратам энергии от внешнего источника. Аналогично, скорость роста массы

газов пропорциональна интенсивности светового потока. Оба эффекта демонстрируют, что протекающий процесс является аллотермическим.

8. Затраты энергии от внешнего источника для термохимической конверсии килограмма влажного (40 мас.% воды) фильтр-кека под действием непрерывного потока светового излучения (более 800 Вт/см<sup>2</sup>) составляют порядка 3,2 МДж.
9. Нагрев влажного фильтр-кека непрерывным потоком светового излучения позволяет получать генераторный газ, не содержащий существенных количеств СО<sub>2</sub> при содержании воды в ВУС более 30 мас.%.
10. Конверсия ВУС на основе торфа и бурого угля требует существенно меньших интенсивностей непрерывного светового потока (менее 200 Вт/см<sup>2</sup>). При этом достигаются температуры до 700 °С, позволяющие поддерживать устойчивую газогенерацию. Газификация стартует при интенсивностях внешнего нагрева сопоставимых с тепловыми потоками, характерными для горения топлива при некотором ускорении, когда интенсивность светового потока превышает 100 Вт/см<sup>2</sup>.
11. Наибольшая интенсивность газогенерации зарегистрирована при влажности ВУС 20–40 мас.%. Однако, при использовании как торфа, так и бурого угля, генераторный содержит большое количество СО<sub>2</sub>.
12. Зависимость массы генераторного газа от времени перестает быть линейной при интенсивностях светового потока свыше 75 Вт/см<sup>2</sup>. При этом ВУС на основе бурого угля показывает до полутора раз большую скорость газогенерации. При этом ее зависимость от интенсивности стороннего теплового потока остается квазилинейной для обоих торфа и бурого угля.
13. Затраты энергии внешнего источника тепла на конверсию килограмма ВУС, приготовленной на основе торфа (бурого угля), составляют порядка 1,3 МДж (2,3 МДж). При этом тепловые эффекты реакций окисления дают большее количество тепла на единицу массы генераторного газа. Однако, несмотря на это процесс газификации все еще остается аллотермическим, т.к. прекращается в течение 10 с после отключения светового потока.

## **ГЛАВА 6. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПИРОЛИЗА СМЕСЕЙ ИЗ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ УГЛЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОТОКА СВЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

В ходе экспериментальных исследований процесса аллотермической конверсии ВУС стало очевидно, что совокупность важнейших закономерностей протекания данного процесса не может быть исследован с использованием доступных экспериментальных методик. Кроме того, без понимания особенностей пространственного распределения температуры, а также пространственно-временных особенностей кинетики химических реакций невозможно более-менее достоверно оценить макроскопические параметры процесса (предпочтительная толщина слоя топлива, эффективные поперечные размеры области конверсии, при фиксированном размере светового пятна и др.), соответствующие максимальной эффективности задействования энергии стороннего источника. Данные проблемы можно прояснить только с использованием математической модели, позволяющей варьировать параметры процесса в широком диапазоне значений.

Предложенная модель (п. 2.3) сочетает простоту и достаточно высокий уровень корреляции выходных данных с результатами ранее проведенных экспериментов. Это позволяет делать прогностические заключения о динамике системы в широком диапазоне ее параметров и граничных условий протекания рассматриваемого процесса. Основной упор в данной главе сделан на оценку предельных значений времени эффективной конверсии слоя ВУС, детальное рассмотрение вклада различных реакций в газогенерацию, а также исследование пространственных распределений макропараметров (температура и концентрация углерода). Стоит отметить, что сделанные при построении модели допущения можно разделить на две группы: факторы, влияющие на энергетический баланс системы, эффект которых можно скомпенсировать перераспределением уровня потерь тепла; и факторы, влияющие непосредственно на детальность результатов (например, состав газов определяется сложностью системы используемых

скоростных уравнений). Согласно имеющимся экспериментальным данным, наиболее массовыми компонентами генераторного газа являются оксиды углерода и водород. С другой стороны, наибольшие тепловые эффекты при очевидно высокой производительности имеют реакции окисления/восстановления углерода кислородом и водой. Остальные газы производятся в гораздо меньших (на порядок величины) количествах, что очевидно оправдывает игнорирование связанных с этими газами реакций.

Процессы пиролитического разложения высокомолекулярных компонентов угля также исключены из рассмотрений в силу того, что температура очень быстро достигает высоких значений, и в зоне наибольшего нагрева присутствует достаточно много кислорода, чтобы все определяли процессы окисления. В то же время, энергетика окисления высокомолекулярных соединений, содержащихся в угле, при недостатке кислорода не имеет принципиального отличия от окисления углерода. Пренебрежение данными процессами не приводит к существенному искажению динамики процесса газогенерации.

Важнейшим параметром рассматриваемого процесса является интенсивность теплового потока, приходящего на поверхность порции топлива от внешнего источника. Для исключения погрешностей, связанных с точным определением спектра поглощения света топливом, в модели использован интегральный, поглощенный образцом, тепловой поток в качестве исходного параметра. Соответствующий ему световой поток от внешнего источника может быть получен делением значения теплового потока на коэффициент поглощения (для монохроматического излучения) оцененный в ходе экспериментов на уровне 0,5–0,6 на длине волны  $\lambda=533$  нм.

При использовании полихроматического света соответствующий интегральный тепловой поток определялся с помощью термоэлектрического измерителя мощности. Проведенные контрольные эксперименты показали, что протекание процесса газификации топлива очень слабо зависит от спектрального состава излучения накачки (в полосе видимого света). Используемые в модели

значения интенсивности теплового потока соответствуют реально использованным в ряде экспериментов.

### **6.1. Пространственно-временная динамика характеристик слоя топлива**

Решение системы уравнений (2.3) – (2.14) позволяет получить картину эволюции пространственных распределений температуры в слое топлива. Пример данных распределений показан на рис. 6.1 для случая нагрева образца топлива потоком тепла с интенсивностью  $300 \text{ Вт/см}^2$ . Перед анализом результатов моделирования стоит отметить принципиально важный момент. Пик распределения температуры в центре освещенного пятна представляет собой довольно узкий максимум. Для случая, рассмотренного в п. 5.2, радиус пятна фокусировки лазерного пучка составлял  $0,1 \text{ мм}$ . В этом случае тепловизор не обеспечивает достаточного пространственного разрешения, чтобы точно промерить профиль распределения температуры. Значения температуры, полученные в ходе измерения параметров теплового излучения в каждом пикселе термограммы, представляет собой результат усреднения по поверхности неоднородно разогретой области. В случае узкого температурного пика, это значит, что максимальное полученное значение будет занижено относительно истинного максимума. В случае гауссова распределения интенсивности светового пучка размер светового пятна обычно определяется как его ширина на полувысоте профиля интенсивности. Таким образом, ошибка измерения максимума интенсивности теплового излучения не превысит его измеренного значения, и соответствующее отклонение максимального значения температуры (согласно закону Стефана-Больцмана) от измеренного ( $\sim 1200\text{--}1250 \text{ К}$ ) будет порядка  $250 \text{ К}$ . Истинный максимум температуры, зарегистрированной в проведенных экспериментах, может достигать  $1500 \text{ К}$ .

Рисунок 6.1а показывает, что температура в центре освещенного пятна на поверхности топлива (зеленая кривая) достигает  $1000 \text{ К}$  в течение первой секунды нагрева и продолжает расти. В этот момент времени температура в середине слоя

толщиной 1 мм и на его нижней поверхности (на оси светового пятна) не превосходит 550 К и 450 К соответственно. Достаточно плавный рост температуры в области (I) обусловлен тем, что слой топлива пока еще содержит достаточно большое количество воды, испарение которой, а также термохимические процессы с ее участием, интенсивно потребляют тепло. Правая граница области (I) показывает момент практически полного высыхания топлива. В области (II) рост температуры значительно ускоряется, достигая абсолютного максимума, характерного для всего процесса газификации. Стоит отметить, что пространственное распределение температуры в топливе таково, что максимальные значения можно зарегистрировать только в тонком приповерхностном слое (рис. 6.1б). По мере удаления от поверхности образца топлива и от оси освещенной области температура ощутимо падает.

В области (II) происходит основная часть термохимической переработки углерода. Правая граница этой области соответствует моменту сквозного прогорания слоя топлива (концентрация углерода достигает нуля) на оси светового пятна. Именно, прогорание и, соответственно, полное обнуление теплового эффекта окисления на оси светового пучка и (далее со временем) вокруг нее обуславливает спад температур, происходящий в области (III). Границы зон (I) и (II), а также (II) и (III) соответствуют моментам времени  $t \sim 4$  с и  $t \sim 20$  с после начала нагрева (указаны в верхней части рамки рис. 6.1а). Пространственные распределения температуры, соответствующие этим моментам времени, а также моменту  $t = 50$  с после начала нагрева приведены на рис. 6.1б – рис. 6.1г. Видно, что после 50 с нагрева поле высоких температур проникает в слой топлива глубже половины.

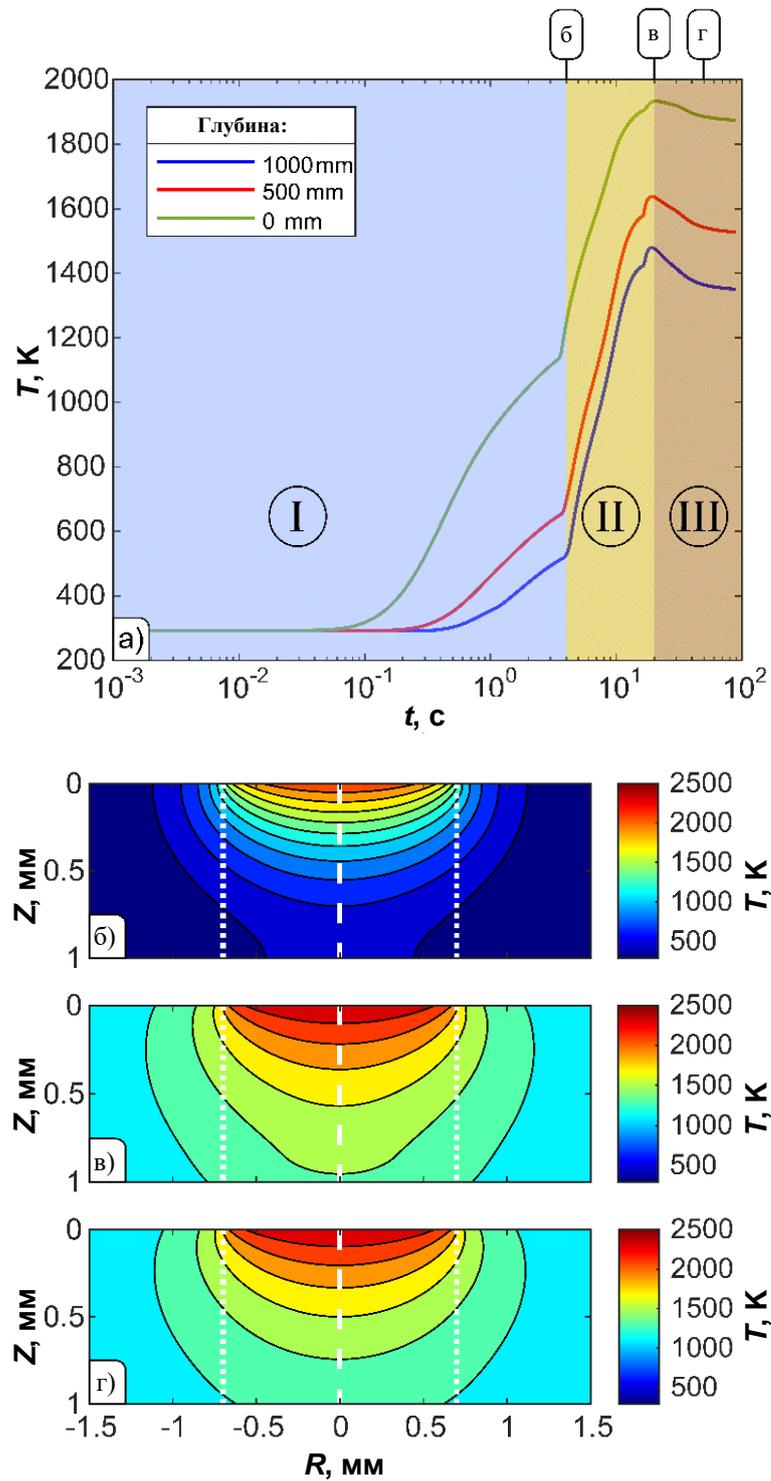


Рисунок 6.1 – Тренды пиковых температур в различных слоях образца топлива (а) и распределения температуры в поперечном сечении образца топлива для моментов времени 4 с, 20 с и 50 с после начала нагрева (б) – (г). Центр и границы освещенной зоны выделены белым пунктиром

И даже в неосвещенной области вблизи боковой поверхности образца топлива температура превышает 1000 К. Однако максимально интенсивный нагрев локализован в тонкой области вблизи освещаемой поверхности.

Стоит отметить, что распределения, показанные на рис. 6.1в – рис. 6.1г характеризуют поле температур в уже высохшей порции топлива. Распределение, показанное на рис. 6.1б отражает остаточное влияние тепловых эффектов испарения и термохимического разложения воды. После высыхания образца топлива потери тепла, связанные с фазовыми переходами и химическими реакциями с участием воды, обнуляются и проникновение температурного поля вглубь резко ускоряется.

Анализируя поведение температурных трендов, показанных на рис. 6.1а можно отметить небольшой скачок температуры в области (II) вблизи  $t=20$  с. Проявляется эффект вспышки загорающегося топлива на границах освещенной области, когда интенсивность окисления углерода в центральной части освещенной области резко падает вследствие сквозного прогорания. По мере выгорания углерода в освещенной области зарегистрировано падение максимальной температуры слоя топлива. И к моменту полного его выгорания в границах освещенной области ( $t\sim 50$  с), горение уже не зарегистрировано. В дальнейшем температура только падает вследствие диссипации тепла по объему образца и его потерь вовне.

Эволюция пространственных распределений влажности ВУС со временем показана на рис. 6.2. Видно, что буквально в течение первых 5 секунд ВУС практически полностью теряет всю влагу. Причем, существенная часть данного процесса происходит в течение третьей-пятой секунд нагрева. Таким образом, можно сделать заключение, что вклад паро-углеродных реакций становится ничтожно малым после пяти секунд термохимической конверсии топлива под действием мощного радиационного нагрева.

Несмотря на то, что на оси пятна нагрева концентрация воды падает быстрее (рис. 6.2в), очевидно, что сушка топлива происходит по всей площади освещенной

области. По мере дальнейшего разогрева образца топлива, остаточные массы воды, сохраняющиеся вблизи нижних углов образца, также исчезают за счет утечки наружу и взаимодействия с углеродом. Для усиления эффекта паро-углеродных реакций можно увеличить начальную влажность ВУС. Однако, это приведет к снижению содержания углерода, а также росту теплоемкости ВУС, вместе с ростом потерь пара через наружные поверхности. Увеличение влажности выше 45–50 мас.% не целесообразно.

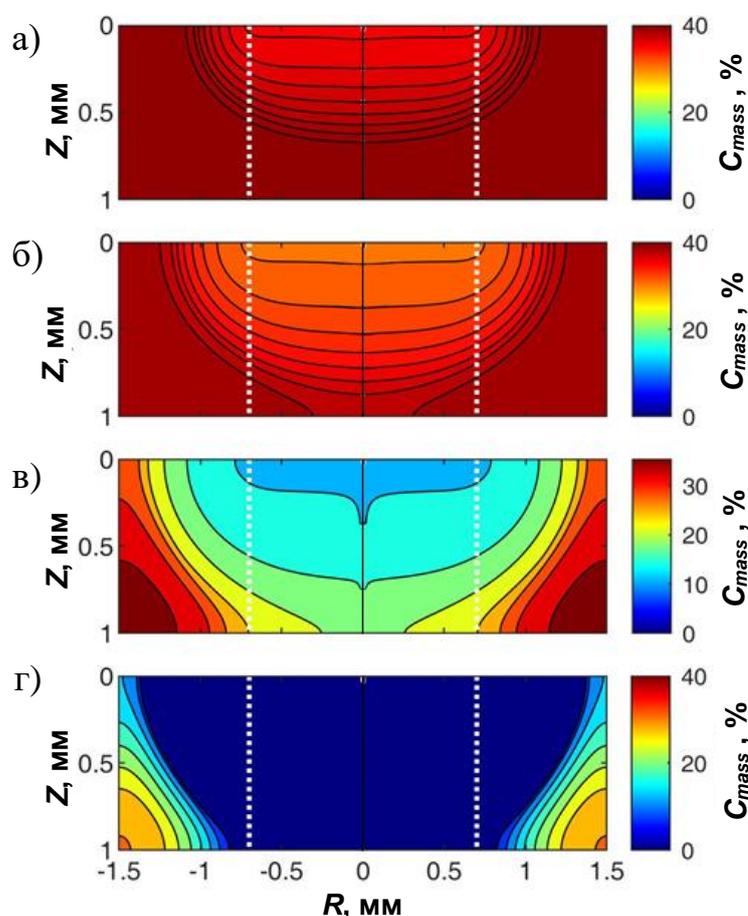


Рисунок 6.2 – Изменение распределения воды по объему образца топлива со временем нагрева. Распределения соответствуют моментам  $t=0,5$  с (а), 1 с (б), 3 с (в), 5 с (г) после начала нагрева

На рис. 6.3 показаны температурные тренды и распределения концентрации углерода, соответствующие различным моментам времени после начала нагрева ВУС. Видно, что уже спустя 1 с после начала нагрева, когда максимальная

температура топлива превзошла 1000 К, на его поверхности образовалась область, где углерод полностью выгорел. Данная область занимает всю освещенную поверхность, а ее глубина относительно невелика (десятки микрометров). Вблизи нижней границы выгоревшей области присутствует зона с градиентом концентрации углерода, чья глубина близка к глубине самой выгоревшей области. Каверна на распределении концентрации углерода растет вплоть до того момента, когда влажность топлива в освещенной области становится равной нулю (рис. 6.3в). При этом ширина каверны не превышает ширину освещенной зоны.

В области (II) расширение области выгорания углерода становится более сложным – концентрация углерода начинает падать и за границами светового пятна. К моменту полного выгорания углерода вдоль оси светового пучка, больше половины объема топлива, лежащего под пятном фокусировки, уже окислилось.

Стоит отметить, что с тыльной части образца топлива также начинается окисление углерода, в связи с чем резко увеличивается толщина слоя с градиентом концентрации не окисленного углерода. Дальнейший нагрев топлива приводит к полному выгоранию углерода в границах пятна фокусировки светового пучка (рис. 6.3д), а также полному либо частичному выгоранию углерода вне границ освещенной зоны у поверхностей образца топлива. Таким образом, можно заключить, что основная часть процесса термохимической конверсии ВУС под действием мощного светового пучка происходит в границах пятна фокусировки светового потока накачки.

Однако, при времени экспозиции порядка одной минуты вблизи поверхностей образца топлива регистрировалось выгорание углерода и на расстояниях до  $R \sim R_{light} / 3$  снаружи от границ освещенной зоны. Это явление связано с диссипацией тепла по объему образца топлива за счет теплопроводности.

Исходя из наблюдаемой картины выгорания углерода, использование слоев топлива с толщиной более, чем вдвое превышающей размер светового пятна не имеет смысла, т.к. спад температуры с глубиной приводит к невозможности выработки СО на больших глубинах.

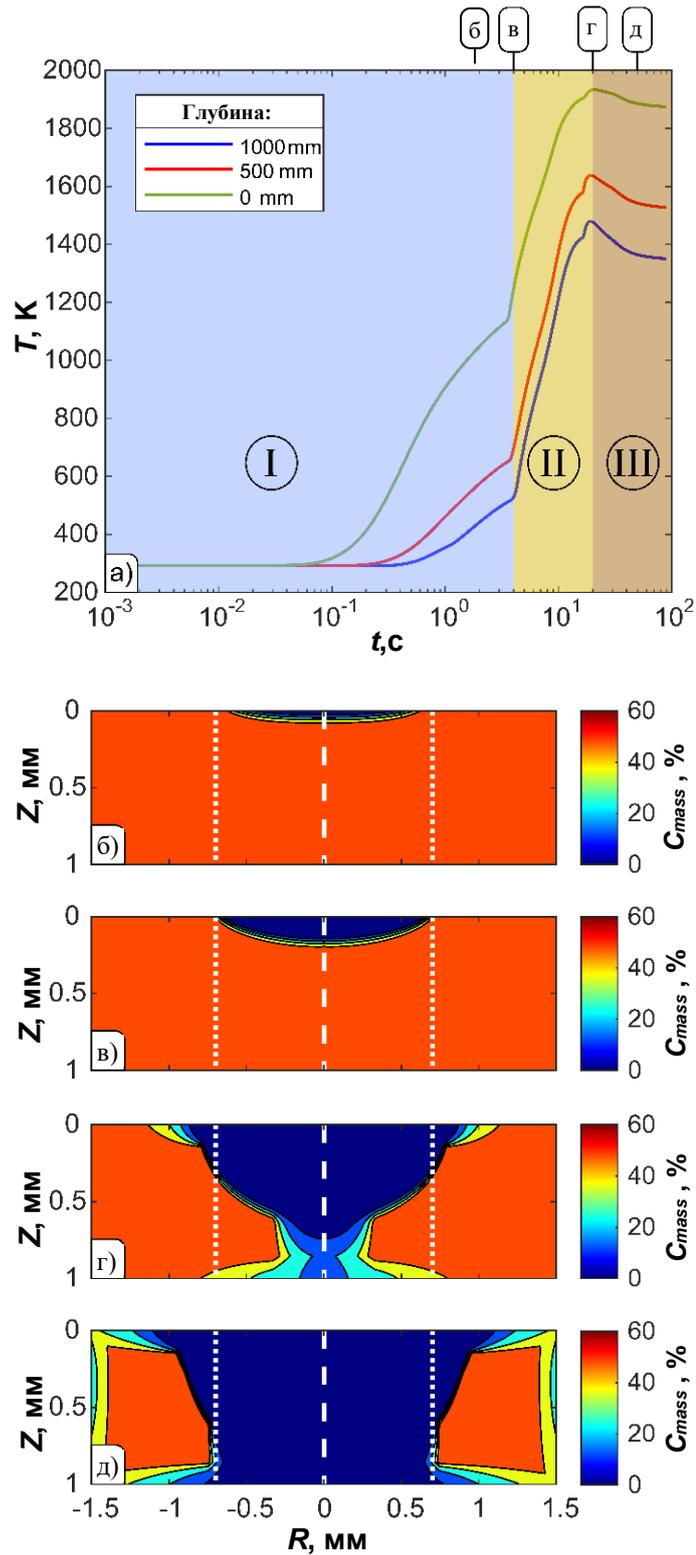


Рисунок 6.3 – Тренды пиковых температур в различных слоях образца топлива (а) и распределения концентрации углерода в поперечном сечении образца топлива для моментов времени 1 с, 4 с, 20 с и 50 с после начала нагрева (б) – (д). Интенсивность теплового потока  $q=300$  Вт/см<sup>2</sup>

С учетом того, что фильтрация кислорода внутрь слоя экспоненциально падает с ростом толщины слоя, можно заключить, что при больших толщинах слоя ВУС, величина недожога начнет ощутимо расти. В результате, можно заключить, что при интенсивности теплового потока порядка  $300 \text{ Вт/см}^2$ , время эффективной конверсии слоя ВУС толщиной в 1 мм не превышает одной минуты. Дальнейший нагрев ведет к поддержанию достаточно слабой газогенерации при наличии существенных потерь тепла. Т.е. имеет смысл сдвинуть пятно фокусировки вдоль поверхности топлива по истечении минуты.

Однако, используя такой конвейерный метод переработки, стоит помнить о том, что слой ВУС сохнет на значительном расстоянии от освещенной области. Т.е. возможно возгорание сухого топлива вблизи уже обработанной области при смещении пятна фокусировки.

Зависимость производительности газогенерации (с единицы площади освещенной поверхности) от времени показана на рис. 6.4. Производство диоксида углерода в рассматриваемой ситуации на три порядка слабее производства его монооксида. При этом производство  $\text{CO}_2$  становится существенно отличным от нуля только по истечении 50 с, т.е. после того, как углерод в центральной части образца топлива выгорел на всю глубину. Т.е. оптимальные условия для образования  $\text{CO}_2$  реализуются на краях освещенной области при условии, что потребление кислорода основной веткой реакций существенно падает. Производство водорода быстро растет в течение первых 5–6 с процесса, а потом его количество не меняется. Данный эффект отражает падение до нуля концентрации воды в объеме образца топлива.

При сопоставимых интенсивностях световой накачки ( $\sim 600 \text{ Вт/см}^2$ ) измеренное изменение массы образца составляло до 20 мг. В то же время, из расчета получается выработка  $\text{CO}$  порядка 7 мг. С учетом того, что при интенсивностях накачки ниже  $800 \text{ Вт/см}^2$  до половины массы генераторного газа составляет водяной пар, рассчитанные масштабы производства  $\text{CO}$  достаточно хорошо коррелируют с результатами эксперимента.

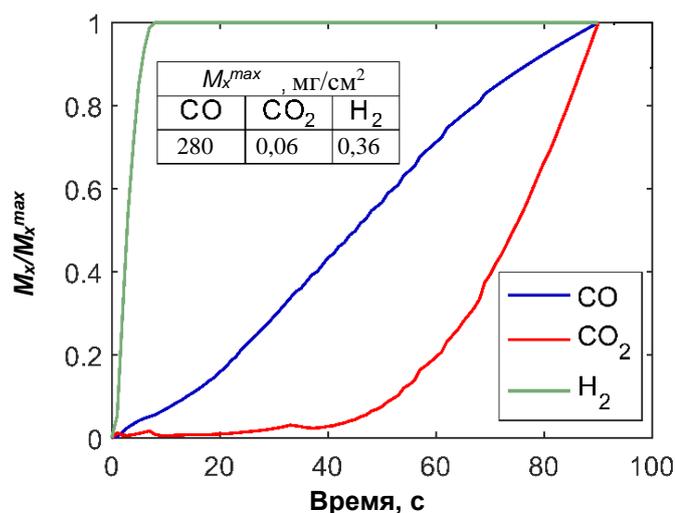


Рисунок 6.4 – Выработка компонентов генераторного газа от времени

В то же время, модель сильно занижает уровень генерации водорода относительно результатов эксперимента, т.к. не учитывает каналы его производства, связанные с разложением высокомолекулярных компонентов топлива. В ходе экспериментов показано, что в среднем выработка водорода составляла порядка 10 % от выработки CO.

Анализ материально-энергетического баланса системы, проведенный по данным моделирования, позволяет более детально представить особенности протекания процесса аллотермической газификации ВУС, приготовленных из отходов обогащения каменного угля. На рис. 6.5 представлена диаграмма тепло- и массообмена в рассматриваемой системе.

В зоне конверсии происходит превращение топливной смеси (60 мас.% углерода и 40 мас.% воды) в смесь газов (водяной пар, водород и оксиды углерода). Для запуска процесса в систему подается извне 415,6 Дж тепла, плюс, идет попутная выработка еще 27,8 Дж за счет интегрального теплового эффекта химических реакций и фазовых переходов. На выходе получается смесь из 4-х газов, соотношение масс которых указано на рисунке. Кроме того, вовне выходит довольно большое количество тепла в виде радиационных потерь, а также потерь, за счет уноса тепла выходящими газами. На производство 9 мг генераторного газа

расходуется около 8,5 Дж тепла (~2 %). Остальное тепло, подводимое к системе тем или иным образом теряется.

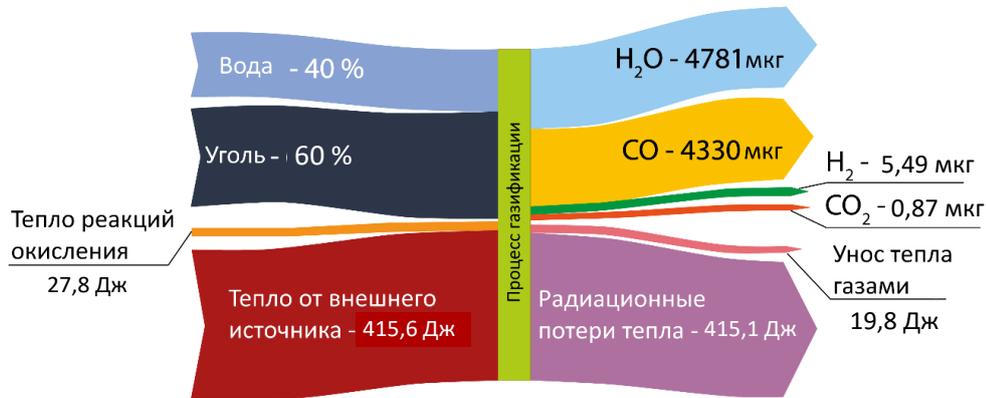


Рисунок 6.5 – Схема массо-энергетического обмена, происходящего при аллотермической газификации ВУС. Минеральная часть топлива считается неизменной и не включена в диаграмму

Очевидно, что в рамках простой математической модели довольно сложно задать адекватный уровень потерь энергии. Однако, в реальной системе отношение подведенной энергии и полезной работы также достаточно мало, т.к. раскаленная поверхность порции топлива также излучает огромное количество тепла наружу. Представленная на рис. 6.5 схема материально-энергетического баланса достаточно близка к построенной на основе экспериментальных данных, полученных при максимально близких условиях (рис. 6.6). Оценка потерь в представленной на рисунке схеме проводилась с помощью закона Стефана-Больцмана при измеренных температурах поверхностей образца топлива и коэффициенте серости ВУС (~0,82).

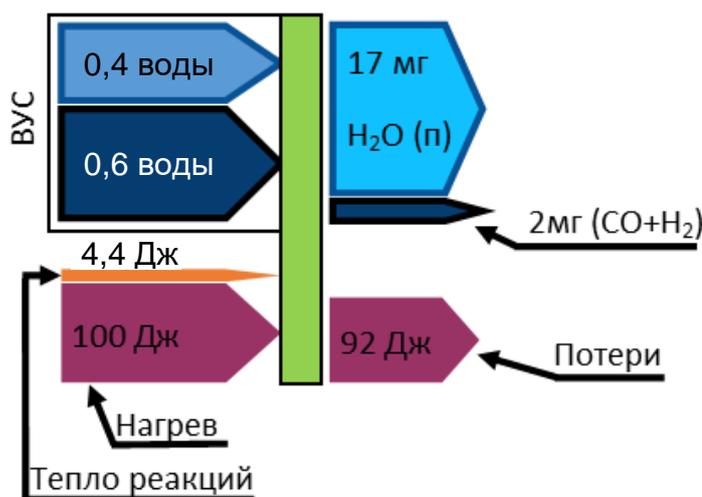


Рисунок 6.6 – Материально-энергетический баланс конверсии фильтр-кека по данным эксперимента

Относительный уровень радиационных потерь в обоих случаях довольно близок, хотя состав продуктов газификации довольно заметно отличается. Полученные результаты однозначно показывают, что поддержание температур, необходимых для эффективной конверсии ВУС, приводит к существенным потерям тепла за счет излучения разогретых поверхностей слоя топлива вовне. Использование мер рекуперации теряемого тепла (например, установка теплоотражающих экранов в камере реактора) позволят заметно поднять энергетический КПД процесса.

Анализ протекания химических реакций в ходе термохимической конверсии ВУС показывает, что ранее отмеченные стадии протекания процесса имеют достаточно глубокий физический смысл. На рис. 6.7 показаны зависимости скоростей химических реакций, проинтегрированных по объему образца топлива, от времени.

Очевидно, что запуск реакций после включения световой накачки происходит в течение менее, чем одной секунды. Локальные максимумы производительности реакций в зоне (I) как раз соответствуют моменту  $t \sim 1$  с. Это связано с началом горения поверхности топлива, которое довольно быстро затухает по мере

продвижения фронта окисления вглубь слоя топлива и падения концентрации доступного окислителя.

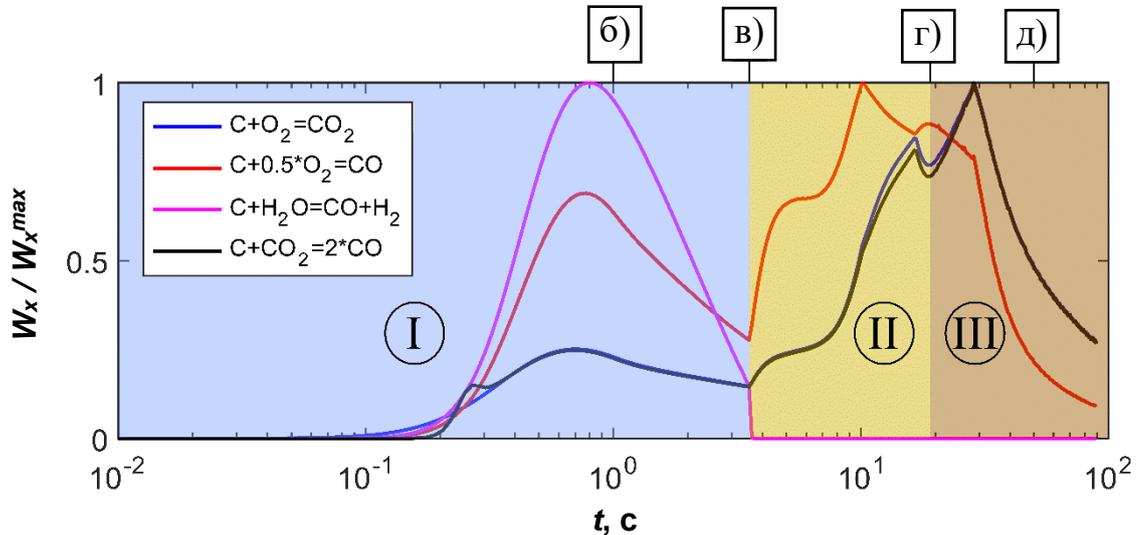


Рисунок 6.7 – Нормированные зависимости проинтегрированных по объему значений скоростей химических реакций от времени. Нормализующие множители для скоростей реакций, представленных на вставке, равны 53 мг/с, 74 мг/с, 43 мг/с и 34 мг/с, соответственно

Соответствующий скачок температуры позволяет всем реакциям достичь максимума производительности. Полное затухание паро-углеродной реакции на границе зон (I) и (II) отражает исчерпание запаса воды в объеме образца топлива. В зоне (II) сухая масса топлива активнее окисляется, причем реакция неполного окисления углерода (требующая всего один атом кислорода) имеет очевидно более высокую производительность в сравнении с реакцией полного окисления. Тренд реакции восстановления углекислого газа практически повторяет тренд реакции его производства. Это связано с тем, что образование  $\text{CO}_2$  в глубине слоя топлива идет достаточно медленно (из-за медленной фильтрации окислителя) и избытка углерода. Высокие температуры позволяют приводить к быстрому потреблению всех имеющихся прекурсоров. Возникновение колебаний трендов скоростей реакций вблизи границы областей (II) и (III) связано с тем, что выгорание углерода

на всю глубину на оси светового пятна приводит к падению температур, а разгар реакции полного окисления на краях каверны в пространственном распределении углерода дает добавочный разогрев и выход  $\text{CO}_2$  при некотором снижении доступного к реагированию углерода (только на краях освещенной области). В зоне (III) производство углекислого газа достигает максимума, однако, в силу общего падения температуры эта реакция также начинает затухать после 40-й секунды процесса.

## **6.2 Влияние влажности топлива на протекание процесса пиролиза**

Как уже отмечено ранее, вода, содержащаяся в составе ВУС, полностью испаряется и разлагается в течение первых 5–10 секунд процесса конверсии. Однако, она успевает оказать заметное влияние на температурный режим нагрева топлива в начале процесса. Это влияние заметно и по окончании процесса – после того, как смесь еще более полуминуты окислялась без участия воды (рис. 6.8).

Из рисунка следует, что с ростом исходной влажности смеси меняются два ключевых параметра процесса газификации: скорость роста температуры в начале нагрева топлива и длительность высокотемпературного участка в зоне (II). С ростом влажности ВУС до 40 мас.% скорость нагрева падает до полутора раз, а высокотемпературный участок сокращается в 2,0–2,5 раза. Казалось бы, такое изменение температурного режима должно замедлять газификацию. Однако, при детальном рассмотрении динамики процесса становится очевидно, что процесс, наоборот, ускоряется с ростом влажности.

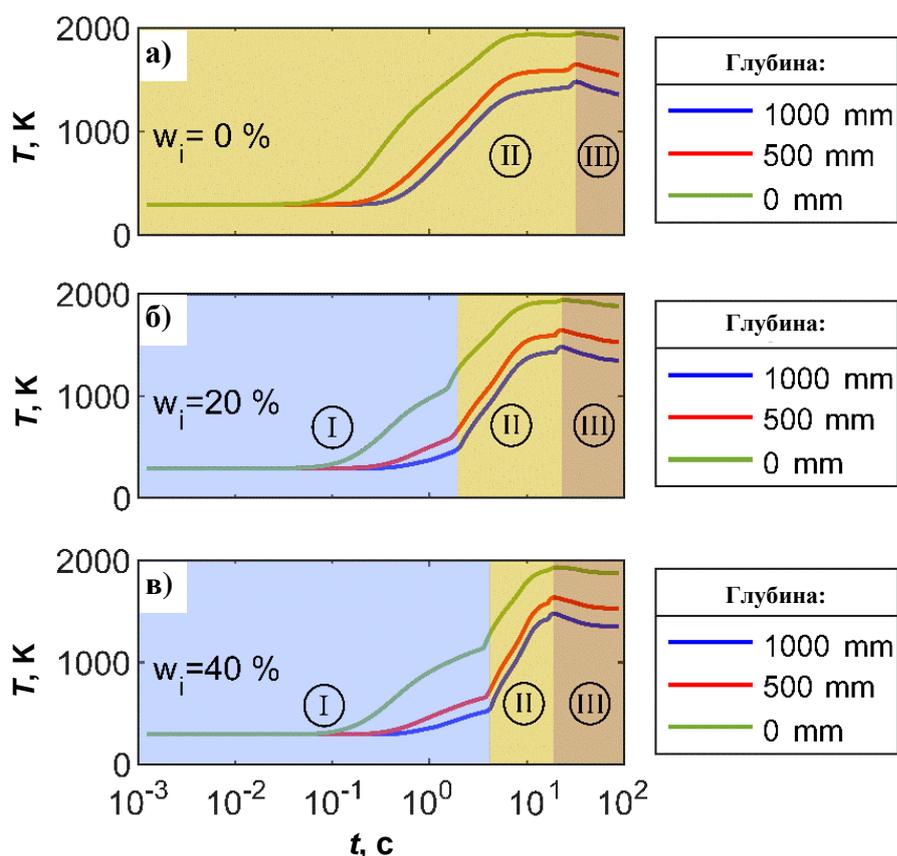


Рисунок 6.8 – Тренды пиковой температуры в различных слоях образца топлива для различных начальных влажностей ВУС ( $w_i$ )

Выделенный эффект имеет место в силу того, что паро-углеродные реакции также потребляют углерод. Причем, их производительность не зависит от фильтрации кислорода извне. Они используют воду, уже содержащуюся в большом количестве в объеме ВУС. И рост количества данного прекурсора в объеме смеси приводит к ускорению этих реакций. Кроме того, рост концентрации воды приводит к увеличению длительности зоны (I) на схеме процесса, в течение которой и протекают реакции окисления углерода водой. Некоторое снижение температур, достигающихся к моменту полного высыхания топлива, не имеет определяющего влияния на полную длительность процесса конверсии.

На рис. 6.9 показана зависимость времени достижения начала области (III), т.е. момента выгорания углерода на оси пятна нагрева. С ростом влажности ВУС происходит ускорение начальных этапов процесса конверсии: процесс достигает

области (III) через 72 с (для сухого фильтр-кека) и через 38 с (для смеси с начальной влажностью 40 мас.%).

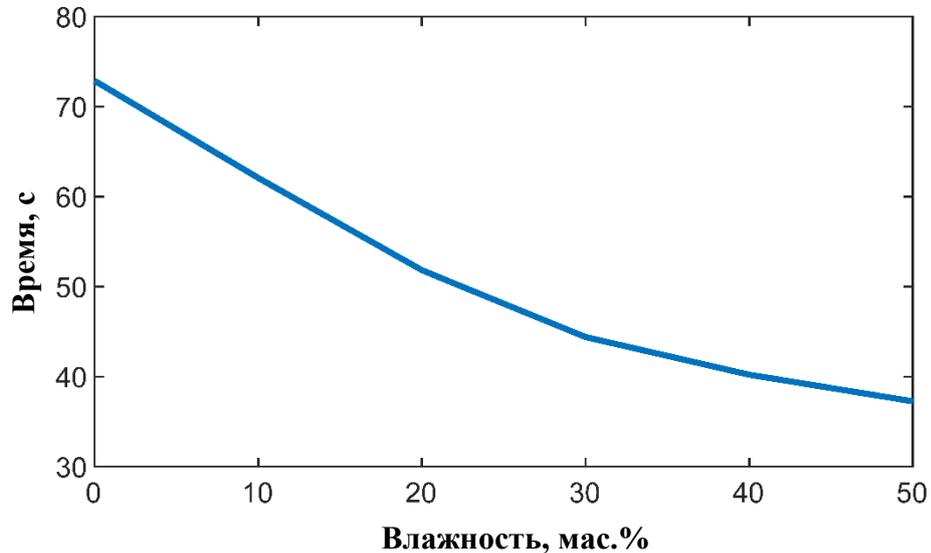


Рисунок 6.9 – Время, необходимое для полного выгорания углерода вдоль оси светового пучка, осуществляющего нагрев образца топлива (суммарная длительность первых двух стадий процесса – до левой границы области (III))

Очевидно, что полное время конверсии топлива в границах освещенной зоны на поверхности образца топлива снижается не так быстро (рис. 6.8) вследствие удлинения самой области (III). Однако, рост влажности смеси приводит к общему ускорению процесса на 17–20 %.

На рис. 6.10 показаны рассчитанные зависимости состава генераторного газа от начальной влажности ВУС. Очевидно, что выработка водорода безусловно растет с уровнем влажности ВУС. Выработка оксидов углерода растет за счет как удлинения области (III), так и непосредственно за счет вклада паро-углеродных реакций. Однако, общее снижение максимальных температур приводит к спаду производства оксидов углерода.

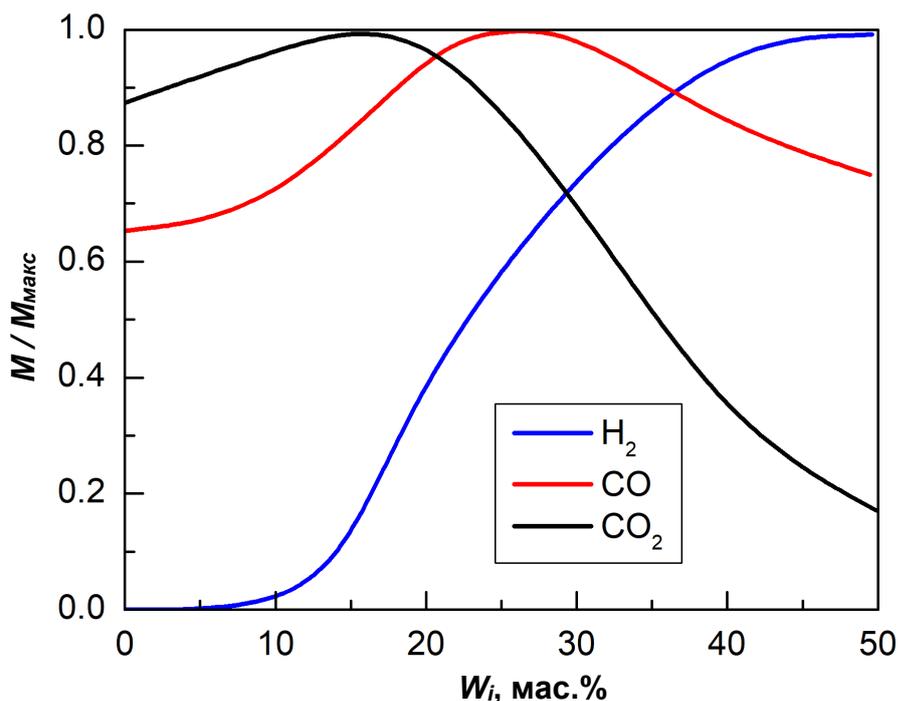


Рисунок 6.10 – Нормированные зависимости выработки основных продуктов газификации с единицы площади освещаемой поверхности от начальной влажности ВУС. Нормировочные множители ( $M_{\text{макс}}$ ) составляют 350 мг/см<sup>2</sup>, 0,07 мг/см<sup>2</sup> и 0,4 мг/см<sup>2</sup> для  $CO$ ,  $CO_2$  и  $H_2$ , соответственно

Масштабирование процесса газогенерации за счет увеличения освещаемой площади на поверхности образца топлива (при сохранении интенсивности светового потока) является не такой тривиальной задачей, как казалось ранее. С ростом полной мощности, приходящей на поверхность слоя ВУС, вырастут и температуры в центральной части освещаемого пятна. Т.е. выработка всех продуктов конверсии вырастет, а их соотношение несколько изменится. Однако, снижение интенсивности нагрева на 7–10 % позволит вернуться к температурным режимам, близким к полученным для маленького пятна нагрева и соответствующим режимам газогенерации. Данное заключение обосновано в ходе проведения контрольной серии экспериментов.

Сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными показывает, что измеренные температуры оказываются заметно ниже расчетных. При этом длительность процесса газогенерации в эксперименте в несколько раз

больше того, что получается из результатов моделирования. С одной стороны, данные расхождения порождаются несколькими трудно контролируемые при проведении эксперимента факторами:

1. Коэффициент отражения поверхности влажной смеси довольно высок (в ряде экспериментов достигал 0,8), однако он быстро падает по мере высыхания ВУС, приходя к ранее приведенному значению 0,5–0,6. Т.е. эффективная интенсивность нагрева в первые секунды будет ниже, хотя в модели считается постоянной.
2. Активная газогенерация снижает прозрачность атмосферы над слоем топлива, понижая эффективную интенсивность светового потока после выхода процесса на максимальную производительность, однако в модели этот фактор не учтен.
3. Теплофизические характеристики и, главное, проницаемость слоя топлива для газов меняются в процессе конверсии, однако в модели заданы постоянные значения, соответствующие начальному состоянию.
4. Термо-кинетические параметры процесса окисления взяты для физически близкого случая фильтрационного горения угля [149]. Однако, топливные смеси не идентичны.
5. Толщина слоя в эксперименте могла превышать заданную в модели до 50 %. А ширина могла превышать заданную в полтора раза с градиентным падением толщины по мере удаления от центра порции.
6. Проницаемость пористой структуры частиц ВУС для кислорода, оценена по максимально возможному уровню, без учета влияния потока выходящих газов.

Учитывая все перечисленное, результаты моделирования показывают максимально возможные параметры процесса газификации ВУС, представляя собой оценку сверху для таких параметров, как температура и скорости реакций. При этом характерные времена оказываются несколько заниженными. Но даже в

этом случае модель показывает достаточно хорошее совпадение с результатами экспериментальных исследований по ряду принципиальных моментов:

- длительность высокотемпературного участка конверсии (до начала спада температуры), полученная из расчета, составляет порядка 50 с. Такая же характерная длительность отмечена и в эксперименте (рис. 5.7);
- топливная смесь высыхала практически полностью в течение менее 10 с нагрева;
- размер области сквозного прогорания углерода в экспериментах не превышал размер освещенной области, т.е. характеристика процессов теплопереноса сделана достаточно точно;
- состав газообразных продуктов, полученный в результате моделирования, качественно подобен тому, что зарегистрирован в экспериментах (наличие минимальных количеств  $\text{CO}_2$ );
- уровень радиационных потерь тепла в модели очень близок к оценкам, сделанным по результатам эксперимента.

Таким образом, несмотря на некоторое расхождение в деталях, модель отлично прогнозирует основные макроскопические параметры процесса конверсии топлива и позволяет выявить ряд закономерностей его протекания, недоступных для экспериментального исследования.

### 6.3 Выводы по шестой главе

1. Процесс газификации ВУС под действием мощного светового потока может быть разделен на три стадии: сушка ВУС с медленным ростом температуры; стадия газификации сухого топлива с резким ростом температуры на 600 К; газификация в ходе остывания (на 100 К и более) после выгорания углерода на оси слоя топлива на всю глубину.
2. Область высокотемпературной (более 1500 К) конверсии формируется в первые же секунды нагрева и локализуется в границах освещенной зоны и проникает в слой топлива на несколько сотен микрометров. Температура топлива вне освещенной области не превышает 1000 К. Наиболее оптимальная схема аллотермической газификации – нагрев тонкого (не более миллиметра) слоя ВУС.
3. В ходе сушки ВУС (первые 5–7 секунд нагрева) активно протекает пароуглеродная реакция, производящая водород. Большая часть водорода (80–90 %), зарегистрированного в ходе экспериментов, образовывается в ходе пиролиза содержащихся в топливе высокомолекулярных углеводов.
4. Окисление углерода происходит как в границах освещаемой поверхности (более 80 %), так и вблизи ее границ снаружи. Основная масса  $\text{CO}_2$  образуется именно на границах освещенной зоны в ходе третьей стадии процесса.
5. Основная часть закачиваемой в топливную смесь энергии (90 % и более), в итоге, излучается горячими поверхностями вовне. Т.е. процесс имеет смысл проводить в объеме с экранирующими ограждающими поверхностями, либо рассматривать иные меры рекуперации переизлучаемого слоем тепла.
6. Пиковая производительность производства  $\text{CO}$  достигается на второй стадии процесса, а пик производства  $\text{CO}_2$  – на третьей. В конце второй стадии углерод остается только на границах высокотемпературной области, где скорость реакций окисления ниже и реакция, потребляющая больше кислорода на молекулу продукта, становится более вероятной.

7. Несмотря на то, что участие воды в процессе конверсии занимает не более 15–20 % его длительности, плюс, она замедляет скорость роста температуры, суммарная длительность первых двух стадий сокращается с ростом исходной влажности смеси (до 40 мас.%) в 1,5 раза.
8. С ростом начальной влажности до 30 мас.% производство оксидов углерода растет, и быстро падает при дальнейшем росте влажности.
9. Рост толщины слоя топлива более, чем вдвое от размера светового пятна не имеет смысла, т.к. из-за спада температуры и концентрации доступного окислителя процессы газогенерации быстро затухают.

## ГЛАВА 7. ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Химические технологии топлив прошли длительный эволюционный путь, оформившись в стройную последовательность стадий их приготовления и использования [204, 205]. Выбор тех или иных решений в каждом конкретном случае обусловлен особенностями свойств конкретного типа топлива, а также ограничениями, связанными с особенностями решаемой задачи и доступными для ее решения ресурсами. Сложившийся набор методик, используемых на каждом этапе химической технологии топлива достаточно велик, однако, внедрение новых видов топлива (особенно, обладающего рядом недостатков, свойственных отходам) требует постоянного поиска новых путей. На рис. 7.1 представлена обобщенная схема использования ВУС, приготовленных из отходов углеобогащения или низкокалорийных топлив.

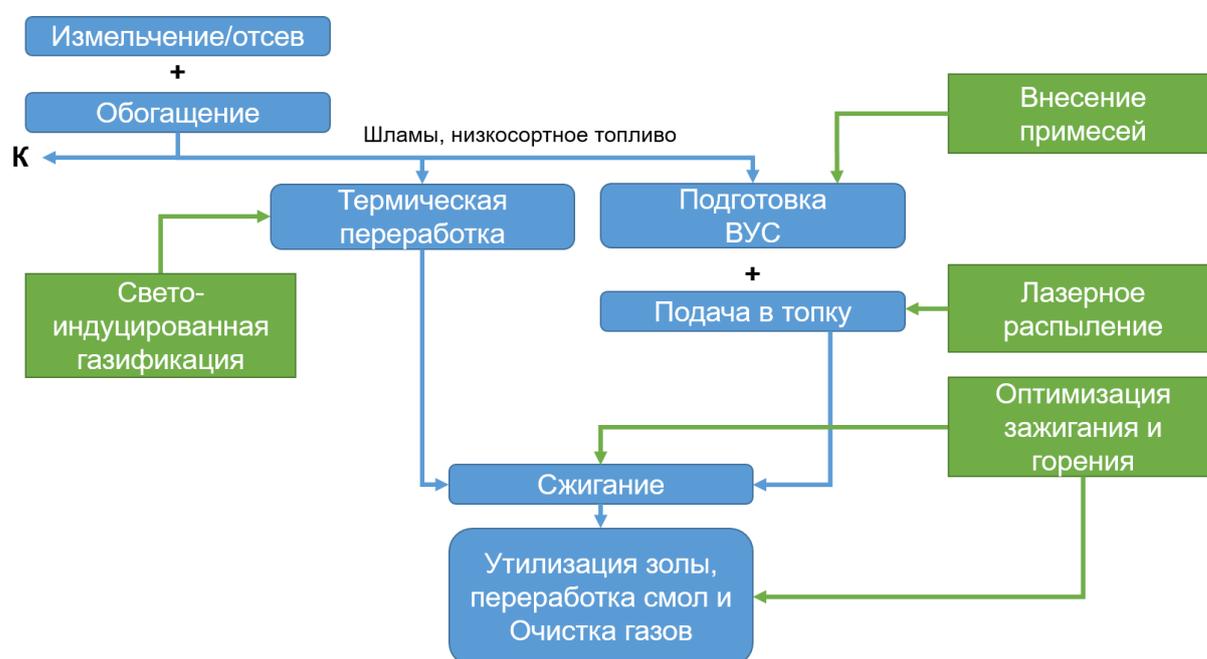


Рисунок 7.1 – Обобщенная схема технологии применения низкокалорийного твердого топлива. Зеленым отмечены предложенные в работе технологические этапы

Измельченная угольная масса, проходя стадию обогащения, разделяется на концентрат (К) и широкую номенклатуру различных типов отходов (различающихся дисперсностью, химическим составом и физическими свойствами). В рамках данной работы одним из основных объектов исследования являются фильтр-кеки каменных углей, т.е. мелкодисперсная влажная масса, для использования которой в качестве топлива применяются модифицированные технологии, разработанные для твердых и жидких топлив. Подача в топку квази-жидких топлив проводится с помощью различных форсунок, разработанных на основе подходов, опробованных для жидких топлив. На данном этапе смесь разбавляется водой для достижения требуемой вязкости, а также вносятся необходимые количества примесей. Таким образом, осуществляется настройка реологических свойств смеси, а также финальная подготовка ее химического состава.

Одним из важнейших традиционных этапов химической технологии топлива является его термическая переработка с применением различных подходов. Для жидких топлив, с целью подстройки вязкости, а также упрощения зажигания, применяется паровой подогрев. Кроме того, используются различные технические решения, позволяющие частичную газификацию топлива перед подачей его в форсуночные устройства. Именно на данном этапе уместно использовать рассмотренную в Главе 5 методику газификации ВУС под действием мощного потока электромагнитного излучения. Данный подход во многом подобен технологии муфельных форсунок, которые применяются для вязких и тяжелых топлив.

### **7.1. Применение предложенных методик**

Следующим этапом технологии применения жидких и квази-жидких топлив обычно является мелкодисперсное распыление при подаче в топку. Использование различных типов механических форсунок может быть дополнено предлагаемой в Главе 3 методикой лазерного распыления ВУС. Как отмечено ранее, оптимальным

способом применения данного подхода является размещение выходного зрачка лазерного излучателя в плоскости, отстоящей на минимальном расстоянии от среза сопла форсунки. Воздействие лазерных импульсов совмещает сверхтонкое дробление капель ВУС и частичную ее газификацию, продолжая, таким образом, этап термической переработки топлива в ходе его распыления. Предложенные методики свето-индуцированного распыления и газификации ВУС могут использоваться в едином комплексе мер по повышению эффективности зажигания ВУС, приготовленных из отходов.

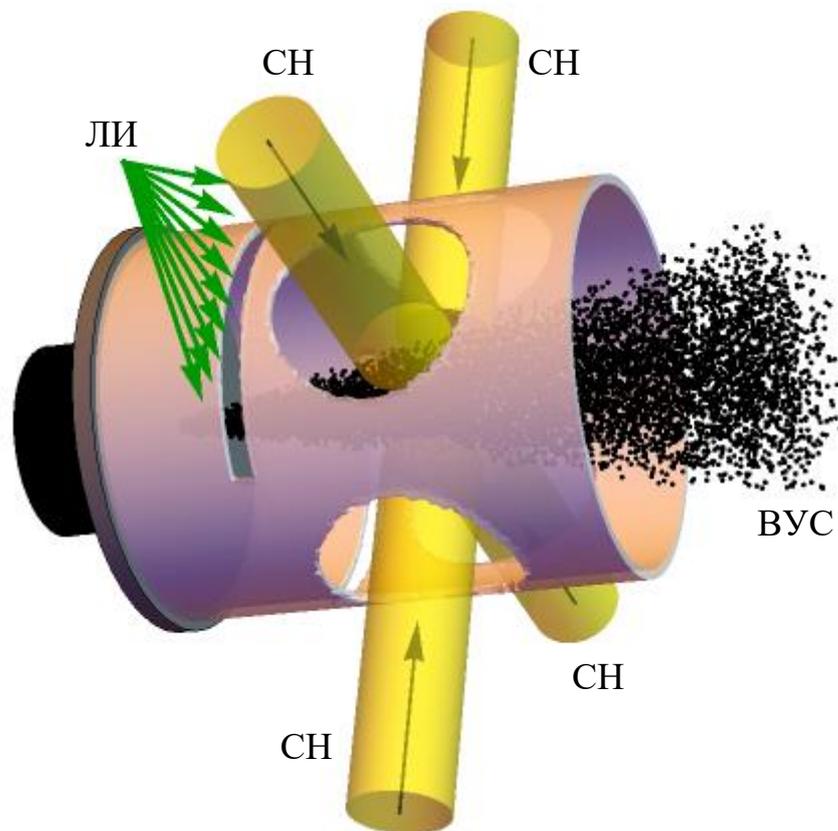


Рисунок 7.2 – Схема комплексного применения свето-индуцированной газификации и лазерного распыления ВУС для повышения эффективности зажигания низкокалорийных топлив. На схеме показаны: поток распыленной ВУС (ВУС), пучки светового нагрева ВУС (СН), пучок импульсного лазерного излучения (ЛИ)

Общая схема такого подхода представлена на рис. 7.2. Топливо распыляется в предварительную камеру форсунки, где на него через специальную щель воздействует астигматический пучок импульсного лазерного излучения и несколько мощных непрерывных световых пучков, заводимых через специальные отверстия. Данное воздействие приводит к сверхтонкому распылению ВУС, а также к частичной ее газификации перед подачей непосредственно в топку. Похожий принцип реализован в конструкции муфельных форсунок, часто используемых для жидкого топлива.

Применение методики газификации ВУС под действием мощного потока светового излучения также может быть использовано в качестве отдельного технологического этапа термической переработки топлива, приготовленного из отходов обогащения углей и топлив с низкой теплотой сгорания. Использование солнечного света в качестве одного из источников тепла позволяет рассчитывать на существенное снижение расходов на этапе предварительного подогрева и термической переработки топлива в дневное время суток. Возможная схема данного технологического этапа представлена на рис. 7.3.

Устройство может быть реализовано в виде камеры с вращающимся поликом, на который дозирующим устройством наносится слой ВУС (от центра до края, вдоль центральной стенки). Астигматический поток света заводится в камеру через оптическое окно в ее крыше. При вращении полика, слой ВУС проходит сквозь область фокусировки астигматического светового пучка, подвергаясь термическому воздействию. Образующийся генераторный газ выходит через газоход. Зольный остаток переносится с полика в бункер с помощью собирающего устройства, встроенного в нижнюю часть второй половины перегородки.

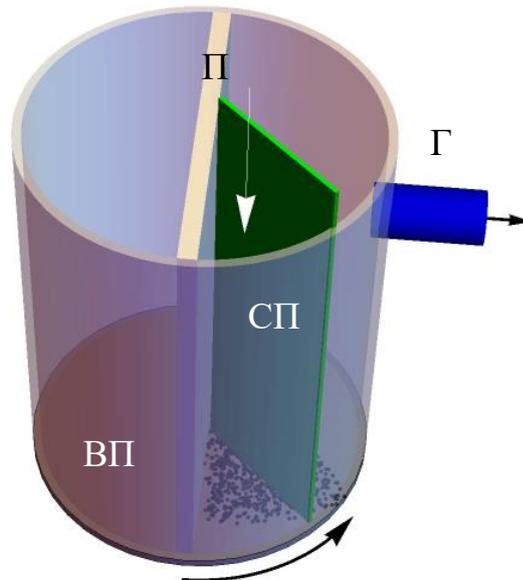


Рисунок 7.3 – Схема конструкции промышленной установки, использующей методику газификации ВУС под действием мощного светового потока. На схеме: вращающийся пол (ВП), световой поток (СП), перегородка с дозирующим устройством и золоборником (П), газоход (Г)

В [206] показано, что использование относительно небольшого солнечного концентратора позволяет даже на широте Томска обеспечить достаточный уровень интенсивности светового потока, для поддержания конверсии ВУС в генераторный газ. С учетом средней инсоляции в умеренных широтах, необходимый уровень интенсивности солнечного излучения достигается при фокусировке света, с площади  $\sim 3$  га на поверхность ВУС площадью в  $1 \text{ м}^2$ . Ряд построенных в настоящее время СЭС (например, СЭС Ашалим, рис. 7.4) позволяют реализовать процесс пиролиза отходов углеобогащения.

При использовании искусственных источников излучения в качестве основного источника тепла для нагрева ВУС, можно обеспечить достаточно высокую производительность процесса круглые сутки. Данный подход может быть экономически выгоден в регионах с избыточным уровнем непрерывной электрогенерации для компенсации суточного падения нагрузки. Применение солнечного света в качестве дополнительного источника тепла позволит снизить

расходы на конверсию ВУС в дневное время, обеспечивая при этом достаточно равномерный режим работы промышленной установки.

Применение неорганических примесей для оптимизации процесса горения ВУС вместе с поддержанием температуры внутреннего объема камеры сгорания за счет подсветки факела ВУС мазутной горелкой позволяет получить максимально эффективное и стабильное горение ВУС и, таким образом, завершить технологический цикл использования ВУС, приготовленных из отходов обогащения каменных углей или низкокалорийных ископаемых топлив. Все рассмотренные в работе подходы могут быть использованы как одновременно, так и отдельно, для исправления проблемных этапов работы в рамках существующих технологических решений.



Рисунок 7.4 – Типичный вид солнечного концентратора, чьи параметры позволяют поддерживать свето-индуцированный пиролиз ВУС

Оценка экономического эффекта от использования предложенных подходов в первую очередь опирается на расчет разницы затрат на производство единицы тепловой энергии с использованием традиционных топлив (энергетические угли) и предложенных ВУС. При текущих экспортных ценах на энергетический уголь (~16000 руб./т) и алюминий (~17000 руб./т), применение ВУС с примесью 3 мас.%

алюминия, позволяет получить экономию (без учета логистики и капитальных затрат) порядка 7000 руб. с каждой тонны условного топлива. С учетом того, что тонна ВУС обладает вдвое меньшей удельной теплотворной способностью, чем условный энергетический уголь, то использование отходов удвоит логистические расходы. Однако, использование ВУС вблизи мест традиционной добычи углей будет слабо подвержено влиянию транспортного фактора. В 2021 г. угольная промышленность Российской Федерации произвела порядка 81 млн. тонн отходов обогащения углей [207], которые могут быть непосредственно использованы. Таким образом, при полномасштабном использовании ВУС на основе отходов, порядка 55–60 млн. м<sup>3</sup> отходов не попадут в отвалы. Использование соответствующего эффекта позволит предприятиям угольной промышленности заметно сэкономить на выплатах экологических сборов.

Применение предложенных в работе методик оптимизации зажигания ВУС также позволяет предполагать существенный экономический эффект. Так, для твердотопливного котла в 55 МВт подсветка факела с использованием мазутной горелки потребляет мазут на уровне порядка 1,5 т/ч. В текущих ценах на топочный мазут данная статья расходов составляет порядка 70000 руб./час. Повышение стабильности горения ВУС за счет примесей или тонкодисперсного распыления позволит сократить данную статью расходов теплогенерирующих организаций. Очевидно, что величина экономического эффекта в данном случае зависит от множества факторов, и должна вычисляться для конкретного используемого решения. Однако, с учетом того, что мазутная подсветка основного факела используется даже при работе с сортовыми углями, меры по стабилизации горения (использование примесей и стимуляция мелкодисперсного распыления) являются обязательным инструментом улучшения экономики применения ВУС. Сокращение расхода мазута до 5 % позволит получить экономию до 3500 руб./час без учета транспортных расходов. Таким образом, перевод 55 МВт котла на питание ВУС позволит получить экономию порядка 30–40 тыс. руб./час при работе на номинальной мощности.

Оценка капитальных затрат, необходимых для перехода на питание котлов ВУС, существенно зависит от их типа и имеющейся инфраструктуры топливоподготовки. Однако, можно уверенно предположить, что полная стоимость переделки котла будет одного порядка величины с годовым экономическим эффектом от применения ВУС. Полученная из выше приведенных оценок цифра годового экономического эффекта для выбранного в качестве примера 55 МВт котла оказывается сопоставима со стоимостью приобретения нового котла. Таким образом, в реальности текущих цен на энергоносители переход к использованию ВУС является достаточно привлекательным решением при использовании рассмотренных в работе методик их использования.

Применение ВУС, приготовленных на основе торфа и бурого угля в рамках рассмотренных в работе методик требует значительно меньших уровней интенсивности светового (и, соответственно, теплового) потока. Использование солнечного света для конверсии таких ВУС в генераторный газ позволяет получить достаточно производительную генерацию тепла при относительно низком уровне выбросов вредных газов. Использование солнечных концентраторов в комбинации с небольшой печью для дожигания оксидов углерода для может найти применение в качестве автономных систем теплоснабжения в регионах, с большими залежами торфа и бурого угля.

Использование солнечного света для создания оптимальных условий горения низкокалорийных топлив вместо тривиального нагрева воды, позволит повысить эффективность применения таких топлив вместе с повышением экологических показателей данного процесса. Представленные в Главе 5 уровни затрат световой энергии на конверсию единичной массы ВУС позволяют до 10–15 % повысить выход теплоты при окислении такого топлива. Вместе с возможностью использования системы подачи жидкого топлива при работе с ВУС, данный эффект позволяет заметно улучшить удобство работы с топочными системами, использующим топлива с низкой теплотой сгорания.

## 7.2. Выводы по седьмой главе

1. Применение свето-индуцированной газификации ВУС совместно с тонкодисперсным лазерным распылением позволяет рассчитывать на возможность эффективного зажигания ВУС в широком диапазоне температуры.
2. При нынешнем уровне цен на традиционные энергоносители, экономический эффект от замещения энергетических углей водо-угольными суспензиями может составлять более 7000 руб./т.
3. Применение комплексного подхода (лазерное распыление + свето-индуцированная газификация + использование неорганических примесей) для стабилизации горения ВУС позволит сократить расход мазута для подсветки угольного факела.
4. Оценка затрат на перевод котла с угля на ВУС позволяет ожидать окупаемости капитальных затрат в течение нескольких лет.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан подход к утилизации мелкодисперсных влажных отходов обогащения каменных углей, основанный на использовании нагрева световым потоком высокой интенсивности (свыше  $300 \text{ Вт/см}^2$ ).
2. Создана методика лазерного распыления водоугольных суспензий, приготовленных из отходов обогащения каменных углей. Показано, что воздействие лазерных импульсов (10 нс, до 100 мДж) на каплю композиционного топлива ведет к ее диспергированию.
3. Сформулированы фундаментальные основы методики повышения энергетических и экологических показателей продуктов термического разложения водоугольных топлив за счет добавления в их состав неорганических примесей (порошки алюминия, железа, а также известняка).
4. Установлены граничные параметры процесса пиролиза водных суспензий (пороговые интенсивности излучения, уровни затрат энергии на производство единицы массы генераторного газа, рабочие температуры), приготовленных на основе отходов обогащения каменных углей и низкокалорийных топлив.
5. На основе полученных экспериментальных данных, выявленных закономерностей и граничных значений, разработана математическая модель процесса пиролиза водоугольных суспензий под действием светового потока высокой интенсивности.
6. В результате проведенных широкомасштабных экспериментальных и теоретических исследований установлено влияние большой совокупности факторов (интенсивность излучения, температура поверхности топлива, влажность суспензии, размеры частиц аэрозоля, тип и количество неорганических примесей) на характеристики протекания процесса термохимической переработки и горения суспензий, приготовленных из отходов углеобогащения и низкокалорийных топлив.
7. Новые знания, полученные в результате проведенных исследований процесса свето-индуцированного пиролиза водоугольных суспензий, представляют

интерес для разработки перспективных методов утилизации отходов обогащения углей за счет сфокусированного солнечного света, а также переработки низкокалорийных ископаемых топлив.

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

АЦП – аналогово-цифровой преобразователь;

АЧТ – абсолютно черное тело;

ВУС – водоугольные суспензии;

НИТ – низкокалорийные ископаемые топлива;

ПАВ – поверхностно-активные вещества;

$A^d$  – содержание золы в пересчете на сухую массу, %;

$a$  – температуропроводность,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;

$c_i, c_j$  – безразмерные концентрации  $i$ - и  $j$ - компонентов топлива;

$c_0$  – безразмерная начальная концентрация компонента топлива;

$C_p$  – теплоемкость при постоянном давлении,  $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ ;

$C_{daf}$  – содержание углерода на сухую беззольную массу, %;

$D$  – характерная глубина диффузии тепла в слой вещества,  $\text{мм}$ ;

$daf$  – (англ. Dry ash-free) условное состояние топлива, не содержащего общей влаги и золы;

$E_a$  – энергия активации химической реакции,  $\text{кДж}/\text{моль}$ ;

$E_{уд}$  – удельные затраты энергии от внешнего источника для конверсии единицы массы топлива,  $\text{Дж}/\text{кг}$ ;

$E_{имп}$  – энергия лазерного импульса,  $\text{Дж}$ ;

$H_{daf}$  – содержание водорода на сухую беззольную массу, %;

$I_{имп}$  – интенсивность излучения лазерного импульса,  $\text{Дж}/\text{см}^2$ ;

$k_{0i}$  – предэкспонент скорости  $i$ -реакции,  $\text{кг}/\text{с}$ ;

$K$  – проницаемость пористой структуры для газа,  $\text{м}^2$ ;

$k(T)$  – коэффициент конвективной теплопередачи,  $\text{Вт}/\text{К}$ ;

$m_{vap}$  – масса водяного пара,  $\text{кг}$ ;

$m_{water}$  – масса воды,  $\text{кг}$ ;

$n$  – безразмерная концентрация компонента газовой смеси;

$N_{daf}$  – содержание азота на сухую беззольную массу, %;

$n_i$  – показатель степенной части температурной зависимости скорости  $i$ -реакции;

- $n_{max}$  – максимальная концентрация компонента газовой смеси, наблюдавшаяся в ходе одного измерения, ppm;
- $Nu$  – число Нуссельта;
- $O_{daf}$  – содержание кислорода на сухую беззольную массу, %;
- $P$  – мощность непрерывного лазерного (светового) излучения, Вт;
- $P_s$  – избыточное давление газа над поверхностью пористого материала, Па;
- $p_{sat}$  – давление насыщенных паров воды, Па;
- PTV – (англ. Particle tracking velocimetry) метод определения скоростей движения газов и жидкостей в заданном сечении потока путем отслеживания перемещения частиц-трассеров;
- PIV – (англ. Particle image velocimetry) метод определения скоростей движения газов и жидкостей в заданном сечении потока путем отслеживания смещения скоррелированного поля частиц-трассеров;
- $q$  – интенсивность теплового потока, создаваемого источником света, Вт/см<sup>2</sup>;
- $Q_{s,v}^a$  – низшая теплота сгорания сухой беззольной массы, МДж/кг;
- $Q_e$  – удельная теплота испарения воды, МДж/кг;
- $Q_{ox_1}$  – тепловой эффект реакции окисления углерода до CO<sub>2</sub>, кДж/моль;
- $Q_{ox_2}$  – тепловой эффект реакции окисления углерода до CO, кДж/моль;
- $Q_{ox_3}$  – тепловой эффект реакции дожигания CO до CO<sub>2</sub>, кДж/моль;
- $Q_{H_1}$  – тепловой эффект реакции окисления углерода водяным паром до CO<sub>2</sub>, кДж/моль;
- $Q_{H_2}$  – тепловой эффект реакции окисления углерода водяным паром до CO, кДж/моль;
- $Q_{H_3}$  – тепловой эффект реакции окисления CO водяным паром до CO<sub>2</sub>, кДж/моль;
- $Q_R$  – тепловой эффект реакции восстановления CO<sub>2</sub> до CO, кДж/моль;
- $Q_{M_1}$  – тепловой эффект реакции синтеза метана из CO и водорода, кДж/моль;
- $Q_{M_2}$  – тепловой эффект реакции синтеза метана из CO<sub>2</sub> и водорода, кДж/моль;
- $Q_L$  – потери тепла, Дж;

- $Q_{rad}$  – тепловой поток при радиационном нагреве топлива, Вт/см<sup>2</sup>;  
 $Q_{conv}$  – тепловой поток при конвективном нагреве топлива, Вт/см<sup>2</sup>;  
 $r$  – радиальная координата, мм;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/К;  
 $R_{light}$  – радиус светового пятна на поверхности топлива, мм;  
 $R_{max}$  – радиус таблетки топлива в модели, мм;  
 $R_{light}$  – радиус освещенной области на поверхности топлива, мм;  
 $S_k$  – площадь поверхности капли топлива, мм<sup>2</sup>;  
 SP – (англ. Shadow photography) метод теневой фотографии;  
 $S_t^d$  – содержание серы на сухую массу, %;  
 $t$  – время, с;  
 $T_0$  – начальная температура слоя топлива, К;  
 $T_b$  – температура воспламенения, К;  
 $T_{нов}$  – температура поверхности, К;  
 $T_e$  – температура окружающей среды, К;  
 $T(r, z, t)$  – температура топлива в точке с координатами  $(r, z)$  в момент времени  $t$ , К;  
 $T_s$  – температура кипения воды, К;  
 $T_{fr}$  – температура замерзания воды, К;  
 $u(r, z, t)$  – скорость фильтрации газа сквозь пористую структуру, кг/с;  
 $V^{daf}$  – содержание летучих компонентов в пересчете на сухое беззольное состояние, %;  
 $V_p$  – парциальный объем газа в смеси, мл;  
 $W_0$  – скорость испарения воды при температуре замерзания, кг/с;  
 $W_g$  – скорость термического разложения топлива, кг/с;  
 $W_i$  – скорость протекания  $i$ -реакции (фазового перехода), кг/с;  
 $z$  – вертикальная координата, мм;  
 $Z_{max}$  – толщина таблетки топлива в модели, мм;  
 $\alpha$  – коэффициент конвективной теплопередачи, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  
 $\varepsilon$  – коэффициент излучения серого тела;

$\varphi_i$  – безразмерная массовая доля  $i$ -компонента топлива;

$\lambda$  – теплопроводность, Вт/(м·К);

$\lambda_0$  – длина волны лазерного излучения, нм;

$\lambda_{max}$  – длина волны теплового излучения, соответствующая максимуму его излучения, нм;

$\mu_w$  – молярная масса воды, г/моль;

$\nu$  – динамическая вязкость газа, Па·с;

$\sigma$  – постоянная Стефана-Больцмана, Вт/(м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>);

$\rho_i$  – плотность  $i$ -компонента топливной смеси, кг/м<sup>3</sup>;

$\tau_d^G$  – время задержки газофазного зажигания, с;

$\tau_d, \tau_d^H$  – время задержки гетерогенного зажигания, с.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Шпирт М.Я. Рациональное использование отходов добычи и обогащения углей / М.Я. Шпирт, В.А. Рубан, Ю.В. Иткин – Москва: Недра, 1990. – 224 с.
2. Mchale E.T. Symposium (International) on Combustion / E.T. Mchale // Combustion tests of coal-water slurry – 1988. – Vol. 21. No 1. – P. 159–171.
3. Glushkov D.O. Organic coal-water fuel: Problems and advances (Review) / D.O. Glushkov, P.A. Strizhak, M.Y. Chernetskii // Thermal Engineering. – 2016. – Vol. 63. No 10. – P. 707–717.
4. Leckner B. Process aspects in combustion and gasification Waste-to-Energy (WtE) units / B. Leckner // Waste Management. – 2015. – Vol. 37. – P. 13–25.
5. Glushkov D.O. Minimum temperatures for sustainable ignition of coal water slurry containing petrochemicals / D.O. Glushkov, P.A. Strizhak, K.Y. Vershinina // Appl. Therm. Eng. – 2016. – Vol. 96. – P. 534–546.
6. Zeaiter J. Waste tire pyrolysis using thermal solar energy: An integrated approach / J. Zeaiter, F. Azizi, M. Lamah, D. Milani, H.Y. Ismail, A. Abbas // Renewable Energy. – 2018. – Vol. 123. – P. 44–51.
7. Yadav D. A review of solar thermochemical processes / D. Yadav, R. Banerjee // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2016. – Vol. 54. – P. 497–532.
8. Бурдуков А.П. Экспериментальное исследование динамики горения капель водоугольных суспензий / А.П. Бурдуков, Е.И. Карпенко, В.И. Попов // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т. 32, № 4. – С. 62–66.
9. Овчинников Ю.В. Исследование воспламенения твердых топлив и ИКЖТ / Ю.В. Овчинников, А.И. Цепенюк, А.В. Шихотинов, Е.В. Татарникова // Доклады Академии наук высшей школы Российской Федерации. – 2011. – Т. 1, № 16. – С. 117–126.
10. Погодаев В.А. Частица каменного угля в интенсивном лазерном пучке / В.А. Погодаев // Физика горения и взрыва. – 1984. – Т. 1. – С. 51–55.

11. Адуев Б.П. Лазерное зажигание низкометаморфизованного угля / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Н.В. Нелюбина, Р.Ю. Ковалев, А.Н. Заостровский, З.Р. Исмагилов // *Химическая физика*. – 2016. – Т. 35, № 12. – С. 47–49.
12. Alekseenko S.V. Analysis of combustion of coal-water fuel in low-power hot-water boiler via numerical modeling and experiments / S.V. Alekseenko, V.A. Kuznetsov, L.I. Mal'tsev, A.A. Dekterev, M.Y. Chernetskii // *Journal of Engineering Thermophysics*. – 2019. – Vol. 28, No. 2. – P. 177–189.
13. Мальцев Л.И. Сжигание каменного угля в виде водоугольного топлива с целью повышения эффективности работы котлов / Л.И. Мальцев, И.В. Кравченко, С.И. Лазарев, Д.А. Лапин // *Сб. трудов VIII Всероссийской конференции «Горение твердого топлива»*. – Новосибирск, 13-16 ноября 2012. – Новосибирск, Изд-во ИТ СО РАН – С. 60.1–60.7.
14. Salomatov V. Effect of high-temperature gas flow on ignition of the water-coal fuel particles / V. Salomatov, G. Kuznetsov, S. Syrodoy, N. Gutareva // *Combustion and Flame*. – 2019. – Vol. 203. – P. 375–385.
15. Salomatov V. Mathematical and physical modeling of the coal-water coal–water fuel particle ignition with a liquid film on the surface / V. Salomatov, G. Kuznetsov, S. Syrodoy, N. Gutareva // *Energy Reports*. – 2020. – Vol. 6. – P. 628–643.
16. Pashkevich M.A. Study of process properties of coal-water slurries produced from coal-preparation waste slurry / M.A. Pashkevich, V.A. Matveeva, A.C. Danilov // *Journal of Ecological Engineering*. – 2018. – Vol. 19, No 1. – P. 156–162.
17. Pashkevich M.A. Classification and environmental impact of mine dumps / M.A. Pashkevich // *Assessment, Restoration and Reclamation of Mining Influenced Soils*. – 2017. – Vol. 1. – P. 1–32.
18. Мурко В.И. Развитие экологически чистых технологий по использованию отходов обогащения и сжигания угля / В.И. Мурко, О.В. Таилаков, В.А. Хямяляинен, В.О. Шеховцова // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2016. – Т. 10. – С. 249–258.

19. Делягин В.Н. Подготовка высоковлажных отходов к термической утилизации в стационарных энергетических установках / В.Н. Делягин, Н.М. Иванов, В.И. Мурко, В.И. Федяев, В.П. Мастихина // Вестник Всероссийского научно-исследовательского института механизации животноводства. – 2017. – Т. 2, № 26. – С. 129–132.
20. Aduiev B.P. Ignition of different metamorphic grade coals by free-running laser pulses / B.P. Aduiev, D.R. Nurmukhametov, Y.V. Kraft, Z.R. Ismagilov // Optics and Spectroscopy. – 2020. – Vol. 128, No3. – P. 429–435.
21. Адуев Б.П. Зажигание углей различных стадий метаморфизма лазерными импульсами в режиме свободной генерации / Б.П. Адуев, Я.В. Крафт, Д.Р. Нурмухаметов, З.Р. Исмагилов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – Т. 27, № 6. – С. 549–555.
22. ГОСТ 25543-2013. Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам – М.: Стандартинформ, 2014. – 19 с.
23. Kavouridis K. Coal and sustainable energy supply challenges and barriers / K. Kavouridis, N. Koukouzas // Energy Policy. – 2008. – Vol. 36, No 2. – P. 693–703.
24. Thielemann T. Lignite and hard coal: Energy suppliers for world needs until the year 2100 – An outlook / T. Thielemann, S. Schmidt, J.P. Gerling // International Journal of Coal Geology. – 2007. – Vol. 72, No 1. – P. 1–14.
25. Жеребцов С.И. Бурый уголь как альтернативный углехимический ресурс Кузбасса / С.И. Жеребцов, З.Р. Исмагилов // Сборник тезисов Междунар. науч.-практ. конф. «Наукоемкие технологии разработки и использования минеральных ресурсов». – Новокузнецк, 7–10 июня 2011 года. – Новокузнецк. – 2011. – С.141–148.
26. ГОСТ 4.105—2014. Торф и продукты переработки торфа. Номенклатура показателей качества продукции – М.: Стандартинформ, 2014. – 19 с.

27. Waller M. Coastal peat-beds and peatlands of the southern North Sea: their past, present and future / M. Waller, J. Kirby // *Biological Reviews*. – 2021. – Vol. 96, No 2. – P. 408–432.
28. Rydin H. *The biology of Peatlands* / H. Rydin, J.K. Jeglum – Oxford, UK: Oxford Scholarship, 2015. – 400 p.
29. Глушков Д.О. Зажигание органоводоугольных топливных композиций / Д.О. Глушков, Г.В. Кузнецов, П.А. Стрижак – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2017. – 460 с.
30. World Energy Council. *World Energy Resources: Peat 2013*. URL: [http://www.worldenergy.org/assets/images/imported/2013/10/WER\\_2013\\_6\\_Peat.pdf](http://www.worldenergy.org/assets/images/imported/2013/10/WER_2013_6_Peat.pdf) (дата обращения: 02.06.2021).
31. Xu J. PEATMAP: Refining estimates of global peatland distribution based on a meta-analysis / J. Xu, P.J. Morris, J. Liu, J. Holden // *CATENA*. – 2018. – Vol. 160. – P. 134–140.
32. Улановский М.Л. Химические аспекты процесса метаморфизма угля и образования его низкомолекулярных летучих продуктов / М.Л. Улановский // *Кокс и Химия*. – 2012. – Т. 12. – С. 2–7.
33. Эпштейн С.А. Стандартизированное топливо и качество российских энергетических углей / С.А. Эпштейн, Б.И. Линева, С.М. Романов, Е.А. Лактионов-Мандельштам, С.С. Будаев // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2012. – Т. 11. – С. 358–363.
34. Гагарин С.Г. Современные тенденции в обогащении углей (обзор) / С.Г. Гагарин, А.М. Гюльмалиев, Ю.А. Толченкин // *Кокс и химия*. – 2008. – Т. 2. – С. 2–15.
35. Рубан В.А. Современное состояние процессов обогащения углей / В.А. Рубан // *Химия твердого топлива*. – 2005. – Т. 1. – С. 101–106.
36. Таразанов И.Г. Итоги работы угольной промышленности России за январь-декабрь 2018 года / И.Г. Таразанов // *Уголь*. – 2019. – Т. 3. – С. 64–79.

37. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. Государственный доклад: О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов российской федерации в 2019 году – М.: ВИМС, 2020. – 494 с.
38. Калаева С.З. Породные отвалы угольных шахт России / С.З. Калаева, С.М. Богданов, Н.О. Лукин, А.А. Огер // Известия Тульского государственного университета. Науки о земле. – 2016. – Т. 1. – С. 3–23.
39. Kachurin N.M. Scientific and practical results of monitoring of anthropogenic influence on mining-industrial territories environment / N.M. Kachurin, S.A. Vorobev, T.V. Korchagina, R.V. Sidorov // Eurasian Mining. – 2014. – Vol. 2. – P. 44–48.
40. Накоряков В.Е. Низкотемпературное зажигание капель суспензионных органоводоугольных топлив / В.Е. Накоряков, Д.О. Глушков, Г.В. Кузнецов, П.А. Стрижак // Доклады Академии наук. – 2016. – Т. 469, № 2. – С. 167–172.
41. Haibin L. Recycling utilization patterns of coal mining waste in China / L. Haibin, L. Zhenling // Resources, Conservation and Recycling. – 2010. – Vol. 54, No 12. – P. 1331–1340.
42. Козлов А.Н. Исследование реакционной способности твердых топлив в зависимости от состава и их свойств / А.Н. Козлов, Д.А. Свищев, И.Г. Донской // Сб. трудов IX Всеросс. Конф. «Горение топлива: теория, эксперимент. – 2015. – Новосибирск. – Т. 112. – С.114–121.
43. Шпирт М.Я. Использование твердых отходов добычи и переработки углей / М.Я. Шпирт, В.Б. Артемьев, С.А. Силютин – М.: Горное дело, 2013. – 432 с.
44. Shpirt M.Y. Ecological problems caused by coal mining and processing with suggestions for remediation / M.Y. Shpirt, A.K.M. Rainbow – Rotterdam: Milpress Rotterdam Netherlands, 2006. – 162 p.
45. Hobbs M.L. Combustion and gasification of coals in fixed-beds / M.L. Hobbs, P.T. Radulovic, L.D. Smoot // Prog. Energy Combust. Sci. – 1993. – Vol. 19. – P. 505–586.

46. Nyashina G.S. Energy efficiency and environmental aspects of the combustion of coal-water slurries with and without petrochemicals / G.S. Nyashina, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – Vol. 172. – P. 1730–1738.
47. Murko V.I. Results of study of sulfur oxide reduction during combustion of coal-water slurry fuel through use of sulfur capturing agents / V.I. Murko, V.I. Karpenok, Y.A. Senchurova, O.V. Tailakov, A.R. Bogomolov, V.A. Khyamyalyainen // *MATEC Web Conf*. – 2016. – Vol. 72.
48. Sharabura T.A. Ecological aspects of the thermal processing of water-coal fuel / T.A. Sharabura, V.A. Pinchuk, N. Devcic // *Summaries of Lectures of the 10th Int. Symposium of Croatian Metallurgical Soc. SHMD '2012: Materials and Metallurgy*. – 2012. – P. 429.
49. Szekely G.A. Combustion of carbon slurry drops in a turbulent diffusion flame / G.A. Szekely, G.M. Faeth // *AIAA Journal*. – 1982. – Vol. 20, No 3. – P. 422.
50. Szekely G.A. Reaction of carbon black slurry agglomerates in combustion gases / G.A. Szekely, G.M. Faeth // *Symposium (International) on Combustion*. – 1982. – Vol. 19 (1). – P. 212–215.
51. Yavuz R. Combustion characteristics of lignite-water slurries / R. Yavuz, S. Kucukbayrak, A. Williams // *Fuel*. – 1998. – Vol. 77, No 11. – P. 1229–1235.
52. Лиштван И.И. Теплотехнические характеристики бурых углей Бриневского месторождения / И.И. Лиштван, П.Л. Фалюшин, Р.Ф. Братишко, Е.А. Смолячкова // *Природопользование*. – 2008. – Т. 14. – С. 167–173.
53. Blake D. Fire in Organic-Rich Wetland Sediments: Inorganic Responses in Porewater / D. Blake, M.C. Boyce, W.D. Stock, P. Horwitz // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 2021. – Vol. 232, No 3. – P. 101.
54. Kim J.K. Combustion possibility of low rank Russian peat as a blended fuel of pulverized coal fired power plant / J.K. Kim, H.D. Lee, H.S. Kim, H.Y. Park, S.C. Kim // *J. of Industrial and Eng. Chem*. – 2014. – Vol. 20, No 4. – P. 1752–1760.

55. Lishtvan I.I. Fuel suspensions based on fuel oil, peat, waste wood and charcoal / I.I. Lishtvan, P.L. Falyushin, E.A. Smolyachkova, S.I. Kovrik // *Solid Fuel Chemistry*. – 2009. – Vol. 43, No 1. – P. 1–4.
56. Burdukov A.P. The rheodynamics and combustion of coal-water mixtures / A.P. Burdukov, V.I. Popov, V.G. Tomilov, V.D. Fedosenko // *Fuel*. – 2002. – Vol. 81. – P. 927–933.
57. Feng P. The mixtures of bio-oil derived from different biomass and coal/char as biofuels: Combustion characteristics / P. Feng, X. Li, J. Wang, J. Li, H. Wang, L. He // *Energy*. – 2021. – Vol. 224. – P. 41-53.
58. Kijo–Kleczkowska A. Combustion of coal–water suspensions / A. Kijo–Kleczkowska // *Fuel*. – 2011. – Vol. 90. – P. 865–877.
59. Evdokimov O.A. Experimental and Numerical Study of Co-firing Peat with Syngas in a Vortex Burner / O.A. Evdokimov, A.S. Mikhailov, A.I. Guryanov, S.A. Piralishvili, S.V. Veretennikov // *J. of Physics: Conf. Series*. – 2019. – Vol. 1261. – P. 185.
60. Mikhailov A.S. Features of burning of pulverized peat fuel in a vortex burner device / A.S. Mikhailov, S.A. Piralishvili, E.G. Stepanov, O.A. Evdokimov, N.S. Spesivtseva // *J. of Eng. Phys. and Thermophysics*. – 2018. – Vol. 91, No 4. – P. 925–932.
61. Ковалев Р.Ю. Лазерное зажигание бурого и длиннопламенного газового углей и смесевых составов на основе углей и тетранитропентаэритрита: дис. к.ф.-м.н.: 02.00.04 / Р.Ю. Ковалев – 2018. – 146 С.
62. Chen J.C. Laser ignition of pulverized coals / J.C. Chen, M. Taniguchi, K. Narato, K. Ito // *Combustion and Flame*. – 1994. – Vol. 97, No 1. – P. 107–117.
63. Qu M. Ignition and combustion of laser-heated pulverized coal / M. Qu, M. Ishigaki, M. Tokuda // *Fuel*. – 1996. – Vol. 75, No 10. – P. 1155–1160.
64. Dubaniewicz J.T.H. Continuous wave laser ignition thresholds of coal dust clouds / J.T.H. Dubaniewicz, K.L. Cashdollar, G.M. Green // *J. of laser applications*. – 2003. – Vol. 15, No 3. – P. 184–191.

65. Korotkikh A.G. Study on coal char ignition by radiant heat flux / A.G. Korotkikh, K.V. Slyusarskiy // *J. of Physics: Conference Series*. – 2017. – Vol. 891, No 1. – P. 248.
66. Korotkikh A. Studying solid fuel ignition by CO<sub>2</sub>-laser / A. Korotkikh, K.V. Slyusarskiy, I.V. Sorokin // *MATEC Web of Conferences*. – 2017. – Vol. 115. – P. 198.
67. Tabakaev R.B. Autothermal pyrolysis of biomass due to intrinsic thermal decomposition effects / R.B. Tabakaev, A.V. Astafev, Y.V. Dubinin, N.A. Yazykov, A.S. Zavorin, V.A. Yakovlev // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2018. – Vol. 134. – P. 1045–1057.
68. Гюльмалиев А.М. Теоретические основы химии угля: монография / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун – М. 2003. – 550 С.
69. Власов Г.А. Исследование процесса пиролиза шихты для коксования / Г.А. Власов, В.М. Чуищев, В.В. Чуищев, В.И. Саранчук, О.А. Яценко // *Кокс и химия*. – 2004. – Т. 1. – С. 20–23.
70. Yang Z. Recent advances in co-thermochemical conversions of biomass with fossil fuels focusing on the synergistic effects / Z. Yang, Y. Wu, Z. Zhang, H. Li, X. Li, R.I. Egorov, P.A. Strizhak, X. Gao // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2019. – Vol. 103. – P. 384–98.
71. Hadjizadah R. Laser Pyrolysis of Coal / R. Hadjizadah // *Optics and Lasers in Engineering*. – 1990. – Vol. 12. – P. 43–54.
72. Tabakaev R. Thermal enrichment of different types of biomass by low-temperature pyrolysis / R. Tabakaev, I. Kanipa, A. Astafev, A. Zavorin, V. Yakovlev // *Fuel*. – 2019. – Vol. 245. – P. 29–38.
73. Tabakaev R.B. Thermal processing of biomass into high-calorific solid composite fuel / R.B. Tabakaev, A. Kazakov, A. Zavorin // *J. of Analytical and Appl. Pyrolysis*. – 2017. – Vol. 124. – P. 94–102.

74. Рыжков А.Ф. Анализ эффективности современных промышленных технологий газификации угля / А.Ф. Рыжков, В.Е. Силин, А.В. Попов, Т.Ф. Богатова // Энергетик. – 2012. – Т. 10. – С. 22–25.
75. Anthony D.B. Coal devolatilization and hydrogastification / D.B. Anthony, J.B. Howard // AIChE Journal. – 1976. – Vol. 22, No 4. – P. 625–656.
76. Salgansky E.A. Coal dust gasification in the filtration combustion mode with syngas production / E.A. Salgansky, A.Y. Zaichenko, D.N. Podlesniy, M.V. Salganskaya, M. Toledo // Int. J. of Hydrogen Energy. 2017. – Vol. 42, No 16. – P. 11017–11022.
77. Канторович Б.В. Введение в теорию горения и газификация твердого топлива / Б.В. Канторович – М.: Metallurgizdat, 1961. – 355 с.
78. Горшков А.С. Экспериментальное исследование синтеза Фишера-Тропша с использованием азотсодержащего синтез-газа при различных давлениях синтеза / А.С. Горшков, И.С. Ермолаев, К.О. Грязнов, Э.Б. Митберг, Л.В. Синева, И.Г. Соломоник, В.З. Мордкович // Катализ в промышленности. – 2020. – Т. 20, № 5. – С. 381–390.
79. Loseva N.I. Fisher-Tropsh synthesis technology evolution / N.I. Loseva, I.I. Niyazbakiev, A.V. Silman // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 663, No 1. – P. 212.
80. Valero A. Oxy-co-gasification of coal and biomass in an integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant / A. Valero, S. Uson // Energy. – 2006. – Vol. 31, No 10–11. – P. 1643–1655.
81. Дубинин А.М. Оптимизация процесса паровой газификации угля в кипящем слое / А.М. Дубинин, В.Г. Тупоногов, Д.В. Филиппов // Энергосбережение и водоподготовка. – 2008. – Т. 4, № 54. – С. 60–64.
82. Алешина А.С. Газификация твердого топлива / А.С. Алешина, В.В. Сергеев – Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2010. – 201 с.

83. Chheda J.N. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals / J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2007. – Vol. 46, No 38. – P. 7164–7183.
84. Ronsch S. Review on methanation – From fundamentals to current projects / S. Ronsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schluter, M. Gotz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, Z. Bajohr // *Fuel*. – 2016. – Vol. 166. – P. 276–296.
85. Irfan M.F. Coal gasification in CO<sub>2</sub> atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review / M.F. Irfan, M.R. Usman, K. Kusakabe // *Energy*. – 2011. – Vol. 36, No 1. – P. 12–40.
86. Wang C. Pyrolysis and combustion characteristics of coals in oxyfuel combustion / C. Wang, X. Zhang, Y. Liu, D. Che // *Applied Energy*. – 2012. – Vol. 97. – P. 264–273.
87. Тимофеева С.С. Перспективы использования торфа в региональной энергетике / С.С. Тимофеева, Г.Р. Мингалеева // *Известия Томского политехнического университета*. – 2014. – Т. 325, № 4. – С. 46–55.
88. Лиштван И.И. Бурые угли как сырье для производства горючих газов / И.И. Лиштван, П.Л. Фалюшин, Р.Ф. Братишко, В.Н. Кожурин, Е.В. Ануфриева // *Природопользование*. – 2009. – Т. 16. – С. 174–180.
89. Загруддинов Р.Ш. Газификация в плотном слое: монография / Р.Ш. Загруддинов, П.К. Сеначин, М.С. Никишанин – Saarbrücken: Lap Lambert, 2016. – 166 с.
90. Kopyscinski J. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009 / J. Kopyscinski, T.J. Schildhauer, S.M.A. Biollaz // *Fuel*. – 2010. – Vol. 89, No 8. – P. 1763–1783.
91. Rapagna S. Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles / S. Rapagna, N. Jand, A. Kiennemann, P.U. Foscolo // *Biomass and Bioenergy*. – 2000. – Vol. 19, No 3. – P. 187–197.

92. Belgiorno V. Energy from gasification of solid wastes / V. Belgiorno, G. De Feo, C. Della Rocca, R.M.A. Napoli // *Waste Management*. – 2003. – Vol. 23, No 1. – P. 1–15.
93. Mujeebu M.A. Hydrogen and syngas production by superadiabatic combustion – a review / M.A. Mujeebu // *Appl. Energy*. – 2016. – Vol. 173. – P. 210–224.
94. Bridgwater A.V. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation / A.V. Bridgwater // *Fuel*. – 1995. – Vol. 74, No 5. – P. 631–653.
95. Cuellar-Franca R.M. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts / R.M. Cuellar-Franca, A. Azapagic // *J. of CO2 Utilization*. – 2015. – Vol. 9. – P. 82–102.
96. Gartner E. Industrially interesting approaches to "low-CO2" cements / E. Gartner // *Cement and Concrete Research*. – 2004. – Vol. 34, No 9. – P. 1489–1498.
97. Vishnu T.B. A study on the suitability of solid waste materials in pavement construction: A review / T.B. Vishnu, K.L. Singh // *Int. J. of Pavement Research and Tech.* – 2021. – Vol. 14, No 5. – P. 625–637.
98. Mazzoni L. Modeling of plasma and entrained flow co-gasification of MSW and petroleum sludge / L. Mazzoni, I. Janajreh, S. Elagroudy, C. Ghenai // *Energy*. – 2020. – Vol. 196. – P. 87–96.
99. Janajreh I. A review of recent developments and future prospects in gasification systems and their modeling / I. Janajreh, I. Adeyemi, S.S. Raza, C. Ghenai // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – Vol. 138. – P. 217.
100. Ibrahimoglu B. Numerical modeling of a downdraft plasma coal gasifier with plasma reactions / B. Ibrahimoglu, M.Z. Yilmazoglu // *Int. J. of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45, No 5. – P. 3532–3548.
101. Messerle V. Plasma–fuel systems for clean coal technologies / V. Messerle, A. Ustimenko, O. Lavrichshev // *Proc. of Institution of Civil Engineers: Energy*. – 2021. – Vol. 174, No 2. – P. 79–83.

102. Grabner M. Industrial Coal Gasification Technologies Covering Baseline and High-Ash Coal / M. Grabner – London: John Wiley & Sons, 2014. – 384 p.
103. Raggio C. Recent developments of energy saving and environmental protection in the steel industry / C. Raggio // *Metallurgia Italiana*. – 2012. – Vol. 104, No 10. – P. 51–58.
104. Месхишвили Н.З. Получение электроэнергии и тепла из отходов / Н.З. Месхишвили // *Наука. Технологии. Инновации: сб. науч. тр.* – Новосибирск. – 2016. – С. 382–384.
105. Masnadi M.S. Fuel characterization and co-pyrolysis kinetics of biomass and fossil fuels / M.S. Masnadi, R. Habibi, J. Kopyscinski, J.M. H., X. Bi, C.J. Lim, N. Elli, J.R. Grace // *Fuel*. – 2014. – Vol. 117. – P. 1204–1214.
106. Заворин А.С. Экспериментальные предпосылки к технологии производства топливных брикетов из торфа / А.С. Заворин // *Известия Томского политехнического университета*. – 2012. – Т. 320, № 4. – С. 18–22.
107. Табакаев Р.Б. Перспективность низкосортных топлив Томской области для теплотехнологического использования / Р.Б. Табакаев, А.В. Казаков, А.С. Заворин // *Известия Томского политехнического университета*. – 2013. – Т. 323, № 4. – С. 41–46.
108. Ермакова Е.Ю. Физико-химические основы флотации: депонированная рукопись / Е.Ю. Ермакова, Н.А. Николаев // Казань: Казан. гос. технол. Университет. – 2007. – 12 с.
109. ГОСТ Р 51568-99. Сетки металлические. Типы. – М.: ИПК Издательство стандартов. – 2003.
110. Vershinina K.Y. Influence of the preparation of organic coal–water fuel on its ignition / K.Y. Vershinina, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak // *Coke and Chemistry*. – 2016. – Vol. 59, No 4. – P. 137–145.

111. Tabakaev R.B. Autothermal pyrolysis of biomass due to intrinsic thermal decomposition effects / R.B. Tabakaev, A.V. Astafev, Y.V. Dubinin // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2018. – Vol. 134. – P. 1045–1057.
112. Nguyen H.L. Thermal behavior of woody biomass in a low oxygen atmosphere using macro thermogravimetric analysis / H.L. Nguyen, D.D. Le, H.N. Nguyen, V.T. Trinh // *GMSARN International Journal*. – 2020. – Vol. 14. – P. 37–41.
113. Tran H.A. Pyrolysis and char oxidation of biomass and coal blends: kinetic study using thermogravimetric analysis / H.A. Tran, L.V. de Steene, D.D. Le // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* – 2018. – Vol. 159. – P. 012035.
114. Zhang K. A novel route to utilize waste engine oil by blending it with water and coal / K. Zhang, Q. Cao, L. Jin, P. Li, X. Zhang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – Vol. 332. – P. 51–58.
115. Glushkov D.O. Ignition of promising coal-water slurry containing petrochemicals: Analysis of key aspects / D.O. Glushkov, S.V. Syrodoy, A.V. Zhakharevich, P.A. Strizhak // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – Vol. 148. – P. 224–235.
116. Egorov R.I. The propagation and ignition of the finely dispersed coal-water aerosol / R.I. Egorov, P.P. Tkachenko, R.I. Taburchinov, A.O. Chulkov // *Fuel*. – 2020. – Vol. 263. – 116767.
117. Taburchinov R.I. Effect of the addition of petrochemicals onto the atomization and ignition of the coal-water slurry prepared from the wastes / R.I. Taburchinov, M.V. Belonogov, R.I. Egorov // *Applied Sciences*. – 2020. – Vol. 10, No 23. – P. 1–11.
118. El Hajj O. Two-stage aerosol formation in low-temperature combustion / O. El Hajj, K. Atwi, Z. Cheng, A.L. Koritzke, M.G. Christianson, N.S. Dewey, B. Rotavera, R. Saleh // *Fuel*. – 2021. – Vol. 304. – 121322.
119. Lee H. An observation of combustion behavior of a single coal particle entrained into hot gas flow / H. Lee, S. Choi // *Combustion and Flame*. – 2015. – Vol. 162, No 6. – P. 2610–2620.

120. Melling A. Tracer particles and seeding for particle image velocimetry / A. Melling // *Measurement Science and Technology*. – 1997. – Vol. 8, No 12. – P. 1406–1416.
121. Deem E.A. On the resolution of plenoptic PIV / E.A. Deem, Y. Zhang, L.N. Cattafesta, T.W. Fahringer, B.S. Thurow // *Measurement Science and Technology*. – 2016. – Vol. 27, No 8. – 084003.
122. Rossi M. Optimization of astigmatic particle tracking velocimeters / M. Rossi, C.J. Kähler // *Experiments in Fluids*. – 2014. – Vol. 55, No 9. – P. 1–13.
123. Egorov R.I. Activation of the fuels with low reactivity using the high-power laser pulses / R.I. Egorov, A.S. Zaitsev, E.A. Salgansky // *Energies*. – 2018. – Vol. 11, No 11. – 11113167.
124. Belonogov M.V. Effect of the high-power electromagnetic pulses on the reactivity of the coal-water slurry in hot environment / M.V. Belonogov, R.I. Taburchinov, R.I. Egorov // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2020. – Vol. 28, No 12. – P. 3145–3151.
125. Syrodoy S.V. The influence of heat transfer conditions on the parameters characterizing the ignition of coal-water fuel particles / S.V. Syrodoy, G.V. Kuznetsov, V.V. Salomatov // *Thermal Engineering*. – 2016. – Vol. 62, No 10. – P. 703–707.
126. Vershinina K. Burnout rates of fuel slurries containing petrochemicals, coals and coal processing waste / K. Vershinina, D. Shabardin, P. Strizhak // *Powder Technology*. – 2019. – Vol. 343. – P. 204–214.
127. Vershinina K.Y. The ignition parameters of the coal-water slurry droplets at the different methods of injection into the hot oxidant flow / K.Y. Vershinina, R.I. Egorov, P.A. Strizhak // *Applied Thermal Engineering*. – 2016. – Vol. 107. – P. 10–20.
128. Egorov R.I. The ignition dynamics of the water-filled fuel compositions / R.I. Egorov, D.V. Antonov, T.R. Valiullin, P.A. Strizhak // *Fuel Processing Technology*. – 2018. – Vol. 174. – P. 26–32.

129. Egorov R.I. Energetic and ecological effect of small amount of metalline powders used for doping waste-derived fuels / R.I. Egorov, T.R. Valiullin, P.A. Strizhak // *Combustion and Flame*. – 2018. – Vol. 193. – P. 335–343.
130. Фейнман Р. Излучение. Волны. Кванты. Кинетика. Теплота. Звук / Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сендс – 4-е изд. Т. 2. – М.: АСТ, 2021. – 496 с.
131. Antonov D.V. Effect of macroscopic porosity onto the ignition of the waste-derived fuel droplets / D.V. Antonov, T.R. Valiullin, R.I. Iegorov, P.A. Strizhak // *Energy*. – 2016. – Vol. 119. – P. 1152–1558.
132. Valiullin T.R. Effect of a small amount of aluminum powder on the combustion of the waste-derived coal-water slurry / T.R. Valiullin, R.I. Egorov, P.A. Strizhak // *Energy&Fuels*. – 2017. – Vol. 31, No 1. – P. 1044–1046.
133. Egorov R.I. The light-induced gasification of waste-derived fuel / R.I. Egorov, P.A. Strizhak // *Fuel*. – 2017. – Vol. 197. – P. 28–30.
134. Zaitsev A.S. Light-induced gasification of the coal-processing waste: Possible products and regimes / A.S. Zaitsev, R.I. Egorov, P.A. Strizhak // *Fuel*. – 2018. – Vol. 212. – P. 347–352.
135. Egorov R.I. Intensity dependent features of the light-induced gasification of the waste-derived coal-water compositions / R.I. Egorov, A.S. Zaitsev, H. Li, X. Gao, P.A. Strizhak // *Renewable Energy*. – 2020. – Vol. 146. – P. 1667–1675.
136. Pini R. Laser dentistry: A new application of excimer laser in root canal therapy / R. Pini, R. Salimbeni, M. Vannini, R. Barone, C. Clauser // *Lasers in Surgery and Medicine*. – 1989. – Vol. 9, No 4. – P. 352–357.
137. Hoffman J. The effect of laser wavelength on the ablation rate of carbon / J. Hoffman, J. Chrzanowska, S. Kucharski, T. Moscicki, I.N. Mihailescu, C. Ristoscu, Z. Szymanski // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2014. – Vol. 117, No 1. – P. 395–400.

138. Keiper B. Properties of laser ablated amorphous carbon films / B. Keiper, S. Weißmantel, G. Reiß, S. Schulze // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. – 1995. – Vol. 2403. – P. 203–211.
139. Zaitsev A.S. Gasification of Coal–Water Compositions by Laser Pulses of Various Intensity / A.S. Zaitsev, R.I. Egorov, P.P. Tkachenko, M.V. Belonogov // Solid Fuel Chemistry. – 2019. – Vol. 53, No 1. – P. 48–53.
140. Zaitsev A.S. Light-Induced Gasification of Fuels Prepared from Coal-Enrichment Wastes / A.S. Zaitsev, P.P. Tkachenko, M.V. Belonogov, R.I. Egorov // Coke and Chemistry. – 2018. – Vol. 61, No 7. – P. 274–280.
141. Тихонов А.Н. Уравнения математической физики / А.Н. Тихонов, Самарский А.А. – 7-е изд. – М. Наука, 2004. – 798 с.
142. Egorov R.I. The numerical study of allothermal gasification of the peat by the focused light flow / R.I. Egorov, R.I. Taburchinov // Applied Thermal Engineering. – 2021. – Vol. 195. – 117253.
143. Дешалит Г.И. Расчеты процессов газификации топлива / Г.И. Дешалит – Харьков: Издательство ХГУ им. Горького. – 1959. – 186 с.
144. Ben-Dor G. Handbook of Shock Waves. Vol. 3, Chemical reactions in shock waves and detonations / G. Ben-Dor, O. Igra, T. Elperin, editors – San Diego: Academic Press. – 2001. – 421 p.
145. Penner S.S. On the kinetics of evaporation / S.S. Penner // J. Phys. Chem. – 1952. – Vol. 56, No 4. – P. 475–479.
146. Леонтьев Н.Е. Основы теории фильтрации / Н.Е. Леонтьев – М.: Изд-во ЦПИ при механико-математическом факультете МГУ. – 2009. – 88 С.
147. Самарский А.А. Теория разностных схем / А.А. Самарский – М.: Наука. – 1977. – 656 с.
148. Кузнецов Г.В. Разностные методы решения задач теплопроводности: учебное пособие / Г.В. Кузнецов, М.А. Шеремет – Томск: Издательство ТПУ. – 2007. – 172 с.

149. Salgansky E.A. Filtration combustion of a carbon-inert material system in the regime with superadiabatic heating / E.A. Salgansky, V.M. Kislov, S.V. Glazov, A.F. Zholudev, G.B. Manelis // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 2008. – Vol. 44. – P. 273–280.
150. Li B.W. Optimization of the performance of firing coal-water fuels in industrial fire-tube boilers / B.W. Li, T.A. Melick, D.K. Moyeda, R. Payne, T.M. Sommer // *American Society of Mechanical Engineers, Heat Transfer Division*. – 1993. – Vol. 250. – P. 219–226.
151. Valiullin T.R. Ignition of Hovering Droplets of Organic Coal Water Fuels / T.R. Valiullin, K.Y. Vershinina, V.V. Medvedev, I.P. Ozerova // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, – 2019. – Vol. 92, No 1. – P. 228–239.
152. Zheng J. Characteristics of particle size and velocity of droplets of coal water slurry subjected to air-blast electrostatic atomization using a phase Doppler particle analyzer / J. Zheng, Y. Xu, Q. Wang, H. He // *Journal of Electrostatics*. – 2019. – P. 40–48.
153. Shadrin E.Y. Coal-water slurry atomization in a new pneumatic nozzle and combustion in a low-power industrial burner / E.Y. Shadrin, I.S. Anufriev, E.B. Butakov, E.P. Kopyev, S.V. Alekseenko, L.I. Maltsev, O.V. Sharypov // *Fuel*. – 2021. – Vol. 303. – 121182.
154. Son S.Y. Effect of coal particle size on coal-water slurry (CWS) atomization / S.Y. Son, K.D. Kihm // *Atomization and Sprays*. – 1998. – Vol. 8, No 5. – P. 503–521.
155. Ходаков Г.С. Водоугольные суспензии в энергетике / Г.С. Ходаков // *Теплоэнергетика*. – 2007. – Т. 1. – С. 35–45.
156. Мурко В.И. Результаты исследований процессов распыления и сжигания суспензионного угольного топлива / В.И. Мурко, В.И. Федяев, В.И. Карпенко, И.М. Засыпкин, Ю.А. Сенчурова, А. Риестерер // *Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии*. – 2012. – Т. 1, № 9. – С. 89–96.

157. Valiullin T.R. Droplet ignition of coal-water slurries prepared from typical coal- and oil-processing wastes / T.R. Valiullin, K.Y. Vershinina, D.O. Glushkov, S.A. Shevyrev // *Coke Chem.* – 2017. – Vol. 60, No 5. – P. 211–218.
158. Сивухин Д.В. *Общий курс физики* / Д.В. Сивухин – М.: Наука. – 1990. – 591 с.
159. Kriger V.G. Effect of laser radiation absorption efficiency on the heating temperature of inclusions in transparent media / V.G. Kriger, A.V. Kalenskii, A.A. Zvekov, I.Y. Zykov, B.P. Aduiev // *Combustion, Explosion and Shock Waves.* – 2012. – Vol. 48, No 6. – P. 705–708.
160. Nashold K.M. Investigations of optical limiting mechanisms in carbon particle suspensions and fullerene solutions / K.M. Nashold, D.P. Walter // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1995. – Vol. 12. – P. 1228–1237.
161. Murastov G. About laser heat absorbing impurities in the transparenсe matrix of pentaerythritol tetranitrate / G. Murastov, V. Tsipilev, V. Ovchinnikov, A. Yakovlev // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2017. – Vol. 830, No 1. – 012155.
162. Aleksandrov E.I. Effect of absorbing impurities on explosive initiation by laser light / E.I. Aleksandrov, A.G. Voznyuk, V.P. Tsipilev // *Combustion, Explosion, and Shock Waves.* – 1989. – Vol. 25, No 1. – P. 1–7.
163. Sobol E.N. *Phase Transformations and Ablation in Laser-Treated solids* / E.N. Sobol – Michigan: Wiley. – 1995. – 332 p.
164. Анисимов С.И. *Избранные задачи теории лазерной абляции* / С.И. Анисимов, Б.С. Лукьянчук // *Успехи физических наук.* – 2002. – Т. 127. – С. 301.
165. Skrifvars B.J. Sintering mechanisms of fbc ashes / B.J. Skrifvars, M. Hupa, R. Backman, M. Hiltunen // *Fuel.* – 1994. – Vol. 73, No 2. – P. 171–176.
166. Im U.S. Manufacture of high density carbon blocks by self-sintering coke produced via a two-stage heat treatment of coal tar / U.S. Im, J. Kim, B.R. Lee, D.H. Peck, D.H. Jung // *Heliyon.* – 2019. – Vol. 5, No 3. – e01341.

167. Lothenbach B. Supplementary cementitious materials / B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton // *Cement and Concrete Research*. – 2011. – Vol. 41, No 12. – P. 1244–1256.
168. Fumo D.A. Combustion synthesis of calcium aluminates / D.A. Fumo, M.R. Morelli, A.M. Segadães // *Materials Research Bulletin*. – 1996. – Vol. 31, No 10. – P. 1243–1255.
169. Iegorov R. The effect of the petrochemicals at the ignition of the coal-water slurry / R. Iegorov, T. Valliulin, P. Strizhak // *Applied Thermal Engineering*. – 2016. – Vol. 106. – P. 351–353.
170. Jianzhong L. Pilot-scale investigation on slurrying, combustion, and slagging characteristics of coal slurry fuel prepared using industrial wasteliquid / L. Jianzhong, W. Ruikun, X. Jianfei, Z. Junhu, C. Kefa // *Appl. Energy*. – 2014. – Vol. 115. – P. 309–319.
171. Valiullin T.R. Perspectives of the Use of Rapeseed Oil for the Doping of Waste-Based Industrial Fuel / T.R. Valiullin, R.I. Egorov, P.A. Strizhak // *Energy Fuels*. – 2017. – Vol. 31. – P. 10116–10120.
172. He Q. The utilization of sewage sludge by blending with coal water slurry / Q. He, D. Xie, R. Xu, T. Wang, B. Hu // *Fuel*. – 2015. – Vol. 159. – P. 40–44.
173. Делягин Г.Н. Вопросы теории горения водоугольной суспензии в потоке воздуха / Г.Н. Делягин // В: Сжигание высокообводненного топлива в виде водоугольной суспензии. Сборник статей. – М.: Наука. – 1967. – С. 41–49
174. Iegorov R.I. The review of ignition and combustion processes for water-coal fuels / R.I. Iegorov, P.A. Strizhak, M.Y. Chernetskiy // *EPJ Web of Conferences*. – 2016. – Vol. 110. – 01024.
175. Sazhin S.S. Modelling of fuel droplet heating and evaporation: recent results and unsolved problems / S.S. Sazhin // *Fuel*. – 2017. – Vol. 196. – P. 69–101.

176. Mukherjee A. Effect of additives on interfacial interactions for viscosity reduction of carbonaceous solid-water slurries / A. Mukherjee, S.V. Pisupati // *Fuel*. – 2016. – Vol. 180. – P. 50–58.
177. HITRAN on the Web [Электронный ресурс] // HITRAN on the Web: [сайт]. [2021]. URL: <http://hitran.iao.ru/bands/> (дата обращения: 25.02.2023).
178. Yetter R.A. Metal particle combustion and nanotechnology / R.A. Yetter, G.A. Risha, S.F. Son // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2009. – Vol. 32, No 2. – P. 1819–1838.
179. Mattisson T. Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels / T. Mattisson, A. Lyngfelt, H. Leion // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. – 2009. – Vol. 3, No 1. – P. 11–19.
180. Xu H.X. Review on application of nano-metal powders in explosive and propellants / H.X. Xu, X.W. Li, F.Q. Zhao, W.Q. Pang, S.L. Jia, H.J. Mo // *Chinese Journal of Energetic Materials*. – 2011. – Vol. 19, No 2. – P. 232–239.
181. Dreizin E.L. Particle combustion dynamics of metal-based reactive materials / E.L. Dreizin, C. Badiola, S. Zhang, Y. Aly // *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*. – 2011. – Vol. 10, No 4. – P. 297–319.
182. Speight J.G. The chemistry and technology of coal. Vol 36. / J.G. Speight // In: *Fuel and Energy Abstracts* – Ed. by HEINEMANN H. Laramie: CD & W, Inc. – 2013. – P. 835.
183. Lide D.R. Handbook of chemistry and physics / D.R. Lide, editor. – 84th ed. Florida: CRC Press – 2004. – 2496 p.
184. Расщепкина Н.А. Энергетика химических реакций: практикум по общей химии / Н.А. Расщепкина, редактор – Самара: Изд-во Самар. гос. аэро-косм. ун-та – 2011. – 32 с.
185. Valiullin T.R. Combustion of the waste-derived fuel compositions metallized by aluminium powder / T.R. Valiullin, R.I. Egorov, P.A. Strizhak // *Combustion and Flame*. – 2017. – Vol. 182. – P. 14–19.

186. Egorov R.I. Efficiency of Different Heat Exchange Mechanisms for Ignition of Coal–Water Compositions / R.I. Egorov, R.I. Taburchinov, A.S. Zaitsev // *Energy&Fuels*. – 2019. – Vol. 33. – P. 7830–7834.
187. Davidson D.F. Ignition delay time correlations for distillate fuels / D.F. Davidson, Y. Zhu, J. Shao, R.K. Hanson // *Fuels*. – 2017. – Vol. 187. – P. 26–32.
188. Wang Y. Comparative Study of Ignition Delay of Cracked Kerosene/Air and Kerosene/Air over a Wide Temperature Range / Y. Wang, D. Zhang, Z. Wan, P. Li, C.A. Zhang // *Acta Phys.-Chim. Sin.* – 2019. – Vol. 35, No 6. – P. 591–597.
189. Hurst J. Estimation of liquid and solid heat capacities using a modified Kopp’s rule / J. Hurst, B. Harrison // *Chem. Eng. Comm.* – 1992. – Vol. 112. – P. 21–30.
190. Dean J.A. Lange’s handbook of chemistry / J.A. Dean – McGraw-Hill. – 1999. – 1424 p.
191. Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash / M. Ahmaruzzaman // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2010. – Vol. 36, No 3. – P. 327–363.
192. Blissett R.S. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash / R.S. Blissett, N.A. Rowson // *Fuel*. – 2012. – Vol. 97. – P. 1–23.
193. Cwirzen A. Properties of SCC with industrial by-products as aggregates / A. Cwirzen – In: *Self-Compacting Concrete: Materials, Properties and Applications* / Ed. by Siddique R. Woodhead Publishing. – 2020. – P. 249–281.
194. Ke X. Ash formation characteristics of two Indonesian coals and the change of ash properties with particle size / X. Ke, D. Li, M. Zhang, C. Jeon, R. Cai, J. Cai, J. Lyu // *Fuel Processing Technology*. – 2019. – Vol. 186. – P. 73–80.
195. Minchener A. Coal gasification for advanced power generation / A. Minchener // *Fuel*. – 2005. – Vol. 84. – P. 2222–2235.
196. Longwell J.P. Coal: energy for the future / J.P. Longwell, E.S. Rubin, J. Wilson // *Prog. Energy Combust. Sci.* – 1995. – Vol. 21. – P. 269–360.

197. Kodama T. High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels / T. Kodama // *Progr. in Energy and Comb. Sci.* – 2003. – Vol. 29. – P. 567–597.
198. Pang S. Fuel flexible gas production: biomass, coal and bio-solid wastes / S. Pang – In: *Fuel Flexible Energy Generation*. Cambridge: Woodhead Publishing. – 2016. – P. 241–269.
199. Звелто О. Принципы лазеров / О. Звелто – 3 изд. – М.: Мир. – 1990. – 219 с.
200. Yang G.W. Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals / G.W. Yang // *Progress in Materials Science.* – 2007. – Vol. 52, No 4. – P. 648–698.
201. Bulgakova N.M. Pulsed laser ablation of solids: Transition from normal vaporization to phase explosion / N.M. Bulgakova, A.V. Bulgakov // *Appl. Phys. A: Materials Sci. and Proc.* – 2001. – Vol. 73, No 2. – P. 199–208.
202. Savvatimskiy A. Carbon at High Temperatures / A. Savvatimskiy // *Springer Series in Materials Science.* – 2015. – Vol. 134. – P. 246.
203. Zaitsev A.S. Allothermal Gasification of Peat and Lignite by a Focused Light Flow / A.S. Zaitsev, R.I. Taburchinov, I.P. Ozerova, A.O. Pereira, R.I. Egorov // *Applied Sciences.* – 2020. – Vol. 20. – 2640.
204. Печуро Н.С. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа / Н.С. Печуро, В.Д. Капкин, О.Ю. Песин – М.: Химия. – 1986. – 352 с.
205. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей / А.К. Мановян – М.: Химия, Колосс. – 2004. – 456 с.
206. Зайцев А.С. Конверсия отходов углеобогащения, бурых углей и торфа в синтез-газ под действием сфокусированного светового излучения: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.17 / А.С. Зайцев // Томск. – 2020. – 128 с.
207. Таразанов И.Г. Итоги работы угольной промышленности за январь-март 2021 года / И.Г. Таразанов, Д.А. Губанов // *Уголь.* – 2021. – Т. 6. – С. 25–36.

## Приложение А (обязательное)

### Акт об использовании результатов диссертационного исследования



УТВЕРЖДАЮ

И.о. проректора по науке и  
стратегическим проектам

д.т.н.

Степанов И.Б.

«    »    2023 г.

#### А К Т

об использовании результатов диссертационной работы Егорова Романа Игоревича «Термическое разложение отходов углеобогащения и низкокалорийных топлив при нагреве световым потоком высокой интенсивности» при выполнении научных проектов сотрудниками Томского политехнического университета

Представленные результаты диссертационной работы Егорова Романа Игоревича «Термическое разложение отходов углеобогащения и низкокалорийных топлив при нагреве световым потоком высокой интенсивности», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук, использованы при реализации научного-исследовательского проекта по приоритетным направлениям научно-технологического развития в рамках проекта «Современные методы мониторинга и прогнозирования состояния компонентов окружающей среды для обеспечения рационального природопользования» (1.0031.ГЗБ.2020) Государственного задания «Наука», а также проекта РФФИ БРИКС «Оценка жизненного цикла снижения выбросов CO<sub>2</sub> путем энергоэффективного пиролиза и газификации композиционной биомассы» (№19-53-80019). Полученные при выполнении диссертационного исследования сведения об условиях и основных закономерностях термохимической конверсии смесевых топлив, приготовленных из отходов обогащения каменных углей с применением стороннего нагрева мощным световым потоком, позволяют расширить номенклатуру сырьевой базы промышленности, особенно в регионах со значительными накопленными объемами отходов, а также обеспечить пожаровзрывобезопасность и улучшение экологической обстановки вблизи отвалов обогатительных фабрик.

В рамках научного проекта №1.0031.ГЗБ.2020 за период 2020-2023 г. опубликованы 3 совместных статьи в международных журналах (Chinese Chemical Engineering, Химия твердого топлива и Уголь), индексируемых в международных базах Scopus и Web of Science.

В рамках научного проекта №19-53-80019 за период 2020-2023 г. опубликованы 2 совместных статьи в международном журнале (Applied Thermal Engineering), индексируемом в международных базах Scopus and Web of Science.

Руководитель проекта №19-53-80019

д.ф.-м.н., профессор ИШЭ ТПУ

Стрижак П.А.

Руководитель проекта №1.0031.ГЗБ.2020

Д.х.н., профессор ИШПР ТПУ

Короткова Е.И.

**Приложение Б**  
(обязательное)

**Справка об использовании результатов диссертационной работы**



УТВЕРЖДАЮ

Директор ИШЭ ТПУ

к.т.н., доцент

Матвеев А.С.

« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023 г.

**СПРАВКА**

об использовании результатов диссертационной работы  
Егорова Романа Игоревича «Термическое разложение отходов углеобогащения и низкокалорийных топлив при нагреве световым потоком высокой интенсивности»  
в образовательном процессе, реализуемом в Научно-образовательном центре  
И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики НИ ТПУ

Представленные в диссертационной работе Егорова Романа Игоревича результаты приняты к использованию в образовательном процессе в качестве рекомендаций по усовершенствованию технологий переработки отходов углеобогащения и низкосортных ископаемых топлив, разработанных на основе экспериментальных и теоретических исследований основных особенностей протекания процессов термохимической конверсии различных топливных смесей под действием стороннего нагрева, а также горения многокомпонентных смесей на основе отходов обогащения каменных углей.

Настоящая справка подтверждает, что выводы и практические рекомендации, приведенные в диссертационной работе Егорова Р.И., используются при выборе тематик и выполнении студенческих и магистерских исследовательских проектов, например, в работах:

1. «Автоматизированная система управления установкой для конверсии низкосортных топлив и промышленных отходов непрерывным световым потоком», Ахметшина М.Р., гр. 5БМ74;
2. «АСУ ТП газификации отходов углеобогащения», Белоногова М.В., гр. 5БМ82.
3. «АСУ газификации отходов углеобогащения под действием потока оптического излучения в атмосфере водяного пара», Боргоякова В.Г., гр. 5БМ93.

Совокупность предложенных подходов применяется при разработке и преподавании образовательного курса «Научно-исследовательская (проектная) работа в семестре» с целью обучения магистрантов основам методов термохимической конверсии углеводородных топлив, а также мониторинга процессов тепло- и массопереноса при горении смесевых топлив. Основные положения созданной диссертантом математической модели процесса газификации водоугольных смесей использованы при разработке новой версии пособия «Моделирование тепловых процессов» для дисциплины

в рамках магистерского профиля автоматизации теплоэнергетических процессов. В частности, используются:

- формулировка постановки физической и вычислительной частей математической модели процесса газификации водоугольной смеси, приготовленной из отходов обогащения углей, при радиационном нагреве;
- результаты моделирования в виде распределений температур и концентраций компонентов смеси в ходе процесса, а также сопоставление результатов моделирования и соответствующих экспериментальных данных;
- рекомендации по использованию результатов выполненных исследований для развития техники и технологий, повышения пожаровзрывобезопасности энергетических производств.

Направление исследований, развиваемое Егоровым Р.И. в работе «Термическое разложение отходов углеобогащения и низкокалорийных топлив при нагреве световым потоком высокой интенсивности», использовалось аспирантом Зайцевым А.С. при подготовке диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук «Конверсия отходов углеобогащения, бурых углей и торфа в синтез-газ под действием сфокусированного светового излучения» под руководством Егорова Р.И.

Заведующий кафедрой - руководитель  
научно-образовательного центра И.Н. Бутакова  
на правах кафедры  
д.т.н., профессор

 Заворин А.С.

## Приложение В (обязательное)

### Акт об использовании результатов диссертационной работы

УТВЕРЖДАЮ

Директор

ООО НПЦ «Алавеста Инжиниринг»

Табакаев Р.Б.

02 2022 г.



#### А К Т

о практическом использовании результатов  
диссертационной работы

**Егорова Романа Игоревича**

«Термохимическая конверсия низкосортных топлив и отходов углеобогащения при интенсивном нагреве»

При рассмотрении материалов и результатов диссертационной работы Егорова Р.И. «Термохимическая конверсия низкосортных топлив и отходов углеобогащения при интенсивном нагреве», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук, комиссией в составе младшего научного сотрудника Астафьева Александра Владимировича, инженера-технолога Пронина Александра Константиновича составлен настоящий акт, свидетельствующий о следующем:

1. Результаты диссертационной работы Егорова Р.И. признаны актуальными, полезными с практической точки зрения развития современных представлений о процессах зажигания, горения и газификации горючих веществ с низкой реакционной способностью: отходов обогащения углей и низкосортных видов ископаемого топлива (торфы и бурые угли);

2. Полученные графические и аппроксимационные выражения применялись для обоснования правомерности выбора технологических условий горения отходов обогащения энергетических каменных углей с различными примесями;

3. Полученные в работе экспериментальные и теоретические результаты позволили сформулировать список дешевых и широко доступных типов примесей, позволяющих существенно улучшить экологические показатели процесса сжигания низкосортных топлив;

4. Установленные в диссертационной работе закономерности использованы при проектировании экспериментальной установки по изготовлению брикетированного полукокса, в частности на основе имеющиеся в работе оценок состава газообразных продуктов определены геометрические характеристики рабочей зоны реактора.

5. Сформулированные выводы использованы в виде практических рекомендаций сотрудникам ООО НПЦ «Алавеста Инжиниринг» с целью будущего внедрения технологий сжигания смесевых топлив, приготовленных на основе отходов обогащения углей и снижения негативного влияния на окружающую среду.

Председатель комиссии:

Младший научный сотрудник

Астафьев А.В.

Члены комиссии:

Инженер-технолог

Пронин А.К.