

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

**Зайцев Александр Сергеевич**

**КОНВЕРСИЯ ОТХОДОВ УГЛЕБОГАЩЕНИЯ, БУРЫХ УГЛЕЙ И ТОРФА  
В СИНТЕЗ-ГАЗ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СФОКУСИРОВАННОГО СВЕТОВОГО  
ИЗЛУЧЕНИЯ**

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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук,  
научный сотрудник Егоров Р.И.

Томск – 2020

**Оглавление**

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТОПЛИВ.....	15
1.1. Использование различных видов органических топлив .....	22
1.2. Перспективные технологии переработки угля.....	32
1.3. Использование светового излучения для зажигания углей .....	41
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	43
2.1. Характеристики исходных топлив .....	43
2.2. Методика приготовления образцов топлива .....	48
2.3. Экспериментальное исследование состава синтез-газа .....	50
2.4. Экспериментальное исследование скорости газификации топливных смесей .....	54
2.5. Измерение температуры на поверхности образца под действием нагрева сфокусированным световым потоком .....	56
2.6. Исследование процессов массопереноса при взаимодействии наносекундного импульса с поверхностью водо-угольной смеси.....	60
ГЛАВА 3. ГАЗИФИКАЦИЯ ОТХОДОВ УГЛЕБОГАЩЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЩНОГО СВЕТОВОГО ПОТОКА .....	63
3.1. Приготовление топливной смеси.....	63
3.2. Температура на поверхности топлива, индуцируемая радиационным нагревом .....	65
3.3. Влияние внешних условий и состава топливной смеси на процесс свето-индуцированной газификации .....	70
3.4. Скорость газификации отходов углеобогащения под действием непрерывного светового потока .....	79
3.5. Затраты энергии на газификацию водо-угольной смеси.....	82

3.6. Газификация топлива с помощью наносекундных лазерных импульсов большой мощности .....	83
3.7. Свойства водо-угольного аэрозоля, образующегося под действием наносекундных лазерных импульсов .....	89
ГЛАВА 4. ГАЗИФИКАЦИЯ ТОРФА И БУРОГО УГЛЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЩНОГО СВЕТОВОГО ПОТОКА .....	92
4.1. Приготовление топливной смеси .....	92
4.2. Температура на поверхности топлива, индуцируемая радиационным нагревом .....	95
4.3. Состав синтез-газа при газификации торфа и бурого угля под действием сфокусированного светового потока .....	98
4.4. Скорость газификации торфа и бурого угля под действием непрерывного светового потока .....	103
4.5. Затраты энергии на газификацию торфа и бурого угля .....	106
4.6. Практическое применение аллотермической газификации горючих отходов, а также торфа и бурых углей .....	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	113
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	115

## ВВЕДЕНИЕ

В течение последнего десятилетия стало очевидным, что несмотря на широкое внедрение энергосберегающих технологий, а также на распространение кризисных явлений в мировой экономике, потребление энергии продолжает расти [1–5]. Это в основном связано с двумя факторами: во-первых, постоянно ускоряющимся ростом численности населения Земли и, во-вторых, внедрением достижений современного прогресса в развивающихся регионах планеты [6–8]. Помимо этого, Россия, преодолевая последствия глобального кризиса 90-х годов прошлого века, демонстрирует уверенный рост промышленного производства на фоне стабильной демографической ситуации, что сопряжено с устойчивым ростом потребления энергии промышленным сектором, транспортной инфраструктурой и населением [9]. Таким образом, большинство трендов мировой экономики, проистекающих из противоположных предпосылок, требуют наращивать производство первичной энергии.

С другой стороны, произошедшие за последние полвека ряд аварий и катастроф на атомных электростанциях, а также объектах ядерно-энергетического топливного цикла (авария на АЭС Три Майл Айленд, Чернобыльская катастрофа, авария на АЭС Фукусима-1) привели к резкому падению популярности атомной энергетики [10]. За последние годы только Госкорпорация «Росатом» демонстрирует устойчивый рост количества заказов на строительство АЭС на фоне резкого замедления работ большинства её конкурентов по всему миру, что поднимает спрос на тепловую энергетику и, соответственно, ископаемые топлива [11]. Основным промышленным топливом, как и сто лет назад, является каменный уголь, хотя в общей структуре энергетического баланса мировой экономики доминируют природный газ и нефть (см. рис. 1). В отличие от угля, нефтепродукты преимущественно используются в качестве моторного топлива. Применение природного газа для отопления промышленных потребителей достигло широкой популярности преимущественно в странах, богатых его залежами (особенно в России и странах Ближнего Востока). Густонаселённые страны Юго-восточной Азии (Китай, Индия, Индонезия и др.) продолжают

активно использовать разведанные залежи угля, которые обеспечивают выработку около половины всей потребляемой энергии. За последние годы масштабное внедрение возобновляемых источников энергии (солнечная и ветровая генерация) в странах Европейского Союза замедлилось в связи с невозможностью поддерживать такими источниками производства непрерывного цикла.

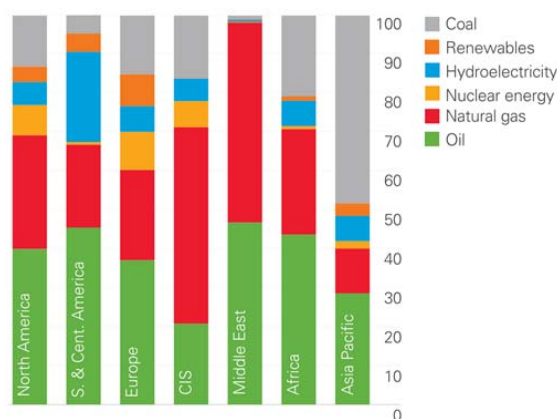


Рисунок 1. Структура потребления различных видов энергии в 2017 г. по регионам мира [1]

В связи с вышеизложенным усилился спрос на высокоэффективные технологии извлечения тепловой энергии из каменного угля и способы топливоподготовки. Вместе с тем, резкое ухудшение экологической обстановки в мегаполисах Китая, связанное с растущими объёмами выбросов угольных электростанций, требует существенного усовершенствования экологической эффективности использования угля в энергетике.

Рост спроса на энергетические угли в Европе вместе с сокращением их добычи в Китае привёл к резкому скачку цен [1] на угли газовой группы и антрациты (до 100 долл. США за тонну и более). Это означает, что для удовлетворения растущего спроса требуется наращивание добычи уже используемых либо введение в энергетiku новых видов топлива. Расширение использования низкосортных ископаемых топлив (бурые угли, торфы) потенциально позволяет [1, 2, 12,] перекрыть имеющийся в ряде регионов дефицит, однако применение данного вида топлив требует существенной модификации топочных агрегатов, а также дорогостоящей реконструкции

эксплуатируемых систем глубокой переработки топлива. Активное внедрение таких топлив требует проведения масштабной серии исследовательских работ, направленных на поиск альтернативных процессов и определение их оптимальных параметров.

Особенностью существующих технологий применения твёрдых ископаемых топлив является их существенное обогащение перед сжиганием. Это связано с необходимостью выдерживать жёсткий диапазон их параметров (фракционный состав руды, теплотворная способность, зольность, содержание летучих веществ и т. п.) для обеспечения достаточной эффективности их использования. Продуктом используемых сегодня технологий обогащения каменных углей является большое количество горючих высокозольных отходов, масса которых уже достигает сотен миллионов тонн [13], а рост требований к качеству угольного концентрата [14, 15] приводит к ускорению их накопления. Масштабы залежей горючих отходов углеобогащения и их прогнозируемый прирост [16] можно оценить по данным таблицы 1.

Таблица 1. Мировые запасы отходов обогащения углей энергетических марок [16]

Регион	Накопленные запасы, млн т.		Прогноз, млн т.		
	2011 год	2013 год	2020 год	2032 год	2044 год
Юго-Восточная Азия	218	235	-	-	-
СНГ	19-20	20-21	-	-	-
Европа	9	10	-	-	-
Южная Африка	15,5	16	-	-	-
Сев. Америка	49	44	-	-	-
В мире	-	-	924	1012	1056

Темпы утилизации отходов углеобогащения, например, за счёт производства строительных материалов на их основе и в некоторых других технологиях [17, 18], не компенсируют даже текущую скорость их прироста, не говоря уже о сокращении запасов. Анализ энергетической насыщенности таких отходов в комплексе с их накопленным объёмом позволяют рассчитывать на получение существенного экономического эффекта от их задействования в энергетике в качестве топлива. Анализ публикаций за последние десятилетия

[19–22] позволяет заключить, что уже существует ряд методик энергоэффективного использования таких отходов. В первую очередь прорабатывались технологии приготовления и сжигания низкокалорийных и высокочерноугольных топлив в составе водо-угольных смесей. Были сформулированы и опробованы ряд математических моделей, исследованы и оценены основные характеристики параметров процессов зажигания и горения, а также сделан ряд сопутствующих разработок [23–25]. Кроме того, в ряде работ предлагались методики использования отходов углеобогащения вместе с отходами нефтепереработки в составе органико-угольных смесей [26–28], что позволяет существенно упростить зажигание низкореакционных угольных компонентов. Приготовление смесевых топлив на основе сельскохозяйственных и бытовых отходов, смешиваемых с отходами углеобогащения, деревоперерабатывающих и прочих предприятий [29, 30], позволяет значительно расширить сферу применения таких вторичных топлив.

Однако внедрение таких способов требует существенной перестройки систем подачи топлива, а также оптимизации топочных агрегатов под другие температуры. В рамках данного подхода использование дешёвых вторичных топлив потребует существенных капиталовложений, окупаемость которых потребует длительного периода эксплуатации. В России, где на данный момент достаточно широко внедрено использование природного газа, утилизация накопленных отходов углеобогащения согласно ранее разработанным методикам не выглядит привлекательной.

Ещё одним путём использования промышленных отходов в качестве топлив видится применение технологий глубокой переработки углеводородов на основе различных циклов газификации [31, 32]. Такой подход позволяет получать энергию в виде попутного тепла, выделяющегося в газогенераторе, плюс вырабатывать синтез-газ, который может сжигаться в топках имеющихся газовых котлов после их минимальной модификации. В общем представлении процесс внедрения топлив на базе отходов будет состоять не в корневой перестройке имеющейся инфраструктуры, а в создании ряда дополнительных узлов,

конвертирующих топливо в горючий газ. Такой подход позволяет, при необходимости, оперативно перенастроить основные мощности обратно на природный газ, что является несомненным плюсом метода. Популярны технологии конверсии углей могут выступать как в качестве отдельного процесса, так и в виде сопутствующих циклов основного производства [33–35], не связанного с выработкой тепла (газификация угля в расплаве, использование доменного газа и т. п.).

Сегодня активная разработка промышленных технологий комплексной газификации связана с необходимостью создания высокоэффективных и экологически чистых методов потребления высокосортных энергетических углей. Однако расширение рассматриваемых подходов [36–38] на использование высокзолых отходов затруднено высокими затратами имеющихся технологий на конверсию топлива. Рост зольности топлив в два-три раза минимизирует окупаемость классических методов газификации. Данная проблема может быть решена газификацией углеводородных компонентов промышленных отходов за счёт энергии внешних источников. Таким источником дешёвой энергии может стать попутное тепло другого процесса либо использование солнечного света. На данный момент результаты проработки таких концепций использования возобновляемых источников энергии для получения энергии из утилизируемых горючих отходов практически отсутствуют. Абсолютное большинство методов газификации углеводородов работают по *автотермическому* механизму, когда энергия для конверсии основной массы топлива получается за счёт его частичного сжигания. Однако применение *аллотермических* технологий, использующих внешние источники тепла, может стать путём к рентабельной и технически доступной утилизации накопленных отходов углеобогащения [39]. Аналогичный подход может быть применён и для аллотермической газификации низкосортных ископаемых топлив. Таким образом, возможно создание универсальной методики переработки высокзолых ископаемых топлив в синтез-газ с использованием солнечного света в качестве источника энергии.



Целью работы является экспериментальное определение условий конверсии отходов углеобогащения и низкосортных ископаемых топлив (торфы и бурые угли), обеспечивающих максимальное соотношение концентраций горючих и негорючих компонентов синтез-газа.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка экспериментальной методики, создание стенда, планирование и проведение экспериментальных исследований условий свето-индуцированной газификации отходов углеобогащения и низкосортных ископаемых топлив;
2. Определение составов топливных смесей, обеспечивающих высокую продуктивность свето-индуцированной газификации;
3. Измерение пороговых значений интенсивности светового излучения, обеспечивающих эффективную конверсию выбранных топлив в синтез-газ;
4. Установление зависимостей состава синтез-газа и скорости конверсии топлив от интенсивности излучения накачки;
5. Исследование оптимальных, с точки зрения производства оксида углерода, режимов подвода излучения (непрерывный поток, сверхкороткие импульсы);
6. Оценка удельных затрат энергии на конверсию различных топлив.

Научная новизна работы состоит в определении основных особенностей, а также значений ключевых параметров процессов аллотермической газификации высокосолевых ископаемых твёрдых топлив под действием сфокусированного потока видимого света. Главными особенностями рассматриваемых процессов являются: малый вклад объёмных эффектов тепло- и массопереноса, т. к. основная часть процессов идёт на поверхности порции топлива; высокие значения тепловых потоков (более  $500 \text{ Вт/см}^2$ , что существенно превосходит уровни, достигаемые в автотермических процессах конверсии); стабильно высокие температуры в пятне освещения (800 К и выше), обеспечивающие высокую скорость окисления углерода и, как следствие, значительное подавление производства  $\text{CO}_2$  в пользу производства  $\text{CO}$ ; низкая инерционность процесса

газификации, протекающего только во время световой накачки извне. Для описания физической картины происходящего были определены характерные температуры на поверхности топлива, зависимости концентраций компонентов синтез-газа от интенсивности светового потока, удельные затраты тепла на газификацию исходного топлива, зависимость скорости газификации от интенсивности световой накачки. Также были проанализированы процессы взаимодействия наносекундных лазерных импульсов с порциями водо-угольной суспензии и проведено сравнение их результатов с обработкой аналогичной суспензии непрерывным потоком энергии.

Практическая значимость работы состоит в том, что были определены основные макропараметры процесса аллотермической конверсии высокозольных отходов в синтез-газ (пороговые величины интенсивности световой накачки, обеспечивающие эффективную газификацию). Были определены удельные энергозатраты на газификацию топлив (порядка 3,5 МДж/кг для влажных отходов углеобогащения), влажность исходных топливных смесей (35–40 масс. % для отходов углеобогащения), обеспечивающая наименьшее содержание  $\text{CO}_2$  в составе синтез-газа. Полученные результаты позволяют сформулировать необходимый набор условий для практической реализации свето-индуцированной газификации ископаемых топлив и отходов углеобогащения. Разработаны и опробованы схемы установок, использующих для световой накачки излучение лазеров, мощных галогенных ламп, а также солнечный свет, сфокусированный сферическим зеркалом. На основе отработанных лабораторных решений предложены пути масштабирования производительности газогенератора с оптической накачкой, а также схемы систем с поточной подачей топлива.

Достоверность полученных результатов подтверждается оценками систематических и случайных погрешностей измерений, а также приемлемой повторяемостью результатов экспериментов при идентичных внешних условиях. Использование современных высокоточных средств измерений и проверенных автоматизированных методик их применения позволяет накапливать большие объёмы данных. Обработка данных с помощью высокоэффективных

вычислительных алгоритмов позволяет получать детализацию и точность зависимостей, достаточные для их сопоставления с экспериментальными и теоретическими данными других авторов.

Связь работы с научными программами и грантами. Исследования свето-индуцированной конверсии отходов углеобогащения в синтез-газ проводились в рамках проекта РНФ №15-19-10003. Исследования конверсии низкосортных ископаемых топлив проводились в рамках проектов ВИУ-ИШФВП-184/2018 и ВИУ-ИШФВП-299/2018, выполняемых согласно программе развития Томского Политехнического Университета.

Тематика исследований соответствует приоритетным направлениям развития науки в Российской Федерации (указ Президента РФ № 899 от 7 июня 2011 г.): «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика», а также входит в список критических технологий федерального уровня, получивших высокий рейтинг по показателям состояния и перспективам развития («Технологии энергоэффективного производства и преобразования энергии на органическом топливе», «Технологии создания энергосберегающих систем транспортировки, распределения и использования энергии»).

Научные положения и основные результаты, выносимые на защиту:

1. Воздействие сфокусированным световым потоком на водо-угольную смесь отходов обогащения каменных углей позволяет реализовать их высокотемпературную аллотермическую газификацию при атмосферном давлении. Пороговое значение интенсивности светового излучения, обеспечивающее запуск производства СО, составляет 500–800 Вт/см<sup>2</sup>;
2. Свето-индуцированная конверсия отходов углеобогащения с содержанием воды более 30 масс. % происходит без производства измеримых количеств СО<sub>2</sub> (углерод окисляется только до СО);
3. Воздействие наносекундных лазерных импульсов на водо-угольную смесь при нормальных условиях приводит к их газификации вместе со сверхтонким распылением (средний размер частиц менее 100 мкм, скорость выброса не превышает 2,7 м/с);

4. Свето-индуцированная конверсия низкосортных ископаемых топлив не является полностью аллотермической. Диапазон интенсивности светового излучения, обеспечивающий эффективное производство СО, составляет 50–130 Вт/см<sup>2</sup> для бурых углей и торфа;

5. Конверсия отходов углеобогащения за счёт энергии солнечного излучения (до 3,5 МДж/кг) позволяет получать синтез-газ без затрат невозполнимых энергоресурсов. Свето-индуцированная конверсия смесей на основе торфа и бурых углей в синтез-газ требует порядка 2,2 МДж/кг и 1,3 МДж/кг, соответственно.

Личный вклад автора состоит в организации и проведении экспериментальных исследований, обработке результатов, оценке систематических и случайных погрешностей, анализе и обобщении полученных результатов, разработке рекомендаций их практического использования, формулировке защищаемых положений и выводов.

Апробация работы. Основные результаты и выводы диссертационной работы были представлены на следующих научных конференциях, форумах и симпозиумах:

- V Международный молодёжный форум "Интеллектуальные энергосистемы», ТПУ, г. Томск, 9–13 октября 2017 г.;
- XXII Международный научный симпозиум студентов и молодых учёных имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», ТПУ, г. Томск, 2–7 апреля 2018 г.;
- III Всероссийская научная конференция "Теплофизика и физическая гидродинамика» с элементами школы молодых учёных, г. Ялта, 10–16 сентября 2018 г.;
- XIV Международная научно-техническая конференция «Совершенствование энергетических систем и теплоэнергетических комплексов» СГТУ имени Ю.А. Гагарина, г. Саратов, с 30 октября по 1 ноября 2018 г.;

- X Всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения» ИТ СО РАН, г. Новосибирск, 6–9 ноября 2018 г.;
- Международная научная конференция «Энерго-ресурсоэффективность в интересах устойчивого развития», ТПУ, г. Томск, 12–16 ноября 2018 г.;
- IV Всероссийская научная конференция "Теплофизика и физическая гидродинамика» с элементами школы молодых учёных, г. Ялта, 15–22 сентября 2019 г.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 8 работ, в том числе 2 публикации в рецензируемых журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ: «Химия твёрдого топлива», «Кокс и химия». Опубликованы 6 статей в международных рецензируемых журналах, индексируемых базами данных «Web of Science» и «Scopus»: «Renewable Energy» (ИФ = 5,4), «Fuel» (ИФ = 4,9), «Energies» (ИФ = 2,7), «Applied Sciences» (ИФ = 2,287), «Solid Fuel Chemistry» (ИФ = 0,516), «Coke and Chemistry».

Структура и объём диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 128 страницах, содержит 38 рисунков, 7 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 143 наименования.

Краткое содержание работы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, отражены практическая значимость и научная новизна полученных результатов.

В первой главе рассмотрены причины роста энергопотребления в мире и возможные пути его удовлетворения, проанализированы свойства различных классов ископаемых топлив, механизмы образования отходов углеобогащения, а также известные на сегодняшний момент технологии газификации углеводородных топлив. Сильные и слабые стороны самых популярных

технологий проанализированы с учётом их применимости к различным видам топлива.

Во второй главе описаны разработанные автором диссертации конструкции экспериментальных стендов, детально рассмотрены методики проведения исследований, а также описаны методы оценки погрешностей результатов измерений.

В третьей главе приведены результаты исследования процесса светоиндуцированной газификации отходов углеобогащения, определены ключевые параметры (пороговые значения интенсивности световой накачки), показаны типовые составы синтез-газа и их изменение в зависимости от интенсивности светового потока. Обоснован выбор влажности топливной смеси, показаны характерные температуры на поверхности образцов топлива и соответствующие скорости конверсии топлив.

В четвертой главе приведены результаты исследования процессов газификации низкосортных ископаемых топлив (торф и бурый уголь) под действием мощного светового потока. В сравнении с данными, представленными ранее для отходов углеобогащения, были проанализированы ключевые параметры протекающих процессов, обоснована оптимальная влажность исходных смесей и показаны примеры масштабирования производительности экспериментального стенда.

В заключении подведены итоги диссертационных исследований, сформулированы выводы и очерчены перспективы разработанного подхода.

## ГЛАВА 1. РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТОПЛИВ

Энергия в различных формах занимает четвертое место в иерархии потребностей человека, следуя за воздухом, водой и пищей [40, 41]. Очевидно, что удовлетворение этой потребности возможно только за счёт запасов, аккумулированных на Земле в виде залежей углеводородного сырья (возникших в результате поглощения солнечного света доисторическими растениями), а также залежей радиоактивных материалов [42]. На текущий момент плотность энергопотока от Солнца, используемого в ветроэнергетике, а также, непосредственно, солнечной энергетике не позволяет получить нужных плотностей энергопотоков, чтобы обеспечить современное промышленное производство в сколь-нибудь серьёзных масштабах [43].

С развитием человеческого общества рос и уровень потребностей, что непосредственно влекло и рост энергопотребления. Овладение огнём стало начальным этапом использования энергии [44, 45]. Энергия от сжигания растительного топлива (которым в те времена, в основном, была древесина и биомасса) использовалась для приготовления пищи и обогрева жилья [46]. Следующими на пути освоения оказались легкодоступные возобновляемые источники энергии. Сначала была энергия ветра, которую сперва укротили с помощью паруса, а затем уже и ветряных мельниц. Тот же физический принцип использования энергии природных гидродинамических потоков был положен в основу изобретённого впоследствии водяного колеса — очередного инструмента освоения одного из нетрадиционных источников энергии, т. е. энергии воды (гидроэнергетика) [47]. С появлением высокоразвитых цивилизаций и дальнейшим увеличением их запросов, наступил момент, когда потребность в тепловой энергии превысила внутренние резервы растительного топлива [48]. Одной из причин этого, является промышленная революция с резким ростом использования металлов. Появилась необходимость в более калорийных топливах, чем древесина (древесный уголь). Примерно в этот момент начинается добыча каменного угля, который быстро становится главным промышленным

топливом. В середине XVII века произошёл заметный скачок в развитии металлургии, когда было освоено производство и применение каменноугольного кокса [49, 50]. На этом этапе «промышленной революции» происходит очевидный массовый переход различных отраслей промышленности от использования органической биомассы к ископаемому топливу. Начинается эра ископаемого топлива, которое накапливалось в земной коре в течение сотен миллионов лет [46, 51].

После освоения процесса добычи и переработки сырой нефти (по мере понимания потенциала использования нефтепродуктов в различных промышленных отраслях) наступает эпоха жидкого топлива — нефти и нефтепродуктов. Век машин привёл к большим изменениям в объёмах и динамике промышленного потребления энергии, в географии производства энергии, в цене энергии, в отношении к энергосбережению, а также к осознанию необходимости перехода на новые типы энергоносителей для решения конкретных задач. Появление тепловых машин, и особенно двигателя внутреннего сгорания (ДВС), привело к перевороту в развитии транспорта, что в свою очередь ускорило рост потребления угля, а затем и нефти [2, 5].

На протяжении всей новейшей истории человечества чётко прослеживается ряд промышленно-экономических кризисов, которые сопровождались глобальными колебаниями потребления энергоресурсов. Однако итоговый долговременный тренд однозначно демонстрирует перманентный рост потребления энергоносителей в мировом масштабе [52, 53]. Это подстегнуло человечество к поискам и промышленной разработке новых месторождений угля, нефти, постройке новых гидроаккумулирующих мощностей.

После энергетического кризиса 1973 года из-за резкого повышения стоимости сырой нефти о себе массово заявляет новый источник энергии — природный газ [50, 54], который и по настоящее время лишь увеличивает свою долю в мировом производстве энергии (см. рис. 1.1). Появление в дальнейшем ядерной энергетики не привело к глобальным изменениям в структуре энергобаланса мировой экономики в связи с небольшой занимаемой долей [55].



Однако в масштабах отдельных стран, атомная энергетика занимает существенное место [56]. Ряд крупных аварий и катастроф на атомных электростанциях и объектах переработки ядерного топлива вместе с высоким уровнем капитальных затрат заметно сократили привлекательность и распространённость данной технологии производства тепловой и электрической энергии [57]. Однако стоит отметить, что интерес к строительству АЭС российского образца постоянно растёт — серьёзный интерес проявляют такие энергодефицитные страны, как Турция и Египет. Саудовская Аравия и Объединённые Арабские Эмираты подписали ряд соглашений с Южной Кореей о строительстве нескольких энергетических реакторов до 2030 года [58].

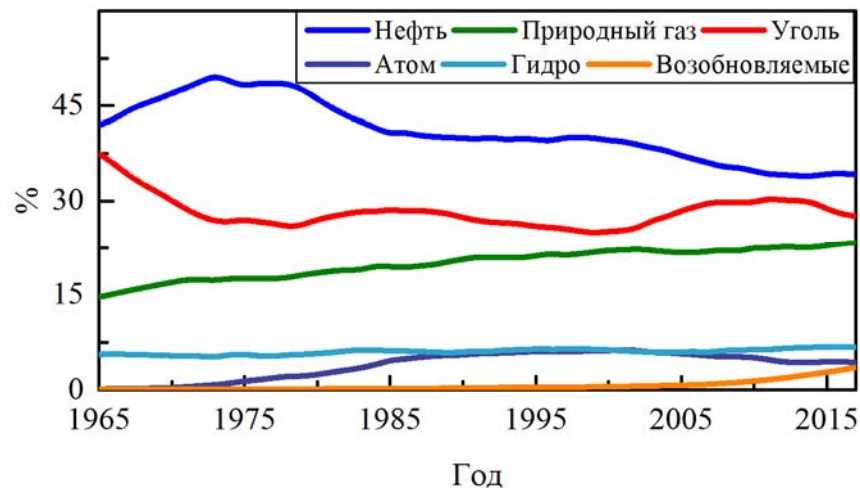


Рисунок 1.1. Динамика использования различных типов энергоносителей в мировой промышленности за последние полвека

До последнего времени постоянный рост потребностей человечества в энергии преодолевался, как правило, одним и тем же способом — освоением новых залежей или введением в промышленный цикл новых видов энергетических ресурсов с более высокими качественными характеристиками, открывающими при этом простор дальнейшему ускорению роста энергопотребления [1, 2, 59]. Однако кроме непрерывного технологического прогресса, постоянное повышение потребности человечества в энергии обусловлено ещё и перманентным ростом его численности. Резкий прирост

численности населения Земли за последние сто лет привёл к скачку потребления энергоресурсов [3, 6, 7]. За весь исторический период объём генерируемой и расходуемой энергии (как интегральный, так и среднелюдской) вырос примерно в 30000 раз (см. рис. 1.2). Различные статистические базы [1–4] ежегодно приводят данные по производству и потреблению энергии в разных странах и в целом по миру. Проведя анализ этих баз, можно прийти к выводу, что только за последние 30 лет потребление и производство энергии в мире увеличилось практически в полтора раза (так, в 1990 году мировое производство энергии [1] составило порядка 8795 млн тонн в нефтяном эквиваленте (Mtoe), а гарантированное непрерывное потребление — около 8761 Mtoe; но уже в 2017 году энергии производилось 14080 Mtoe при стабильном потреблении 14126 Mtoe), т. е. несмотря на череду экономических кризисов потребление энергии уже заметно опережает производство.

Мировое производство «первичной» энергии в основном задействует ископаемое топливо (нефть, уголь и природный газ), ядерные превращения и возобновляемые источники энергии (гидроэнергетика, биотопливо, солнечная энергия, энергия ветра, геотермальная энергия и другие) [1–5]. Из рис. 1.1 видно, что для производства всей энергии в 2017 году на долю органического топлива приходится 85 % (нефти — 34 %, природного газа — 23 %, угля — 28 %), атомной энергетики — 4 %, гидроэнергетики — 7 % и 4 % — на возобновляемые источники [1].

Большинство прогнозов сходятся на том, что темпы роста производства первичной энергии и её потребления, как минимум, сохранятся в ближайшем будущем, и мир будет по-прежнему полагаться на ископаемое топливо в качестве основного источника удовлетворения своих первичных энергопотребностей. Однако по мере освоения доступных к разработке месторождений нефти и газа доля угля в долгосрочной перспективе будет возрастать. Особенно это становится очевидным с учётом трендов последних лет, когда промышленно развитые страны стали массово отказываться от атомной энергетики [60, 61]. Постфукусимский синдром в энергетике привёл к тому, что ведущие мировые

компания-производители оборудования для энергетики снова обратили внимание на технологии переработки угля [37, 38].

Россия же, напротив, сделала ставку на дальнейшее развитие атомной энергетики. Согласно ряду принятых госпрограмм [62, 63], было развёрнуто массовое строительство новых атомных энергоблоков для замещения мощностей, выработавших свой ресурс. При этом, увеличенная мощность новых реакторов [64, 65] позволяет рассчитывать на существенный прирост вырабатываемой энергии. Все вышеперечисленное позволяет спрогнозировать, что в Российской Федерации доля атомной генерации в общем энергобалансе снижаться не будет. Однако общий рост промышленного производства обусловит опережающий рост потребности в первичной энергии.

Предполагаемые темпы роста запросов, как в масштабах России, так и мира, становится сложно покрывать в условиях сохранения экстенсивного пути развития энергетики. Исходя из конечности запасов энергоносителей на Земле, следует признать, что в будущем обеспечение экономики источниками энергии однозначно потребует интенсификации использования имеющихся и новых энергоресурсов. Это означает, в частности, что рано или поздно человечеству придётся разрабатывать технологии использования многих категорий ископаемых горючих углеводородов, классифицированных ныне как непригодные к промышленному применению или как промышленные отходы [66].

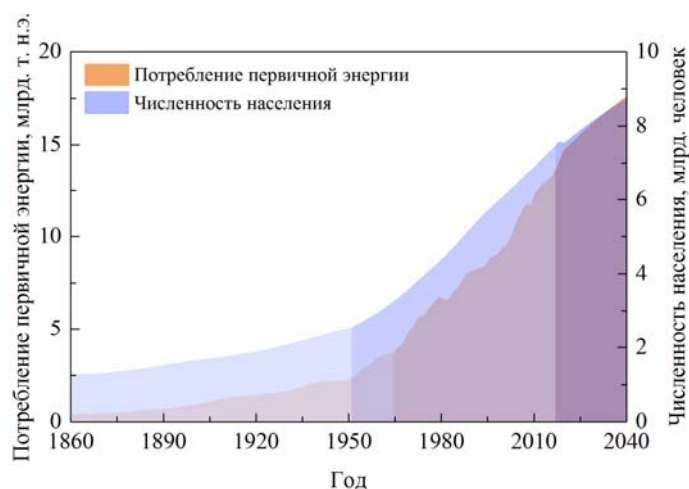


Рисунок 1.2. Корреляция численности населения Земли с ростом энергопотребления человечества

Согласно ряду прогнозов [60, 61, 67–69], к 2035 году новыми потребителями тепловой и электрической энергии станут порядка 1,3 млрд человек, не имеющих в настоящее время доступа к электроэнергии, 2,7 млрд человек, которые ещё "готовят на дровах", плюс ещё 1,6 млрд человек за счёт мирового прироста населения. Это приведёт к тому, что за обозначенный период потребление электроэнергии вырастет на 40–50 % с соответствующим приростом потребления первичных энергоносителей. В то же время, распределение данного прироста по территории Земли является сильно неравномерным в силу сложившегося распределения человеческой популяции. Предполагающийся в России рост потребления энергоносителей обусловлен в большей степени ростом промышленного производства, чем ростом численности населения. При этом, рост добычи ископаемого топлива в России и ряде других стран обусловлен ростом экспорта энергоносителей, в первую очередь нефти и газа [60, 67, 68]. Однако перманентный рост цен на нефть (и привязанной к ним цен на природный газ) привёл в последние годы к росту спроса на энергетические угли. Это, в принципе, позволяет диверсифицировать экспортную стратегию России, сокращая долю нефти и газа при снижении общего объёма экспорта энергоресурсов.

При критическом сценарии развития мировой экономики [60] прирост мирового энергопотребления в ближайшее десятилетие составит порядка 3000 Mtoe, а при благоприятном — 5500 Mtoe. Энергопотребление Европы и развитых стран Азии снижается во всех сценариях в силу общего замедления развития темпов промышленного производства. Прирост энергопотребления в Северной, Южной и Центральной Америке и на Ближнем Востоке в сравнении с периодом 1990–2015 годов также замедлится.

Различные оценки структуры энергопотребления по видам используемого топлива [61, 69] предполагают, что до 2040 года наибольший прирост придётся на газ. В результате доли ископаемых топлив выровняются: нефть, газ и уголь составят приблизительно по четверти мирового энергопотребления. Суммарная доля нефти и угля снизится с 59 % до порядка 52 %. Наиболее быстро (более, чем

второе) расширится использование возобновляемых источников энергии (ВИЭ): солнечной, ветровой, геотермальной энергии и других. Все вместе нетопливные источники энергии к 2040 году будут обеспечивать ещё примерно четверть спроса на энергию [60].

Тем не менее, ископаемые топлива до конца прогнозного периода останутся преобладающими в структуре мирового энергопотребления. Таким образом, в целом мировое энергопотребление по видам топлив станет наиболее диверсифицированным за всю историю статистически задокументированного развития энергетики [60].

Вместе с тем, ограниченность количества экономически выгодных месторождений традиционных ископаемых топлив на Земле (уголь, нефть, природный газ) означает частичную невозможность удовлетворения растущего спроса на первичную энергию уже в недалёком будущем. Массовое применение горючих газов в качестве моторного топлива, использование горючих отходов в отопительных системах и промышленных котельных установках [70, 71] позволит в будущем существенно сократить потребность в нефтепродуктах. Масштабное введение в промышленные циклы ранее не использовавшихся горючих отходов или низкосортных ископаемых топлив решит две самые яркие проблемы современной промышленности. С одной стороны, массовая утилизация производимых и уже накопленных отходов позволит сократить загрязнение окружающей среды, принявшее к началу XXI века глобальные масштабы. С другой — отходы могут стать глобальным источником новых видов топлива при условии разработки методов и технологий их оптимального использования. Очевидно, что данные виды горючих углеводородов были признаны отбросами в силу существенных сложностей их использования, однако развитие науки и технологий позволяет открыть новые пути освоения данного типа природных и антропогенных ресурсов.

Согласно [16], в мире ежегодно производится порядка 924 млн тонн отходов обогащения и переработки углей. В регионах традиционной угледобычи за прошедшие два века эксплуатации месторождений накопились сотни миллионов

тонн отвалов с различным уровнем энергетической насыщенности. Данный уровень запасов делает энергетическую ценность отвалов сопоставимой с ценностью типичного нового месторождения, разработка которого, однако, должна обойтись значительно дешевле.

Аналогично, отходы химической промышленности, отработанные моторные и различные технические масла, низшие фракции нефтепереработки и другие виды жидкой горючей органики накапливаются в мире сотнями тысяч тонн в год [72]. Такие отходы также могут использоваться в качестве компонентов вторичных органических топлив при наличии технологий их эффективного применения.

Разработка методов и технологий полноценной переработки горючих отходов, а также низкосортных ископаемых топлив (различных разновидностей бурых углей и торфа) в удобные для применения композитные смеси позволит расширить топливную базу энергетики, попутно сокращая уровень антропогенных выбросов. Появление новых прекурсоров потенциально дешёвых топлив откроет путь к доступной энергии в тех регионах, промышленная ценность которых минимизировалась по мере исчерпания выработанных залежей углей.

### **1.1. Использование различных видов органических топлив**

*Растительные топлива* представляют собой класс возобновляемых топлив, являющихся результатом биохимической конверсии энергии солнечного света в энергию химических связей ряда органических веществ. Данная конверсия происходит в ходе растительного фотосинтеза и дальнейших физико-химических преобразований в процессе жизнедеятельности растений [73, 74].

При нагреве свыше 150 °С начинается термическое разложение самых нестойких компонентов древесины (при этом выделяются CO, CO<sub>2</sub> и уксусная кислота). Температура эффективного пиролиза древесины составляет порядка 200–280 °С. В этом диапазоне температур происходит образование пирофорного древесного угля, который начинает очень эффективно поглощать кислород,

окисляющий углерод, что резко поднимает температуру дерева. Таким образом, в случае избытка кислорода древесина, нагретая до указанных температур, загорится, выделяя достаточно тепла для самоподдерживающегося горения [75, 76]. Горение при нормальных условиях является самым распространённым путём извлечения тепловой энергии из древесины.

Использование процессов пиролиза (газификации) древесины, как правило, направлено на получение ряда химических веществ и материалов, и не используется для производства тепла [77, 78]. Нагрев при недостатке кислорода до температур 280–460 °С приводит к разложению основного массива древесины с выделением CO, CO<sub>2</sub>, метана, различных эфиров, карбонильных соединений, ряда спиртов (преимущественно метанола) и образованию смол. При дальнейшем росте температуры (до 500 °С) происходит прокаливание твёрдого остатка с выходом ряда газов и образованием древесного угля (кокса). Обычно продукты пиролиза древесины распределяются в следующем соотношении: 25 % древесного угля, 50–55 % жидких продуктов (смолы, уксусная кислота и др.), 20–25 % газообразных продуктов (из них половина CO<sub>2</sub>, до трети CO, 10–25 % метана и других углеводородов и несколько процентов водорода). Состав продуктов пиролиза, равно как и баланс теплообмена при пиролизе, сильно зависят от типа древесины.

*Газообразные ископаемые топлива* (водород, метан и другие предельные углеводороды) являются самым эффективным и удобным видом углеводородного топлива. С одной стороны, газ лучше других типов топлив может смешиваться с кислородом, достигая рацемического соотношения по всему объёму камеры сгорания, что позволяет осуществлять самое эффективное горение, получая максимум энергии на единицу массы [79, 80]. С другой стороны, газообразные вещества очень удобно транспортировать (напрямую перекачивая по трубам, либо перевозя в баллонах в сжатом или сжиженном виде). Теплотворная способность и некоторые другие физико-химические параметры основных горючих газов приведены в таблице 1.2.

Природный газ образуется в недрах Земли при разложении органических веществ без доступа воздуха [81–83]. По оценкам British Petroleum [1], в литосфере Земли содержится до 187 трлн кубических метров природного газа. Россия является обладателем крупнейших в мире запасов этого ископаемого топлива (до 50 %).

Таблица 1.2. Состав и теплота сгорания горючих газов [79, 80]

Наименование газа		Природный	Коксовый (очищенный)	Доменный	Сжиженный (ориентировочно)
Состав сухого газа, % по объёму	CH <sub>4</sub>	94,9	22,5	0,3	4
	H <sub>2</sub>	–	57,5	2,7	Пропан 79, этан 6, изобутан 11
	CO	–	6,8	28	
	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	3,8	1,9	–	
	O <sub>2</sub>	–	0,8	–	
	CO <sub>2</sub>	0,4	2,3	10,2	
	H <sub>2</sub> C	–	0,4	0,3	
	N <sub>2</sub>	0,9	7,8	58,5	
Низшая теплота сгорания сухого газа, МДж/м <sup>3</sup>	Q <sub>nc</sub>	36,7	16,6	4	88,5

Горение природного газа является наиболее экологически чистым процессом получения тепла среди всех промышленных углеводородных топлив [84]. Образующиеся в процессе горения CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O являются низкорекреационными соединениями, естественным образом участвующими в круговороте веществ в природе. Отсутствие золообразования, высокая однородность процесса горения, а также лёгкость его регулирования сделали природный газ самым перспективным видом топлива, используемым как в промышленности, так и в домашнем хозяйстве. Природный газ самовоспламеняется при температуре порядка 650–700 °С при атмосферном давлении. При достижении такой температуры смесь природного газа с воздухом воспламеняется и горит до полного выгорания. Однако стоит отметить, что при концентрациях ниже 5–15 об. % газо-воздушная смесь не способна к



распространению пламени, т. е. горение будет нестабильным. Воспламенение концентрированной газо-воздушной смеси в замкнутом объёме может привести к объёмному взрыву, когда распространение фронта горения происходит со сверхзвуковой скоростью, а давление подскакивает на порядок [85].

Кроме природного газа в промышленности используется также ряд горючих газов, попутно образующихся в ходе различных технологических процессов (коксовый газ, пиролизные газы). Они образуются в ходе термохимической конверсии смесей углеводородов, улавливаются и используются, как правило, для производства тепла на том же производстве, снижая себестоимость основного продукта. Теплофизические параметры таких газов сильно зависят от состава исходного сырья и режима его переработки.

Отдельно стоит упомянуть синтез-газ, образующийся в ходе термохимического разложения различных топлив (древесина, каменные и бурые угли, нефтепродукты, другие углеводороды и различные отходы) в условиях недостатка кислорода [86]. Существенное отличие синтез-газа от, например, коксового газа в том, что он является основным, а не попутным продуктом конверсии углеводородов. Как правило, горючий синтез-газ представляет собой смесь водорода, оксида углерода (CO), метана и большого количества негорючих газов (CO<sub>2</sub>, водяной пар и малые количества вредных примесей вроде NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> и т.п.). Перед использованием синтез-газ осушают, после чего сжигают в газовых котлах либо используют для производства других продуктов.

Использование синтез-газа в качестве моторного топлива началось вследствие энергетических кризисов времён Первой и Второй Мировых войн. Дефицит нефтепродуктов вынудил ряд стран (Германия, СССР, Великобритания) освоить технологии конверсии в реальном масштабе времени древесины и углей в синтез-газ, который подавался в цилиндры ДВС [34–38]. Такое мобилизационное решение со временем трансформировалось в технологии газификации твёрдых и жидких топлив, применяемые по сей день в ряде стран.

*Жидкие ископаемые топлива* были освоены в качестве промышленного топлива в конце XVIII века. Нефть, как и природный газ — это продукт

высокотемпературной подземной конверсии органических и неорганических остатков в условиях высоких давлений. В отличие от газа, нефть представляет собой куда более сложную коллоидную смесь углеводородов с большим количеством неорганических примесей (серосодержащие соединения, различные оксиды и металлоорганические соединения). По данным British Petroleum [1] доказанные мировые запасы составляют в данный момент порядка 1650 млрд баррелей с заметной тенденцией ежегодного сокращения. Россия занимает шестое место в мире по количеству разведанных запасов нефти и является одним из крупнейших её экспортёров. Основные физико-химические параметры самых популярных жидких топлив приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3. Характеристики жидких топлив, получаемых из нефти [80, 81]

Топливо	Состав горючей массы, %				Зольность сухого топлива, $A_c$ , %	Влага рабочего топлива, $W_p$ , %	Низшая теплота сгорания рабочего топлива, МДж/кг
	Углерод $C_r$	Водород $H_r$	Сера $S_r$	Кислород и азот $O_r + N_r$			
Бензин	85	14,9	0,05	0,05	0	0	43,8
Керосин	86	13,7	0,2	0,1	0	0	43,0
Дизельное	86,3	13,3	0,3	0,1	Следы	Следы	42,4
Солярное	86,5	12,8	0,3	0,4	0,02	Следы	42,0
Моторное	86,5	12,6	0,4	0,5	0,05	1,5	41,5
Мазут	86,5	12,5	0,5	0,5	0,1	1,0	41,3

Температура самовоспламенения нефтепродуктов, используемых в качестве топлив, составляет от 490–530 °С для керосина до 510–640 °С для дизтоплива и 530–750 °С для бензина. При этих температурах происходит самовоспламенение паров жидкости над её поверхностью без воздействия открытого пламени. При контакте с открытым пламенем, как правило, происходит вспышка паров топлива ( $T_{\text{вспышки}} > 60\text{--}70$  °С для легковоспламеняющихся компонентов). Так же как и природный газ, пары летучих нефтепродуктов способны взрываться при внесении горячего предмета в облако паро-воздушной смеси. Бензин может взрываться при

концентрации паров 1–8,4 %, керосин — при 1,4–7,5 %, уайт-спирит — при 1,4–6 %.

*Каменный уголь* был массово освоен в качестве топлива для зарождающейся металлургии в начале XVII века. Величина запасов углей в мире, исключая экстремальные и недостаточно надёжные оценки, на данный момент определяется в 14000–16000 млрд тонн, что делает уголь самым «долгоиграющим» видом ископаемого топлива на перспективу ближайшего столетия [1, 87, 88]. Карта основных угольных месторождений на территории России показана на рис. 1.3.



Рисунок 1.3. Основные угольные месторождения России

Уголь — это результат процесса карбонизации растительного углерода под огромным давлением без доступа воздуха. Согласно современным воззрениям, накопление органических веществ в древних (400 млн лет) торфяных болотах привело к последующему формированию угольных пластов. Подобно нефти и газу, уголь — это сложная смесь углеводородов и негорючей органики, разделяемая на четыре класса: бурые угли (лигниты), каменные угли, антрациты и графиты [89–92]. Бурый уголь — это самый молодой вид угля, чья структура максимально подобна волокнистой текстуре древесины. Он содержит до 70 %

углерода, большое количество связанных летучих веществ (до 50 %) и воды (до 40 %). Повышенная влажность, большое количество негорючих примесей (до 40 % золы от сухой исходной массы) приводят к довольно низкой теплотворной способности бурых углей. В связи с этим, бурые угли не получили широкого распространения в качестве промышленного топлива. Они преимущественно используются как дешёвое топливо на местных тепловых станциях и котельных, агрегаты которых специально адаптированы к составу и свойствам данных углей. Вместе с тем, бурые угли используются в качестве сырья для химической промышленности. Они характеризуются повышенным содержанием фенольных, карбоксильных и гидроксильных групп, наличием свободных гуминовых кислот, содержание которых снижается с повышением степени метаморфизма с 64 % до 2–3 % и смол с 25 % до 5 %. На некоторых месторождениях мягкие бурые угли дают высокий выход бензольного экстракта (5–15 %), содержащего 50–75 % восков, и имеют повышенное содержание урана и германия [89]. Содержание азота в составе лигнита значительно уступает каменным углям, но при этом в нём существенно повышено содержание серы.

В России все бурые угли относятся к марке Б, тогда как мировая классификация подразумевает их разделение на марки и технологические группы [92]. Самое важное отличие бурого угля от каменного заключается в меньшем содержании углерода и значительно большем содержании битуминозных летучих веществ и воды. Этим объясняется, почему бурый уголь легче загорается, даёт больше дыма, запаха, а также выделяет мало тепла. Из-за высокого естественного содержания воды бурый уголь перед использованием высушивается, вследствие чего он превращается в рыхлую массу (крупнодисперсный порошок) по причине недостатка связующих веществ [93].

Из-за невысокой стойкости к окислению, бурые угли не могут долго храниться на открытой площадке. При относительно низких температурах (до 40 °С) и свободном доступе кислорода идёт процесс окисления с постепенным повышением температуры, что приводит к риску самовозгорания. Основные свойства торфа, бурых и каменных углей представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4. Основные физико-химические свойства каменных углей [89, 94, 95]

Вид топлива	Состав горючей массы, %					Влажность, %	Зольность, %	Выход летучих веществ, %	Низшая теплота сгорания, МДж/кг
	C <sub>г</sub>	O <sub>г</sub>	H <sub>г</sub>	N <sub>г</sub>	S <sub>г</sub>				
Торф	48-65	25-45	4,7-7	0,6-3,8	1,2-2,5	30-50	5-10	70	10-13
Бурый уголь	64-78	15-26	3,8-6,3	0,6-1,6	0,3-6	30-40	15-30	40-60	10-17
Каменный уголь	75-90	2-13	4-6	1-2,7	0,5-6	5-10	5-25	10-40	23-27
Антрацит	93-94	1-2	2	1	2-3	5-7	13-17	3-5	30-35

Более высокие степени метаморфизма углей достигаются на заметно больших глубинах залегания (от сотен метров до километров), где высокое статическое давление (0,2–0,3 ГПа) и температуры от 30 °С до 500 °С приводят к образованию богатого углеродом пласта каменного угля. Такие угли представляют собой породу преимущественно чёрного цвета, обладающую металлическим блеском и содержащую от 75 % до 92 % углерода (антрацит). Высокомолекулярные углеводороды в составе каменного угля представлены в основном ароматическими соединениями (бензолы, ксилолы, кумароновые смолы). Негорючие примеси каменных углей преимущественно состоят из кремния, алюминия, кальция, железа, серы, а также ряда других металлов и их оксидов (от 5 % до 45 % от сухой массы). При сгорании углей данные примеси образуют золу, которая в основном состоит из оксидов перечисленных веществ [89, 91]. Зольность свежедобытых углей достаточно сильно варьируется от месторождения к месторождению, выступая одним из факторов, на которых основывается их промышленная классификация. Каменные угли по мере роста содержания углерода и снижения количества летучих веществ подразделяются на 7 марок: длиннопламенные, газовые, жирные, коксовые, отощено-спекающиеся, слабоспекающиеся, тощие. Последними в ряду углей стоят антрациты, которые представляют собой твёрдую плотную породу, занимающую промежуточную стадию между каменными углями и графитом [89, 91]. Типичные антрациты

содержат менее 10 % связанных летучих веществ, до 1 % серы и 12–20 % золы. Вследствие высокого содержания углерода, а также однородности состава антрациты обеспечивают высокую температуру горения с минимальным дымообразованием. Однако устойчивое горение антрацитов требует постоянного подвода большого количества воздуха, что влечёт усложнение конструкции топочных агрегатов.

Непосредственно после добычи производится обогащение, т. е. разделение угля и пустой породы с помощью различных методов [96–99]. Самым популярным в России методом является флотационный, основанный на различии во взаимодействии углеродсодержащей и пустой породы с пузырьками воздуха, взвешенными в воде [99]. Куски угля дробятся до заданного размера и погружаются в воду с флотационным реагентом, где поток пузырьков воздуха захватывает уголь, вынося его на поверхность. Частицы пустой породы не прилипают к пузырькам и оседают на дно ёмкости.

Таким образом, достигается существенное снижение количества негорючего вещества в составе угольного концентрата и, как следствие, зольности до заданных параметров. Обогащённый уголь проще транспортировать, а его теплофизические свойства имеют намного меньший разброс. Отходы углеобогащения представляют собой угле-шлаковую смесь разной дисперсности и с различным содержанием горючих веществ. Такие отходы складировются под открытым небом на полигонах утилизации. После высыхания они служат источником пылеобразования, а также источником повышенной пожарной опасности в силу того, что содержащийся в них мелкодисперсный уголь подвержен окислению под действием солнечного нагрева, приводящему к самовозгоранию отвалов.

Применение угольной пыли или угля мелких фракций, долгие годы считавшихся бесполезным балластом, получило бурное развитие во втором десятилетии XX века, когда были разработаны топки для факельного сжигания угля в пылевидном состоянии [100, 101]. Это позволило, с одной стороны, повысить КПД использования углей до 35–40 %, а с другой — внедрить в

энергетику ранее не востребованные низкосортные угли и несортовую мелочь. Такой шаг высвободил сортовые угли и антрациты для применения в других областях.

В итоге, можно заключить, что развитие угольной энергетики, и поныне базирующейся на технологиях сжигания углей, шло по традиционному пути использования самых удобных и легкодоступных разновидностей топлива. По мере развития технологий происходило разделение углей на промышленные классы, которые находили самостоятельное применение согласно их свойствам. Однако начиная с определённого момента (начало XX века) началось широкомасштабное применение тех продуктов угледобычи, которые были ранее классифицированы как бесполезные отходы. Технологии слоевого горения, основанные на естественной тяге, заменялись технологиями с форсированной тягой и, далее, угле-пылевыми технологиями сжигания. Наряду с развитием этого направления тривиального использования углей в качестве источника тепла развивались термохимические технологии конверсии углеводородных топлив, позволившие сделать следующий шаг на пути повышения эффективности использования ископаемых топлив.

Одна из самых распространённых технологий промышленного применения углей, напрямую не связанного с теплоэнергетикой — коксование каменного угля [102]. Нагрев шихты в течение 14–16 часов до 900–1100 °С при минимальном доступе воздуха приводит к испарению, термическому разложению и выходу из угля остатков воды, CO и CO<sub>2</sub> (пока температура не достигает 250 °С), ароматических углеводородов, соединений азота и фосфора (~350 °С). При 500 °С происходит спекание остатка и образование полукокса, при дальнейшем росте температуры (до 700 °С) выделяется водород и образуется коксовый остаток [103].

Стоит отметить, что удельная теплота сгорания коксового газа (~35 МДж/кг) зачастую превышает теплоту сгорания исходной шихты. Данный факт, как и в случае с природным газом, объясняется высокой смешиваемостью горючего с окислителем, а также высокими тепловыми эффектами окисления

основных компонентов коксового газа (содержащего до 51 % водорода, до 34 % метана, до 10 % CO и до 5 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).

Таким образом, в последнее время основными потребителями угля в России являются энергетика (до 30–35 % добываемого угля), металлургия в лице коксохимических заводов (12–14 % добычи) и химическая промышленность (до 5 % добычи). Также порядка нескольких процентов добываемого угля используется населением для отопления [104]. В перспективе планируется расширение производства продуктов глубокой переработки угля, т. е. доля потребления, занятая химической промышленностью будет расти. С этой точки зрения вызывают интерес новые технологии переработки углей, а также отходов углеобогащения, позволяющие более полное использование углеводородов, а также негорючих компонентов угля.

## **1.2. Перспективные технологии переработки угля**

После крупной аварии 2011 года на АЭС Фукусима-1 и последующего сокращения программ развития атомной энергетики возник новый всплеск интереса к каменному углю как к энергетическому топливу. Это, в свою очередь, снова подстегнуло развитие технологий экологически чистого и высокоэффективного получения тепловой энергии из углей. С одной стороны, достигнутое в течение XX века понимание процессов, протекающих при горении углей, позволило получить достаточно высокие значения КПД при простом сжигании углей в топочных агрегатах различной конструкции. Оптимизация условий, при которых происходит зажигание и горение топлива позволяет создавать специализированные агрегаты, способные выжечь практически весь углерод (уровень механического недожога не выше 2 %). Однако сложность состава углей (когда оптимальные температуры сгорания связанных ароматических углеводородов существенно отличаются от необходимых для горения коксового остатка) приводит к тому, что низкорекреационные топлива (антрациты, полуантрациты с содержанием летучих соединений менее 15 %, низкосортные угли и водо-угольные смеси) выгорают при традиционных



топочных температурах не полностью. Недожог антрацитов при температурах ниже 1700 К может достигать 6 %. Повышение рабочих температур в камерах сгорания позволяет снизить недожог до 2–4 %, однако это связано с переходом на технологии жидкого шлакоудаления, что удорожает конструкцию агрегатов [105, 106] и резко повышает производство оксидов азота. Использование же в качестве топлив угольных отходов, имеющих низкую реакционную способность и высокую зольность, требует существенной модификации топочных агрегатов и, в первую очередь, систем подачи топлива. Повышение специализации топочных агрегатов для применения оптимальных условий сжигания конкретных марок углей позволяет повысить их эффективность ещё на несколько процентов, но существенно удорожает процесс как с точки зрения капитальных вложений, так и с точки зрения экологии и топливной логистики.

Решение проблемы видится в широком внедрении технологий комплексной переработки углей в энергетике вместо их тривиального сжигания. Создание многоступенчатого процесса термической обработки угля, где на каждой стадии создаются оптимальные условия для выделения сначала летучих компонентов (как горючих, так и негорючих), пиролиза и дожига связанных углеводородов и, наконец, сжигания коксового остатка позволяет получить максимально высокие КПД при получении первичного тепла. Применение технологий газификации углей, т. е. высокотемпературной конверсии их органической части в смесь горючих газов, позволяет, с одной стороны, получить все положительные особенности газообразных топлив. С другой стороны, первичный генераторный газ обладает довольно низкой теплотворной способностью, требует осушения и очистки от вредных примесей. В результате, процесс получения тепла из угля существенно усложняется, требуя применения высокотемпературных систем высокого (до 200–300 атм.) давления с соответствующими капитальными затратами и организационными мероприятиями.

Известные на данный момент самые современные реализованные проекты тепловых электростанций на принципе комплексной газификации углей [37, 38] показали уровень конечного КПД при получении электроэнергии около 50 %. Именно такой уровень эффективности заявляется для промышленной электростанции Mitsubishi-Hitachi, построенной в Японии в 2013 году и использующей в теплогенерирующей части оригинальный цикл комплексной газификации угля [106]. На первом этапе реализации заложенных идей КПД станции достиг 47 %. В данный момент внедряется ряд новых решений на основе технологии Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) с чисто кислородным дутьём, что должно позволить преодолеть психологический порог эффективности в 50 %. Схема данного комплекса, а также его общий вид представлены на рис. 1.4.

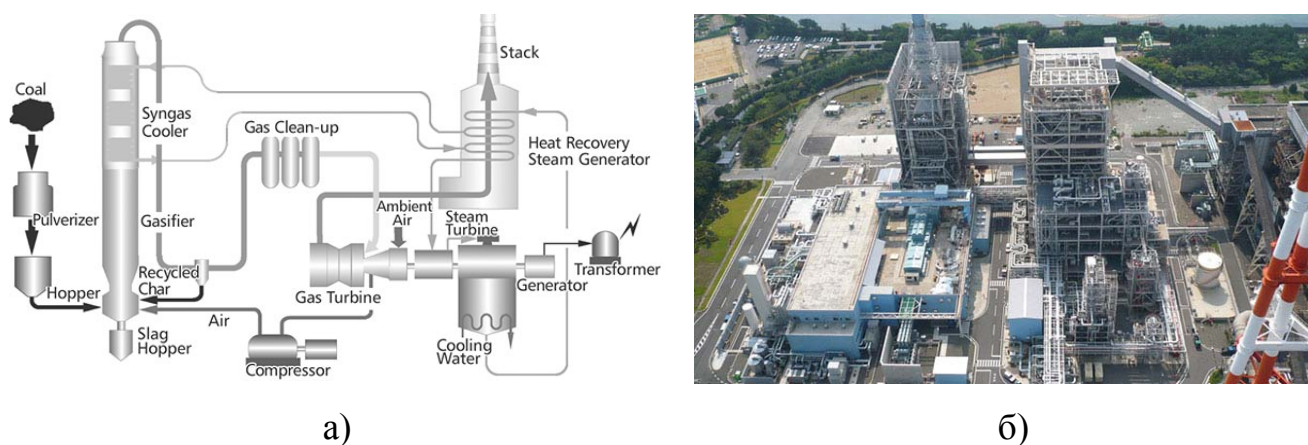


Рисунок 1.4. Схема комплекса Mitsubishi-Hitachi для производства электроэнергии на основе технологии комплексной газификации угля (а), а также его внешний вид (б)

Данная технология кроме практически полного использования тепла позволяет осуществлять высокоэффективный сбор и использование/утилизацию попутных продуктов конверсии угля (сера, оксиды металлов, смолы и прочее). Ключевым элементом технологий, основанных на принципе газификации топлив, является реактор-газификатор (Gasifier на рис. 1.4 а), где реализуется многостадийный процесс термического разложения сложных углеводородов, а также частичного окисления углеродного остатка. Данный комплекс работает с

высокосортными энергетическими углями или антрацитами, что вместе с существенными капитальными вложениями задаёт достаточно длительный срок его окупаемости.

Принцип работы газогенератора известен достаточно давно [107], однако конкретные схемы реализации газификаторов отличаются как распределением температур в колонке реактора, так и типом топливной смеси, режимом горения и передачи тепла, типом газифицирующего агента, рабочими давлениями и температурами. В общем виде типичный газогенератор представляет собой вертикальную колонку, заполняемую размолотой шихтой (смесь угля, негорючего наполнителя, обеспечивающего лучшую проницаемость слоя для проходящих газов, и различных сорбентов для поглощения вредных продуктов газификации). В рабочем объёме различных типов газогенераторов может поддерживаться давление от одной до 250–300 атмосфер в зависимости от выбранного процесса газификации. Газификация углей может происходить в плотном слое, кипящем слое, в потоке, либо в расплаве с использованием воздушного, кислородного, парового дутья, либо их комбинации. Рабочие температуры могут существенно различаться для выбранного процесса. По принятой классификации газификация бывает низкотемпературной ( $T < 1100 \text{ K}$ ), среднетемпературной (1100–1600 K) и высокотемпературной ( $T > 1600 \text{ K}$ ).

При газификации в неподвижном слое (например, процесс Лурги и его производные) нагрев шихты (крупного помола с размером кусков угля порядка 5–30 мм) в колонке идёт за счёт подачи горячего окислителя извне, а также за счёт горения части топлива в нижней части колонны реактора (см. рис. 1.5а). Горячие продукты сгорания, а также нагретый ими газифицирующий агент (обычно воздух+водяной пар, либо кислород+пар) проходят через поры в шихте по колонне, нагревая весь слой. Возникающие при нагреве топлива экзотермические реакции окисления дополнительно нагревают слой, ускоряя протекающие химические процессы. Таким образом реализуется зонированное распределение температур шихты по вертикали [34, 35].

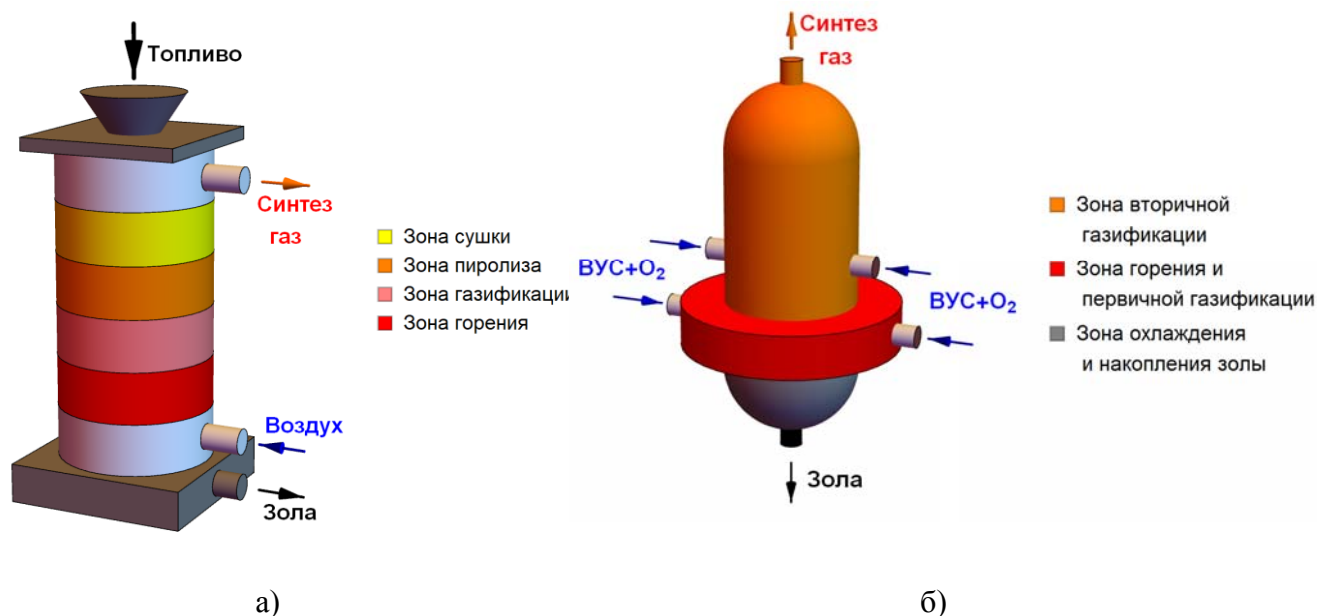


Рисунок 1.5. Схема газогенераторной колонны при газификации с плотным слоем (а) и в газопылевом потоке (б). Цветом отмечены функциональные (температурные) зоны

В жёлтой зоне происходит сушка топлива, а ниже, где температура достаточно для пиролиза связанных углеводородов, происходит выход летучих соединений из угля и их разложение на простейшие углеводороды, CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>, которые вместе с теплоносителем протекают по объёму колонны. В средней части колонны температура шихты повышается, активизируются процессы разложения оставшихся углеводородов (оранжевая зона) и окисления коксового остатка (розовая зона). В зоне горения топлива (красная зона) температура достигает максимума, где и происходит основной нагрев газифицирующего агента, идущего из зоны дутья (голубая нижняя зона). Зольный остаток удаляется из нижней части газогенератора с помощью специальных устройств. Генераторный газ (синтез-газ, сингаз), проходя сквозь слой шихты, остужается до температуры менее 1000 К, после чего подаётся на системы осушения, охлаждения и очистки (удаление серы, смол и пыли). Отбор тепла при охлаждении синтез-газа позволяет как производить попутный нагрев газифицирующего агента, так и задействовать промежуточные силовые агрегаты. Прошедший обработку синтез-газ подаётся потребителю (как правило, в топку основного котла).

Такие газификаторы достаточно просты и используются в ряде промышленных процессов, а также в исследовательских целях. Стоит отметить, что масштабирование производительности газогенератора, работающего по приведённой схеме (рис. 1.5 а), является очень сложной и зачастую нерешаемой задачей.

Газификация в кипящем слое происходит подобно описанному выше процессу в неподвижном слое, но шихта измельчается гораздо сильнее (0,5–5 мм). Топливо подаётся в колонну газогенератора в восходящем потоке парогазовой смеси, где и происходит его псевдо-ожижение. Вследствие меньшего размера частиц поверхность реагирования топлива в данном процессе многократно превосходит ранее описанные методы, что обеспечивает большую степень конверсии горючей части топлива за то же время.

Газификация в пылевом потоке в настоящее время наиболее распространена, и именно этот процесс используется в ходе выработки электроэнергии с использованием цикла IGCC [34, 35]. Угольная пыль (в сухом виде, либо в виде водо-угольной суспензии) вдувается в реактор вместе с потоком кислорода. Высокие температуры в факеле горения топлива (до 2000 К) при давлениях порядка 20-80 атмосфер приводят к ожижению золы, которая охлаждается и гранулируется после удаления из газогенератора. При таких температурах достигается высокая степень конверсии углерода, производится синтез-газ, минимально загрязнённый различными смолами. С другой стороны, столь экстремальные условия приводят к высокому износу конструкций газогенератора, увеличивая текущие расходы.

Двухстадийные процессы газификации, например, технология разработанная фирмой Destec (см. рис. 1.5 б), позволяют выполнить высокоэффективную конверсию водо-угольных суспензий (~60 масс. % твёрдой части) в синтез-газ при использовании дутья кислородом высокой чистоты. Процесс протекает при температурах порядка 1650 К и давлении 27 атм. Топливная суспензия подаётся в нижнюю часть газогенератора в смеси с кислородом. Происходит частичное окисление угля с выделением тепла.

Неочищенный высокотемпературный синтез-газ поступает в верхнюю часть реактора, куда дополнительно подаётся топливная суспензия. В ходе протекающих химических превращений теплота сгорания получаемого синтез-газа растёт, а температура снижается за счёт протекания ряда эндотермических реакций.

Основным недостатком технологий газификации в газопылевом потоке является необходимость использования чистого кислорода и высокое содержание диоксида углерода в получаемом синтез-газе. При этом достигается достаточно высокая эффективность утилизации попутного тепла и простота конструкции систем подачи топлива, которые во многом подобны угле-пылевым топочным системам.

Системы газификации угля в расплаве представляют собой реализацию методов попутной конверсии углеводородов с использованием тепла расплавленного металла. Угольная шихта добавляется в расплав железа, а горячий синтез-газ собирается в верхней части рабочего объёма. Такие комплексные решения применяются для повышения рентабельности плавильных комбинатов. Так, в ЮАР была реализована установка, способная перерабатывать до 300 тыс. тонн угля в год, выдавая порядка  $1650 \text{ м}^3$  синтез-газа на тонну горячего металла. Данная технология требует очень высокой стабильности поля температур в ванне рабочего объёма, но является достаточно привлекательной из-за возможности использования низкорреакционных высокосолевых топлив (например, отходов обогащения углей).

Синтез-газ, получаемый в таких установках на этапе пиролиза летучих компонентов свежезагруженного угля, содержит большое количество  $\text{CO}_2$ . Данная газовая смесь вдувается в область расплава, где идёт основная часть процесса — газификация коксового остатка. На этом этапе синтез-газ обогащается большим количеством оксидов азота и серы. Это происходит вследствие очень высоких рабочих температур на финальном этапе газификации с использованием кислородного дутья ( $\sim 2000 \text{ K}$ ). Однако такие экстремальные условия позволяют получить в итоге восстановительный газ, содержащий до 95 % смеси водорода и

монооксида углерода. Технологии газификации в расплаве на данный момент не получили большой популярности в силу низкой проработанности вопросов управления процессом производства синтез-газа.

Состав синтез-газа, получаемого при конверсии углей газовой группы в простых установках с плотным слоем или с псевдокипящим слоем, обычно включает порядка 25–27 об. % CO, до 15 об. % водорода, 2–3 об. % метана, до 5 об. % CO<sub>2</sub> и порядка 50 % азота с включением долей процента сернистого газа и кислорода [107]. При конверсии антрацитов получается похожая картина, но в синтез-газе содержится в 4–5 раз меньше метана и больше диоксида углерода. Конверсия торфа и бурого угля позволяет получать генераторный газ, в основном содержащий до 30 об. % CO, до 15 об. % водорода, ~3 об. % метана и до 10 об. % CO<sub>2</sub>. Естественно, что состав продуктов газификации сильно зависит от состава исходной смеси. Добавление водяного пара позволяет повысить содержание CO и водорода со снижением температуры в зоне восстановления и ростом теплоты сгорания полученного синтез-газа.

Все описанные в данном разделе методы газификации твёрдых топлив используют *автотермический* режим [31-38], когда тепло для конверсии основной массы топлива получается за счёт сгорания его малой части. Согласно вышеуказанному типовому составу синтез-газа, порядка 30 % энергии, запасённой в исходном топливе, тратится на его конверсию. Это, несомненно, снижает привлекательность технологии. Однако успехи, достигнутые в технологиях использования попутного тепла, позволили существенно повысить энергетическую эффективность газогенераторов именно в применении к энергетике. Задачи снижения затрат на конверсию топлива являются одними из важнейших в данной области.

Другой крупной проблемой, стоящей на пути широкого внедрения газификации твёрдых топлив в промышленность и энергетику, является необходимость сооружения высокотемпературных реакционных объёмов, где поддерживается очень высокое давление (до 80 атм.). Крупномасштабные реакторы, работающие по процессам Лурги, Фишера-Тропша и прочих допускают

достаточно низкую манёвренность в плане производительности. Процессы запуска и, тем более, остановки промышленного газогенератора представляют технически сложную задачу, требующую длительного времени (для остывания). С другой стороны, при необходимости перезапуска расхолаженного реактора зачастую приходится произвести цикл работ сравнимых по трудозатратам с его постройкой. Лабораторные стенды, а также установки, работающие при атмосферном давлении, не могут похвастаться высокой степенью конверсии органической части топлива. При этом, состав синтез-газа становится существенно обогащенным диоксидом углерода, что дополнительно снижает его калорийность.

Резюмируя обзорную часть работы, стоит отметить, что исходя из перспектив топливного рынка, роста потребностей мировой экономики в первичной энергии, а также текущих и перспективных трендов развития энергетики интерес к технологиям эффективного использования твёрдого ископаемого топлива будет расти и далее. Расширение использования низкосортных топлив (бурые угли и торфы) и отходов углеобогащения (фильтр-кеки, шламы) требует дальнейшего совершенствования технологий глубокой переработки топлив и, в первую очередь, их газификации. Более широкое применение газогенераторов в качестве первой ступени преобразования ископаемого твёрдого топлива в тепло позволит более широко внедрять на местах угольное отопление энергетических агрегатов. Применение синтез-газа позволит развивать угольную инфраструктуру, не вступая в конфликт с широкомасштабным переходом промышленных и бытовых систем на природный газ.

Использование аллотермических методик, опирающихся на возобновляемые источники тепла, позволит создать высокоманёвренные в плане рабочих режимов газогенераторы. Применение солнечных концентраторов, геотермальных подогревателей и других источников может инициировать существенное продвижение газификационных технологий в плане экономической и экологической эффективности. Оптимизация процессов конверсии твёрдого



топлива для работы при атмосферном давлении позволит существенно снизить капитальные затраты на сооружение реакторов, а также снизить уровень их взрыво- и пожароопасности.

### **1.3. Использование светового излучения для зажигания углей**

Для подвода тепла к топливу в ходе аллотермического процесса газификации используются различные способы теплопередачи (контактный нагрев, нагрев излучением). Одним из удобных и достаточно проработанных способов является нагрев порции топлива лазерным лучом. Известен ряд исследований, в которых частицу угля зажигали непрерывным [108, 109] или импульсным лазерным излучением [110, 111]. Необходимым условием зажигания является превосходство входящего теплового потока над разнообразными потерями тепла. Высокая направленность лазерного излучения в данном случае требует организации нескольких источников нагрева с разных сторон от объекта (например, освещение спереди и сзади), либо высокого избытка мощности потока излучения, падающего с одной стороны [112, 113]. При этом, основное воздействие теплового потока на порцию топлива является локализованным преимущественно вблизи облучаемой поверхности.

Для зажигания объекта необходимо, чтобы ширина лазерного пучка превосходила размер объекта, в этом случае реализуется максимально эффективный общий нагрев. Однако известно множество работ, посвящённых преимущественно задачам лазерной резки и лазерной сварки, в которых рассматривается точечный лазерный нагрев [114, 115].

Поглощение энергии светового потока в непрозрачном теле описывается законом Бугера [116], согласно которому интенсивность излучения экспоненциально падает по мере углубления в вещество. Частица угля, выглядящая чёрной при освещении белым светом, имеет коэффициент поглощения близкий к единице во всем видимом спектре. Полное поглощение светового потока углём происходит в тонком приповерхностном слое (до 10 мкм). Однако не стоит также забывать, что существенная часть света отражается даже

от объектов с сильно неоднородными поверхностями, так что доля падающего светового потока, поглощённая веществом, заметно ниже 100 %.

Известен ряд работ, проделанных советскими физиками [117], где рассматривается взаимодействие мощного лазерного пучка с частицами угля. В [118] показано, что излучение лазера может запускать термохимическую реакцию окисления углерода  $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ . Протекание этой реакции сильно зависит от размера частиц угольной пыли и интенсивности излучения.

Упоминания об исследованиях взаимодействия сфокусированных световых пучков с протяжённым слоем угля, имеющим высокое содержание влаги, практически отсутствуют в SCOPUS, т. е. нагрев макроскопических порций водо-угольных суспензий с помощью светового пучка исследован недостаточно.

Обобщая все вышесказанное, можно заключить, что использование светового излучения (и прежде всего лазерного) для нагрева жидких топливных смесей в ходе их высокотемпературной конверсии в синтез-газ является достаточно обоснованным решением. Потенциал такого механизма теплопередачи позволяет успешно осуществлять нагрев как малых порций вещества (в ходе лабораторных исследований), так и больших объёмов при создании промышленных установок для переработки отходов.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Характеристики исходных топлив

Одним из недооценённых источников энергии, доступных человечеству, являются низкосортные ископаемые топлива (торфы и бурые угли), промышленное применение которых тормозится из-за ряда их недостатков. Такие топлива обладают низкой калорийностью и высокой зольностью, которые делают невозможным их применение в топочных агрегатах, рассчитанных на использование энергетических углей [89, 94, 95]. С другой стороны, отходы углеобогащения (фильтр-кеки, угольные шламы) обладают совокупностью похожих свойств, что позволяет рассматривать данные топлива как представителей одного класса энергоносителей. Высокая доступность как одних (добыча преимущественно открытым способом), так и других (огромные накопленные запасы и постоянное воспроизводство) позволяют рассматривать такие топлива как дешёвый и достаточно распространённый вид энергоносителей.

Потребность разработки эффективных и экологически чистых технологий получения тепла из таких низкосортных топлив, а также стремление получить достаточно универсальный метод, заставляют отказаться от технологий непосредственного сжигания в пользу газификации. С учётом того, что данные топлива изначально обладают высокой влажностью, имеет смысл рассмотреть их применение в виде водо-угольных суспензий. Присутствие водяного пара в ходе высокотемпературной конверсии позволяет получать синтез-газ с высоким содержанием CO и H<sub>2</sub> [31-38]. Такой состав потенциально обещает достаточно высокую теплотворную способность наряду с низкой пожароопасностью исходного топлива при долговременном хранении. Таким образом, топливо перед конверсией не требует предварительной сушки, однако оптимальная для конверсии влажность каждого из видов топлив является предметом изучения.

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны: фильтр-кек каменного угля марки «Г», который является одним из самых

распространённых энергетических углей в России и в мире; бурый уголь марки «Б2» с разреза Бородинский Красноярского края; торф с месторождения «Аркадьевское» Томской области [118-121]. В данной работе использовался фильтр-кек с обогатительной фабрики шахты им. Кирова Кемеровской области. Он представляет собой желеобразную массу чёрного цвета (см. рис. 2.1), состоящую из угольного порошка, смешанного с водой и флокулянтами, обеспечивающими разделение угля и пустой породы в процессе флотации. В результате, водо-угольная суспензия с содержанием воды порядка 40 масс. % является очень стабильной и может храниться в течение нескольких суток без расслаивания.

Как сказано в разделе 1.1, фильтр-кеки образуются в результате промывания угольной породы водой, содержащей поверхностно-активные вещества (пенообразователи). Вода захватывает мелкие фракции породы и для очистки подаётся сначала в баки-отстойники, после чего отстой фильтруется с помощью ленточных пресс-фильтров.

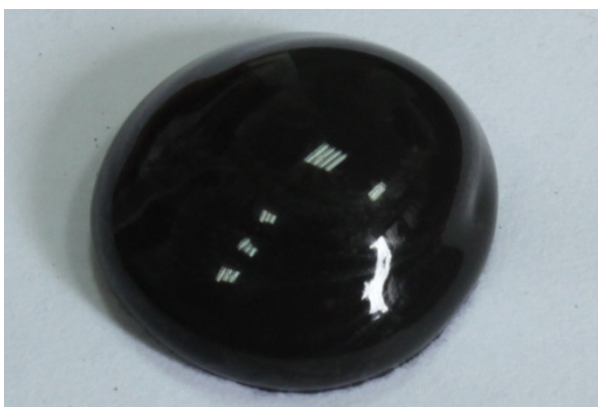


Рисунок 2.1. Внешний вид порции топлива, приготовленной из фильтр-кека каменного угля марки «Г»

Средний размер частиц угля в данной суспензии составляет порядка 120 мкм, что обусловлено конструкцией сит и фильтров на обогатительной фабрике. Такая дисперсность вместе с вязкостью порядка 0,5–2 Па·с позволяет использовать данное топливо как в тонкораспылённом виде, так и в виде крупных порций.

Результаты технического анализа и элементного анализа состава образцов торфа, бурого угля и фильтр-кека приведены в таблице 2.1 и таблице 2.2. Массовая доля угля в исходном состоянии составляет от 50 до 60 %, при этом доля связанных летучих углеводородов составляет свыше 40 масс. % от всей массы органической части угля. Таким образом, газификация данного топлива будет происходить в два чётко различимых этапа:

- пиролиз и выход связанных ароматических углеводородов;
- газификация коксового остатка.

Из ряда предыдущих исследований [31-38] известно, что данные стадии реализуются при существенно различных температурах. Если реакции пиролиза в целом являются эндотермическими, то окисление кокса идёт с выделением тепла. Высокая зольность данного топлива приводит к тому, что процесс разогрева и дальнейшей газификации объёмного образца будет существенно ограничиваться возникновением зольной оболочки на поверхности порции топлива. В таком случае работа с мелкими порциями (каплями) фильтр-кека становится предпочтительнее, чем работа с объёмным слоем.

Содержание углерода и водорода в сухом фильтр-кеке позволяет ожидать их соотношение в составе синтез-газа порядка 8:1 (при конверсии суспензии с 40 масс. % воды) и более в пользу углерода.

Таблица 2.1. Результаты технического анализа образцов торфа, бурого угля и фильтр-кека

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 теплоёмкость, Дж/(кг·К) (при 20 °С)	1670-2090	1510-3140	1300-1650

Таблица 2.2. Результаты элементного анализа состава образцов торфа, бурого угля и фильтр-кека

Образец	$C^{daf}, \%$	$H^{daf}, \%$	$N^{daf}, \%$	$S_t^d, \%$	$O^{daf}, \%$
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

Бурый уголь (см. рис. 2.2) приготавливался таким образом, чтобы получить влажную смесь, размеры твёрдых частиц которой подобны указанным для порошка фильтр-кека. В первую очередь он перемалывался с помощью роторной мельницы, сито которой позволяло получить порошок со средним размером частиц 80–140 мкм. Собственная влажность образца периодически контролировалась, при приготовлении оптимальной смеси производилось добавление нужного количества воды с последующим длительным (порядка 15 минут перемешиванием с помощью механического миксера). В итоге, получалась густая влажная смесь, по консистенции напоминающая сухую глину, которая легко прессовалась и формовалась. Финальная влажность варьировалась в пределах 20–40 масс. % с целью выбора такой смеси, которая при газификации позволяет получить максимальную концентрацию СО в составе синтез-газа. Стоит отметить, что вязкость суспензии, приготовленной из бурого угля, оказывается заметно выше, чем при использовании фильтр-кека. Это связано преимущественно с тем, что вода гораздо лучше впитывается в поры бурого угля.



Рисунок 2.2. Внешний вид порции топлива, приготовленной из бурого угля

Как видно из таблицы 2.1, высшая теплота сгорания бурого угля достаточно близка к данному параметру использованного фильтр-кека, т. е. образцы содержат

сопоставимые запасы первичной тепловой энергии. Однако существенная разница других теплофизических параметров заставляет предполагать заметное различие в динамике термохимических процессов. Сопоставление элементного состава бурого угля и фильтр-кека (см. таблицу 2.2) заставляет предполагать смещение углерод-водородного баланса синтез-газа, полученного из бурого угля, в сторону водорода при сопоставимой влажности образцов. Однако существенное различие химического состава данных образцов (элементы образуют существенно различные соединения) не позволяет делать сколько-то обоснованные предположения.

С другой стороны, существенное различие зольности данных топлив предполагает большую разницу в динамике окисления, так как на одну и ту же массу окисляемой органики приходится существенно различная масса пассивного балласта, который может играть роль теплоизолирующей прослойки при достаточно большой толщине слоя топлива.

При приготовлении образцов на основе торфа производился аналогичный помол (размер частиц 80–140 мкм.), после чего добавлялась вода для получения требуемого состава. Внешний вид образца топлива представлен на рис. 2.3. Торф впитывает воду ещё сильнее, чем бурый уголь, поэтому исходное топливо представляло собой рыхлую влажную массу во всем диапазоне использованных влажностей. Под действием давления топливная смесь может менять плотность в довольно широких пределах, что автоматически отражается на теплофизических характеристиках топлива и, следовательно, на динамике его прогрева.



Рисунок 2.3. Внешний вид порции топлива, приготовленной из торфа

В отличие от бурого угля, который по элементному составу довольно близок к отходам обогащения каменного угля, торф демонстрирует существенные отличия. Углерод-водородный баланс ещё больше смещён в пользу водорода, содержание связанного азота в шесть раз превышает наблюдаемое у бурого угля (и на порядок превосходит фильтр-кек). Содержание связанного в торфе кислорода в 2–2,5 раза больше, чем в образцах углей, что составляет разительный контраст с соотношением концентраций серы (торф в среднем содержит её в три раза меньше). Таким образом, стоит ожидать, что синтез-газ, получаемый из торфа будет максимально обогащён водородом при минимальном содержании оксидов серы.

Таким образом, три рассмотренных образца, с одной стороны, являются представителями одних из самых массовых классов ископаемого топлива и самых широко распространённых горючих промышленных отходов, а с другой — позволяют сделать общие заключения о применимости предложенного метода для ископаемых топлив, находящихся на различных стадиях метаморфизма.

## **2.2. Методика приготовления образцов топлива**

Приготовление топлив для проведения экспериментальных исследований осуществлялось в лабораторных условиях при температуре 293 К, давлении 101,3 кПа и влажности 80 %. Методика приготовления включала следующие этапы:

1. Измельчение насыпной массы сухих низкосортных топлив до образования однородного порошка. Ископаемое топливо (торф и бурый уголь) доставлялось в лабораторию в виде небольших кусков (размером до 100 мм). Первым этапом измельчения было обычное дробление до более мелких кусков (размером до 10 мм). Следующий этап измельчения ископаемого топлива осуществлялся с использованием быстроходной роторной мельницы Pulverisette 14, скорость вращения ротора которой составляет 6000–20000 об/мин. Образовавшийся измельчённый пылеобразный порошок с использованием сита лабораторного РЛ-1 и набора сит (ГОСТ Р 51568-99) просеивался до



среднего размера 80–140 мкм для обеспечения одинаковой дисперсности всех трёх типов образцов. Такая степень помола была необходима для того, чтобы уменьшить влияние неоднородностей на динамику процесса конверсии, а также ограничить влияние инородных (неорганических) включений в породе.

2. Приготовление топливной смеси с заданной влажностью. Топливная суспензия на основе фильтр-кека использовалась в исходном влажном виде, однако её влажность периодически контролировалась взвешиванием до и после полной сушки (при  $T \sim 380\text{--}400\text{ K}$ ). Для рассматриваемой партии фильтр-кека каменного угля марки «Г» она составляла 36–40 %. Топливная смесь на основе бурого угля и торфа готовилась путём смешивания сухого порошка с водой. Влажность варьировалась от 10 % до 40 %, с целью обеспечения максимальных концентраций оксида углерода в составе синтез-газа. Вся масса экспериментальных исследований производилась при найденной влажности топливной смеси, обеспечивающей наилучшее соотношение концентраций  $\text{CO}/\text{CO}_2$ . Порошок перемешивали с водой механическим миксером в течение 15 минут, что позволяло получить однородную влажную массу (суспензию), не расслаивающуюся в течение суток. Перед каждой серией экспериментов подготавливалась новая суспензия, чтобы исключить влияние возможного просыхания приготовленных образцов на результаты исследований.

3. Начальная масса образцов контролировалась при помощи аналитических весов ViBRA HT 84 RCE (погрешность измерения массы  $\sim 10^{-5}$  г, максимальная измеряемая масса — до 80 г). Масса единичной порции топлива обычно составляла порядка 0,3 г. Жидкая суспензия на основе фильтр-кека дозировалась с помощью шприца с широким ( $\sim 3$  мм) выходным горлом. Более плотные образцы на основе бурого угля и торфа дозировались путём отделения лезвием ножа части тонкого насыпного слоя и перемещением на полку держателя образцов.

### 2.3. Экспериментальное исследование химического состава синтез-газа

Для исследования химического состава продуктов газификации был создан стенд, состоящий из оригинальной камеры-реактора, источника света (лазер), системы фокусировки луча и газоанализатора с сопутствующей инфраструктурой доставки синтез-газа. Схема стенда показана на рис. 2.4. Экспериментальный стенд изначально проектировался для работы с малыми порциями топлива (до 300 мг), что позволило обойтись источниками излучения малой мощности, гарантируя взрыво-пожаробезопасность эксперимента. Такие настольные эксперименты позволяют существенно упростить исследование процесса светоиндуцированной газификации топливных смесей, причём полученные результаты могут быть легко масштабированы для оценки предполагаемых эффектов в установках промышленного класса. Однако работа с малыми порциями предъявляет достаточно высокие требования к чувствительности и точности измерительной аппаратуры.

Выходной пучок Nd-YAG лазера непрерывного действия ( $\lambda = 533$  нм, максимальная мощность — до 1 Вт, поперечная мода излучения —  $TEM_{00}$ ) фокусировался линзовой системой и заводился в оптическое окно камеры-реактора. Оптическая система была отъюстирована таким образом, чтобы свет фокусировался на поверхности порции топлива, размещённого на держателе внутри камеры (см. рис. 2.4 б). Линзовая система подбиралась таким образом, чтобы обеспечить радиус пятна излучения порядка 67–70 мкм. Такая схема позволяет получать на поверхности топлива интенсивности (плотности мощности) светового излучения до  $1400 \text{ Вт/см}^2$ . Конструкция лазера позволяет плавно менять мощность от 20 мВт до 1 Вт, что даёт нам возможность определить интенсивности, при которых процесс газификации идёт с наибольшей эффективностью. Потери мощности на отражение стеклянных поверхностей и рассеяние на топливе, по нашим оценкам, не превышают 15 %.

Образующийся на поверхности топлива синтез-газ (смесь водяного пара и продуктов разложения топлива) откачивался из камеры насосом газоанализатора

через патрубок в верхней части камеры. Через второй патрубок в нижней задней её части самотёком подсасывался воздух из комнаты, замещая откачанный объём. Откачанный газ осушался, проходя через конденсатосборник, а затем освобождался от пыли и остатков влаги с помощью шприцевого фильтра (фторопластовая мембрана с размером пор 0,65 мкм). Внутренний объём камеры не превышал 2 см<sup>3</sup>, что, с учётом производительности насоса газоанализатора, позволяло полностью обновлять атмосферу в камере в течение нескольких секунд.

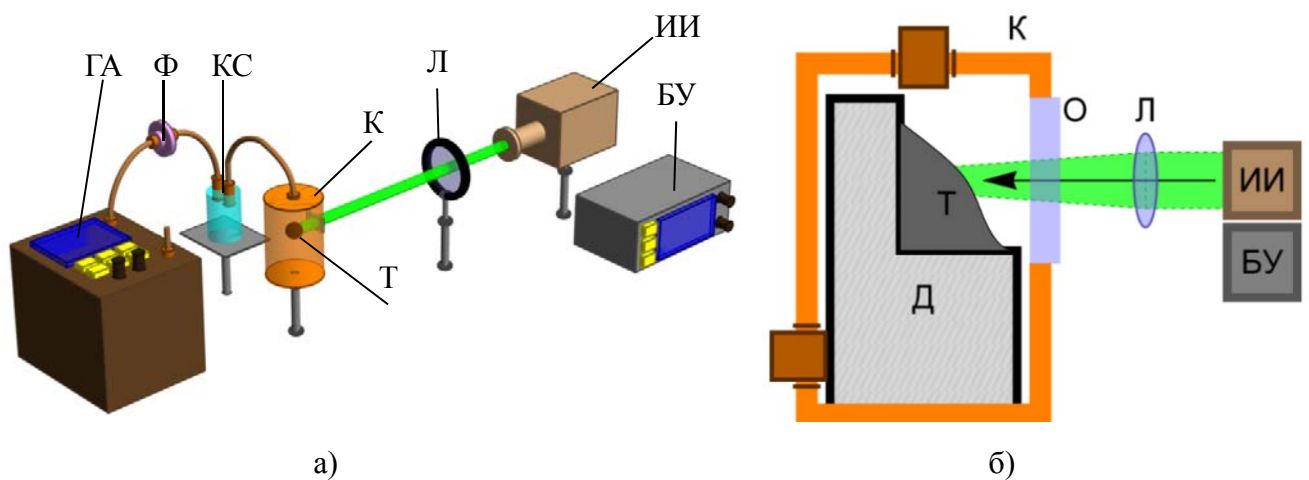


Рисунок 2.4. Общая схема экспериментального стенда по исследованию состава получаемого синтез-газа (а). Принципиальная схема камеры реактора (б). На схеме отмечены камера реактора (К); линза, фокусирующая излучение на образце (Л); источник излучения (ИИ) с блоком управления (БУ), конденсатосборник (КС) и мембранный фильтр (Ф); газоанализатор (ГА). На принципиальной схеме показаны основные элементы конструкции камеры реактора: оптическое окно (О); держатель топлива (Д); порция топлива (Т)

Для измерения концентраций компонентов синтез-газа применялся газоанализатор «Тест 1», характеристики которого представлены в табл. 2.3. Газоанализатор подключался к камере с помощью фторопластовых трубок, через которые газовая смесь подводилась к рабочему тракту датчиков. В комплект газоанализатора входят электрохимические и оптические датчики, определяющие концентрацию горючих газов (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), оксидов азота, диоксида серы, двуокиси углерода и кислорода в подаваемой смеси. Встроенный мембранный

насос поддерживал постоянную величину потока газа к сенсорам, обеспечивая длительную работу в режиме постоянной точности измерений. Основная масса измерений производилась в режиме проточного забора пробы. Однако в случае низких концентраций целевых газов, применялся петлевой метод, когда выходной патрубок газоанализатора подключался к нижнему штуцеру камеры-реактора, через которую идёт забор газа. При такой организации эксперимента усложняется анализ данных, однако более длительная прокачка газа (даже при низких концентрациях) позволяет получить стабильный поток данных с электрохимических датчиков.

При работе с высокими интенсивностями излучения световой накачки концентрации большинства целевых газов (кроме метана) являлись довольно высокими, потому в большинстве случаев было достаточно проточной прокачки. Влияние состояния входного фильтра на результаты измерений было проанализировано предварительно. При работе с продуктами газификации производных каменного угля ресурса газового фильтра хватало примерно на сто экспериментов. При работе с торфами и бурыми углями фильтр быстро зашлаковывался смолами, что приводило к необходимости менять его после 20-30 типовых экспериментов.

Таблица 2.3. Технические характеристики газоанализатора «Тест 1»

Компонент газовой смеси	Диапазон измерений	Погрешность	Выход на насыщение
O <sub>2</sub>	0-25 %	±0,2 об. % (абс.)	≤ 15 с
H <sub>2</sub>	0-40 %	±5% (отн.)	≤ 15 с
CO	0-40000 ppm	±5% (отн.)	≤ 35 с
NO	0-1000 ppm	±5% (отн.)	≤ 25 с
CO <sub>2</sub>	0-30 %	±5% (отн.)	≤ 10 с
SO <sub>2</sub>	0-2000 ppm	±5% (отн.)	≤ 35 с

Газоанализатор подключался к компьютеру через интерфейс RS-232. Поставляемое в комплекте газоанализатора «Тест 1» программное обеспечение позволяет получать данные в реальном масштабе времени, архивировать и экспортировать их в стандартные программы.

Источником световой накачки может служить не только лазер, но и сфокусированный солнечный свет или свет от мощных некогерентных источников. В таком случае стенд выглядит аналогично рис. 2.4, но вместо лазера устанавливается выбранный источник вместе с устройствами формирования пучка (зеркально-линзовая система). Необходимо настроить экспериментальный стенд таким образом, чтобы образец топлива точно располагался в пятне фокусировки, и это пятно было равно или незначительно превышало размеры порции топлива.

Для анализа протекания процессов газификации при избытке кислорода нужно извлечь стекло с оптического окна, заводя световой пучок через отверстие в корпусе камеры. Такой подход позволяет оценить выход компонентов синтез-газа, когда концентрация окислителя непосредственно у поверхности перерабатываемого топлива равна атмосферной (т. к. окно располагается в 3–4 мм от образца).

При заданном наборе условий эксперимента проводились от 6 до 10 измерений в рамках одной серии. Затем выполнялось осреднение результатов с определением доверительных интервалов и случайных погрешностей измерений. При осреднении учитывались результаты измерений, отличающиеся от средних не более, чем на  $3\sigma$ . Стоит отметить, что показания электрохимических датчиков сильно зависят от их температуры, поэтому максимальная воспроизводимость результатов достигается только после длительного (2–3 ч.) предварительного прогрева газоанализатора. Температура газов на выходе из камеры реактора обычно не превышает 320 К, так как объём камеры, заполненной газовой смесью при комнатной температуре, существенно больше секундного выхода синтез-газа. Смешиваясь на выходе из реактора с окружающей атмосферой, горячий синтез-газ охлаждается.

Данные, полученные с газоанализатора, представляют собой последовательность величин концентраций анализируемых газов, измеренных с интервалом в 1 с. Интерпретация результатов производилась как по максимальным значениям, так и с использованием средневзвешенного подхода,

когда производилось интегрирование ряда данных с учётом номинальной производительности насоса. При таком подходе можно с достаточно хорошей точностью получить парциальные объёмы измеряемых компонентов синтез-газа.

#### 2.4. Экспериментальное исследование скорости газификации топливных смесей

Для измерения скорости конверсии выбранных топлив в синтез-газ ранее приведённый экспериментальный стенд (рис. 2.4) был модифицирован (рис. 2.5). Камера реактора с образцом топлива помещалась на платформу аналитических весов, световой поток заводился как и ранее. Показания весов считывались компьютером, подключённым через интерфейс RS-232 с частотой 2 Гц. Таким образом, разработанный стенд позволяет измерять изменение массы образца в реальном масштабе времени с точностью до 10 мкг.

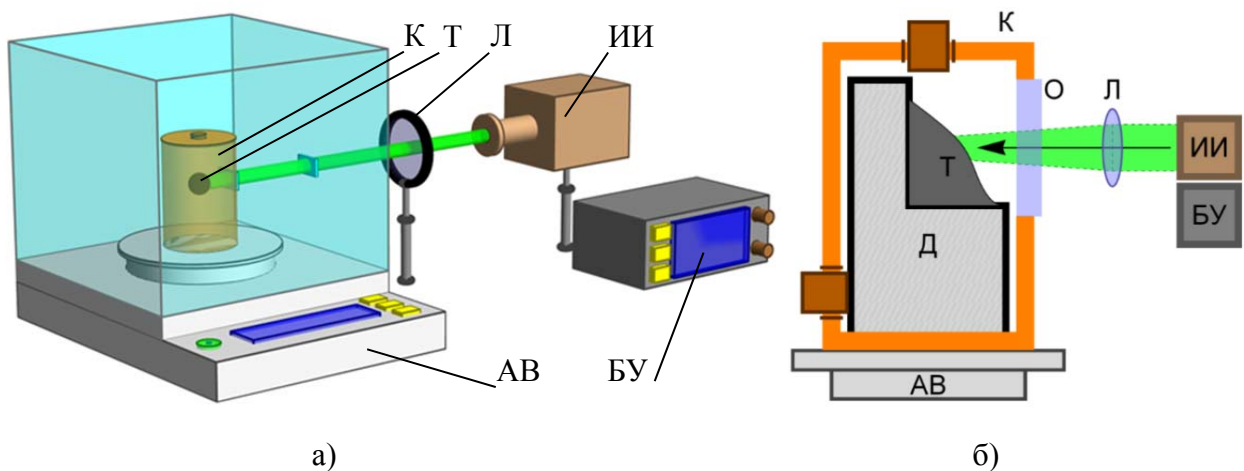


Рисунок 2.5. Общая схема экспериментального стенда по исследованию скорости конверсии топлив (а). Принципиальная схема камеры реактора (б). На схеме отмечены камера реактора (К); линза, фокусирующая излучение на образце (Л); источник излучения (ИИ) с блоком управления (БУ) и цифровые аналитические весы (АВ). На принципиальной схеме камеры показаны основные элементы её конструкции: оптическое окно (О); держатель топлива (Д); порция топлива (Т)

Изменение массы образца под действием лазерного излучения измерялось на протяжении 300 с. Масса газифицированного топлива  $m_T$  определялась по следующей формуле:

$$m_{\Gamma} = m_0 - m_i, \quad (2.1)$$

где  $m_0$  — исходная масса капли топлива;  $m_i$  — текущая масса капли топлива, в момент времени  $i$ .

Стоит отметить, что для получения достоверных данных об изменении массы образца необходимо отсоединить все трубки и точно учесть массу камеры-реактора без топлива. Оставленная приоткрытой для заведения лазерного пучка боковая дверца камеры весов приводит к заметному падению точности измерений (последняя значащая цифра начинает колебаться на 1–2 единицы). Для исключения влияния этого возмущающего фактора, значения массы образца округлялись до  $10^{-4}$  г. Таким образом, изменение массы образца измерялось с точностью порядка  $(0,003 - 0,006) \cdot m_0$ .

Влияние импульса от выхода продуктов газификации на измеренные значения массы образца в работе предполагалось пренебрежимо малым, так как реактивный эффект, передающий этот импульс, происходил внутри камеры-реактора. Типичная масса синтез-газа, произведённого за 1 с, в несколько раз меньше массы воздуха, содержащейся в камере реактора. С учётом того, что давление в камере мало отличается от атмосферного, истечение наружу такого объёма газа через отверстия в камере происходит разнонаправленно в течение нескольких секунд, а значит вклад реактивной силы многократно ниже веса газифицированной за секунду части топлива.

Многократное (6–10 раз) повторение измерений масс позволяет минимизировать случайные погрешности, обеспечивая надёжные данные о скорости конверсии топлив в синтез-газ. Использование аналитических весов позволяет получить достаточно детальную информацию о динамике процесса конверсии топлив даже при работе с малыми их порциями. Однако с учётом того, что плотности фильтр-кека, бурого угля и торфа существенно различны, то работая с порциями топлива одного размера (умещающимися на держателе камеры) нужно иметь в виду, что исходные массы и соответствующие относительные погрешности измерений будут существенно различны.

Самое существенное изменение массы топлива происходит на начальном этапе лучистого прогрева порции топлива, когда происходит её сушка. По мере обезвоживания, скорость изменения массы падает, приходя к константе, зависящей по большому счету только от температуры. Поэтому не было смысла устанавливать длительность измерений большей, чем время полного высыхания топлива плюс 20–40 %. Ранее указанная длительность эксперимента была выбрана исходя именно из этого критерия.

### **2.5. Измерение температуры на поверхности образца под действием нагрева сфокусированным световым потоком**

Температура поверхности образца топлива, достигаемая в процессе светоиндуцированной газификации, измерялась с помощью тепловизора Testo-885-2. Данный прибор позволяет получать изображения-термограммы с разрешением 640x480 пикселей. При рабочем расстоянии объектива порядка 30 см такой уровень детальности является достаточным для того, чтобы устойчиво определять температуру поверхности в пятне освещения топлива. Схема экспериментального стенда, представленная на рис. 2.6, имеет минимум отличий от ранее представленных. Лазерный пучок заводился в камеру реактора (К) через отверстие со снятым стеклом оптического окна. Это было сделано для того, чтобы исключить искажение результатов тепловизионной съёмки. Размеры окна (2,5x6 мм) позволяли разместить лазер и тепловизор так, чтобы конструкции их корпусов не мешали доступу излучения от лазера к образцу и от образца к тепловизору. Данная модель позволяет снимать распределения температур с частотой смены кадров порядка 9 Гц (при работе в режиме управления с компьютера). Такая скорость съёмки, конечно, не позволяет различить детали развития процесса со временем, но она даёт возможность достаточно детально рассмотреть динамику нагрева топлива, определить температуру насыщения, оценить скорость разрастания очага нагрева в поперечном направлении. Тепловизор способен измерять температуры до 1473 К, что вполне достаточно для решения поставленных задач.



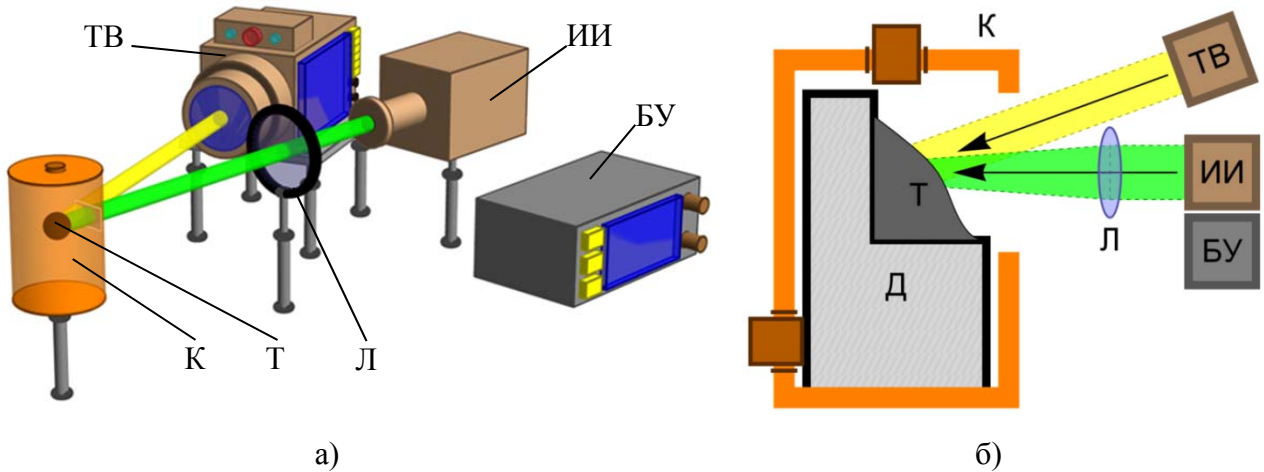


Рисунок 2.6. Общая схема экспериментального стенда для измерения температуры на поверхности топлива, нагреваемого сфокусированным потоком света (а). Принципиальная схема камеры реактора в данном эксперименте (б). На схеме отмечены камера реактора (К); линза, фокусирующая излучение на образце (Л); источник излучения (ИИ) с блоком управления (БУ) и тепловизор (ТВ). На принципиальной схеме камеры показаны основные элементы её конструкции: держатель топлива (Д); порция топлива (Т) и ориентация поля зрения тепловизора относительно трассы лазерного пучка

В ходе эксперимента порция топлива загружалась в камеру, подавалось излучение накачки и регистрировалось изменение температуры поверхности образца. Эксперимент длился на протяжении 300–900 с, после чего данные сохранялись для последующей обработки. Программное обеспечение Testo IRSoft позволяет получать из видеogramмы как изменение температуры со временем в заданных точках, так и строить профили температуры вдоль заданных направлений для каждого кадра. В ходе обработки данных использовалась функция автоматического определения максимума температуры, которая позволяла привязаться к пику нагрева. Для данной точки, а также для ряда близлежащих (температура неосвещённой поверхности) строились зависимости температуры от времени радиационного нагрева. Пример типичной термограммы представлен на рис. 2.7.

Как видно из рис. 2.7 б, пятно нагрева разрешалось достаточно детально, что позволяло производить усреднения значений температуры вблизи желаемой

точки, подавляя влияние флуктуаций температуры на конечный результат. Асимметричность пятна связана, с одной стороны, с небольшой астигматичностью лазерного пучка (пятно пучка примерно в 2–3 раза меньше видимого пятна нагрева), а с другой — с некоторой неоднородностью порции топлива.

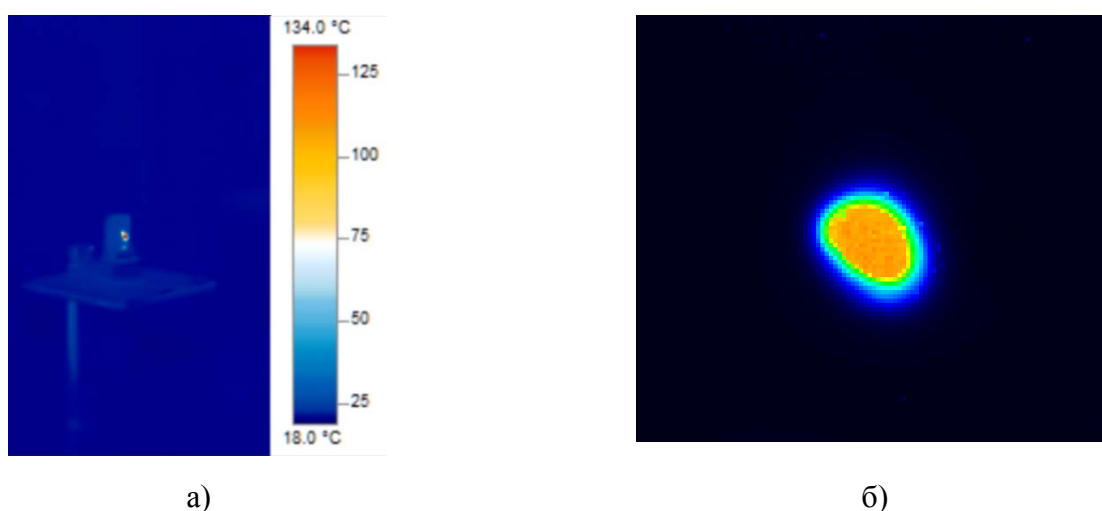


Рисунок 2.7. Общий вид термограммы держателя с образцом топлива (оболочка камеры снята) в начале эксперимента (а). Вид термограммы пятна освещения крупным планом (б)

На тепловизоре устанавливался верхний диапазон измерений (620–1500 К), что снижало точность измерения низких температур, однако в интересующей нас области систематические ошибки измерений не превышали 6 %. Использование данных с нескольких соседних пикселей матрицы позволяет снизить случайные погрешности, так как является полным аналогом серии параллельных измерений. Однако, чтобы минимизировать влияние случайных факторов, связанных с неоднородностью образца, были проведены 4 серии измерения с различными образцами одного и того же типа топлива. Обработка такого массива данных позволяет получить уровень погрешностей порядка 8–10 % измеряемой величины.

Коэффициенты серости, использованные при тепловизионных измерениях, подбирались исходя из сопоставления температур капель горящих водо-угольных смесей, измеренных с помощью малоинерционных термомпар (прижатых к

поверхности капли) и показаний тепловизора. Значение коэффициента серости, наилучшим образом сводящее результаты измерений вышло достаточно близким для всех трёх типов образцов ( $\varepsilon \sim 0,8 \div 0,82$ ). Стоит отметить, что значение коэффициента серости сильно зависит от температуры образца. Приведённое значение подбиралось так, чтобы обеспечить минимальное расхождение показаний термопары и тепловизора при температуре более 600 К.

Отдельно стоит отметить, что при воздействии на поверхность образца наносекундными лазерными импульсами измерить температуру в пятне освещения невозможно. В момент попадания импульса поверхность находится в неравновесном состоянии, которое приходит к равновесию только после существенной диссипации энергии. Само понятие температуры мало применимо для таких состояний, однако можно оценить эквивалентную температуру равновесного состояния, обеспечивающего подобный уровень теплового насыщения вещества. Согласно [122-124] оценочная температура поверхности частиц углерода размером 100 мкм составляет порядка 2000–2500 К при длительности импульса 10 нс и энергии импульса порядка 50–70 мДж. Конечно, температура частиц в составе сложной смеси может существенно отличаться от данной оценки, особенно с учётом того, что заметная часть энергии импульса тратится на испарение воды и пиролиз углеводородов. Однако данная цифра вполне может использоваться в качестве оценки верхней границы достигаемых температур. При таких температурах вещество может частично плазмироваться, что существенно повышает его реакционную способность, позволяя запускать высокотемпературные химические реакции. Так, присутствие воды на поверхности кристаллов углерода позволяет ожидать интенсивного разложения воды с преимущественным образованием СО при окислении углерода и частичном восстановлении диоксида углерода.

## **2.6. Исследование процессов массопереноса при взаимодействии наносекундного импульса с поверхностью водо-угольной смеси**

Из ряда публикаций [125–127] известно, что при попадании мощных лазерных импульсов в поверхность порции топливной смеси будет происходить микровзрыв с выбросом вещества из образующейся каверны. Для исследования процесса выброса был разработан стенд, схема которого представлена на рис. 2.8. Порция топлива, размещённая на держателе, обстреливалась импульсами (533 нм, 10 нс, 70 мДж), выпущенными наносекундным импульсным лазером (ИЛ). Область попадания импульсов вдоль трассы импульсного пучка подсвечивалась оптическим ножом, который формировался излучением непрерывного лазера (533 нм, 200 мВт). Выброшенные микровзрывом частицы топлива, распространяющиеся вдоль трассы импульсного пучка наблюдались в плоскости оптического ножа с помощью высокоскоростной видеокамеры Phantom V416, оснащенной макрообъективом серии Navitar ZOOM. Данный подход позволяет использовать однокадровый метод Particle Tracking Velocimetry (PTV) для определения скоростей частиц [128, 129]. Так как абсолютное большинство частиц достаточно хорошо рассеивают свет в направлении наблюдения, то становится возможным определение размеров частиц, которые находятся в плоскости фокусировки. Ведя наблюдение из плоскости, перпендикулярной плоскости рис. 2.8, можно получать качественные изображения выброшенного облака частиц, производить анализ их траекторий и размеров.

Настройка фокусировки объектива камеры на плоскость оптического ножа представляет собой достаточно сложную задачу, которая решалась с помощью помещения в нож тонкой иглы (0,07 мм), используемой одновременно в качестве реперного объекта и эталона размеров. Разрешающая способность оптической системы в данном случае достигала 4 мкм/пиксель, что позволяло детектировать частицы размером менее 10 мкм. Частота смены кадров камеры устанавливалась в 20000 кадров/с. Такая скорость съёмки позволяла рассматривать полет частиц топлива в режиме *slow motion*, без существенного размытия их изображения на отдельных кадрах.

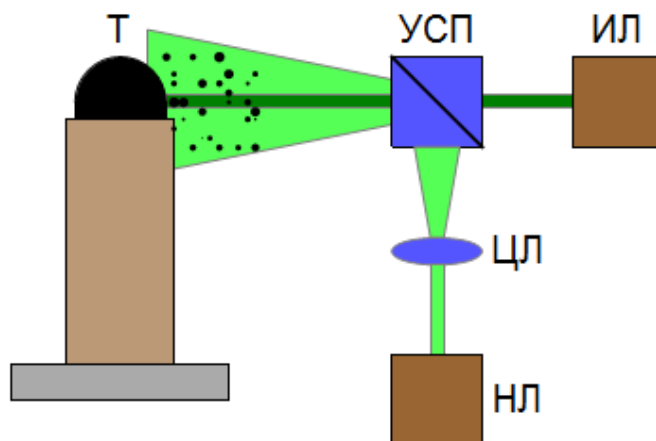


Рисунок 2.8. Схема стенда для наблюдения выброса вещества из порции топлива при взаимодействии с наносекундным лазерным импульсом. На схеме показаны образец топлива (Т), импульсный лазер (ИЛ), непрерывный лазер (НЛ), оптический кубик, осуществляющий сведение пучков двух лазеров в одном направлении (УСП), цилиндрическая линза, формирующая оптический нож (ЦЛ)

Из общих соображений следует, что закон сохранения импульса требует, чтобы выброс частиц происходил в коническом секторе, ось которого совпадает с осью импульсного пучка. Исследования движения выброшенных частиц производились только в плоскости падения импульсного пучка, что позволяло оценить максимальные значения их скоростей. Угловая ширина поля зрения камеры позволяла наблюдать упорядоченное движение выброшенных частиц вплоть до момента полной остановки центра масс облака. Дальнейшее распространение аэрозоля происходило по законам броуновского движения.

Зависимость параметров выбрасываемых частиц от энергии импульса, равно как и форма конуса их разлёта не рассматривалась, так как данный вопрос лежит в стороне от основной тематики данной работы.

Таким образом, для комплексного анализа процесса газификации топлив под действием мощного светового потока была разработана общая конструкция экспериментального стенда. Измерение конкретных параметров требует минимальной модификации стенда с заменой отдельных измерительных средств. Проведение комплексного эксперимента в единой конфигурации не

представляется возможным в силу ряда противоречивых требований к организации процесса измерений конкретных величин. Так взвешивание образца с помощью аналитических весов было невозможным пока камера реактора была связана с газоанализатором шлангами, чья упругость, а также передаваемые вибрации, постоянно искажали бы показания весов. Измерение температур с помощью оптических методов требует отсутствия каких-либо преград на пути теплового излучения, а значит оно не может быть реализовано при наличии стекла в оптическом окне.

Схема исследования особенностей распыления частиц топлива под действием лазерных импульсов требует создания отдельного стенда с использованием двух лазерных источников. Реализация метода PTV потребовала разработки программного решения, позволяющего проанализировать изображения потока аэрозоля в каждом кадре записанного видео. Программа обработки изображений, написанная в Wolfram Mathematica, позволяет выделять подсвеченные частицы на тёмном фоне, определять координаты визуальных центров масс и видимые размеры. Построение функций распределения частиц по размерам и скоростям производилось по результатам пятидесяти видеозаписей попадания импульса в образец. Суммарное число проанализированных частиц достигало сотен тысяч, что обеспечивало статистическую достоверность данных результатов.

### ГЛАВА 3. ГАЗИФИКАЦИЯ ОТХОДОВ УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЩНОГО СВЕТОВОГО ПОТОКА

Отходы обогащения энергетических углей представляют собой крайне перспективный класс горючего сырья. Высокая распространённость этого типа отходов в комбинации с достаточно высокой теплотворной способностью делает фильтр-кеки первоочередными кандидатами на переработку. В данной работе в качестве сырья для газификации использован фильтр-кек угля марки Г, произведённый на одной из обогатительных фабрик Кемеровской области. Залежи отходов такого типа на полигонах только этой фабрики составляют десятки тысяч тонн. В ходе выветривания сухой углесодержащий порошок загрязняет огромные территории, являясь также источником повышенной пожарной опасности в окрестности хранилища. Таким образом, разработка методик конверсии такого типа отходов в горючий газ позволит комплексно решить ряд ключевых экологических и экономических проблем региона.

#### 3.1. Приготовление топливной смеси

На выходе из процесса флотации фильтр-кек представляет водо-угольную суспензию с влажностью 35–40 масс. % и средним размером частиц (100–150 мкм), обеспечивающими вязкость порядка 10–15 мПа·с. В ходе транспортировки и хранения влажность и, соответственно, остальные физические свойства суспензии (вязкость, плотность, теплопроводность и т. п.) могут меняться. Для организации полностью контролируемого эксперимента полученная суспензия сушилась в течение 3 суток при температуре не более 40 °С. Остаточная влажность не превосходила 3 %. Далее сухая масса перемалывалась с помощью быстроходной роторной мельницы, размер сетки-ножа которой позволял получать порошок с размером частиц менее 180 мкм. Впоследствии полученная угольная пудра отсеивалась с помощью калиброванных сит для получения порошка со средним размером частиц 80–140 мкм, который хранился в герметично закрытой таре не более месяца.

Для получения суспензии с заданной влажностью точное количество воды, добавляемой непосредственно перед проведением экспериментов, определялось с помощью аналитических весов. Суспензия перемешивалась миксером в течение 15 минут до достижения высокой однородности. Содержание флокулянтов, изначально находящихся в фильтр-кеке, было достаточным, чтобы суспензия сохраняла стабильность и не расслаивалась в течение нескольких часов. Используя данный подход, можно получать водо-угольные суспензии с влажностью в диапазоне от 5 масс. % до 80 масс. % для определения оптимального, с точки зрения состава синтез-газа, содержания воды. На рис. 3.1 показан внешний вид типичного образца топлива, а также вид мельницы.



а)



б)



в)

Рисунок 3.1. Внешний вид образца сухого фильтр-кека (а), водо-угольной суспензии (б) и роторной мельницы (в), использованной при измельчении порошка высушенного фильтр-кека

В ходе эксперимента, образец топливной смеси массой 250–300 мг помещался на держатель камеры газификатора, показанный на рис. 3.2. Вязкость топливной смеси была достаточна, чтобы топливо устойчиво удерживалось на держателе. Такая конфигурация позволяла производить нагрев поверхности топлива сфокусированным световым пучком при достаточно низком уровне потерь тепла за счёт утечки через держатель. В ходе эксперимента существенный нагрев испытывает только освещённая поверхность порции топлива, а большая часть его объёма (включая и слои, соприкасающиеся с держателем) нагревается до температур, не превышающих 500 К после десяти минут светового нагрева.





Рисунок 3.2 Держатель с порцией топлива.

Держатель с топливом устанавливается в камеру-реактор так, чтобы середина поверхности порции топлива оказалась напротив оптического окна, обеспечивая доступ светового потока к центральной части образца

### **3.2. Температура на поверхности топлива, индуцируемая радиационным нагревом**

Одним из основных физических параметров, оказывающих определяющее влияние на протекание процессов пиролиза и газификации ископаемых топлив, является температура слоя топлива. *Медленное* повышение температуры в условиях недостаточного доступа кислорода позволяет последовательно пройти стадии испарения воды из нагреваемой порции топлива, пиролиза связанных углеводородов и, наконец, газификации твёрдого коксового остатка [34, 35]. Однако при использовании светового потока, сфокусированного в небольшое пятно, скорость разогрева топлива, как правило, оказывается настолько велика, что все эти стадии инициируются с минимальной разницей во времени (порядка миллисекунд), т. е. пиролиз с газификацией протекают практически одновременно, причём влажность слоя в этот момент всё ещё остаётся достаточно большой за счёт выхода водяного пара из более глубоких слоёв образца. Интенсивное испарение воды с поверхности топлива приводит к понижению парциального давления кислорода над освещённой областью и соответствующему снижению скорости образования диоксида углерода.

При локализованном нагреве топлива тепловым потоком большой интенсивности, полное количество закачанной энергии оказывается относительно

небольшим, так как размер пятна фокусировки очень мал. Вместе с недостатком кислорода у поверхности топлива это приводит к тому, что даже после длительного воздействия топливо не воспламеняется. Смещение пятна фокусировки по поверхности топлива ведёт к вовлечению его новых порций в прогрев. Однако этот процесс является полностью аллотермическим, т. е. окисление углерода быстро затухает при прекращении радиационного нагрева.

Таким образом, использование световой накачки ведёт к быстрому (в течение десятков миллисекунд) достижению установившейся температуры в освещаемой области, величина которой определяется интенсивностью светового потока, т. е. параметры процесса газификации топлива будут преимущественно определяться этими двумя величинами. Измерения температуры на поверхности топлива при радиационном нагреве лучше всего производить с помощью бесконтактных методов (пирометрия). Применение термопар (ТЭП) осложняется тем, что непосредственный радиационный нагрев самой ТЭП приводит к существенному завышению показаний. Помещение ТЭП под поверхность топлива требует точного контроля глубины, но даже в случае идеального позиционирования низкая теплопроводность золы существенно искажает показания. Таким образом, использование тепловизора остаётся единственным доступным методом исследования, обеспечивающим измерения с достаточными скоростью и качеством.

Ключевым моментом, определяющим величину погрешностей измерений, является задание коэффициента серости теплоизлучающей поверхности. В различных источниках для углей разных типов, а также торфа указываются коэффициенты ( $\epsilon$ ) в диапазоне 0,8–0,9. Это обусловлено близостью химического состава большей части топлив (негорючая минеральная часть + углерод). Различные влажность и содержание высокомолекулярной органики обуславливают различия на уровне ~10–15 масс. % от полной массы ископаемого топлива. По мере высыхания топлива и изменения структуры его поверхности происходит изменение реального коэффициента серости.

Предварительное сравнение показаний тепловизора с результатами измерения температуры медленно нагреваемой капли водо-угольной смеси (закреплённой на спае малоинерционной термопары) показали, что наилучшая корреляция результатов для фильтр-кека угля марки Г достигается при  $\varepsilon \sim 0,82$ . Стоит отметить, что тепловизор измеряет температуру по интенсивности потока теплового излучения [130] согласно формуле:

$$\Phi = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4, \quad (3.1)$$

где  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$  – постоянная Стефана-Больцмана, а  $T$  – температура. В результате, ошибка в определении коэффициента серости на 5 % приводит к искажению измеренного значения температуры на 15 градусов или 1,2 % (при абсолютной температуре поверхности порядка 1273 К). С учётом погрешности измерений тепловизора, указанной в его спецификации (~2 %), данный вывод позволяет оценить абсолютную погрешность измерения температуры в 3–3,5 % для температур порядка 1000 К.

Анализ случайных погрешностей показывает, что при трёхкратном измерении температуры, доверительный интервал составляет порядка 5–6 % от максимального измеренного значения температуры (с доверительной вероятностью 95 %). Следовательно, можно заключить, что итоговая погрешность измерения температуры с учётом всех факторов, оказывающих эффект на результаты, не превышает 9–9,5 % от измеренного максимального значения.

Также стоит отметить, что величина интенсивности светового потока накачки рассчитывалась исходя из 70 % поглощения падающего света поверхностью топлива. Эта оценка была сделана с помощью измерения перепада освещённости в окрестности образца топливной смеси в тёмном помещении при включении световой накачки.

Термограмма образца на держателе в начальный момент нагрева световым потоком показана на рис. 3.3 а. Типичная зависимость температуры поверхности топлива в освещённой области от времени облучения показана на рис. 3.3 б. Очевиден крайне быстрый рост температуры при включении световой накачки. При этом установившееся значение температуры (в правой части графика на

рис. 3.3 б) отличается от максимального не более, чем на 100 градусов, т. е. тепловой вклад реакций окисления углерода в приповерхностном слое топлива относительно невелик в сравнении со случаем слоевого горения топлива.

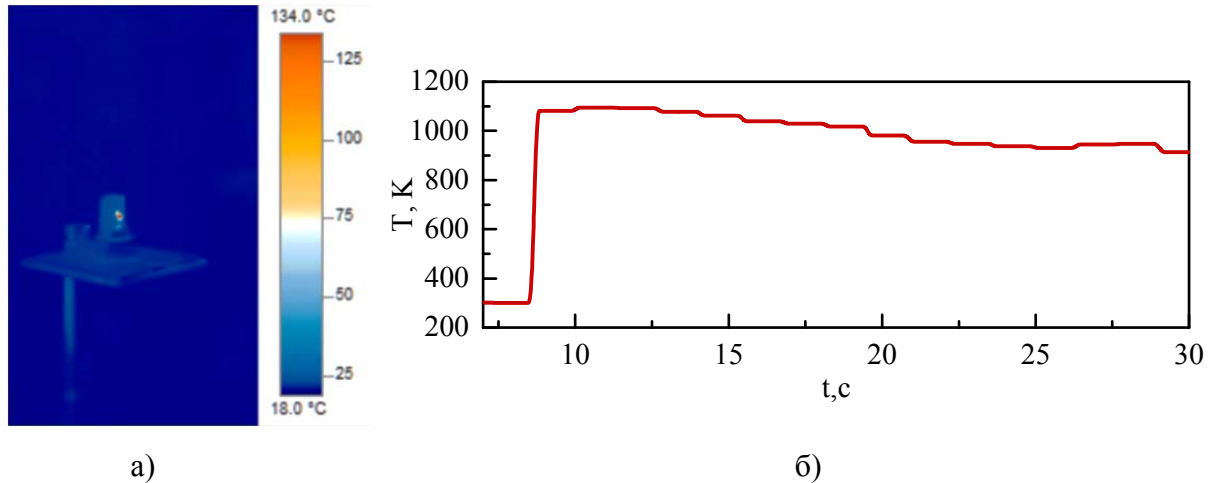


Рисунок 3.3. Общий вид образца на держателе через тепловизор в начале эксперимента (а), типичная зависимость температуры поверхности топливной смеси от времени нагрева (б) при интенсивности излучения  $I \sim 1100 \text{ Вт/см}^2$

Зависимость максимальной температуры, измеренной на поверхности топлива в пятне фокусировки подведённого светового потока, от его интенсивности показана на рис. 3.4. Влажность топливной смеси равна 40 масс. %. Видно, что при интенсивностях порядка  $800 \text{ Вт/см}^2$  температура не достигает 1000 К. После достижения уровня интенсивности  $\sim 1100 \text{ Вт/см}^2$  происходит некоторое снижение температуры, что объясняется ростом выработки продуктов газификации с интенсивностью нагрева и соответствующим снижением прозрачности зазора между слоем топлива и окном камеры, т. е. можно заключить, что при интенсивностях нагрева порядка киловатта на квадратный сантиметр измеренная температура поверхности топлива не превосходит 1100 К. Однако нужно отметить, что пространственное разрешение тепловизора недостаточно для *детального* рассмотрения температурного поля на освещённой поверхности топлива. В связи с тем, что распределение интенсивности по поперечному сечению лазерного пучка представляет собой гауссов профиль, можно предположить, что на оси пучка температура будет

выше, чем на его периферии, т. е. измерение показывает усреднённую величину температуры по площади освещённого пятна (которая занимает 4–6 пикселей термограммы), из которых для построения зависимостей, показанных на рис. 3.3 б и рис. 3.4, используется точка с наибольшим значением.

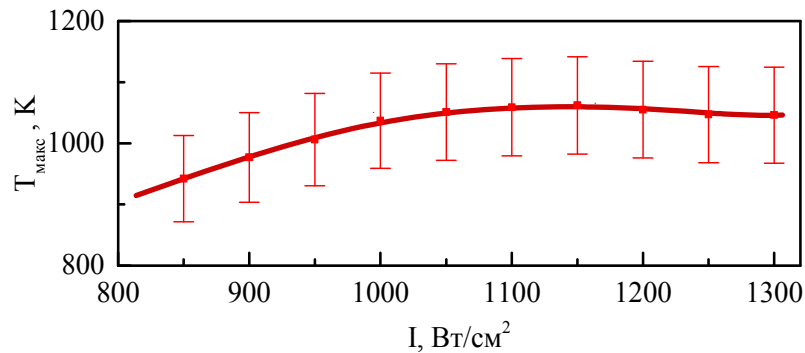


Рисунок 3.4. Зависимость максимальной температуры на освещённой поверхности топлива от интенсивности светового потока [131]

При использовании сухого фильтр-кека, температура на поверхности может достигать значений на 200–300 градусов больших, чем показано на рис. 3.4. Однако в этом случае топливо начинает гореть в освещаемой области, производя большое количество газообразных продуктов, перекрывающих путь световому пучку. Это приводит к сильным колебаниям измеряемой температуры. Данный режим является неприемлемым с точки зрения задачи газификации топлив (из-за выделения большого количества  $\text{CO}_2$ ) и детально не рассматривался в этом исследовании. При изменении влажности топлива от 0 до 40 масс. % воды максимальные температуры прогрева снижаются, достигая величин, показанных на рис. 3.4 [131].

Результаты измерения температур на поверхности порции топливной смеси позволяют заключить, что сфокусированный световой поток позволяет разогревать отходы углеобогащения до температур, достаточных для запуска процессов пиролиза и газификации угля. При этом температура в неосвещённой области образца топлива не превосходит 500 К после 300 с радиационного нагрева.

При *автотермической* газификации угля температура слоя топлива в ходе процесса определяется скоростью окисления горючих компонентов, которая, в свою очередь, зависит от концентрации кислорода в окружающей уголь атмосфере. Использование воздушного дутья ограничивает удельную производительность процесса газификации из-за низкой концентрации кислорода (20–21 %). Однако температуры топлива при *аллотермической* газификации определяются в основном плотностью внешнего теплового потока, что, в принципе, позволяют получить кратно больший выход синтез-газа. Это также означает, что при том же самом исходном составе топлива химический состав синтез-газа может существенно отличаться для различных режимов подвода тепла.

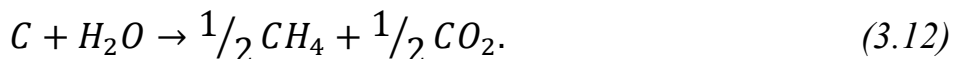
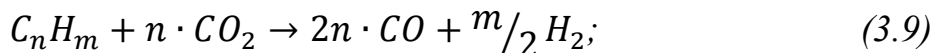
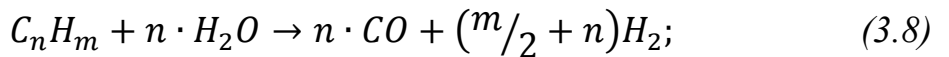
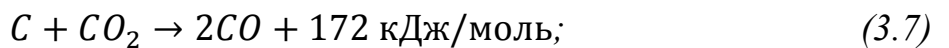
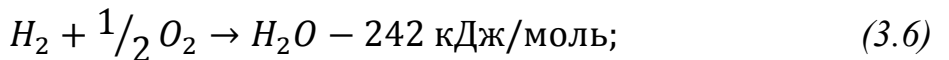
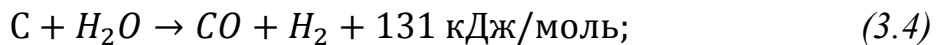
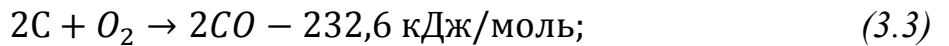
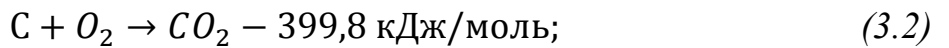
### **3.3. Влияние внешних условий и состава топливной смеси на процесс свето-индуцированной газификации**

Влияние влажности исходной топливной смеси на протекание процесса аллотермической газификации можно априори оценить по изменению достигаемого температурного режима и общей производительности ряда паро-углеродных реакций, протекающих в топливе. Как отмечено ранее, с ростом влажности происходит снижение максимальных температур поверхностных слоёв топлива в освещаемой области. Это влечёт за собой пропорциональное снижение температур от поверхности вглубь порции топлива.

Детальное рассмотрение данных факторов стоит начать с анализа возможных химических превращений, обусловленных составом топлива. Самыми массовыми компонентами горючей части угля и продуктов его обогащения (согласно табл. 1.4) являются углерод, кислород, и водород. Эти химические элементы присутствуют как в чистом виде (кристаллический углерод), так и в виде сложных химических соединений (оксиды, эфиры, органические кислоты, гидраты). Кроме данных элементов в составе негорючей минеральной части (из которой и формируется зольный остаток) присутствует большое количество алюминия, кремния, железа, а также серы. Другие металлы и неметаллы

присутствуют в гораздо меньших количествах. Высокая зольность фильтр-кеков (свыше 30 масс. %) как раз и обусловлена высоким содержанием негорючих минералов. Использование данного топлива в составе водо-угольной смеси приводит к повышению итоговых концентраций водорода в 1,5–2 раза и увеличивает в 2–2,5 раза содержание кислорода в сравнении с данными, приведёнными в табл. 1.4 для сухих фильтр-кеков.

Таким образом, при нагреве топлива самыми продуктивными будут те химические реакции, которые происходят с участием самых массовых компонентов топлива. И если большая часть негорючих компонентов уже изначально существует в виде оксидов, то горючая часть угля при нагреве демонстрирует широкий набор вариантов химических превращений, которые определяются как температурой, так и текущим химическим составом окружающей среды. Из предыдущих исследований [34–35, 107] известно, что основной массив протекающих при окислении топлива реакций представляет собой смесь окислительно-восстановительных реакций с участием углерода и водорода, а также паро-углеродных реакций:



При быстром *аллотермическом* нагреве порции топлива практически одновременно происходят испарение воды и запуск окисления углерода на поверхности топлива. Это приводит к ситуации, когда над нагретой до высоких температур поверхностью топлива присутствует атмосфера, богатая водяным паром, но с достаточно низким содержанием кислорода. Реакции горения углерода (3.2)–(3.3) быстро снижают концентрацию доступного для реакций кислорода, и дальнейшие процессы протекают с доминированием реакций (3.4)–(3.5). Эти реакции считаются основными реакциями газификации углерода в атмосфере водяного пара. Образующийся при их протекании водород накапливается в объёме реактора либо снова окисляется (3.6), диффундируя из области вблизи нагретой поверхности топлива, обеднённой по кислороду. Эндотермическая реакция восстановления углерода (3.7) может оказывать влияние на состав синтез-газа (снижая концентрацию диоксида углерода) при наличии избытка тепла. В ходе *аллотермического* процесса избыточность нагрева поверхности угля довольно легко достигается, что дополнительно снижает производство  $\text{CO}_2$ .

Стоит отметить, что в случае очень быстрого нагрева топлива пиролиз сложных связанных углеводородов также стартует практически одновременно с испарением воды. Таким образом, продукты пиролиза (различные простейшие углеводороды) также присутствуют в атмосфере реактора. Их взаимодействие с водяным паром и диоксидом углерода описывается реакциями вроде (3.8)–(3.9), что также приводит к накоплению водорода и  $\text{CO}$  за счёт восстановления водяного пара и диоксида углерода.

Реакции синтеза метана (3.10)–(3.12) при отсутствии катализаторов протекают обычно при давлениях, существенно больших атмосферного, и практически невозможны в ходе описываемого процесса. Однако нужно помнить, что уголь обычно содержит довольно большое количество железа и алюминия, которые как раз способны выступать катализатором и поддерживать высокую эффективность процесса синтеза метана из оксидов углерода и водяного пара.



Однако так как данные металлы присутствуют преимущественно в связанном состоянии (оксиды), то вероятность таких реакций достаточно мала.

Таким образом, из общих соображений можно заключить, что при быстром нагреве топлива в воздушной атмосфере вблизи его поверхности будет происходить быстрое насыщение воздуха водяным паром и падение концентрации кислорода. В таких условиях будут доминировать реакции непосредственной газификации углерода (3.4)–(3.5). Остальные из перечисленных реакций будут протекать достаточно медленно на фоне основных в силу недостатка прекурсоров в области высоких температур (у нагретой поверхности топлива).

Известно [34, 35], что при атмосферном давлении и температурах порядка 1200 К могут создаваться условия для практически полного восстановления диоксида углерода в его монооксид, т. е. совокупность реакций (3.2)–(3.5) и (3.7) протекает таким образом, что практически невозможно получить измеримые количества  $\text{CO}_2$  в составе синтез-газа. Стоит отметить, что представленные выше результаты измерения температур на поверхности топлива, нагреваемого сфокусированным потоком света, показывают потенциальную возможность осуществления такого процесса газификации при интенсивностях более  $800 \text{ Вт/см}^2$ .

Результаты анализа химического состава синтез-газа при конверсии отходов углеобогащения, проведённые с помощью газоанализатора, показаны на рис. 3.5 [131,132].

Из рис. 3.5 видно, что процесс конверсии топлива стартует с минимальной задержкой после включения светового потока. Производство водорода и диоксида серы обусловлено как пиролизом связанных веществ, так и разложением воды на поверхности частиц угля. Концентрация СО начинает расти с некоторым запаздыванием относительно остальных газов, что обусловлено необходимостью прогрева подповерхностных слоёв порции топлива до необходимых температур. Интенсивность светового потока в данном эксперименте  $\sim 1000 \text{ Вт/см}^2$ , что, согласно рис. 3.4, позволяет достичь температур порядка 1000 К.

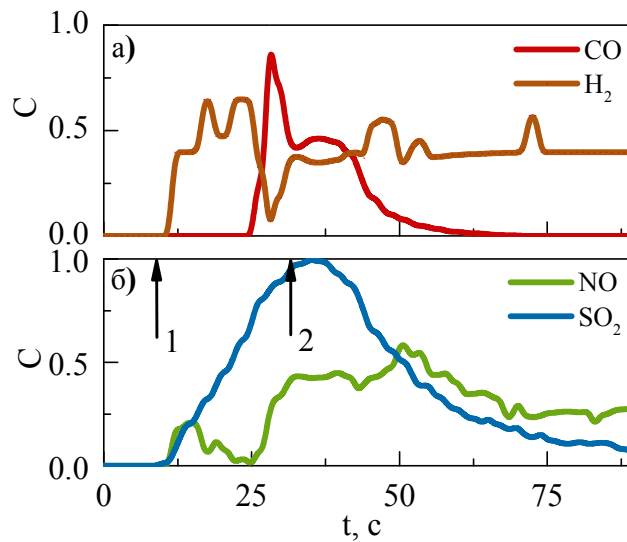


Рисунок 3.5. Зависимость концентраций продуктов газификации от времени протекания процесса. Зависимости нормированы на максимальные значения концентраций сухого газа:  $C_{\max}(\text{CO}) = 4070$  ppm,  $C_{\max}(\text{H}_2) = 300$  ppm,  $C_{\max}(\text{SO}_2) = 30$  ppm,  $C_{\max}(\text{NO}) = 17$  ppm. Стрелками указаны моменты включения лазерной накачки (1) и её выключения (2) [131, 132]

Образование диоксида углерода при конверсии фильтр-кека под действием светового потока не было зафиксировано, что подтверждает ранее высказанные предположения о влиянии температур на протекание химических реакций. При этом, максимальные наблюдавшиеся в процессе газификации концентрации этих оксидов в 3–5 раз ниже величин, которые наблюдаются при слоевом сжигании водо-угольных суспензий, и более чем на порядок меньше получающихся при сжигании высокосортных углей.

Выключение световой накачки приводит к очень быстрому падению производства CO (в масштабах нескольких секунд), а также к двукратному падению концентраций диоксида серы в течение полуминуты. Очевидно, что такой временной лаг связан с временем остывания разогретого слоя топлива. Выработка водорода после выключения нагрева идёт довольно долго, что объясняется необходимостью остывания топлива ниже порога пиролиза. При использовании порций топлива меньшего размера следует ожидать существенно меньшего времени остывания, т. е. *процесс газификации топлива под действием мощного светового потока, не является самоподдерживающимся.*

Зависимость состава полученного синтез-газа от интенсивности светового потока накачки показана на рис. 3.6 [139]. Зависимость получена путём интегрирования и усреднения в течение 100 с данных измерений аналогичных показанному на рис. 3.5. Из представленной зависимости видно, что образование метана и диоксида серы происходит при низких значениях интенсивности светового потока накачки. С ростом интенсивности концентрации медленно растут, испытывая достаточно плавные осцилляции. Существование этих колебаний объясняется изменениями скорости выработки газов и соответственным изменением прозрачности промежутка между окном камеры и ТОПЛИВОМ.

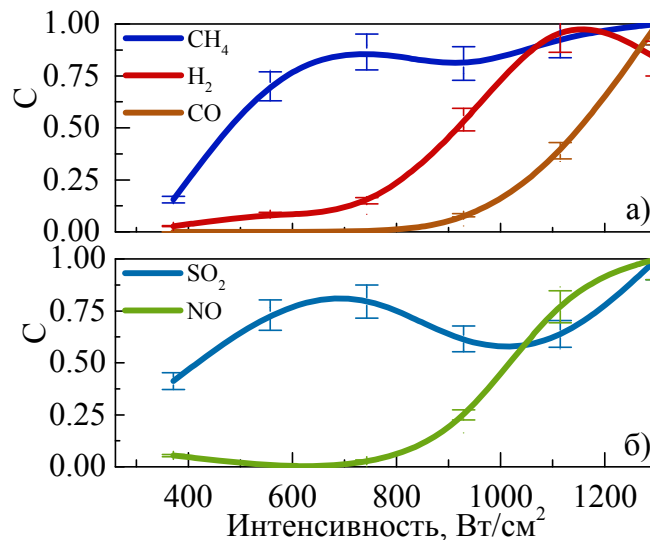


Рисунок 3.6. Зависимость концентраций компонентов синтез-газа от интенсивности светового потока. Зависимости нормированы на максимальные наблюдавшиеся в ходе данной серии измерений значения концентраций сухого газа:  $C_{\max}(\text{CO}) = 5940 \text{ ppm}$ ,  $C_{\max}(\text{H}_2) = 270 \text{ ppm}$ ,  $C_{\max}(\text{CH}_4) = 190 \text{ ppm}$ ,  $C_{\max}(\text{SO}_2) = 30 \text{ ppm}$ ,  $C_{\max}(\text{NO}) = 15 \text{ ppm}$  [139]

С другой стороны, такие компоненты синтез-газа, как CO, H<sub>2</sub> и оксиды азота демонстрируют принципиально другое поведение. Производство этих газов при низких интенсивностях световой накачки очень мало, а при увеличении интенсивности до величин более 800 Вт/см<sup>2</sup> происходит резкий рост их концентраций. Таким образом, можно заключить, что интенсивности внешнего светового потока свыше данного порогового значения позволяют запустить

основные химические реакции газификации углерода. Водород и монооксид углерода являются основными продуктами реакций (3.4)–(3.5) и (3.7), которые требуют достаточно высоких температур. Реакции (3.8)–(3.11) преимущественно описывают производство газов из топлива при низких интенсивностях светового потока. Образование оксидов азота при высоких интенсивностях световой накачки происходит преимущественно за счёт окисления азота, содержащегося в воздухе. Концентрации вредных примесей (рис. 3.6 б) достигают небольших значений, что в первую очередь объясняется малыми размерами освещаемых поверхностей.

Важным результатом является факт отсутствия измеримых количеств  $\text{CO}_2$  в составе синтез-газа в широком диапазоне интенсивностей светового потока, нагревающего топливо. Однако стоит отметить, что даже величина  $400 \text{ Вт/см}^2$ , определяющая левую границу рассматриваемого диапазона интенсивностей, в 2–3 раза превосходит типичные тепловые потоки, возникающие при автотермической газификации углей. Для объяснения данного эффекта нужно рассмотреть особенности доступа кислорода к поверхности топлива, т. к. создаваемое там температурное поле вполне достаточно для запуска прямого окисления углерода.

Доступ кислорода, содержащегося в воздухе, к поверхности частиц угля может ограничиваться только за счёт его вытеснения каким-либо другим газом. Самым массовым газом, который начинает выделяться с самого начала нагрева топливной смеси, является водяной пар. По мере роста температуры топлива вода начинает испаряться из все более глубоких слоёв, что поддерживает достаточно высокую концентрацию водяного пара над поверхностью частиц угля. Испарение воды создаёт над нагреваемой поверхностью атмосферу, способствующую протеканию реакций (3.4), (3.5), (3.8) и (3.12). Поддержание высокой температуры (более 1000 К) на поверхности топлива также позволяет поддерживать скорость реакции (3.7) на уровне, компенсирующем выработку  $\text{CO}_2$  во всех протекающих реакциях.

Для подтверждения данного тезиса была измерена зависимость концентраций компонентов синтез-газа от влажности исходной смеси при

интенсивности световой накачки, обеспечивающей эффективную выработку CO ( $\sim 900 \text{ Вт/см}^2$ ). На рис. 3.7 [139] показаны измеренные зависимости, построенные аналогично показанным ранее на рис. 3.6. Показания различных каналов газоанализатора интегрировались в течение 100 с и усреднялись по данному временному промежутку.

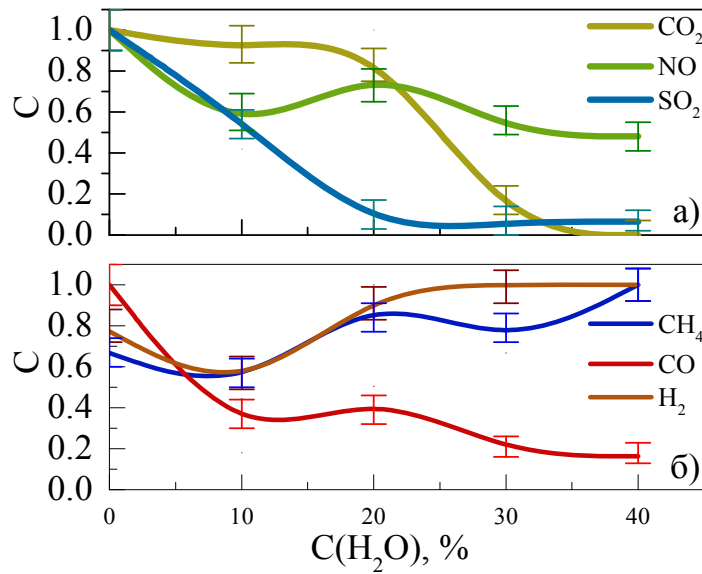


Рисунок 3.7. Зависимость концентраций компонентов синтез-газа от влажности исходной топливной смеси. Зависимости нормированы на максимальные наблюдавшиеся в ходе данной серии измерений значения концентраций сухого газа:  $C_{\max}(\text{CO}) = 2640 \text{ ppm}$ ,  $C_{\max}(\text{H}_2) = 430 \text{ ppm}$ ,  $C_{\max}(\text{CH}_4) = 71 \text{ ppm}$ ,  $C_{\max}(\text{SO}_2) = 22 \text{ ppm}$ ,  $C_{\max}(\text{NO}) = 11 \text{ ppm}$ ,  $C_{\max}(\text{CO}_2) = 810 \text{ ppm}$  [139]

Из рис. 3.7 видно, что с ростом влажности исходной топливной смеси происходит снижение производства негорючих компонентов синтез-газа ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_2$ ). При этом содержание диоксида серы демонстрирует монотонный спад с ростом влажности и стабилизацию при  $C(\text{H}_2\text{O}) > 20$  масс. %. Спад концентрации оксидов азота происходит заметно медленнее с заметными флуктуациями. Это отражает тот факт, что окисление азота очень чувствительно к изменению температуры поверхности частиц угля, где и происходит образование оксидов. Небольшое изменение прозрачности промежутка между окном камеры и образцом топлива оказывает заметное влияние на концентрацию данных газов внутри камеры-реактора.

Концентрации  $\text{CO}_2$  демонстрируют довольно слабую зависимость от исходной влажности топливной смеси до тех пор, пока влажность не превысит 20 масс. %. При содержании воды более 30 масс. % горение угля подавляется, так что измеримые концентрации диоксида углерода не успевают накапливаться.

Концентрации горючих компонентов синтез-газа демонстрируют разнонаправленные тренды с ростом влажности исходной топливной смеси. Монотонное снижение содержания  $\text{CO}$  с ростом влажности смеси сопровождается медленным ростом производства водорода и метана. Такая картина выглядит вполне логичной на фоне ранее сформулированных гипотез о протекании процессов пиролиза/газификации в нагреваемой световым потоком топливной смеси.

Снижение концентрации  $\text{CO}$  обусловлено подавлением *экзотермических* процессов прямого окисления углерода с ростом влажности смеси (реакции (3.2)–(3.3)). Параллельно с этим постепенно растёт скорость *эндотермических* паро-углеродных реакций газификации углерода (реакции (3.4)–(3.5) и (3.7)), т. е. вклад теплового эффекта самых производительных каналов химических превращений в тепловой баланс порции топлива становится из положительного отрицательным. Это автоматически приводит к снижению температуры в освещённой зоне порции топлива и, соответственно, к общему замедлению всех протекающих реакций. Однако рост скорости реакций газификации с увеличением влажности топливной смеси однозначно подтверждается ростом концентраций водорода и метана в составе синтез-газа.

Повышение влажности фильтр-кека выше её исходного значения (~40 масс. % на выходе из рабочего цикла обогатительной фабрики) очевидно не имеет смысла, так как приведёт к дальнейшему падению содержания  $\text{CO}$ . При этом, такая влажность позволяет полностью избавиться от  $\text{CO}_2$  в составе синтез-газа. Такой режим газификации позволяет получать синтез-газ, содержащий преимущественно  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и метан в смеси с водяным паром и остаточным содержанием воздуха. Стоит отметить, что азот (которого в воздухе содержится до 75 масс. %) и водяной пар (которого в топливе порядка 40 масс. %) составляют

основную часть негорючих примесей в составе синтез-газа. С наращиванием производительности процесса конверсии топлива, содержание водяного пара будет падать за счёт реакций (3.4)–(3.5), а концентрация азота останется практически неизменной. Поэтому с точки зрения практического применения имеет смысл заранее увлажнять воздух, подаваемый в камеру до максимальных концентраций водяного пара, не приводящих к его интенсивной конденсации.

В результате проведённых исследований показана возможность аллотермической газификации водо-угольной суспензии, приготовленной на основе отходов углеобогащения, под действием непрерывного сфокусированного светового потока. При интенсивностях светового потока свыше  $800 \text{ Вт/см}^2$  и атмосферном давлении возможно получение синтез-газа, не содержащего диоксида углерода, если влажность исходной топливной смеси выше 30 масс. %.

#### **3.4. Скорость газификации отходов углеобогащения под действием непрерывного светового потока**

Оценка массы топлива, конвертируемой в синтез-газ за единицу времени при различных интенсивностях нагревающего топлива светового потока, производилась при оптимальной влажности исходной топливной смеси (~40 масс. %). Такая влажность, с одной стороны, означает, что существенная часть изменения массы порции топлива в ходе газификации будет приходиться на выходящий водяной пар, а с другой — обеспечивает достаточную стабильность условий протекания процесса в течение длительного времени (десятки секунд).

Типичная масса порции топливной смеси составляла 300 мг. Изменение этой массы в ходе нагрева сфокусированным световым потоком позволяет оценить верхний предел скорости конверсии топлива в синтез-газ. Такие зависимости для различных влажностей также позволяют оценить влияние влажности смеси на скорость её конверсии.

На рис. 3.8 показана зависимость массы газифицированного топлива нормированной на начальную массу порции от времени радиационного нагрева для различных интенсивностей светового потока.

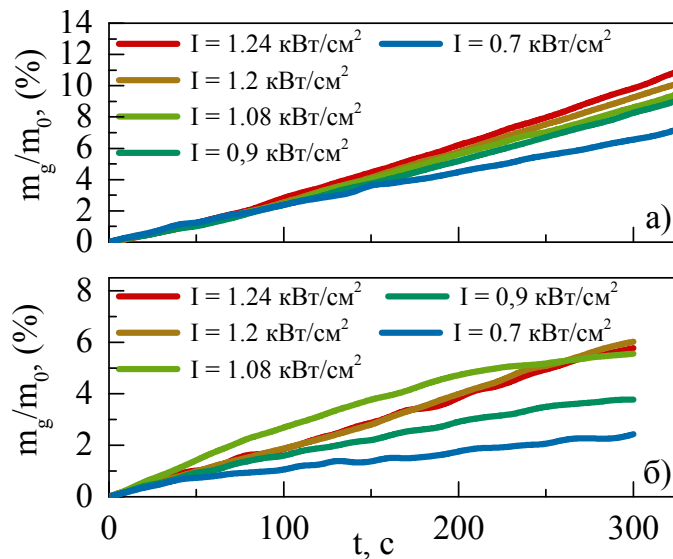


Рисунок 3.8. Масса газифицированного влажного (а) и сухого (б) фильтр-кека в зависимости от времени нагрева световым потоком для различных интенсивностей светового потока накачки [139]

Из рис. 3.8 а видно, что для влажного (40 масс. % воды) фильтр-кека зависимости выхода массы синтез-газа от времени практически линейны, т. е. масса газифицированного топлива прямо пропорциональна закачанной на единицу площади поверхности топлива энергии светового потока. Данный факт однозначно подтверждает аллотермическую природу процесса светоиндуцированной газификации. С другой стороны, стоит отметить, что с ростом интенсивности светового потока происходит замедление скорости газификации, что отражается в меньшем приросте выхода массы с ростом интенсивности. Заметный скачок массы произведённого синтез-газа при переходе от 700 Вт/см<sup>2</sup> к 900 Вт/см<sup>2</sup> показывает резкое нарастание производительности газификации. Это связано с ростом выработки СО (см. рис. 3.6) при преодолении порога интенсивности (и соответствующей ему температуры поверхности топлива), требуемой для запуска реакций (3.4), (3.5), (3.7). Дальнейший рост интенсивности показывает монотонное нарастание скорости газификации топлива.

При конверсии сухого фильтр-кека (рис. 3.8 б) зависимости массы от времени лучистого нагрева выглядят нелинейными. С ростом интенсивности пучка накачки рост массы синтез-газа, произведённого в течение заданного



промежутка времени, не пропорционален интенсивности. Однако можно заметить, что для высоких интенсивностей потока накачки ( $I \geq 1,2$  кВт/см<sup>2</sup>) кривые все больше линейризуются. Такое поведение зависимостей означает, что скорость конверсии единицы массы топлива за единицу времени сильно зависит от тепловых эффектов химических реакций, протекающих в топливе, т. е. при нагревании сухого фильтр-кека запускается семейство процессов, являющихся в основном автотермическими. Самым мощным источником тепла, сравнимым со сторонним источником света, является окисление углерода, происходящее на поверхности топлива. При интенсивностях световой накачки более 1 кВт/см<sup>2</sup> начинается ускорение горения, которое приводит к снижению зависимости скорости изменения массы топлива от интенсивности накачки.

Сопоставляя скорости изменения массы порции топлива со временем радиационного нагрева можно отметить, что при низких интенсивностях (0,7 кВт/см<sup>2</sup>) скорость горения в 2–2,5 раза ниже скорости газификации. При высоких интенсивностях излучения (1,24 кВт/см<sup>2</sup>) изменение массы топлива происходит в ~2 раза быстрее для влажного кека, чем для сухого. Данный факт во многом объясняется вкладом испарения воды, которая требует порядка 2,1 МДж/кг при относительно низких температурах. Учитывая исходную влажность водо-угольной суспензии (40 масс. %) можно предположить, что скорости превращения углерода в СО и СО<sub>2</sub> при горении и в СО при газификации имеют один порядок.

Анализируя скачок скорости роста массы синтез-газа от времени при газификации влажной топливной смеси, можно заметить, что рост интенсивности световой накачки с 0,7 кВт/см<sup>2</sup> до 0,9 кВт/см<sup>2</sup> приводит к росту скорости газификации примерно на 30 %. Этот скачок производительности однозначно связан с активизацией выработки СО (см. рис. 3.6 а) и позволяет оценить массовую долю СО в составе синтез-газа на уровне не менее 30 %.

### 3.5. Затраты энергии на газификацию водо-угольной смеси

Рис. 3.9 позволяет оценить затраты энергии на газификацию единицы массы исходной топливной смеси. Априори известно, что масса полученного за фиксированный промежуток времени синтез-газа определяется количеством теплоты, сообщённой исходному топливу. В зависимости от условий протекания процесса газификации время, необходимое для производства единицы массы синтез-газа, может варьироваться в довольно значительных пределах. Однако уровень затрат энергии на конверсию единицы массы топлива является интегральной величиной, не зависящей от времени. При этом, сопутствующие потери энергии из-за теплообмена с окружающей средой, а также изменения температурного режима (приводящие к изменениям соотношения скоростей протекающих физико-химических превращений компонентов исходной смеси) сильно зависят от скорости подвода тепла к поверхности образца топлива. Таким образом, варьируя интенсивность светового потока, направленного на поверхность слоя топлива, можно оценить эффективность использования затраченной энергии.

Вследствие того, что доминирующие реакции являются эндотермическими, почти вся энергия светового излучения, закачанная в топливо, тратится на его конверсию. Зная площадь светового пятна на поверхности топлива ( $s$ ), интенсивность излучения ( $I$ ), а также изменение массы образца ( $m(t)$ ) в течение заданного промежутка времени ( $t$ ) можно рассчитать удельную энергию, требуемую для газификации топливной смеси:

$$E_{\text{уд}} = I \cdot t \cdot s / m(t). \quad (3.13)$$

Простой расчёта показывает, что конверсия фильтр-кека с влажностью (~40 масс. %) требует порядка 3,5 МДж энергии на килограмм топливной смеси. Энергозатраты зависят от интенсивности световой накачки как показано на рис. 3.9 [131,132].

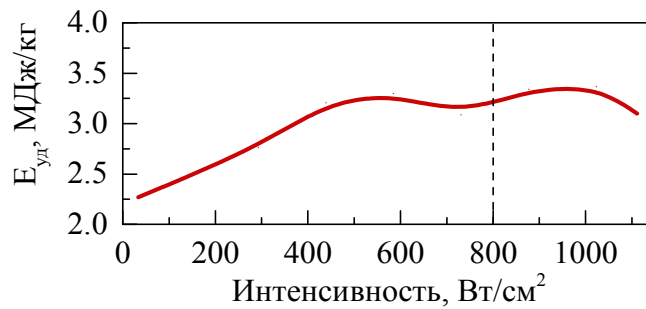


Рисунок 3.9. Затраты энергии, необходимые для газификации одного килограмма топлива в зависимости от интенсивности светового потока [131, 132]

Из рис. 3.9 видно, что при малых интенсивностях входящего теплового потока удельные энергозатраты не превышают теплоты испарения воды. Рост затрат с ростом интенсивности нагрева отражает запуск процессов пиролиза и газификации топлива. В случае, когда интенсивность светового потока превышает порог запуска газификации ( $\sim 800$  Вт/см<sup>2</sup>), удельная энергия газификации топлива достигает величины в 3–3,5 МДж/кг, и её зависимость от интенсивности светового потока становится заметно слабее. Колебания представленной зависимости связаны преимущественно с неоднородностями топлива и флуктуациями потерь тепла в системе за счёт вариаций скорости испарения воды.

В результате, можно заключить, что килограмм топливной смеси может быть газифицирован под действием сфокусированного потока солнечного света, собранного с одного квадратного метра в течение 0,7–1,5 часов, если в области фокусировки достигаются интенсивности свыше 800 Вт/см<sup>2</sup>, т. е. необходимый для практического применения предложенного метода уровень мощностей вполне доступен на большей части территории России. Для повышения производительности необходимо наращивать как располагаемую мощность, так и размер пятна фокусировки на поверхности топлива.

### **3.6. Газификация топлива с помощью наносекундных лазерных импульсов большой мощности**

Ранее было рассмотрено применение непрерывного светового излучения для инициации и поддержания газификации водо-угольной смеси. Развитие этого

подхода позволяет использовать различные искусственные (лазеры, лампы) и естественные (солнечный свет) источники света для радиационного нагрева топливной смеси. Было показано, что основная масса топлива (вне пятна фокусировки) испытывает достаточно слабый нагрев и практически никогда не возгорается, т. е. такой способ адресного подвода энергии к топливу является достаточно практичным.

Применение импульсного радиационного нагрева с применением длительных (сотни миллисекунд и более) импульсов принципиально не меняет физическую картину протекающих процессов, описанную выше. Однако использование коротких и мощных лазерных импульсов требует отдельного исследования, т. к. в этом случае пиковые значения интенсивностей излучения достигают на 3–4 порядка больших значений. Это приводит к тому, что взаимодействие излучения с веществом идёт по совершенно другому пути. Основным механизмом газификации углерода в данном случае становится его абляция с попутным окислением. Однако при использовании топливных смесей, влажность которых сопоставима с рассмотренной ранее (~40 масс. %), окисление также происходит преимущественно в ходе паро-углеродных реакций без образования диоксида углерода.

В данной работе для накачки энергией образца топлива использовался импульсный лазер, позволяющий генерировать импульсы длительностью в 10 нс с частотой их повторения до 15 Гц. Центральная длина волны составляла 533 нм, а энергия импульсов варьировалась от 24 до 200 мДж. Стоит отметить, что ввиду дискретного режима передачи световой энергии импульсным лазером (в отличие от выше рассмотренного непрерывного) описание динамики процесса обычно ведётся в терминах энергетических единиц, т. е. плотность потока импульсов (интенсивность) обычно измеряется в джоулях на единицу площади. В рамках данного исследования как мгновенная, так и средняя импульсная мощности не представляют особого интереса.

Взаимодействие импульса с поверхностью капли водо-угольной суспензии, приготовленной аналогично изложенному ранее, происходит в виде микровзрыва,

который выбивает из поверхности облако микрочастиц угля и микрокапель воды вместе с облаком синтез-газа. Типичный пример данного явления показан на рис. 3.10 [133]. Видеозапись движения облака снята в вертикальной плоскости, подсвеченной астигматическим пучком непрерывного лазера («оптический нож»). Анализ параметров движения частиц аэрозоля производился с использованием методов Particle Image Velocimetry (PIV) [134–136] и Particle Tracking Velocimetry (PTV) [128, 129]. Размер частиц аэрозоля и характерные расстояния измерялись с помощью метода теневой фотографии [137, 138].

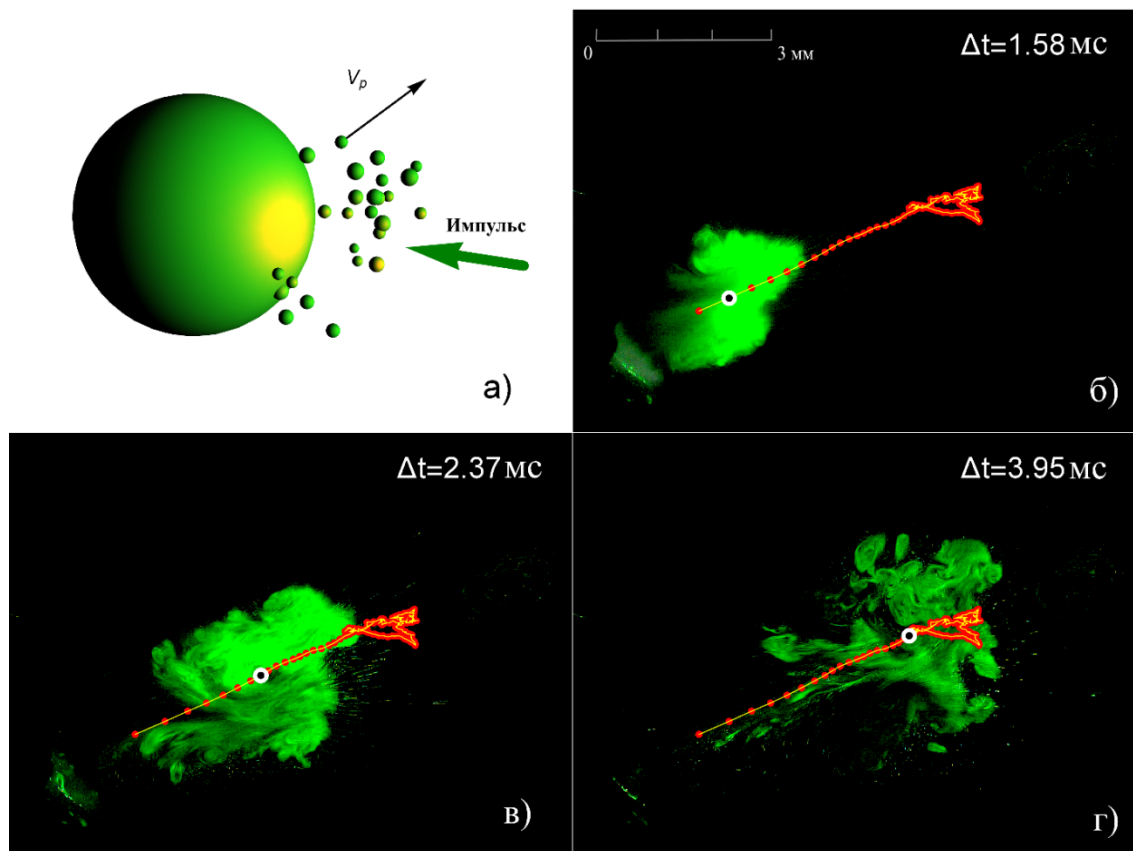


Рисунок 3.10. Взаимодействие лазерного импульса с каплей водо-угольной суспензии. Общая схема (а), кадры высокоскоростной видеозаписи, снятые спустя время  $\Delta t$  после попадания импульса (б–г). Зелёным показано облако водо-угольного аэрозоля и произведённых газов, белое кольцо — видимый центр масс облака, красные точки — траектория движения центра масс облака аэрозоля [133]

В зависимости от выбранной энергии импульса меняется количество и соотношение масс выброшенного и тонко распылённого вещества, однако

эффективно разделить массы аэрозоля и газифицированного топлива не представляется возможным. Состав синтез-газа, полученного в результате облучения топливной смеси наносекундными импульсами с различной интенсивностью, показан на рис. 3.11 [139,140]. Видно, что продукты газификации, как и ранее, можно разделить на две категории: в первую входят те газы ( $H_2$  и  $SO_2$ ), концентрации которых достаточно плавно растут с ростом интенсивности излучения, во вторую —  $CO$  и  $NO$ , производство которых стартует после того, как интенсивность превысит  $8 \text{ Дж/см}^2$ . Таким образом, процесс газификации под действием импульсной световой накачки демонстрирует такую же закономерность, как и при использовании непрерывного потока излучения: наличие порога интенсивности, который определяет запуск газификации топлива.

Стоит отметить, что концентрации вредных примесей ( $NO$  и  $SO_2$ ) в данном случае значительно выше тех, что наблюдаются при газификации топливной смеси под действием непрерывного излучения, рассмотренной ранее (см. рис. 3.11). Отсутствие измеримых количеств метана также представляет особенность эффекта импульсной накачки от радиационного нагрева непрерывным световым потоком.

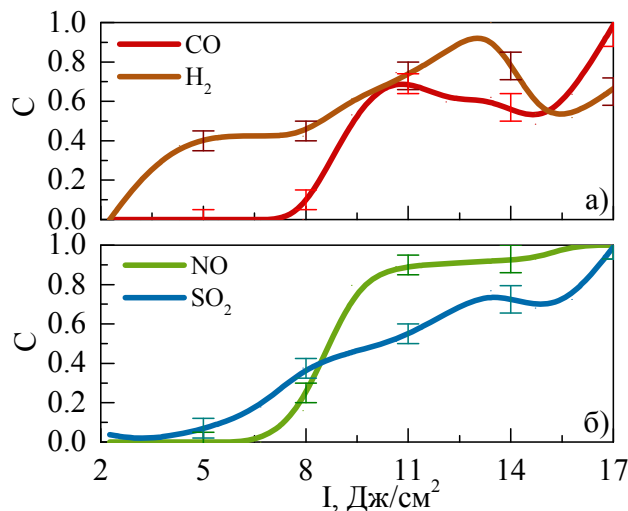


Рисунок 3.11. Зависимость концентраций компонентов синтез-газа от интенсивности импульсного излучения. Зависимости нормированы на максимальные наблюдавшиеся в ходе данной серии измерений значения концентраций сухого газа:  $C_{\max}(CO) = 5660 \text{ ppm}$ ,  $C_{\max}(H_2) = 930 \text{ ppm}$ ,  $C_{\max}(SO_2) = 450 \text{ ppm}$ ,  $C_{\max}(NO) = 20 \text{ ppm}$  [139, 140]

В данном случае невозможно привязать развитие процесса к какому-то определённом значению температуры, т. к. взаимодействие наносекундного импульса с веществом представляет собой крайне неравновесный процесс. Состояния, возникающие в веществе во время поглощения импульса, наиболее близки к равновесным состояниям с температурой порядка 2000–2500 К [122-124]. Однако средние температуры даже в области фокусировки пучка не превышают 450–500 К.

Несмотря на возрастающий в целом тренд зависимости концентраций компонентов синтез-газа на рис. 3.11 демонстрируют существенные осцилляции с изменением интенсивности излучения. Этот эффект связан с несколькими факторами:

1. Рост концентрации газов ведёт к снижению прозрачности промежутка между окном камеры-реактора и поверхностью топлива. Это эквивалентно снижению эффективной интенсивности излучения на поверхности топлива.

2. С ростом интенсивности меняется соотношение масс выброшенного аэрозоля и произведённого синтез-газа. Синхронное снижение концентрации всех компонентов с интенсивностью соответствует именно этому эффекту.

3. Рост интенсивности фактически означает рост уровня электрического поля импульса, который может менять картину взаимодействия молекул вещества, переходящих в момент поглощения импульса в состояние плазмы.

Дальнейший рост интенсивности (сверх диапазона, показанного на графике), в принципе, позволяет достичь более высоких уровней производства синтез-газа, однако соответствующий рост выброса распылённого вещества приведёт к значительному росту потерь топлива. Это снизит темп производства синтез-газа на единицу массы исходного топлива, а также к загрязнению камеры-реактора и газовых магистралей водо-топливным аэрозолем.

Зависимость нормированной массы газифицированного и тонко распылённого топлива от числа поглощённых импульсов показана на рис. 3.12 [139,140]. Из рис. 3.12 следует, что рост интенсивности импульсного излучения свыше  $8 \text{ Дж/см}^2$  приводит к резкому скачку массы синтез-газа и

топливного аэрозоля. Резкий рост концентрации CO, происходящий при этом, позволяет предположить, что большая часть этого скачка обусловлена приростом массы монооксида углерода, т. е. до трети изменения массы порции топлива, происходящего под действием импульсного излучения, соответствует массе именно газифицированного топлива. При работе существенно ниже порога интенсивности в  $8 \text{ Дж/см}^2$  происходит пиролиз топлива, что подтверждается производством водорода и оксида серы. Однако концентрации данных компонентов в этом случае остаются достаточно низкими, чтобы считать, что основными продуктами обстрела топлива лазерными импульсами являются тонкораспылённый аэрозоль и водяной пар. С другой стороны, повышение интенсивности излучения накачки свыше  $14 \text{ Дж/см}^2$  приводит к заметному торможению газификации (и распыления) топлива. Этот факт связан, скорее всего, с падением прозрачности атмосферы в камере-реакторе. Существенная часть энергии импульсов поглощается частицами аэрозоля и облаками синтез-газа, что и приводит к ослаблению воздействия на поверхность порции топлива.

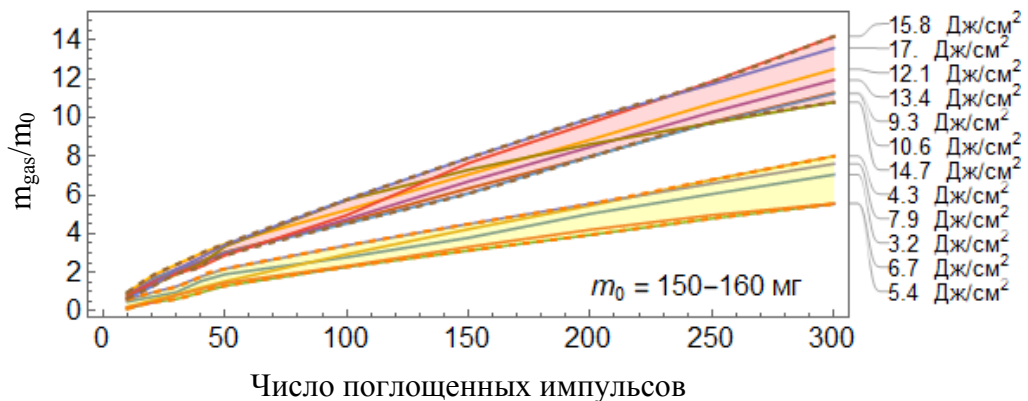


Рисунок 3.12. Зависимость массы газифицированного и тонко распылённого топлива от числа поглощённых импульсов. Интенсивности излучения, соответствующие различным кривым, показаны справа [139,140]

Оценка удельных затрат энергии на конверсию топливной смеси под действием наносекундных импульсов даёт значения, довольно близкие к показанным на рис. 3.9. В диапазоне интенсивностей выше порога эффективной газификации нужно затратить порядка  $3,6 \text{ МДж}$  для конверсии одного килограмма топлива в синтез-газ.



### **3.7. Свойства водо-угольного аэрозоля, образующегося под действием наносекундных лазерных импульсов**

Особенности распыления водо-угольной суспензии при попадании лазерного импульса исследовались с помощью ранее упомянутых панорамных методов исследования (PIV, PTV, SP). Методы трассировки потоков позволяли определить распределение частиц по скоростям, а также отследить основные параметры облака аэрозоля как целого. Метод теневой фотографии (SP) при наличии макрооптики позволяет оценить распределение частиц аэрозоля по размерам. Исходная капля топлива фиксировались на держателе в неподвижной атмосфере, т. е. измерения размеров и скоростей производились без учёта влияния макроскопических воздушных потоков в окрестности области формирования аэрозоля.

На рис. 3.13 [133] показаны измеренные распределения частиц аэрозоля по размерам и скоростям. Видно, что основная масса частиц существенно меньше среднего размера, полученного при помоле и отсева порошка фильтр-кека (80–120 мкм). Можно заключить, что существенную часть доминирующих мелких частиц составляют микроскопические капли воды. Однако, т. к. мелкие (до 100 мкм) частицы составляют доминирующее большинство в распределении, можно ожидать, что достаточно большое количество частиц угля фрагментируются после попадания импульса в поверхность топлива.

Частицы аэрозоля большого размера (свыше 200 мкм) составляют достаточно малую часть от общего количества. Однако они все же занимают весомую долю объёма распылённого топлива (порядка трети). Наличие в распределении таких крупных частиц объясняется, с одной стороны, тем, что в исходном распределении по размерам частиц фильтр-кека присутствовало некоторое количество крупных частиц, а с другой — частицы могут спекаться при попадании импульса, формируя крупные кластеры, выбрасываемые из большой капли топлива как единое целое.

Распределение частиц аэрозоля по скоростям показывает, что средняя скорость частиц аэрозоля составляет порядка 0,7–1 м/с. Максимальная скорость

достигает величин порядка 2,7 м/с, а минимальная — 0,1 м/с. Большой скоростью, как правило, могут похвастаться частицы среднего и крупного размеров, однако, начиная со скоростей порядка 1 м/с, распределение становится достаточно однородным.

Движение облака как целого описывается средней скоростью движения частиц (порядка 0,9 м/с). Быстрые частицы улетают за границу области наблюдения, видимый центр масс облака, как правило, проходит порядка 9-11 мм до остановки, т. е. скорости основной массы частиц быстро падают, как и скорость облака синтез-газа, которое чётко распознается на фоне аэрозоля как диффузный полупрозрачный объект.

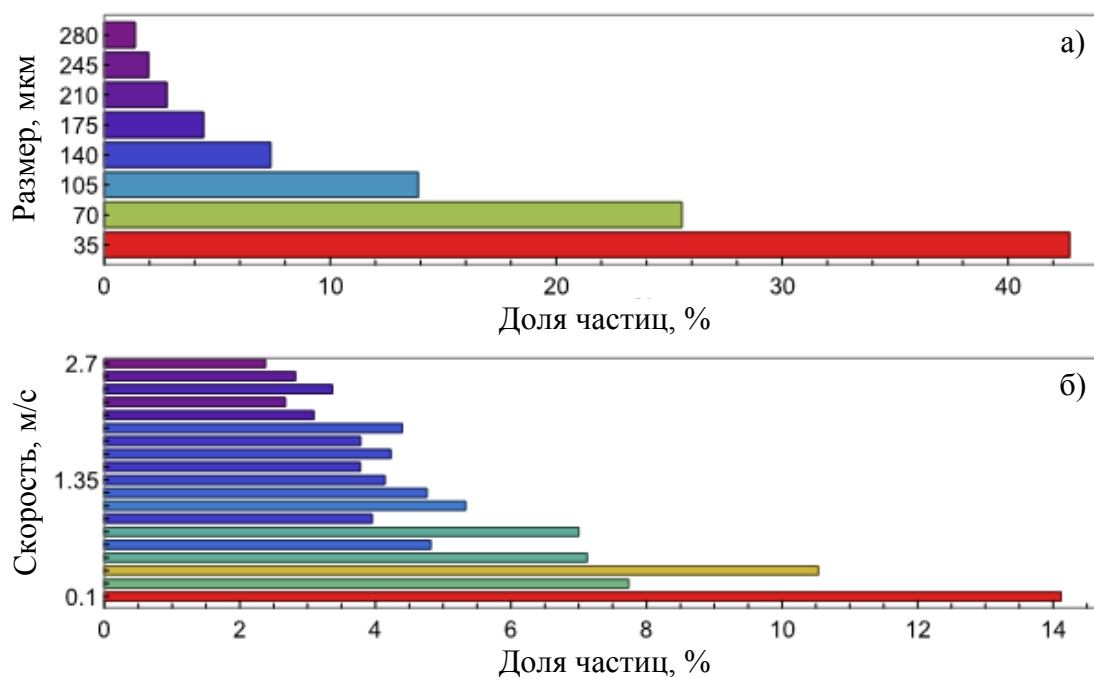


Рисунок 3.13. Распределения частиц водо-топливного аэрозоля по размерам (а) и скоростям (б) [133]

При последовательном попадании до 50 импульсов в одну и ту же область поверхности порции топлива распределения частиц выброшенного аэрозоля по скоростям и размерам остаются достаточно близкими. Однако время жизни облака аэрозоля его окончательного диффузионного рассеивания постепенно растёт (рис. 3.14) [133]. Это связано с накоплением в области наблюдения частиц аэрозоля, оставшихся от предыдущих выбросов. Из рис. 3.14 видно, что после

2,5–3 с обстрела топлива импульсами время жизни облака возрастает в два и более раза.

Таким образом, в данной главе рассмотрен комплекс явлений, происходящих при воздействии мощного потока непрерывного и импульсного светового излучения на порцию водо-угольной суспензии при атмосферном давлении. Показано, что при достижении заданного уровня интенсивности наблюдается резкий рост производства СО, который составляет более 90 % от общего количества полученных газов (за исключением водяного пара). Влажность топливной смеси оказывает определяющее влияние на протекающие процессы. При влажностях менее 30 масс. % происходит частичное горение углерода, при более высоких влажностях горение полностью подавляется в пользу производства СО и водорода.

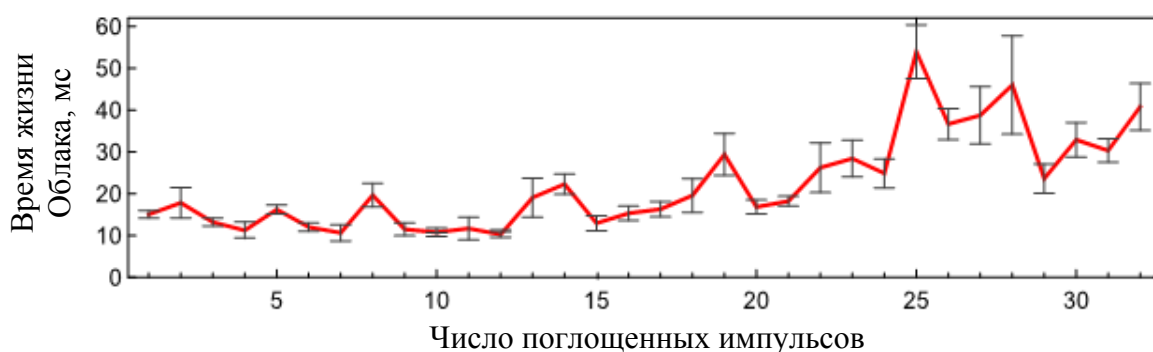


Рисунок 3.14. Время существования облака аэрозоля при последовательном обстреле лазерными импульсами с частотой в 10 Гц [133]

Воздействие лазерными импульсами позволяет получить тонкое распыление холодной водо-угольной суспензии параллельно с её частичной газификацией. Данный процесс потенциально позволяет ускорить зажигание топливной смеси за счёт очень мелкой фрагментации капель, а также кратного увеличения количества летучих компонентов топлива в окрестности капель, облучаемых потоком лазерных импульсов.

## ГЛАВА 4. ГАЗИФИКАЦИЯ ТОРФА И БУРОГО УГЛЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЩНОГО СВЕТОВОГО ПОТОКА

Промышленное использование низкосортных ископаемых топлив (НИТ) практически всегда требует создания специализированных котельных агрегатов, т. к. теплофизические свойства таких топлив существенно отличаются от свойств энергетических углей. Ископаемые горючие углеводороды более низких (в сравнении с каменными углями) степеней метаморфизма отличаются существенно меньшей плотностью, более высокой пористостью, а также химическим составом. Данные различия обуславливают, в частности, меньшую теплопроводность топлива, т. е. более быстрый рост температуры на поверхности топлива при подводе к ней определённого теплового потока.

Газификация торфа и бурых углей, одних из наиболее распространённых типов низкосортных ископаемых топлив, в целом происходит согласно тем же принципам, что и газификация углей. Однако более высокая реакционная способность НИТ приводит к тому, что их возгорание при той же температуре требует меньшего парциального давления кислорода. С другой стороны, более быстрый нагрев, обусловленный сниженной теплопроводностью, приводит к разгону окислительных реакций за счёт роста температуры, насыщая синтез-газ диоксидом углерода. Приготовление топливных смесей с большим содержанием воды позволяет затормозить рост температуры, а также влиять на химический состав синтез-газа на разных стадиях конверсии топлив. Разработка экономически и технологически более эффективных методик газификации НИТ позволяет расширить области применения этих широко распространённых видов ископаемого топлива.

### **4.1. Приготовление топливной смеси**

Торфы и бурые угли представляют собой рыхлую и неоднородную массу, которая требует дополнительного измельчения для того, чтобы результаты исследования могли быть сопоставлены напрямую. Типичная влажность торфа

Аркадиевского месторождения Томской области составляет порядка 10 %. Влажность типичных образцов бурых углей, добываемых на месторождениях Томской области (Суховское) и Красноярского края (разрезы «Бородинский» и «Балахтинский») составляет порядка 11–18 %. Таким образом, выбранные типы топлива требовали предварительной сушки для приготовления смесей с заданной влажностью. Сушка производилась в течение 3–4 суток в сухом помещении при температуре до 40 °С. Остаточная влажность не превосходила 3 %. Для получения однородных порошков горючего использовалась описанная в предыдущей главе роторная мельница. Размер частиц сухих порошков НИТ после помола и отсева варьировался в диапазоне 80–140 мкм. Данные топлива обладают значительно меньшей твёрдостью в сравнении с каменными углями, поэтому их измельчение представляет значительно меньшую сложность.

Получение топливных смесей с требуемой влажностью производилось путём добавления воды к взвешенной порции топлива и длительного размешивания смеси с помощью механического миксера. Стоит отметить, что исследованные образцы НИТ достаточно хорошо впитывали воду, и смеси с влажностью порядка 40 масс. % представляли собой очень вязкую субстанцию, которая, в отличие от ВУТ на основе фильтр-кека каменного угля, практически не обладала текучестью. Приготовление смесей с меньшей влажностью приводило к образованию пластичных субстанций, по консистенции подобных сырой земле. Внешний вид порошков НИТ, а также готовых к газификации смесей представлен на рис. 4.1.

Аналогично эксперименту, описанному в предыдущей главе, образец топливной смеси помещался на держателе (рис. 4.1 в–г) в камеру газификатора. Сфокусированный поток света подводился как можно ближе к центральной части порции топлива, быстро доводя температуру освещённой поверхности до величин, достаточных для запуска термохимических преобразований. Поверхность образца обладала развитым микрорельефом, обеспечивающим высокий коэффициент поглощения падающего света. С другой стороны, видимый цвет поверхности обоих образцов мало отличался от чёрного, что позволяло

ожидать достаточно высокую эффективность поглощения по всему видимому диапазону.



а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.1. Внешний вид порошков и водо-топливных смесей на основе НИТ. Сухие порошки торфа и бурого угля (а) и (б), соответственно. Торф (с 25 масс. % воды) и бурый уголь (с 30 масс. % воды) на держателе (в) и (г) соответственно

Несмотря на заметную рыхлость смесей, они обладают достаточной вязкостью, чтобы без проблем удерживаться на держателе при толщине слоя до полутора миллиметров. Смеси с большей влажностью имели консистенцию сметаны, что позволяло использовать их без существенных затруднений с дозированием. Нанесение слоя топлива не требовало значительных усилий, что предполагало отсутствие значительных вариаций плотности образцов. Хорошая воспроизводимость результатов экспериментов также подтвердила данный факт.

#### **4.2. Температура на поверхности топлива, индуцируемая радиационным нагревом**

Аналогично данным предыдущей главы температура является одним из ключевых параметров, определяющих протекание процессов конверсии НИТ в синтез-газ. С одной стороны, она определяет порог самовоспламенения смеси углеводородов, а с другой — задаёт скорость производства горючих газов. Оптимальные соотношения концентраций топлива (преимущественно углерода) и воды, определяющих скорости реакций газификации, имеет смысл подбирать, отталкиваясь от значений рабочих температур.

Ранее описанные (глава 3, раздел 2) подходы к оценке коэффициента серости топлива применимы и к данному случаю. Сопоставление установившихся температур поверхности топлива, измеренных с помощью тепловизора, а также эталонными малоинерционными термопарами позволяет заключить, что эффективный коэффициент серости поверхности НИТ находится в диапазоне 0,8–0,82. Данный диапазон практически полностью укладывается в ранее приведённую оценку роста абсолютной погрешности измерений на 1–1,5 %. Таким образом, выбирая значение  $\varepsilon = 0,82$ , можно ожидать, что измеренная температура не будет отличаться от истинной более чем на 3 % (без учёта случайных факторов).

Анализ воспроизводимости результатов измерений показывает, что для получения разброса данных порядка 5 % достаточно провести три измерения (при доверительной вероятности в 95 %). Итоговая погрешность измерений не превышала 9 %.

На рис. 4.2 показаны зависимости максимальной температуры, наблюдавшейся на поверхности топлива, от интенсивности светового излучения (содержание воды в топливных смесях на основе торфа и бурого угля составляли 25 масс. % и 35 масс. %, соответственно). Температуры на поверхности НИТ достигали значений, достаточных для запуска газификации, при на порядок меньших интенсивностях внешнего светового потока, требуемых для

газификации водо-угольных смесей на основе фильтр-кека. Это объясняется двумя факторами:

1. Меньшая теплопроводность НИТ приводит к быстрейшему нагреву приповерхностного слоя и более быстрому росту температуры на поверхности:
2. Инициированные процессы окисления углерода вносят заметный вклад в разогрев поверхности, повышая её температуру.

Показанный на рис. 4.2 [141] диапазон интенсивностей внешнего теплового потока сопоставим с величинами, типичными для автотермических процессов газификации (за счёт горения части топлива), т. е. внешний тепловой поток в данном случае сравним с максимально возможным при сгорании части топлива.

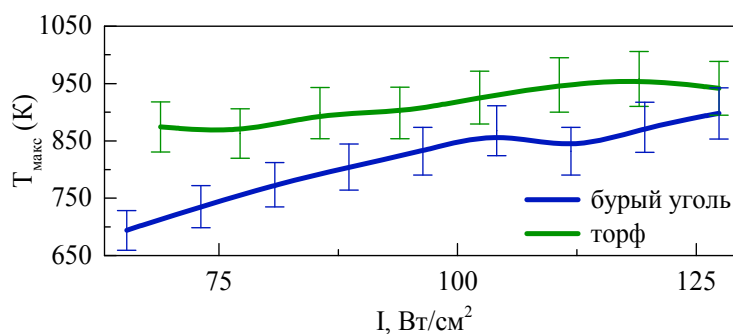


Рисунок 4.2. Зависимость максимальной температуры поверхности НИТ от интенсивности излучения световой накачки [141]

Воздействие светового потока ( $I \sim 100$  Вт/см<sup>2</sup>) на поверхность порции НИТ показано на рис. 4.3 в виде последовательности видеок кадров (картина мало отличается для смесей на основе бурого угля и торфа). Радиус пятна светового пучка в данном случае порядка 0,56 мм. Для лучшей видимости протекающего процесса перед видеокамерой был установлен оранжевый светофильтр, ослабляющий рассеянное лазерное излучение. Из приведённых кадров видно, что процесс деградации топлива начинается с образования кратера за счёт спекания, термического разложения, а потом и газификации топлива вместе с его горением. На рис. 4.3 б показан контур пятна световой накачки. Видно, что область высокой температуры имеет эллиптическую форму, по размерам заметно превосходящую



пятно светового пучка. Это происходит за счёт вклада процессов окисления углерода в разогрев приповерхностных слоёв топлива.

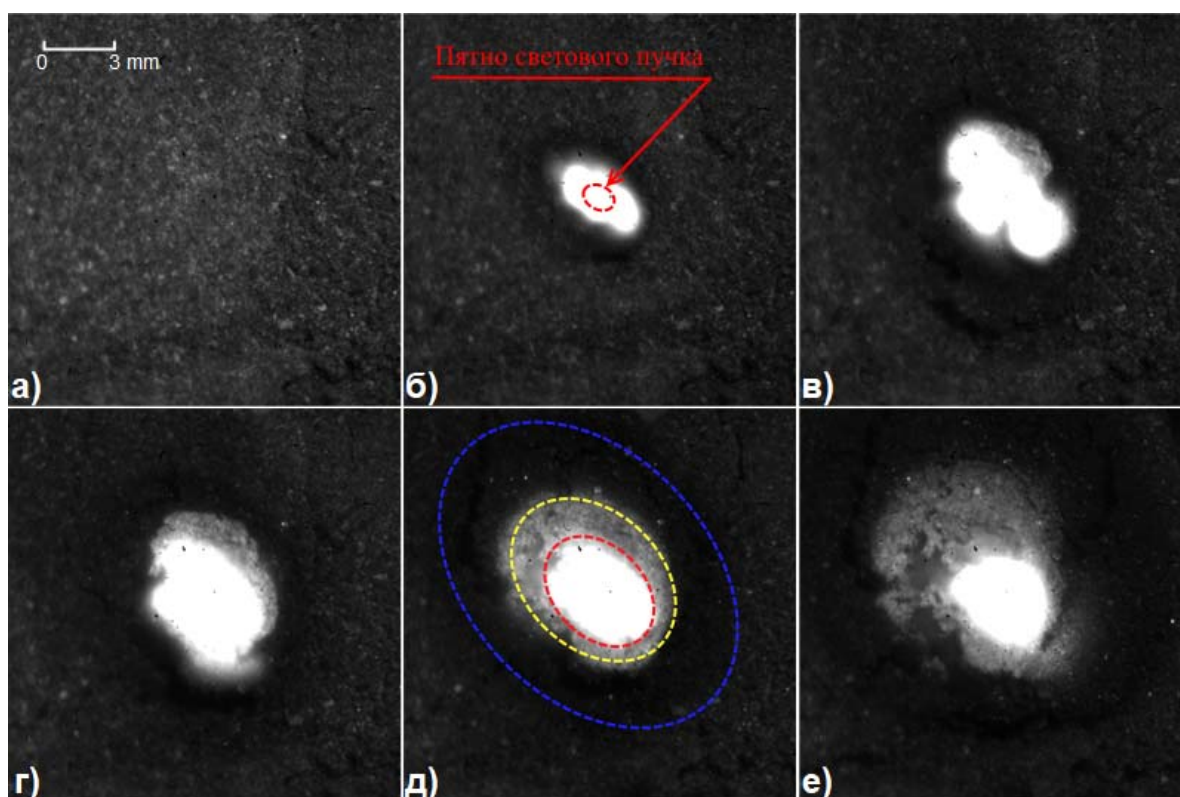


Рисунок 4.3. Общий вид процесса разложения бурого угля под действием сфокусированного светового потока. Исходное состояние поверхности топлива (а), (б) вид поверхности спустя  $t = 0,6$  с после включения источника света, (в) спустя  $t = 3,6$  с, (г) спустя  $t = 7,2$  с, (д) спустя  $t = 22,2$  с, (е) спустя  $t = 44,4$  с. Контурами на (д) показаны области высокой температуры (красный), образования зольной корки (жёлтый) после перехода углерода в  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , с низким содержанием воды (синий)

На рис. 4.3 д видно образование зольного слоя (серая область между жёлтым и красным контурами), а также частичное высыхание топлива вблизи прогреваемой области (между синим и жёлтым контурами). Из последовательности кадров видно, что размер области высокой температуры меняется со временем. Этот факт отражает процесс выгорания горючих компонентов топлива. Сначала «горячая» область растёт, вовлекая все новые слои топлива вокруг пятна освещения, а потом её размер уменьшается. Уменьшение размера «горячего» пятна после  $\sim 20$  с воздействия световым пучком показывает,

что горение топлива в данном случае не является устойчивым самоподдерживающимся процессом. По мере удаления от освещённой области, температура слоёв топлива быстро падает, замедляя протекание реакций прямого окисления и газификации. Размер зольного пятна на рис. 4.3 е позволяет оценить эффективный размер области теплового воздействия светового пучка как 5-6 диаметров пучка.

Использование более мощных потоков тепла от внешнего источника приводит к интенсификации беспламенного горения НИТ, что заметно невооружённым глазом. Освещённая поверхность порции топлива, как правило, покрыта мелкими очагами тления, однако при интенсивностях световой накачки до  $800 \text{ Вт/см}^2$  пламенного горения все равно не наблюдается при влажностях топливной смеси выше 10–15 %. Высушенные НИТ вспыхивают в течение секунды после включения световой накачки, однако дальнейшее горение также идёт в режиме медленного тления.

#### **4.3. Состав синтез-газа при газификации торфа и бурого угля под действием сфокусированного светового потока**

Как показано в предыдущей главе, можно выделить два основных фактора, которые на макроскопическом уровне определяют состав синтез-газа при конверсии углеводородов: температура топлива в ходе процесса и содержание в нем воды. При их определённом соотношении возможно достаточно эффективное превращение ископаемого топлива в горючий газ, не содержащий диоксида углерода. Использование теплового потока от внешнего источника тепла позволяет при определённых условиях абстрагироваться от рассмотрения особенностей процессов горения топлива, получив превращение углерода в СО в чистом виде. Однако для этого должны определённым образом сочетаться ряд параметров топлива (таких как реакционная способность, теплопроводность и теплоёмкость, содержание воды), а также величины, определяющие внешнее воздействие (температура, состав окружающей атмосферы). При газификации водо-угольных топлив на основе отходов обогащения каменных углей все эти

условия выполняются при влажностях топливной смеси свыше 35 масс. % и интенсивностях светового потока более  $800 \text{ Вт/см}^2$ . Как показано на рис. 4.2, уже при интенсивностях накачки порядка  $100\text{--}120 \text{ Вт/см}^2$  НИТ прогреваются до температур порядка 1000 К. Дальнейшее повышение интенсивностей приводит к ускорению процесса горения НИТ, т. е. к неприемлемым с точки зрения производства синтез-газа результатам.

Зависимость состава синтез-газа от интенсивности светового излучения показана на рис. 4.4. Влажность топливной смеси в данном случае составляла 25 масс. % (торф) и 30 масс. % (бурый уголь). Из графиков видно, что концентрации ряда газов ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) начинают заметно расти, когда интенсивность светового потока превышает  $70 \text{ Вт/см}^2$ . Концентрации остальных газов достаточно монотонно растут с ростом интенсивности светового пучка накачки. Скачок зависимостей объясняется включением процесса газификации углерода вместо пиролиза топлива при превышении пороговой величины интенсивности света.

Большинство зависимостей для топливных смесей на основе торфа и бурого угля (рис. 4.4) [141] довольно похожи, выдавая общность свойств топлив и подобие протекающих в них процессов. Однако концентрации метана показывают, что при атмосферном давлении процессы пиролиза протекают в данных топливах существенно по-разному. Скорее всего, это объясняется заметным различием химического состава связанных высокомолекулярных углеводородов, присутствующих в массе торфа и бурого угля.

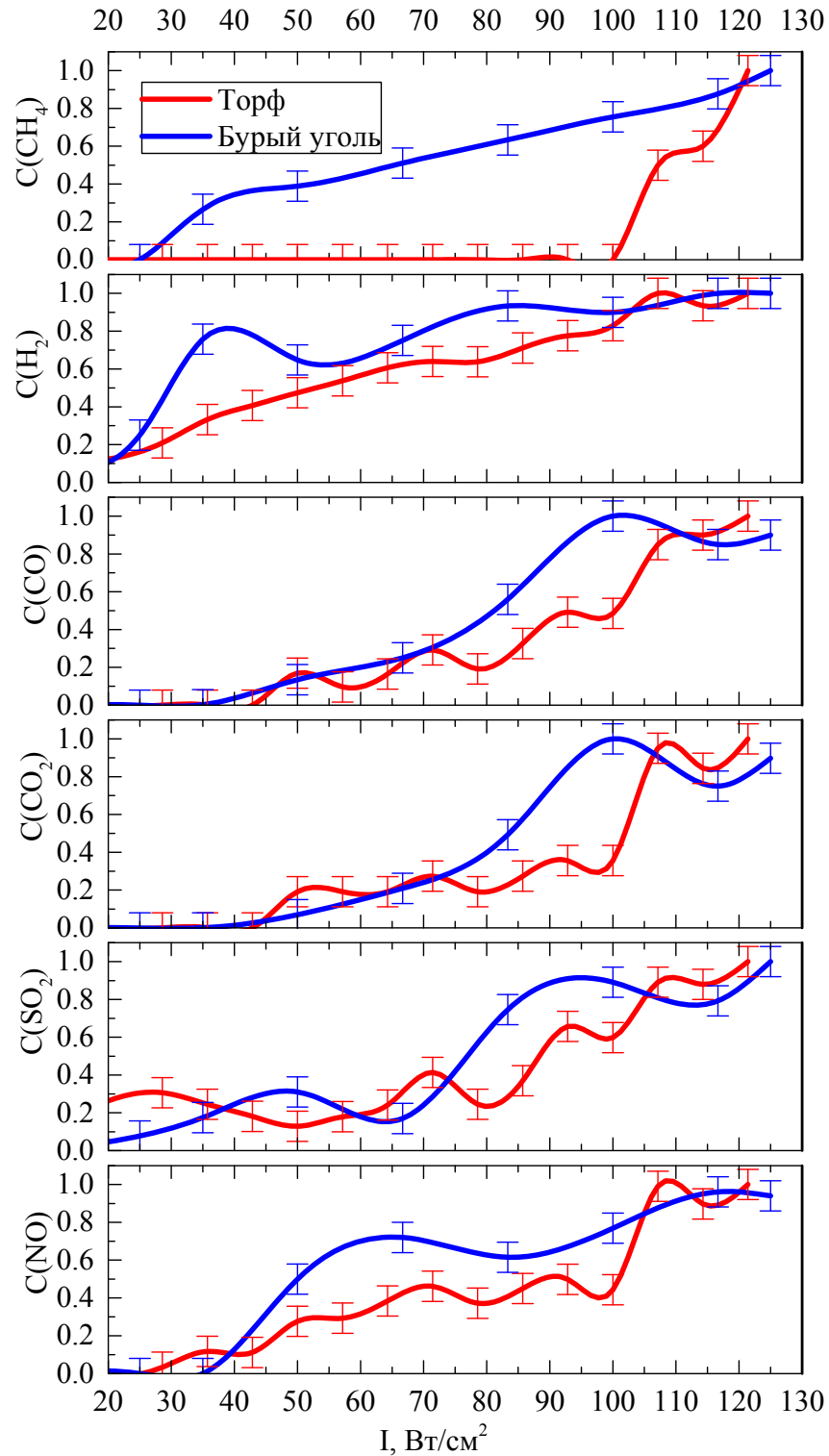


Рисунок 4.4. Зависимость концентраций компонентов синтез-газа от интенсивности светового потока накачки [141]. Зависимости нормированы на максимальные наблюдавшиеся в ходе данной серии измерений значения концентраций сухого газа, указанные в таблице:

Топливо	CH <sub>4</sub> , ppm	H <sub>2</sub> , ppm	CO, ppm	CO <sub>2</sub> , ppm	SO <sub>2</sub> , ppm	NO, ppm
Торф	95	1314	4411	5600	25	39
Бурый уголь	105	761	4240	5100	10	9

Как показано в предыдущей главе, состав синтез-газа сильно зависит от влажности исходной топливной смеси. При газификации фильтр-кека каменного угля можно получить режим, когда продукты конверсии не содержат диоксида углерода. Анализируя состав продуктов газификации НИТ в зависимости от содержания воды в исходной смеси, можно увидеть, что  $\text{CO}_2$  присутствует в широком диапазоне влажности топлива (рис. 4.5) [141].

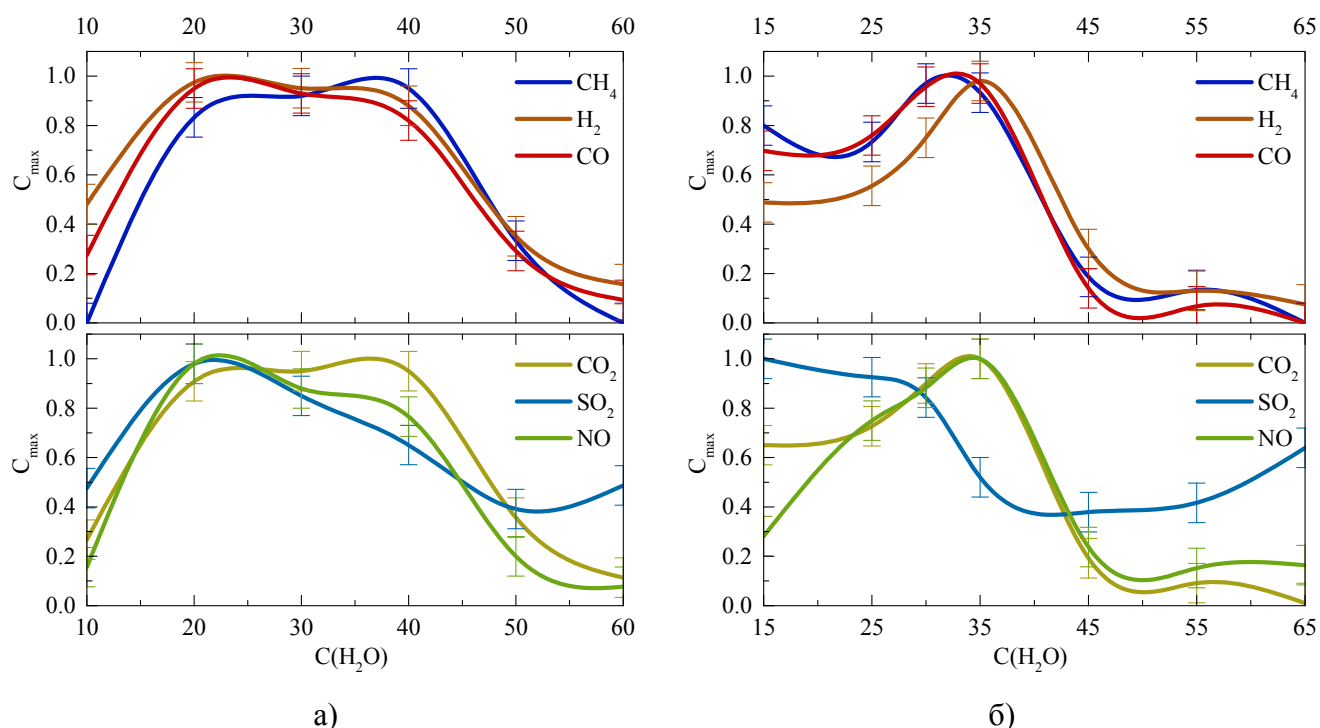


Рисунок 4.5. Зависимость концентраций компонентов синтез-газа от концентрации воды в топливной смеси на основе торфа (а) и бурого угля (б) [141]. Зависимости нормированы на максимальные наблюдавшиеся в ходе данной серии измерений значения концентраций сухого газа, указанные в таблице:

Топливо	$\text{CH}_4$ , ppm	$\text{H}_2$ , ppm	$\text{CO}$ , ppm	$\text{CO}_2$ , ppm	$\text{SO}_2$ , ppm	$\text{NO}$ , ppm
Торф	142	1420	6090	9530	43	53
Бурый уголь	356	2613	15170	22610	33	26

При влажностях свыше 40 масс. % для торфа и свыше 35 масс. % для бурого угля, наблюдается резкое сокращение производства всех оксидов углерода, т. е. использование более жидких смесей теряет практический смысл. Выбор оптимальной влажности с точки зрения более удобного состава синтез-газа приводит к необходимости учитывать производство вредных газов, а также, того

факта, что производство  $\text{CO}_2$  количественно опережает производство  $\text{CO}$  (см. таблицу в подписи рис. 4.5). Выбранные в данной работе влажности топливных смесей 25 масс. % и 30 масс. % (для торфа и бурого угля соответственно) позволяют, с одной стороны, получить минимальный выход диоксида серы при достаточно высоком производстве  $\text{CO}$ , а с другой — снижают вероятность возгорания смеси. Однако в практических применениях выбор имеет смысл делать исходя из имеющихся технологий подачи топлива и переработки синтез-газа.

Стоит отметить, что при некоторых условиях концентрации оксидов углерода и водорода многократно превосходят те, что получались при переработке фильтр-кека каменного угля. Процесс конверсии НИТ происходит при на порядок меньших интенсивностях световой накачки, чем те, что необходимы для эффективной конверсии отходов углеобогащения.

Приведённые результаты позволяют заключить, что газификация НИТ под действием мощного светового потока в воздушной атмосфере постоянно сопряжена с беспламенным горением НИТ. Избыточная влажность топливной смеси не позволяет избирательно подавить реакцию полного окисления углерода, как это происходит в случае с отходами обогащения каменного угля. Увеличение интенсивности излучения накачки более  $130 \text{ Вт/см}^2$  приводит к усилению горения топлива. Это ведёт к росту доли диоксида углерода в составе синтез-газа, т. е. к существенному снижению его теплотворной способности. Таким образом, можно заключить, что свето-индуцированная газификация НИТ в воздушной атмосфере не является эффективным путём конверсии НИТ в горючий газ. В отличие от каменных углей, свойства НИТ не позволяют организовать достаточно эффективное производство  $\text{CO}$ , хотя производство газов на единицу затраченной энергии кратно превосходит величины, наблюдавшееся при конверсии отходов углеобогащения.

#### 4.4. Скорость газификации торфа и бурого угля под действием непрерывного светового потока

Изменение массы НИТ, происходящее за единицу времени в процессе газификации, позволяет оценить производительность данного процесса. Измерения производились для топливных смесей с ранее озвученными свойствами (торф + 25 масс. % воды и бурый уголь + 30 масс. % воды). Аналогично изложенному в предыдущей главе, масса порции топлива составляла порядка 250–300 мг.

Исходя из ранее приведённых результатов исследования состава продуктов газификации можно ожидать, что при газификации НИТ заметно большая часть изменения массы порции топлива приходится на горючие газы. Меньшая влажность топливной смеси (в 1,3–1,5 раза) автоматически ведёт к пропорциональному сокращению доли водяного пара в составе газовой смеси. С другой стороны, заметно большие концентрации CO и H<sub>2</sub> означают, что больше воды было израсходовано в ходе конверсии топлива. На рис. 4.6 [141] показана зависимость изменения массы газифицированных НИТ от времени облучения для различных интенсивностей накачки. На начальном этапе воздействия светового пучка скорость газификации снижается со временем, и изменение массы газов от времени — нелинейно. Газификация топливной смеси на основе торфа даже по истечении 300 с и более происходит с замедлением. Это связано с накоплением толстого слоя золы на поверхности топлива, затрудняющего прохождение тепла вглубь. Газификация бурого угля демонстрирует линеаризацию зависимостей  $m(t)$  после приблизительно 100 с облучения, т. е. нелинейность зависимостей, по-видимому, обусловлена сушкой топлива вокруг освещённой области. Немонотонный рост скорости газификации с интенсивностью внешнего теплового потока показывает, что процесс конверсии НИТ не является полностью аллотермическим. В отличие от топлив на основе каменного угля, НИТ достаточно интенсивно горят при радиационном нагреве, и вклад этого процесса оказывает существенно влияние на тепловой баланс топлива в ходе газификации.

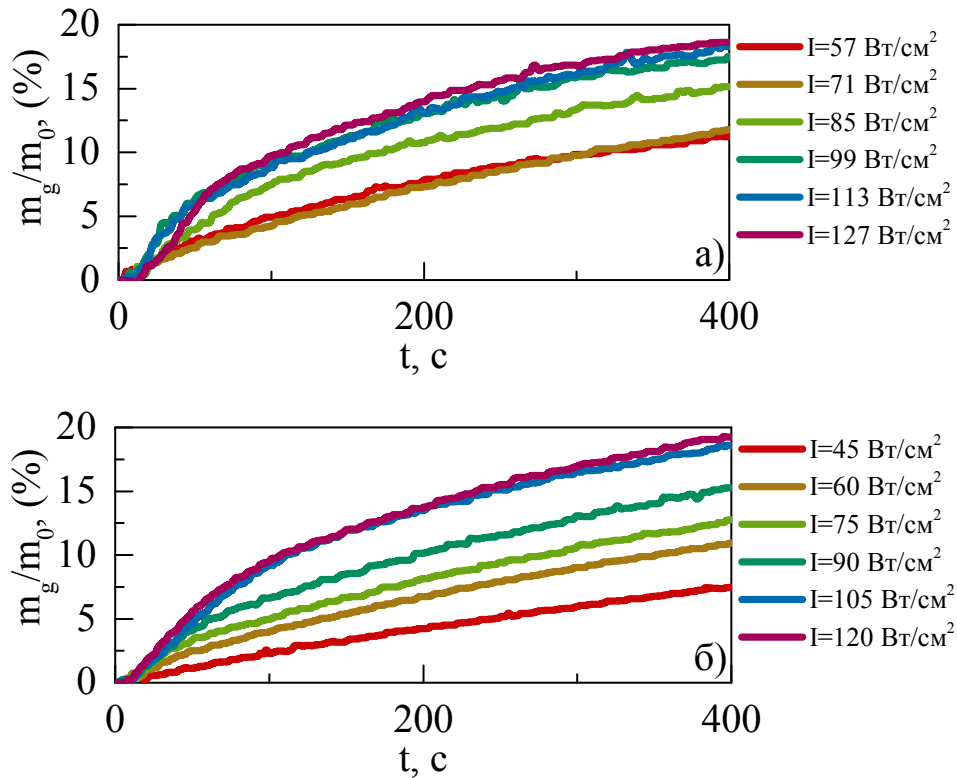


Рисунок 4.6. Зависимость массы газифицированного НИТ от времени облучения для различных интенсивностей световой накачки. Топливная смесь на основе торфа (а) и бурого угля (б), влажности составляют 25 масс.% и 30 масс.%, соответственно [141]

Газификация НИТ в целом протекает заметно медленнее, чем газификация фильтр-кека. За 300 с порция НИТ теряет 1–1,5 % массы, тогда как фильтр-кек газифицируется в 5–8 раз быстрее. С учётом большей влажности фильтр-кека можно оценить, что скорость газификации НИТ примерно в 3–5 раз меньше. Это выглядит логичным с учётом того, что интенсивность закачки тепла в НИТ практически на порядок меньше, чем использованная для конверсии фильтр-кека каменного угля. С другой стороны, меньшая плотность НИТ позволяет предположить, что объёмы переработанного топлива могут отличаться существенно меньше (в 2–3 раза).

Также стоит отметить, что кривые, соответствующие различным интенсивностям светового потока накачки, пересекаются и накладываются друг на друга. Это означает, что интенсивность подвода тепла не является фактором, который однозначно определяет протекание процесса, т. е. тепловой эффект



реакций окисления топлива оказывает существенное влияние на скорость газификации топливной смеси.

Влияние влажности НИТ на скорость их конверсии показано на рис. 4.7 [141]. Видно, что влажность оказывает определяющее влияние на динамику газификации НИТ. Топливные смеси на примере торфа демонстрируют рост скорости газификации при увеличении влажности до 30–40 масс. %. Затем происходит резкое падение массы газов, произведённых в течение фиксированного промежутка времени. Нарастивание влажности смеси до 60 % приводит к замедлению газификации приблизительно до уровня сухого топлива. Данный факт хорошо коррелирует с ранее показанными зависимостями состава синтез-газа от влажности смеси (рис. 4.5). При влажности топлива более 30 % производство самых массовых компонентов синтез-газа ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ ) падает на порядок и более. В целом аналогичная картина наблюдается и для топливной смеси на основе бурого угля.

Данный результат показывает, что при заданной интенсивности входящего теплового потока смеси с избыточно большим количеством воды газифицируются приблизительно с той же скоростью, что и сухие. Влажности НИТ, выбранные в качестве основных (торф с 25 масс. % воды и бурый уголь с 30 масс. % воды), соответствуют наиболее быстрым режимам газификации.

Учитывая тот факт, что закачанная в образец энергия пропорциональна времени (для каждой кривой на рис. 4.6 и рис. 4.7), можно заключить, что вклад процессов окисления углерода в нагрев топлива перестаёт быть существенным, когда влажность топливной смеси превышает 40 масс. %. Процесс становится аллотермическим, однако производство горючих газов при такой влажности практически останавливается.

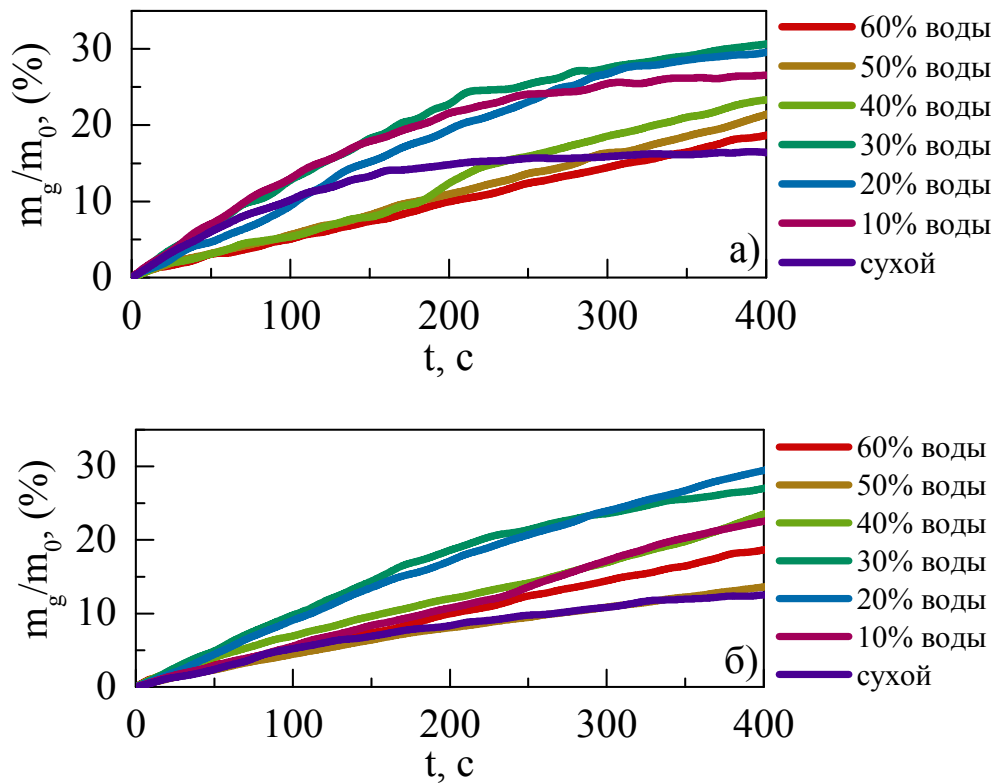


Рисунок 4.7. Зависимость массы газифицированного НИТ от времени облучения для различных концентраций воды в исходной смеси. Топливная смесь на основе торфа (а) и бурого угля (б); интенсивность светового пучка накачки  $\sim 110 \text{ Вт/см}^2$  [141]

Таким образом, в рамках рассмотренных диапазонов ключевых параметров невозможно организовать эффективный аллотермический процесс газификации НИТ. В отличие от отходов обогащения каменных углей, низкосортные топлива обладают совокупностью физико-химических параметров, которые не позволяют устранить процессы горения при нагреве НИТ в воздухе. Эффективная конверсия таких топлив требует создания специальной атмосферы (азот или СО), в которой горение углеводородов не поддерживается.

#### 4.5. Затраты энергии на газификацию торфа и бурого угля

Анализируя данные, представленные на рис. 4.6 и рис. 4.7, можно получить оценку затрат энергии *от внешнего источника*, необходимых для газификации единицы массы НИТ. Так как в процессе горения топлива, который идёт параллельно с газификацией, также выделяется некоторое количество тепла, то сделать оценку полных затрат энергии не представляется возможным.

Проведённые эксперименты показывают, что при отключении радиационного нагрева процесс затухает в течение нескольких десятков секунд, оставляя лишь мелкие точечные очаги беспламенного горения. Исходя из этого можно заключить, что поддержание процесса конверсии топлива требует подвода тепловой энергии в масштабах предлагаемой оценки. Используя формулу (3.13) для удельной энергии газификации, можно оценить затраты энергии внешнего источника, необходимые для газификации одного килограмма топливной смеси на основе НИТ. На рис. 4.8 [133, 139, 141] показана зависимость удельных затрат энергии от интенсивности светового потока. Топливные смеси приготовлены с содержанием воды 25 масс. %, 40 масс. % и 30 масс. % для смесей на основе фильтр-кека торфа, каменного и бурого угля, соответственно. Пунктирными линиями показаны пороговые интенсивности светового потока, позволяющие запустить эффективную газификацию соответствующих топлив. Как следует из рис. 4.8, удельные затраты на конверсию смесей НИТ, в среднем в 1,5–3 раза ниже, чем на конверсию отходов обогащения каменного угля.

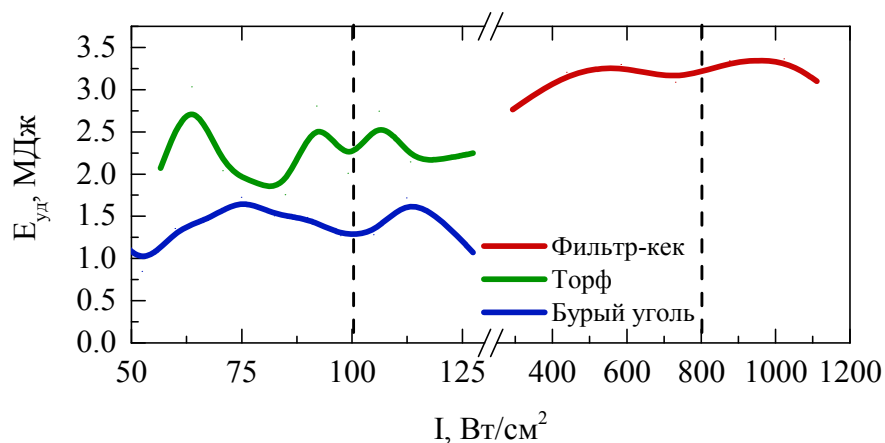


Рисунок 4.8. Затраты энергии от внешнего источника, необходимые для газификации одного килограмма топлива [133, 139, 141]

Стоит отметить, что газификация килограмма смеси на основе бурого угля требует подвода приблизительно вдвое меньшего количества тепла, чем для испарения килограмма воды. Газификация торфа требует приблизительно столько же тепла, сколько и испарение килограмма воды. Даже внеся поправки на

различную влажность использованных смесей, можно заметить, что смеси на основе НИТ имеют заметно различное собственное энерговыделение в ходе светоиндуцированной газификации. Учитывая, что теплотворная способность торфа и бурого угля отличается приблизительно на 25–30 %, разница удельных затрат энергии на газификацию довольно сильно зависит от теплопроводности смесей.

Оценка теплотворной способности продуктов газификации, полученных в ходе конверсии фильтр-кека под действием сфокусированного светового потока дает достаточно большой разброс в зависимости от состава топлива, условий конверсии и величины потерь тепла. Сухой синтез-газ, полученный из фильтр-кека с влажностью порядка 40 %, (при полном отсутствии  $\text{CO}_2$  и за вычетом азотного балласта, унаследованного из воздушной атмосферы в камере) может иметь высшую теплотворную способность до 24 МДж/кг. Для получения одного килограмма такого синтез-газа нужно затратить порядка 3 килограммов влажного фильтр-кека и до 10,5 МДж энергии от внешнего источника тепла.

Синтез-газ полученный из бурого угля и торфа имеет меньшую теплотворную способность из-за наличия в составе диоксида углерода. Оценки высшей теплотворной способности продуктов газификации таких топлив при самых выгодных условиях конверсии дают 14 и 20 МДж/кг, соответственно. При этом затраты энергии на конверсию топлива составят порядка 3 и 5 МДж, соответственно.

Затраты на газификацию отходов обогащения каменного угля, которая идёт в полностью аллотермическом режиме, дают возможность оценить верхнюю границу необходимых масштабов подвода тепла для газификации ископаемых топлив. Однако при газификации НИТ, топлив растительного происхождения, а также их смесей реализуются процессы с заметным вкладом горения в разогрев топлива. Поддержание таких процессов требует подвода тепла извне, что позволяет рассматривать их как аллотермические, однако кинетика конверсии углерода испытывает существенное влияние его окисления кислородом из воздуха.

#### 4.6. Практическое применение аллотермической газификации горючих отходов, а также торфа и бурых углей

Практическое применение предложенных подходов к аллотермической газификации ископаемых топлив требует наличия мощных и дешёвых источников электромагнитного излучения в видимом или инфракрасном диапазоне. Самым очевидным является использование солнечного света, который позволяет достигать требуемых интенсивностей светового потока простой фокусировкой с помощью параболических или сферических зеркал. Солнечная постоянная на экваторе Земли составляет  $1400 \text{ Вт/м}^2$ , что позволяет в ясный день получить эффективный световой поток в несколько сотен ватт на квадратный метр. Сезонная инсоляция для различных регионов России, а также нескольких городов тропической и субтропической климатических зон [142] показана на рис. 4.9.

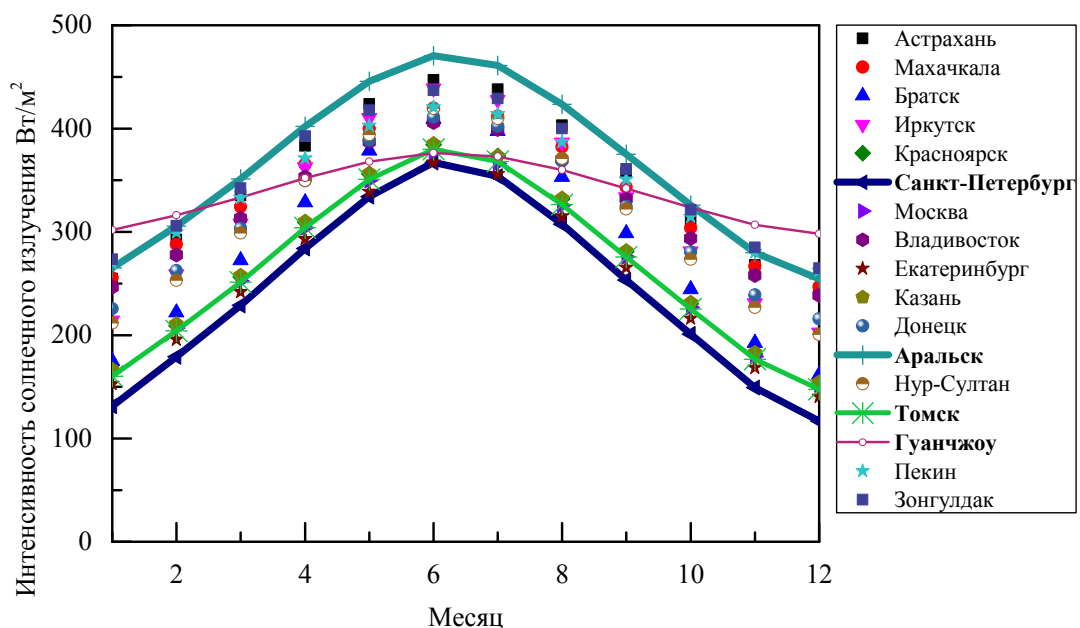


Рисунок 4.9. График сезонной инсоляции для различных регионов России и мира [142]

Из рис. 4.9 следует, что пиковая интенсивность, доступная в летнее время на территории южных регионов Российской Федерации, превышает  $450 \text{ Вт/м}^2$ , а сезонный минимум достигает  $100\text{--}150 \text{ Вт/м}^2$  на широте Санкт-Петербурга. В более высоких широтах энергетический потенциал солнечного излучения не имеет практического значения. Можно сделать вывод, что в традиционных регионах промышленной угледобычи (Донбасс и Кузбасс, Внутренняя и Внешняя

Монголия, турецкий Зонгулдак, Австралия и Океания) среднегодовая величина солнечного потока достигает  $250\text{--}300 \text{ Вт/м}^2$ , а в ряде мест и превосходит данную оценку. Субтропические регионы обеспечивают гораздо меньшие колебания интенсивности солнечного излучения на протяжении года (см. Гуанчжоу на рис. 4.9). На широте Томска климатический солнечный минимум составляет  $\sim 120 \text{ Вт/м}^2$ , однако в течение восьми месяцев в году солнечный поток в светлое время суток обычно превосходит  $200 \text{ Вт/м}^2$ .

При использовании широкополосных сферических зеркал с коэффициентом отражения порядка 95 %, рабочей апертурой в 1 м и фокусным расстоянием порядка 0,5 м можно без особых трудностей достичь фокусировки падающего света в пятно диаметром менее 1 мм (дифракционный предел для такого соотношения  $F/D$  составляет считанные микрометры). Таким образом, в области фокуса могут быть достигнуты интенсивности свыше  $60 \text{ МВт/м}^2$  или  $6 \text{ кВт/см}^2$ . Такие интенсивности очевидно являются избыточными для решаемых в данной работе задач, и более практичным является использование цилиндрических зеркал, позволяющих фокусировать свет в тонкую полосу, параллельную образующей тела зеркала. Система из зеркал малой кривизны, фокусирующая солнечный свет на цилиндрическое зеркало с радиусом кривизны в 2–3 м и шириной в 1 м позволит получить фокусировку солнечного света в метровую линейную область шириной до порядка 0,5 мм. При фокусировке на квадратный метр такого зеркала светового потока с  $20 \text{ м}^2$  освещённой Солнцем поверхности можно достичь уровня интенсивности порядка  $800 \text{ Вт/см}^2$ , т. е. уровня, достаточного для эффективной конверсии отходов углеобогащения в синтез-газ. Для газификации НИТ будет достаточно фокусировки света с  $2\text{--}4 \text{ м}^2$  освещённой солнечным светом поверхности.

Применение установки, схема которой показана на рис. 4.10, позволяет реализовать поточную газификацию как НИТ, так и отходов углеобогащения за счёт солнечной накачки. Предложенная конструкция представляет собой горизонтальный транспортёр, протягивающий плоский слой топлива, наносимый специальным диффузором, сквозь камеру газификации, в которую заведён

сфокусированный астигматический световой пучок. Движение транспортёра позволяет реализовать сканирование слоя топлива освещаемой областью, где и происходит аллотермическая газификация.

Проведённые эксперименты с использованием параболического зеркала диаметром 0,9 м показали, что в области фокусировки света достигаются интенсивности достаточные для запуска процесса газификации фильтр-кека. При этом пятно фокусировки имеет радиус порядка 2–3 мм, что приводит к росту производительности установки более чем на порядок величины в сравнении с представленными ранее лабораторными системами с лазерной накачкой. Использование некогерентного света не вносит каких-либо принципиальных изменений в представленные ранее выводы и результаты, так как в данной работе не рассматриваются какие-либо частотно-зависимые, либо резонансные эффекты.

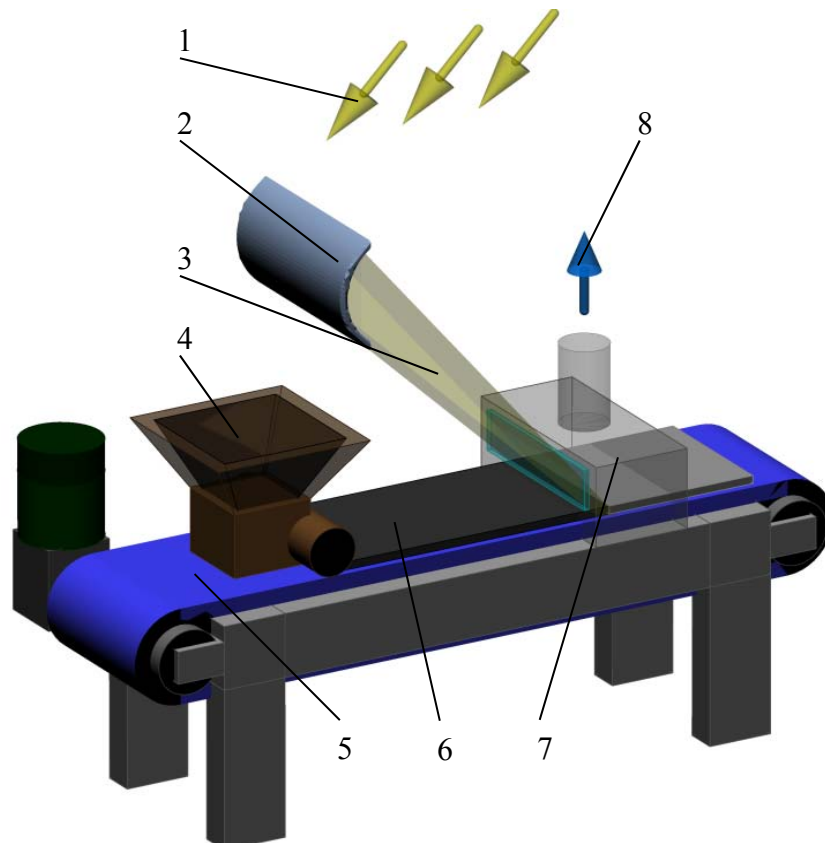


Рисунок 4.10. Схема установки для поточной газификации отходов углеобогащения и НИТ под действием сфокусированного солнечного света. На схеме отмечены падающий солнечный свет (1); рефлектор (2); сфокусированный солнечный свет (3); бункер с топливной смесью (4); конвейерная лента (5); слой топлива, подаваемый в камеру (6); камера реактора (7); поток синтез-газа (8)

Анализ состояния образцов позволяет заключить, что максимальная глубина, на которой происходит окисление углерода не превышает 1 мм. Таким образом, наносить слой топлива большей толщины не имеет смысла.

Ширина области конверсии превышает размер пятна освещения не более, чем вдвое. При различных уровнях интенсивности время окисления углерода в тонком слое топлива не превышает одной-двух минут. Это позволяет оценить необходимую скорость протяжки слоя топлива транспортёром. Исходя из необходимости протянуть две ширины освещённого пятна в течение 2 минут, требуемая скорость протяжки составляет порядка 1 миллиметра в минуту. При таком упрощённом подходе расход водо-угольной смеси будет составлять порядка 1 килограмма в день на метр ширины подающего транспортёра.

Фокусируя световой поток, собранный с площади в 50 Га, можно получить производительность такого типа установки порядка тонны фильтр-кека в сутки даже в условиях Западной Сибири. Аналогичная оценка энергетики источника световой накачки для переработки торфа обещает выработку до двух тонн в сутки. Ряд гелиотермальных электростанций, построенных на сегодняшний день [143], используют энергию солнечного света, собранного на площадях 10-40 км<sup>2</sup>. Такие масштабы располагаемых мощностей в применении к переработке отходов углеобогащения позволяют рассчитывать на производительность от 200 и до 800 тонн в сутки.

Солнечный свет для конверсии отходов в смесь горючих газов может быть использован при промышленной утилизации накопленных отходов, с применением высокотемпературных аллотермических процессов. В отличие от технологий сжигания в потоке плазмы, предложенный подход не требует существенных затрат энергии по ходу процесса. Хотя зависимость от суточного и годового цикла освещённости не позволит организовать непрерывные производства, но в случае с утилизацией отходов это и не требуется. А получаемый синтез-газ может либо накапливаться для последующего использования, либо использоваться в качестве топлива для дополнительных промышленных нагревателей, работающих в светлое время суток.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении данной работы сформулированы основные результаты и выводы, полученные при анализе экспериментальных данных:

1. Сфокусированный поток видимого света с интенсивностью свыше  $800 \text{ Вт/см}^2$  позволяет осуществить аллотермическую газификацию отходов обогащения каменных углей;
2. Газификация водо-угольной смеси с содержанием воды свыше 30 масс. % позволяет получать при атмосферном давлении синтез-газ, не содержащий измеримых количеств  $\text{CO}_2$ ;
3. Скорость газификации монотонно растёт с интенсивностью светового потока, производящего радиационный нагрев топливной смеси;
4. Воздействие наносекундных лазерных импульсов на водо-угольную смесь при нормальных условиях приводит к газификации углеводородов вместе со сверхтонким распылением водо-угольной смеси (средний размер частиц менее 100 мкм, скорость выброса достигает 2,7 м/с);
5. Свето-индуцированная газификация низкосортных ископаемых топлив (торф, бурый уголь) не является полностью аллотермической. Диапазон интенсивности светового излучения, обеспечивающий эффективное производство  $\text{CO}$  составляет  $50\text{--}130 \text{ Вт/см}^2$  для бурых углей и торфа;
6. Скорость газификации НИТ с ростом интенсивности радиационного нагрева меняется немонотонно, что подчёркивает влияние тепловыделения от беспламенного горения НИТ;
7. Газификация НИТ практически останавливается при содержании воды в составе топлива более 40 масс. % и если интенсивность радиационного нагрева не превышает  $130 \text{ Вт/см}^2$ ;
8. Газификация отходов углеобогащения за счёт энергии светового излучения требует подвода энергии порядка 3,5 МДж/кг. Использование сфокусированного солнечного света позволяет получать синтез-газ без затрат невозполнимых энергоресурсов;

9. Свето-индуцированная газификация смесей на основе торфа и бурых углей требует подвода энергии порядка 2,2 МДж/кг и 1,3 МДж/кг, соответственно.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. BP Statistical Review of World Energy. London: BP, 2018. 56 p. <http://www.bp.com>
2. Key World Energy Statistics 2018. France: International Energy Agency, 2018. 49 p. <http://www.iea.org>
3. Global Energy Statistical Yearbook 2018. [Электронный ресурс].- Режим доступа: <https://yearbook.enerdata.net/>, свободный. – Загл. с экрана.
4. World energy outlook 2018. International Energy Agency, 2018. <http://www.iea.org>
5. Annual Energy Outlook 2019. Washington: U.S. Energy Information Administration, 2019. 83 p. <https://www.eia.gov>
6. World population data sheet. Wasgington: Population Reference Bureau, 2017. 20 p. <https://www.prb.org>
7. World Population Prospects: The 2017 Revisio. Volume I: Comprehensive Tables. New York: United Nations Department of Economic and Social Affairs/Population Division, 2017. 346p. <https://population.un.org>
8. Ehrlich, P.R. Impact of Population Growth / P.R. Ehrlich, J.P. Holdren // Science. – 1971. – V. 171. – P. 1212-1217.
9. Численность и миграция населения Российской Федерации // Федеральная служба государственной статистики [1999-2019]. URL: [http://www.gks.ru/wps/wcm/connect/rosstat\\_main/rosstat/ru/statistics/publications/catalog/doc\\_1140096034906](http://www.gks.ru/wps/wcm/connect/rosstat_main/rosstat/ru/statistics/publications/catalog/doc_1140096034906) (дата обращения: 12.08.2019 г.).
10. Nuclear Power Reactors in the World. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2018. 88 p.
11. Энергоресурсы // EconomicData.ru [2019]. URL: [https://www.economicdata.ru/commodity.php?menu=energy-commodity&co\\_id=21&co\\_ticker=Coal&commodity\\_show=price](https://www.economicdata.ru/commodity.php?menu=energy-commodity&co_id=21&co_ticker=Coal&commodity_show=price) (дата обращения 12.08.2019).
12. Государственный доклад "О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 годах" //

- Министерство природных ресурсов и экологии РФ [2019]. URL: [http://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye\\_doklady/o\\_sostoyanii\\_i\\_ispolzovanii\\_mineralno\\_syrevykh\\_resursov\\_rossiyskoy\\_federatsii/](http://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/o_sostoyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_rossiyskoy_federatsii/) (дата обращения 12.08.2019).
13. Market Report Series: Coal 2018. Luxembourg: International Energy Agency, 2018. 153 p. <http://www.iea.org>
  14. Постановление госгортехнадзора РФ от 30.05.2003 N 46 "Об утверждении "Правил безопасности на предприятиях по обогащению и брикетированию углей (сланцев)" // [2012-2019]. URL: <https://zakonbase.ru/content/part/332204> (дата обращения: 28.08.2019 г.).
  15. ГОСТ 10742-71. Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний (с Изменениями N 1-4). – Введ. 1972-01-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002.
  16. Kontorovich, A.E. Long-term and medium-term scenarios and factors in world energy perspectives for the 21st century / A.E. Kontorovich, M.I. Erov, L.V. Eder // Russian Geology and Geophysics. – 2014. – V. 55, № 5- 6. – P. 534–543.
  17. Панова, В.Ф. Отходы углеобогащения как сырье для получения строительных материалов / В.Ф. Панова, С.А. Панов // Вестник Сибирского государственного федерального университета. – 2015. – № 2 (12). – С. 71–75.
  18. Шпирт, М.Я. Рациональное использование отходов добычи и обогащения углей / М.Я. Шпирт, В.А. Рубан, Ю.В. Иткин. – Москва: Недра, 1990. – 224 с.
  19. Бородуля, В.А. Некоторые особенности сжигания в кипящем слое водоугольного топлива из белорусских бурых углей / В.А. Бородуля, Э.К. Бучилко, Л.М. Виноградов // Теплоэнергетика. – 2014. – № 7. – С. 36–41.
  20. Ходаков, Г.С. Водоугольные суспензии в энергетике / Г.С. Ходаков // Теплоэнергетика. – 2007. – № 1. – С. 35–45.

21. Сыродой, С.В. Влияние форм частиц на характеристики воспламенения водоугольного топлива / С.В. Сыродой, В.В. Саломатов, Г.В. Кузнецов // Химия твёрдого топлива. – 2015. – № 6. – С. 28–34.
22. Gajewski, W. Analysis of cyclic combustion of solid fuels / W. Gajewski, A. Kijo-Kleczkowska, J. Leszczynski // Fuel. – 2009. – V. 88, № 2. – P. 221– 234.
23. Кузнецов, Г.В. Влияние условий теплообмена на характеристики зажигания частиц водоугольного топлива / Г.В. Кузнецов, В.В. Саломатов, С.В. Сыродой // Теплоэнергетика. – 2015. – №10. – С. 16– 21.
24. Gao, Z. Effects of fractal surface on rheological behavior and combustion kinetics of modified brown coal water slurries / Z. Gao, S. Zhu, M. Zheng, Z. Wu, H. Lü, W. Liu // International Journal of Coal Science & Technology. – 2015. – V. 2, № 3. – P. 211–222.
25. Глушков, Д.О. Органоводоугольное топливо: проблемы и достижения (обзор) / Д.О. Глушков, П.А. Стрижак, М.Ю. Чернецкий // Теплоэнергетика.– 2016. – № 10. – С. 31–41.
26. Wilczyńska-Michalik, W. Composition of coal combustion by-products: The importance of combustion technology / W. Wilczyńska-Michalik, R. Moryl, J. Sobczyk, M. Michalik // Fuel Processing Technology. – 2014. – V. 124– P. 35– 43.
27. Jianzhong, L. Pilot-scale investigation on slurring, combustion, and slagging characteristics of coal slurry fuel prepared using industrial wasteliquid / L. Jianzhong, W. Ruikun, X. Jianfei, Z. Junhu, C. Kefa // Applied Energy. – 2014. – V. 115. – P. 309–319.
28. Murko, V.I. Investigation of the spraying mechanism and combustion of the suspended coal fuel / V.I. Murko, V.I. Fedyaev, V.I. Karpenok, I.M. Zasyrkin, Y.A. Senchurova, A. Riesterer // Thermal Science. – 2015. – V. 19, № 1. – P. 243–251.
29. Lee, U. High-temperature steam gasification of municipal solid waste, rubber, plastic and wood (Conference Paper) / U. Lee, J.N. Chung, H.A. Ingley // Energy and Fuels. – 2014. – V. 28. – P. 4573-4587.

30. Mastellone, M.L. Co-gasification of coal, plastic waste and wood in a bubbling fluidized bed reactor (Article) / M.L. Mastellone, L. Zaccariello, U. Arena // *Fuel*. – 2010. – V. 89. – P. 2991-3000.
31. Wang, T. *Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies* / T. Wang, G.J. Stiegel. – Woodhead Publishing, 2016 – 928 p.
32. Scala, F. *Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification* / F. Scala. – Elsevier, 2013 – 1088 p.
33. Gräbner, M. *Industrial Coal Gasification Technologies Covering Baseline and High-Ash Coal* / M. Gräbner. – John Wiley & Sons, 2014 – 384 p.
34. Алешина, А.С. Газификация твёрдого топлива: учеб. пособие / А.С. Алешина, В.В. Сергеев. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 202 с.
35. Альтшулер, В.С. Новые процессы газификации твёрдого топлива / В.С. Альтшулер. – М.: Недра, 1976. – 280 с.
36. Официальный сайт компании Mitsubishi Heavy Industries. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.mhps.com>, свободный. – Загл. с экрана.
37. Joshi, M.M. Integrated gasification combined cycle—a review of IGCC technology/ M.M. Joshi, S. Lee // *Energy Sources*. – 1996. – Т. 18. – №. 5. – С. 537-568.
38. Nagasaki, K. Latest Technologies for Coal-Fired Thermal Power Generation: Integrated Coal Gasification Combined Cycle (Oxygen-Blown Technology) / K. Nagasaki // *The Thermal and Nuclear Power*. – 2014. – Т. 65. – №. 10. – С. 69-73.
39. Egorov, R.I. The light-induced gasification of waste-derived fuel / R.I. Egorov, P.A. Strizhak // *Fuel*. – 2017. – V. 197. – Pages 28-30.
40. Александров, Н.Е. Основы теории тепловых процессов машин: в 2 ч. Ч. 2. / Н.Е. Александров, А.И. Богданов, Костин К.И. [и др.] ; под ред. Н.И. Прокопенко. – 3-е изд., испр. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 571 с.

41. Armaroli, N. The future of energy supply: Challenges and opportunities / N. Armaroli, V. Balzani // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2007. V. 46. – P. 52-66.
42. Липович, В.Г. Химия и переработка угля / В.Г. Липович. – М.: Химия, 1988. – 336 с.
43. Капица, П.Л. Энергия и физика. Доклад на научной сессии, посвященной 250-летию Академии наук СССР, Москва, 8 октября 1975 г. См.: *Вестник АН СССР*. – 1976. – № 1. – С. 34-43.
44. Smil, V. *Energy in World History* / V. Smil. – Westview Press: Boulder, 1994. – 352 p.
45. Bithas, K. *Revisiting the Energy-Development Link Evidence from the 20th Century for Knowledge-based and Developing Economies* / K. Bithas, P.Kalimeris. – Springer Cham, 2016. – 98 p.
46. Agnoletti, M. *The Basic Environmental History* / M. Agnoletti, S. Neri Serneri – Springer, Cham, 2014. – V. 4. – 268 p.
47. Smil, V. *World history and energy* / V. Smil // *Encyclopedia of Energy*. – 2004. – V.6. – P. 549-561.
48. Костюк, В.В. Энергетика и геополитика / В.В. Костюк, А.А. Макаров, Т.А. Митрова // *Академия Энергетики*. – 2012. – № 1. – С. 8-21.
49. Smil, V. *Energy transitions: history, requirements, prospects* / V. Smil. – California: Santa Barbara, 2010. – 190 p.
50. Коржубаев, А.Г. *Мировая энергетика и нефтегазовый комплекс России* / А.Г. Коржубаев // *Интерэкспо Гео-Сибирь*. – 2006. – Т. 6. – 10 с.
51. Стадников, Г.Л. *Происхождение углей и нефти* / Г.Л. Стадников. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1937. – 611 с.
52. Desai, B.G. *A tale of two eras (1973-2014): World energy scene 40 years after the energy crisis* / B.G Desai // *Current Science*. – 2019. – V. 116. – P. 521-523.
53. Puchkov, L.A. *World crisis as a consequence of excess energy consumption* / L.A. Puchkov // *Eurasian Mining*. – 2015. – V. 2015. – P. 7-10.

54. Кучеров, В.Г. Природный газ – Главный источник энергии в XXI в. / В.Г. Кучеров, А.Б. Золотухин, В.В. Бессель, А.С. Лопатин, В.Г. Мартынов // Газовая промышленность. –2014. – № S(716). – С. 8-12.
55. Сажин, В.Б. Состояние и перспективы развития ядерной энергетики / В.Б. Сажин, О.С. Кочетов, М.П. Тюрин и др. //Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т. 21. – №. 8 (76). – С. 73-81.
56. Кархов, А.Н. Перспективы развития атомной энергетики в условиях рынка / А.Н. Кархов // Проблемы прогнозирования. – 2014. – №. 4 (145).– С. 26-37.
57. Осецкая, М.М. Текущие тенденции на мировом рынке ядерной энергетики / М.М. Осецкая, В.Ф. Украинцев // Пространственная экономика. – 2018. – №. 1. – С. 154-169.
58. Атомная промышленность Южной Кореи / Атомная Энергия 2.0 [2008-2019]. URL: <http://www.atomic-energy.ru/SMI/2016/11/25/70512> (дата обращения: 12.08.2019 г.).
59. Золотухин, А.Б. Мировые запасы углеводородов и потребность в новых технологиях их освоения / А.Б. Золотухин // Проблемы экономики и управления нефтегазовым комплексом. – 2012. – № 2. – С. 48-52.
60. Прогноз развития энергетики мира и России 2016. Москва: ИНЭИ РАН, АЦ 2016. 197 с. <http://ac.gov.ru/files/publication/a/10585.pdf>
61. 2018 Outlook for Energy: A View to 2040. Texas: Exxon Mobil Corporation, 2018. 63 p.
62. Постановление правительства РФ от 2 июня 2014 г. N 506-12 "Об утверждении государственной программы российской федерации "Развитие атомного энергопромышленного комплекса" (с изменениями и дополнениями) // [2014-2019]. URL: <http://base.garant.ru/70672764/> (дата обращения: 28.08.2019 г.).
63. Рачков, В.И. Разработка технологий закрытого ядерного топливного цикла с быстрыми реакторами для крупномасштабной ядерной энергетики / В.И.



- Рачков // Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика. – 2013. – № 3. – С. 5-14.
64. Говердовский, А.А. Альтернативные стратегии развития ядерной энергетики в XXI в. / А.А. Говердовский, С.Г. Калякин, В.И. Рачков // Теплоэнергетика. – 2014. – № 5. – С. 3-10.
65. Жизнин, С.З. Экономические аспекты некоторых перспективных ядерных технологий за рубежом и в России / С.З. Жизнин, В.М. Михайлович // Вестник МГИМО университета. – 2015. – № 6(45). – С. 284-297.
66. Tarasov, V.P. Hydrogen energetics: Past, present, prospects (Article) / V.P. Tarasov, M.V. Lototskii // Russian Journal of General Chemistry. – 2007. – V. 77. – P. 660-675.
67. Макаров, А.А. Эволюция мировых энергетических рынков и её последствия для России / под ред. А.А. Макарова, Л.М. Григорьева, Т.А. Митровой. – М.: ИНЭИ РАН-АЦ при Правительстве РФ, 2015. – 400 с.
68. Бушуев, В.В. Мировая энергетика – 2050 (Белая книга) / под ред. В.В. Бушуева (ИЭС), В.А. Каламанова (МЦУЭР). – М.: ИД «Энергия», 2011. – 360 с.
69. 2019 Energy & Carbon Summary. Texas: Exxon Mobil Corporation, 2019. 39 p. <https://corporate.exxonmobil.com>
70. Kumar, A. A review on technological options of waste to energy for effective management of municipal solid waste / A. Kumar, S.R. Samadder // Waste Management. – 2017. – V. 69. – P. 407-422.
71. Tabasová, A. Waste-to-energy technologies: Impact on environment / A. Tabasová, J. Kropáča, V. Kermes // Energy. – 2012. – V. 44. – P. 146-15.
72. ИТС 37-2017. Добыча и обогащение угля. – М.: Бюро НДТ, 2017. – 294 с.
73. Ларикина, Ю.С. Физиология древесных растений: учебное пособие / Ю.С. Ларикина, М.Н. Кондратьев. – М.: БИБКОМ; ТРАНСЛОГ, 2017. – 230 с.
74. Hohmann-Marriott, M.F. Evolution of photosynthesis / M.F. Hohmann-Marriott, R.E Blankenship // Annual Review of Plant Biology. – 2011. – V. 62. – P. 515-548.

75. Серков, Б.Б. Физико-химические основы горения и пожарная опасность древесины / Б.Б. Серков, Р.М. Асеева, А.Б. Сивенков // Технологии техносферной безопасности. – 2011. – № 6. – С. 11.
76. Bamford, C.H. The combustion of wood. Part I / C.H. Bamford, J.b. Crank, D.H. Malan // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. – 1946. – V. 42. – P. 166-182.
77. Юрьев, Ю.Л. Технология лесохимических производств. Часть. 1. Пиролиз древесины / Ю.Л. Юрьев. – Екатеринбург: Уральская государственная лесотехническая академия, 1997. – 102 с.
78. Mohan, D. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review / D. Mohan, C.U. Pittman Jr., P.H. Steele // Energy and Fuels. – 2006. – V. 20. – P. 848-889.
79. Попов, С.Н. Химия нефти и газа / С.Н. Попов. – Львов: Изд-во ЛГУ, 1960. – 378 с.
80. Gold, T. Origin of natural gas and petroleum, and the prognosis for future supplies / T. Gold // Annual Review of Energy. – 1985. – V. 10. – P. 53-77.
81. Song, Y. Origin and identification of natural gases / Y. Song, Y.-C. Xu // Shiyou Kantan Yu Kaifa/Petroleum Exploration and Development. – 2005. – V. 32. – P. 24-29.
82. Faramawy, S. Natural gas origin, composition, and processing: A review / S. Faramawy, T. Zaki, A.A.-E. Sakr // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2016. – V. 34. – P. 34-54.
83. Прохоров, А.М. Большая советская энциклопедия: в 30 т. 3-е изд. / гл. ред. А.М. Прохоров. – М.: Советская энциклопедия, 1969-1978.
84. Mac Kinnon, M.A. The role of natural gas and its infrastructure in mitigating greenhouse gas emissions, improving regional air quality, and renewable resource integration / M.A. Mac Kinnon, J. Brouwer, S. Samuelsen // Progress in Energy and Combustion Science. – 2018. – V.64. – P. 62–92.
85. Mokhatab, S. Handbook of Liquefied Natural Gas / S. Mokhatab, J.Y. Mak, J.V. Valappil, D.A. Wood. – Houston, Texas: Gulf Professional Publishing, 2013. P. 624.

86. Гарифзянова Г.Г. Производство синтез-газа и продуктов на его основе / Г.Г. Гарифзянова. – Казань: Казанский государственный технологический университет, 2007. – 80 с.
87. Thielemanna, T. Lignite and hard coal: Energy suppliers for world needs until the year 2100 – An outlook // T. Thielemanna, S. Schmidt, J.P. Gerling // International Journal of Coal Geology. – 2007. – V. 72. – P. 1-14.
88. Воробьёв, Б.М. Уголь мира. Том I. Глобальный аспект / Б.М. Воробьёв. – М.: Горная книга, 2007. – 309 с.
89. Jinsheng, G. Coal, Oil Shale, Natural Bitumen, Heavy Oil and Peat - Volume I / G. Jinsheng. – Oxford, United Kingdom.: Eolss Publishers, 2009. – 504 p.
90. Speight, J.G. The Chemistry and Technology of Coal, Third Edition / J.G. Speight. – Boca Raton, Florida.: CRC Press, 2012. – 845 p.
91. Thomas, L.J. Coal Geology / L.J. Thomas, L.P. Thomas. – Hoboken, New Jersey.: John Wiley & Sons, 2002. – 384 p.
92. ГОСТ 25543-88. Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам. – Введ. 2015-01-01. – М.: Стандартинформ, 2016.
93. Кузнецов, Б.Н. Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов / Б.Н. Кузнецов, Г.И. Грицко и др. – Новосибирск: СО РАН, 2012. – 212 с.
94. Кузнецов, Н.В. Тепловой расчет котельных агрегатов. Нормативный метод. 2-е изд., перераб. / под ред. Н.В. Кузнецова. – М.: ЭКОЛИТ, 2011. – 296 с.
95. Кононов, Г.Н. Химия древесины и её основных компонентов / Г.Н. Кононов. – М.: МГУЛ, 2002. – 259 с.
96. Авдохин, В.М. Обогащение углей. Том 2. Технологии / В.М. Авдохин. – М.: Горная книга, 2012. – 475 с.
97. Усольцева, И.О. Обогащение углей: современное состояние технологий / И.О. Усольцева, Ю.В. Передерин, Р.И. Крайденко // Ползуновский вестник. – 2017. – № 3. – С. 131-136.

98. Кармазин, В.В. Магнитные, электрические и специальные методы обогащения полезных ископаемых / В.В. Кармазин, В.И. Кармазин. – М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2005. – 669 с.
99. Абрамов, А.А. Флотационные методы обогащения / А.А. Абрамов. – М.: Издательство «Горная книга», 2016. – 595 с.
100. Лисенко, В.Г. Топливо. Рациональное сжигание, управление и технологическое использование: Справочное издание: В 3-х книгах. Книга 3 / В.Г. Лисенко, Я.М. Щелоков, М.Г. Ладыгичев. – М.: Теплотехник, 2004. – 592 с.
101. Шульман, В.Л. Общая энергетика: развитие топочных технологий в 2 ч. Часть 1 : учебное пособие для вузов / В.Л. Шульман [и др.] ; под научной редакцией Б.В. Берга. — М.: Издательство Юрайт, 2018. — 290 с.
102. Филоненко, Ю.Я. Теоретические основы технологии коксования каменных углей / Ю.Я. Филоненко, А.А. Кауфман, В.Ю. Филоненко. – Липецк: Изд-во Липецкого государственного технического университета, 2015. – 190 с.
103. Авдохин, В.М. Обогащение углей. Том 1. Процессы и машины / В.М. Авдохин. – М.: Горная книга, 2012. – 424 с.
104. Таразанов, И.Г. Итоги работы угольной промышленности России за январь-декабрь 2018 года / И.Г. Таразанов // Уголь. – 2019. – № 3. – с 64-79.
105. Hower, J.C. Coal-derived unburned carbons in fly ash: A review / J.C. Hower, J.G. Groppo, U.M. Graham // International Journal of Coal Geology. – 2017. – V. 179. – P. 11-27.
106. IGCC (Integrated Coal Gasification Combined Cycle Power Plants) / Mitsubishi Heavy Industries (MHI) Group. URL: [https://www.mhi.com/products/energy/integrated\\_coal\\_gasification\\_combined\\_cycle.html](https://www.mhi.com/products/energy/integrated_coal_gasification_combined_cycle.html) (дата обращения 12.08.2019).
107. Anthony, D.B. Coal devolatilization and hydrogastification / D.B. Anthony, J.B. Howard // AIChE Journal. – 1976. – V. 22. – P. 625–656.

108. Modest, M.F. Radiative Heat Transfer: Second Edition // M.F. Modest. – Cambridge, Massachusetts: Academic press, 2003. – 860 p.
109. The ignition of single pulverized coal particles: Minimum laser power required / D. Zhang, T.F. Wall, P.C. Hills // Fuel. – 1994. – V. 73(5). – P. 647-655.
110. Granger, A.F. The flash heating of pulverized coal / A.F. Granger, W.R. Ladner // Fuel. – 1970. – V. 49(1). – P. 17-25.
111. Khatami, R. An overview of coal rank influence on ignition and combustion phenomena at the particle level / R. Khatami, Y.A. Levendisky // Combustion and Flame. – 2016. – V. 164. – P. 22-34.
112. Chen, J.C. Laser ignition of pulverized coals / J.C. Chen, M. Taniguchi, K. Narato, K. Ito // Combustion and Flame. – 1994. – V. 97(1). – P. 107-117.
113. Glova, A.F. Properties of the interaction of laser radiation with a gaseous dust medium / A.F. Glova, A.Y. Lysikov, M.M. Zverev // Quantum Electronics. – 2009. – V. 39(6). – P. 537-540.
114. Bagger, C. Review of laser hybrid welding / C. Bagger, F.O. Olsen // Journal of Laser Applications. – 2005. – V. 17(1). – P. 1-14.
115. Acherjee, B. Hybrid laser arc welding: State-of-art review / B. Acherjee // Optics and Laser Technology. – 2018. – V. 99(1). – P. 60-71.
116. Сивухин, Д.В. Общий курс физики. Том. IV. Оптика / Д.В. Сивухин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 792 с.
117. Букатый, В.И. Динамика твёрдой микрочастицы в поле импульсного лазерного излучения / В.И. Букатый, В.А. Погодаев, Д.П. Чапоров // ПМТФ. – 1979. – № 1. – С. 30-34.
118. Кузиковский, А.В. О горении твёрдых частиц под воздействием излучения CO<sub>2</sub>-лазера / А.В. Кузиковский, В.А. Погодаев // ФГВ. – 1977. – Т. 13. – № 5. – С. 783-787.
119. Заворин, А.С. Экспериментальные предпосылки к технологии производства топливных брикетов из торфа / А.С. Заворин, А.В. Казаков, Р.Б. Табакаев // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 4. – С. 18-22.

120. 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.
121. 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. – V. 134. – P. 1045–1057.
122. Murastov, G. About laser heat absorbing impurities in the transparence matrix of pentaerythritol tetranitrate. / G. Murastov, V. Tsipilev, V. Ovchinnikov, A. Yakovlev // J. Phys. Conf. Ser. – 2017. – V. 830.
123. Medvedev, V. Conditions of Millisecond Laser Ignition and Thermostability for Ammonium Perchlorate/Aluminum Mixtures / V. Medvedev, V. Tsipilev, A. Reshetov, A.P Ilyin // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2017. – V. 42. – P. 243-246.
124. Akhmetshin, R. Effect of laser radiation wavelength on explosives initiation thresholds / R. Akhmetshin, A. Razin, V. Ovchinnikov, A. Skripin, V. Tsipilev // International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects. – 2014. – V. 552.
125. Chichkov, B.N. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids / B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte // Appl. Phys. A Mater. Sci. Proc. – 1996. – V. 63. – P. 109–155.
126. Stuart, B.C. Optical ablation by high-power short-pulse lasers / B.C. Stuart, M.D. Feit, S. Herman // JOSA B Opt. Phys. – 1996. – V. 13. – P. 459–468.
127. Stancalie, A. Investigation of the effect of laser parameters on the target, plume and plasma behavior during and after laser-solid interaction / A. Stancalie, S.S. Ciobanu, D. Sporea // Appl. Surf. Sci. – 2017. – V. 417. – P. 124–129.
128. Young, C.N. A Model-Based Validation Framework for PIV and PTV / C.N. Young, D.A. Johnson, E.J. Weckman // Experiments in Fluids. – 2004. – Vol. 36, № 1. – P. 23–35.

129. Hadad, T. Effects of particle size, concentration and surface coating on turbulent flow properties obtained using PIV/PTV / T. Hadad, R. Gurka // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2013. – Vol. 45. – P. 203–212.
130. Прошкин, С.С. К вопросу о точности измерения температуры с помощью тепловизора / С.С. Прошкин // *Вестник МАХ*. – 2014. – № 1. – С. 51.
131. Зайцев, А.С. Ткаченко П.П., Белоногов М.В., Егоров Р.И. Светоиндуцированная газификация топливных композиций, приготовленных из отходов углепереработки / А.С. Зайцев, П.П. Ткаченко, М.В. Белоногов, Р.И. Егоров // *Кокс и Химия*. – 2018. – №7. – С. 43-51.
132. 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*. – 2017. – V. 212. – P. 347-352.
133. 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. – V. 11. – P. 3167-3175.
134. Willert, C. Assessment of camera models for use in planar velocimetry calibration / C. Willert // *Experiments in Fluids*. – 2006. – Vol. 41. – P. 135–143.
135. Del Pino, C. Structure of trailing vortices: Comparison between particle image velocimetry measurements and theoretical models / C. Del Pino, L. Parras, M. Felli, R. Fernandez-Feria // *Physics of Fluids*. – 2011. – Vol. 23. – Article ID 013602.
136. Corvaro, F. Experimental PIV and interferometric analysis of natural convection in a square enclosure with partially active hot and cold walls / F. Corvaro, M. Paroncini, M. Sotte // *International Journal of Thermal Science*. – 2011. – Vol. 50, № 9. – P. 1629–1638.
137. Akhmetbekov, Y.K. Planar Fluorescence for Round Bubble Imaging and its Application for the Study of an Axisymmetric Two-Phase Jet / Y.K. Akhmetbekov, S.V. Alekseenko, V.M. Dulin, D.M. Markovich, K.S. Pervunin // *Experiments in Fluids*. – 2010. – Vol. 48. – P. 615–629.

138. Dulin, V.M. The Optical Principles of PFBI Approach / V.M. Dulin, D.M. Markovich, K.S. Pervunin // The 7th International Symposium on Measurement Techniques for Multiphase Flows. AIP Conference Proceedings. – 2012. – P. 217–224.
139. Zaitsev, A.S. Intensity dependent features of the light-induced gasification of the waste-derived coal-water compositions / A.S. Zaitsev, R.I. Egorov, H. Li, X. Gao, P.A. Strizhak // Renewable Energy. – 2020. – V. 146. – P. 1667-1675.
140. Зайцев, А.С. Газификация водо-угольных композиций лазерными импульсами различной интенсивности / А.С. Зайцев, Р.И. Егоров, П.П. Ткаченко, М.В. Белоногов // ХТТ. – 2019. – №1. – С. 54-60.
141. Zaitsev, A. Allothermal gasification of peat and lignite by a focused light flow / A. Zaitsev, R. Taburchinov, I. Ozerova, A. Pereira, R. Egorov // Applied Sciences. – 2020. – V. 10. – P. 2640.
142. Global Solar Atlas // Map Info [2019]. Дата обновления: 01.10.2019 URL: <https://globalsolaratlas.info/> (дата обращения 01.10.2019).
143. Solar thermal energy / Wikipedia [2019]. Дата обновления 24.12.19. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Solar\\_thermal\\_energy](https://en.wikipedia.org/wiki/Solar_thermal_energy) (дата обращения: 27.02.2020 г.).