

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

На правах рукописи

**Няшина Галина Сергеевна**

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ СНИЖЕНИЯ ВЛИЯНИЯ  
ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТАНЦИЙ НА  
ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ ПРИ СЖИГАНИИ  
СУСПЕНЗИОННЫХ ТОПЛИВ ИЗ ОТХОДОВ  
УГЛЕБОГАЩЕНИЯ И БИОМАССЫ**

**05.14.14 Тепловые электрические станции, их энергетические системы и  
агрегаты**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

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

Томск – 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	С.
ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ АНТРОПОГЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ТЭС НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ .....	24
1.1. Традиционные топлива ТЭС. Антропогенные продукты, образующиеся при их сжигании .....	24
1.2 Анализ современных методов снижения антропогенных выбросов, образующихся при сжигании угля на ТЭС .....	30
1.3. Перспективы применения суспензий ВУТ и ОВУТ .....	36
1.4. Перспективные добавки к топливам .....	38
Выводы по первой главе.....	42
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	44
2.1. Современные методики исследования процессов сжигания топлив и выбор наиболее целесообразной для регистрации в лабораторных условиях концентраций антропогенных выбросов, образующихся при горении перспективных суспензионных топлив .....	44
2.2. Экспериментальный стенд и методика регистрации концентраций антропогенных выбросов, образующихся при горении суспензионных топлив .....	50
2.3. Характеристики компонентов суспензионных топлив .....	57
2.4. Методика приготовления топливных суспензий .....	64
2.5. Оценка стабильности топливных суспензий.....	67
2.6. Методика расчета относительного показателя эффективности топлива .	70
Выводы по второй главе.....	73
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СОСТАВА ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ГОРЕНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТОПЛИВ.....	75

3.1. Сравнение газовых антропогенных выбросов при сжигании углей, ВУТ и ОВУТ .....	75
3.2. Влияние концентрации компонентов.....	85
3.3. Влияние технологии приготовления суспензий .....	90
3.4. Влияние твердых древесных компонентов .....	93
3.5. Влияние твердых растительных отходов.....	102
3.6. Влияние биожидкостей.....	106
3.7. Влияние маслосодержащих отходов переработки растительного сырья и масел .....	113
3.8. Совместное сжигание промышленных отходов в составе органовоугольных топливных композиций .....	118
3.10. Относительные показатели эффективности органовоугольных топлив в сравнении с углем и мазутом .....	134
3.11. Расчеты газовых антропогенных выбросов при сжигании одиночной капли и аэрозольного потока суспензионного топлива .....	152
3.12. Рекомендации по использованию результатов исследований .....	163
Выводы по третьей главе.....	168
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	171
ЛИТЕРАТУРА .....	174

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$A^d$  – зольность в сухом состоянии, %;

$A_r$  – предэкспоненциальный множитель;

$A_{relative}$  – относительный показатель эффективности топлива;

$A$  – эмпирический корректирующий коэффициент;

$B$  – эмпирический корректирующий коэффициент;

$C_{1\varepsilon}$ ,  $C_{2\varepsilon}$ ,  $C_{3\varepsilon}$  – константы  $k$ - $\varepsilon$  модели;

$C_i$  – стоимость компонентов, \$/кг;

$|C_i|_{wall}$  – молярные концентрации поверхностно-адсорбированных частиц на стенке, моль/м<sup>3</sup>;

$C^{daf}$  – содержание углерода на сухое беззольное состояние, %;

$D^{NO_x \& SO_x}$  – показатель, характеризующий получение количества энергии в расчете на стоимость топливной суспензии и концентрацию основных выбросов  $NO_x$  и  $SO_x$ , (МДж/(\$·ппм))<sup>2</sup>;

$E_r$  – энергия активации, Дж/моль;

$D_{i,m}$  – массовый коэффициент диффузии для  $i$ -компоненты в смеси;

$D_{T,i}$  – тепловой коэффициент диффузии;

$D_{relative}$  – показатель эффективности использования композиционного топлива относительно угля;

$G_k$  – генерация энергии турбулентности, кг/(м·с<sup>3</sup>);

$G_b$  – генерация энергии турбулентности плавучестью, кг/(м·с<sup>3</sup>);

$H^{daf}$  – содержание водорода на сухое беззольное состояние, %;

$H_0$  – высота исходного образца и отделившейся водяной связки, мм;

$H_c$  – высота отделившейся водяной связки, мм;

$k$  – кинетическая энергия на единицу массы, Дж/кг;

$k_{f,r}$  – константа скорости реакции, моль/л;

$M_{absolute}$  – абсолютное значение массы топлива (ВУТ, ОБУТ, уголь), необходимое для получения идентичного количества тепловой энергии, кг;

$M_{relative}$  – относительное значение массы топлива (ВУТ, ОБУТ, уголь), необходимое для получения идентичного количества тепловой энергии;

$M_{absolute}^{ash}$  – абсолютное значение массы зольного остатка, кг;  
 $M_{relative}^{ash}$  – относительное значение массы зольного остатка;  
 $M_{\omega,i}$  – молекулярная масса реагента, г/моль;  
 $M_{\omega,j}$  – молекулярная масса продукта реакции, г/моль;  
 $N^{daf}$  – содержание азота на сухое беззольное состояние, %;  
 $NO_x$  – концентрации оксидов азота, ппм;  
 $NO_x^{relative}$  – относительные концентрации оксидов азота;  
 $O^{daf}$  – содержание кислорода на сухое беззольное состояние, %;  
 $Q_{s,v}^a$  – высшая теплота сгорания, МДж/кг;  
 $q$  – тепловой поток через стенку трубы, МВт/м<sup>2</sup>;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;  
 $R_d$  – начальный радиус капли, мм;  
 $R_{i,r}$  – скорость реакции, л моль/л·с;  
 $S_{absolute}$  – абсолютное значение стоимости суспензий ВУТ и ОВУТ, угля, \$/кг;  
 $S_{relative}$  – относительное значение стоимости суспензий ВУТ и ОВУТ, угля;  
 $S_t^d$  – массовая доля общей серы на сухое состояние, %;  
 $S_k, S_\varepsilon$  – исходные условия, задаваемые пользователем, кг/(м·с<sup>3</sup>);  
 $Sc_t$  – турбулентное число Шмидта;  
 $SO_x$  – концентрации оксидов серы, ппм;  
 $SO_x^{relative}$  – относительные концентрации оксидов серы;  
 $T_{ign}$  – температура зажигания жидкого горючего нефтепродукта, К;  
 $T_f$  – температура вспышки жидкого горючего нефтепродукта, К;  
 $T_g$  – температура в камере сгорания, °С;  
 $T_s$  – температура внешней поверхности трубок водоподогревателей и экономайзеров, °С;  
 $T_w$  – температура пароводяной смеси в экранных трубах и в трубах водяного экономайзера, °С;  
 $u_i$  – скорость, м/с;  
 $V^{daf}$  – выход летучих веществ на сухую беззольную массу топлива, %;

$V_g$  – скорость потока окислителя, м/с;  
 $W^a$  – влажность, %;  
 $x_{i,j}$  – координата, м;  
 $Y_I$  – показатель устойчивости топливной суспензии;  
 $Y_M$  – поправка для диссипации энергии при учете сжимаемости газа, кг/(м·с<sup>3</sup>);  
 $Y_P$  – массовая доля продукта реакции;  
 $Y_R$  – массовая доля реагента;  
 $\beta_r$  – показатель температуры;  
 $\delta_a$  – толщина буферного слоя (летучей золы), мм;  
 $\delta_b$  – толщина стенки, мм;  
 $\varepsilon$  – скорость диссипации турбулентной энергии, м<sup>2</sup>/с<sup>3</sup>;  
 $\eta'_{i,g,r}$  – показатель (экспонента) скорости для  $i$ -го газообразного вещества, участвующего в реакции в качестве реагента;  
 $\eta'_{g,s,r}$  – показатель скорости  $j$ -го локализованного компонента участвующего в реакции в качестве реагента;  
 $\lambda_a$  – коэффициент теплопроводности буферного слоя, Вт/(м·К);  
 $\lambda_b$  – коэффициент теплопроводности материала стенки, Вт/(м·К);  
 $\mu_t$  – турбулентная вязкость, Па·с;  
 $\dot{v}_{R,r}$  – стехиометрический коэффициент реагента;  
 $\dot{v}''_{R,r}$  – стехиометрический коэффициент продукта реакции;  
 $\varphi_e$  – массовая доля воды в составе топливной суспензии, %;  
 $\varphi_o$  – массовая доля опилок в составе топливной суспензии, %;  
 $\varphi_m$  – массовая доля жидкого горючего компонента в составе топливной суспензии, %;  
 $\varphi_y$  – массовая доля угля в составе топливной суспензии, %;  
 $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  
 $\sigma_k$  – турбулентные числа Прандтля для  $k$ ;  
 $\sigma_\varepsilon$  – турбулентные числа Прандтля для  $\varepsilon$ ;  
 $\tau$  – время, с.

## ВВЕДЕНИЕ

В течение последних десятилетий потребление угля в мире растет высокими темпами [1–3]. Тенденция глобальной электрификации в большинстве стран приводит к увеличению выработки электроэнергии. При этом лидирующие позиции имеют тепловые электрические станции (ТЭС). В настоящее время в структуре глобального энергопотребления при сжигании на ТЭС углей разных марок производится почти 39 % объема мировой электрической энергии. По данным [3, 4] к 2035 г. этот показатель снизится до 33 %. Однако потребление электроэнергии может вырасти на 43 % за тот же период (табл. 1). Это иллюстрирует устойчивые позиции угольной теплоэнергетики в мире [3].

Таблица 1. Потребление угля, млн. тонн [4]

Страна	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2020
Китай	1584	1609	1686	1749	1904	1928	1969	1954	1913	1888	1880
США	573	564	496	525	495	437	454	453	396	358	325
Южная Африка	83.6	93.3	93.8	92.8	90.5	88.3	88.6	89.8	83.4	85.1	87
Россия	93.9	100	92.2	90.5	94.0	98.4	90.5	87.6	92.2	87.3	86
Германия	86.7	80.1	71.7	77.1	78.3	80.5	82.8	78.8	78.3	75.3	74
Польша	55.9	55.2	51.8	55.1	55	51.2	53.4	49.4	48.7	48.8	46
Казахстан	31.1	33.8	30.9	33.4	36.3	36.5	36.3	35.5	35.8	35.6	39
Индия	240	259	283	290	304	330	353	388	397	412	540
Южная Корея	59.7	66.1	68.6	75.9	83.6	81	81.9	84.6	84.5	81.6	105
Малайзия	8.8	9.8	10.6	14.8	14.8	15.9	15.1	15.4	16.9	19.9	29
Индонезия	36.2	31.5	33.2	39.5	46.9	53.0	57.0	45.1	51.2	62.7	80
Бразилия	13.6	13.8	11.1	14.5	15.4	15.3	16.5	17.6	17.4	16.5	20
Тайвань	38.8	37.0	35.2	37.6	38.9	38	38.6	39	37.8	38.6	40

Рост мирового энергопотребления обеспечивается в основном за счет увеличения спроса в развивающихся экономиках. Устойчивый рост добычи угля в последние годы наблюдается в странах Азиатско-Тихоокеанского региона: Индия, Индонезия, Австралия, Южная Корея, Малайзия. В этих государствах продолжается активный рост производственных мощностей, вследствие чего спрос на энергоносители постоянно увеличивается. Так как в странах Азии и Тихоокеанского региона не так много запасов нефти, то

использование угольных ресурсов вполне оправдано. Большие запасы и низкая себестоимость добычи делают уголь привлекательным ресурсом для развивающихся государств [2–4]. Потребление угля в Китае, североамериканских и европейских странах несколько снизилось (в период с 2015–2016 гг. на 1–8 %) [4] в результате закрытия большого числа угольных электростанций, главным образом из-за ужесточающихся экологических норм. Однако, несмотря на такую динамику, значительные объемы использования угля в данных странах сохранились. Устойчивые позиции угольной теплоэнергетики укрепляются за счет современных тенденций, проявляющихся в существенном снижении доли энергии, вырабатываемой АЭС, а также в слишком малых объемах энергии (не более 15–20 % от требуемой), получаемых от альтернативных источников.

В настоящий момент атомная энергетика имеет наивысшую степень неопределенности, столь мощный источник энергии не может не вызывать опасений. Постоянно ведутся споры о его надежности и безопасности. Согласно статистическим данным [4] доля мировой атомной энергетики стабильно снижается. После аварии на АЭС «Фукусима-1» всё больше стран стали отказываться от использования атомной энергетики [4]. На сегодняшний день страной, полностью остановившей АЭС, стала Италия, в будущем примеру Рима планируют последовать Бельгия, Испания и Швейцария. В Германии последнюю АЭС планируют отключить к 2022 году. Всего в ФРГ работало 17 атомных электростанций, которые производили около четверти всей потребляемой в стране электроэнергии. По мнению экспертов, отказ от ядерной энергетики определит ориентир государственного развития в направлении эффективной и возобновляемой энергии.

Однако перспективные возобновляемые источники энергии распространены не так широко, как традиционные, и имеют существенные ограничения, связанные с их переменчивостью и зависимостью от климатических и сезонных условий. Альтернативная генерация до сих пор



так и не избавилась от проблем, которые мешают ее масштабному внедрению, что сильно повышает шансы на продолжение широкого использования ископаемого топлива, в частности угля для генерации энергии. В настоящее время в России мощность всех источников альтернативной генерации в общем энергобалансе достигает максимум 1%.

Широкое использование угля для производства тепловой и электрической энергии привело к глобальному загрязнению окружающей среды и изменению климата, а также к проблемам экологической деградации, ухудшения здоровья населения и повышения смертности [5, 6]. Воздействие угля на окружающую среду проявляется на всех стадиях использования [7–9], т.е. от извлечения и транспортировки до производства и передачи энергии. Добыча угля сопровождается изменением ландшафта, образованием шахт, карьеров, отвалов; транспорт угля – рассеиванием твердых частиц в почву и атмосферу; сжигание – не только процесс получения энергии, но и основной поставщик в окружающую среду газовых и твердых загрязняющих веществ. В случае сжигания угля на крупных ТЭС выделяются в больших объемах азото- и серосодержащие оксиды ( $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$ ), летучие органические соединения (зола, сажа, пыль), углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ), а также различные следы металлов, которые могут рассеиваться на больших площадях и оказывать негативное влияние на здоровье человека [9–12].

Попадающие в окружающую среду вместе с дымовыми газами (как правило, на территориях эксплуатации крупных угольных ТЭС и котельных) оксиды азота являются основной причиной возникновения фотохимического смога, который на выходе в стратосферу играет роль активного катализатора, вызывающего разрушение озонового слоя [12–15]. Способность быстрого окисления оксидов серы и азота до высших оксидов и взаимодействия с водяным паром в атмосфере приводит к образованию мелких капель серной и азотной кислот [16]. Последние способствуют выпадению кислотных дождей, наносящих огромный вред экосистеме [12].

Если рассматривать мировую статистику в целом, то по данным [10, 17] в 2015 г. энергетический сектор произвел более 26 млн. тонн  $\text{SO}_2$ . Более трети всех выбросов диоксида серы пришлось на Китай и Индию и составили более 4.1 и 4.8 млн. тонн, соответственно. Исследования [17] показали, что концентрации выбросов  $\text{SO}_2$  в Китае снизились примерно на 75% с 2007 г., а выбросы в Индии увеличились на 50%. Существенное снижение выбросов в Китае удалось обеспечить за счет строгого контроля показателей работы основных угольных ТЭС. В Индии пока такие меры не предпринимались [10, 17]. Что касается выбросов оксидов азота, то в 2015 г. его суммарное количество в энергетическом секторе насчитывало около 15 млн. тонн. По данным [10, 17] лидирует Китай, в котором объемы выбросов оксида азота в энергетическом секторе составили 4.25 млн. тонн в год, Индия – 2 млн. тонн в год, Россия – 1.6 млн. тонн в год, США – 1.4 млн. тонн в год.

Глобальными факторами воздействия ТЭС на окружающую среду являются выбросы оксидов серы и азота, углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ), паров воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ), способствующих развитию парникового эффекта (повышению температуры нижних слоев атмосферы) и, в связи с этим, нарушению природно-климатических условий [12, 18]. Самыми крупными эмитентами парниковых газов являются Китай и США. Только на эти две страны вместе приходится около 40 % общемировой эмиссии  $\text{CO}_2$  [19]. В результате загрязнения атмосферы, глобального изменения климата, постоянного роста суммарной мощности угольных ТЭС первоочередной становится задача ограничения выбросов в окружающую среду.

Усилия по уменьшению негативного влияния промышленного сектора (в том числе и угольных ТЭС) на изменение климата предпринимаются особенно активно на протяжении последних 30–50 лет [20–23]. Одним из основных направлений является стремление уменьшить выбросы загрязняющих веществ в атмосферу (летучая зола, опасные оксиды серы, азота и др.). Зачастую на промышленно развитые страны оказывается давление с требованиями (соответствующими ограничениями) сокращения

выбросов. Примером этому может служить известный «Киотский протокол», принятый в г. Киото в декабре 1997 г. и являвшийся основным международным документом, который обязывал 37 промышленно развитых стран снизить выбросы парниковых газов в период с 2008 г. по 2012 г. в среднем чуть более чем на 5% по сравнению с уровнем 1990 г. В 2015 г. (на смену «Киотскому протоколу» от 1997 г.) в рамках «Рамочной конвенции об изменении климата» принято «Парижское соглашение по климату». Оно направлено на укрепление глобального реагирования на угрозу изменения климата в контексте устойчивого развития. В связи с этим во многих странах на предприятиях энергетики (особенно угольных ТЭС) совершенствуются устройства контроля загрязнения атмосферного воздуха [16, 24]. С 2005 по 2015 г. производство электроэнергии за счет использования углей разных марок выросло на 34 %, а общий объем выбросов SO<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub> в электроэнергетике снизился на 55 % и 34 %, соответственно [17]. Это обусловлено внедрением жестких регламентов по выбросам угольных ТЭС и котельных. Такие действия способствовали переходу многих ТЭС на угли с более низким содержанием серы, а также непрерывному совершенствованию технологий отчистки дымовых газов. Помимо этого одним из известных путей минимизации концентраций антропогенных выбросов угольной теплоэнергетики [25–29] считается способ повышения эффективности сжигания угля путем создания на его основе композиционных жидких топлив (КЖТ): водоугольных (ВУТ) или органоводоугольных (ОВУТ). Подобная альтернатива традиционному способу использования угля минимизирует не только мировые экологические проблемы, но и позволяет получить существенные с точки зрения экономики и энергетики эффекты [29–31].

За последние 25–30 лет разработаны научные основы технологий сжигания ВУТ и ОВУТ в модельных камерах и топках энергетических котлоагрегатов. Наибольший вклад внесли известные специалисты: Алексеенко С.В., Баранова М.П., Богомолов А.Р., Бурдуков А.П., Валиуллин Т.Р., Ведрученко В.Р., Вершинина К.Ю., Горлов Е.Г., Делягин Г.Н., Дектерев

А.А., Дзюба Д.А., Заостровский А.Н., Кравченко И.В., Кравченко А.И., Кузнецов Г.В., Мальцев Л.И., Мурко В.И., Овчинников Ю.В., Осинцев В.В., Патраков Ю.Ф., Попов В.И., Пузырев Е.М., Саломатов В.В., Стрижак П.А., Сыродой С.В., Шевырев С.А., Цепенюк А.И., Федорова Н.И., Федяев В.И., Ходаков Г.С., Чернецкий М.Ю., Gajewski W., Hu B., Kefa C., Kijo-Kleczkowska A., Kim S.H., Lee C.H., Liu J., Liu H., Manwani P., Mohapatra S.K., Pisupati S.V., Svoboda K., Sakai T., Wang H., Zhu M. и другие известные специалисты. Разработаны уникальные экспериментальные методики, перспективные физические и математические модели. Получены зависимости интегральных характеристик зажигания и горения ВУТ и ОБУТ от основных параметров процесса. В большинстве публикаций по тематике ВУТ и ОБУТ горючей основой для суспензий являются энергетические угли в пылевидном состоянии. Немногочисленные результаты исследований процессов зажигания и горения ВУТ и ОБУТ получены для отходов углеобогащения. Исследования экологических характеристик сжигания водоугольных топлив также освещены не в полной мере. Не сформирована база экологических характеристик сжигания водоугольных и органоводоугольных топлив с добавками растительных компонентов. Не установлен вклад компонентов суспензионных топлив добавок к ним. Это сдерживает обоснование выбора перспективных добавок к ВУТ и ОБУТ для минимизации негативного влияния ТЭС на окружающую среду.

Водоугольное топливо представляет вязкую, стабильную, экологически чистую на всех стадиях производства и использования, пожаро- и взрывобезопасную суспензию, в которой в качестве горючей основы используются энергетические, а также неэнергетические угли, угольные шламы с концентрацией твердых веществ не менее 50 % [31–33]. Изначально композиции ВУТ и ОБУТ разрабатывались как альтернатива мазуту для сжигания в газомазутных котлах, но с течением времени суспензии ВУТ стали рассматриваться в качестве альтернативы дизельному топливу в двигателях внутреннего сгорания [30]. Начиная с 1970–1980 гг., вопросами

создания и внедрения ВУТ активно занимаются известные мировые исследовательские центры. Особенно следует выделить крупнейшие научные лаборатории Китая, Японии, Индии, США, Канады, Германии, Польши. Созданы опытно-промышленные, демонстрационные и коммерческие установки по производству и использованию ВУТ [30, 31]. В России из-за достаточно больших запасов нефти, газа и угля, а также увеличения объемов их поступления на рынки энергоресурсов по доступным ценам, работы, направленные на внедрение ВУТ, существенно замедлились [30]. Первым и самым известным опытом промышленного использования ВУТ в России является внедрение комплекса по приготовлению, транспортировке (по трубопроводу «Белово–Новосибирск» протяженностью 262 км) и сжиганию ВУТ на Новосибирской ТЭЦ-5 (в котлах паропроизводительностью 670 т/ч) [30]. За период с 1989 г. по 1997 г. по трубопроводу доставлено на Новосибирскую ТЭЦ-5 более 350 тыс. м<sup>3</sup> ВУТ. В 1997 г. в период профилактики Новосибирской ТЭЦ-5 трубопровод был остановлен и не функционирует по настоящее время [30]. Официальных причин приостановления работы трубопровода было несколько: технологические (промерзание участков трубопровода, непостоянное давление, сложности впрыска), экономические (кризис, спад экономики), политические (не учтены интересы всех участников процессов выработки энергии).

В Китае наблюдается совершенно противоположная тенденция на протяжении последних 30–50 лет [30]. Для развития направления ВУТ в этой стране созданы исследовательские центры и институты, функционируют несколько заводов по созданию ВУТ. Для технического руководства по внедрению водоугольного топлива в КНР основан «Государственный центр водоугольных суспензий угольной промышленности» [30]. Объемы произведенного суспензионного топлива к 2020 г. могут достигнуть 100 млн. тонн в год [30].

В течение последних пяти лет в таких странах, как Китай, Россия, Индия существенно возрос интерес к водоугольным и органоводоугольным

топливам на основе отходов углеобогащения (шламов, промпродуктов, фильтр-кеков). Активно ведутся работы (в частности, [29, 30, 34]), направленные на изучение основных характеристик сжигания таких топлив в модельных камерах сгорания. Известно [35], что фильтр-кеки по сравнению с углями имеют малое количество летучих компонентов и углерода. Как следствие, времена задержки зажигания таких топлив существенно выше [34]. Для большинства фильтр-кеков разных каменных углей инерционность зажигания возрастает в несколько раз по сравнению с углями.

При изучении характеристик процессов зажигания и горения ВУТ установлено [36–40], что применение водоугольного топлива позволяет повысить эффективность сжигания угля, утилизировать угольные шламы, а также снизить концентрации выбросов в атмосферу (в частности, оксидов азота и серы) [38]. Технологии сжигания ВУТ считаются практически безотходными. Мелкие частицы в составе суспензий размером от 50 микрон и меньше полностью сгорают в топке, либо не горят (например, оксиды металлов). Использование отходов переработки угля для получения ВУТ позволяет существенно упростить технологические схемы приготовления топлива (отсутствуют затраты на первичную подготовку топлива, связанную с сушкой и помолом), а также снизить штрафы производств за загрязнение окружающей среды отходами углеобогащения [31, 41].

Одним из направлений интенсификации процессов зажигания водоугольных суспензий считается создание органоводоугольных топливных композиций [30, 36, 42]. Добавление горючих жидкостей (например, отработанных турбинных, трансформаторных, компрессорных, автомобильных и других масел; нефтяных шламов) в топливные суспензии позволяет снизить времена зажигания топлив, повысить длительность горения и теплоту сгорания, расширить номенклатуру утилизируемых отходов, значительные запасы которых представляют высокую экологическую опасность [43–45]. В качестве одного из ограничивающих факторов можно выделить недостаточность экспериментальной информации

об энергетических, экологических и экономических характеристиках, а также индикаторах пожаровзрывобезопасности. Результаты исследований [30, 35, 36, 49] позволили сделать важные заключения о том, что применение суспензий ОБУТ вместо традиционных топлив (главным образом, угля и мазута) на ТЭС и котельных может позволить решить большой перечень проблем: утилизировать многочисленные индустриальные отходы и высвободить большие площади, занимаемые ими; расширить сырьевую базу ТЭС; повысить пожаровзрывобезопасность топливоприготовления за счет применения суспензий ОБУТ на основе воды; понизить температурный режим сжигания суспензий в топочных камерах и продлить парковый ресурс теплоэнергетического оборудования; снизить концентрации антропогенных выбросов. Но именно последний фактор остается пока не изученным в полной мере, так как свойства компонентов ОБУТ могут существенно отличаться, и их номенклатура довольно широкая. Так как для повышения теплоты сгорания и увеличения срока хранения, а также оптимизации затрат на транспортировку в суспензии ОБУТ добавляются горюче-смазочные и легковоспламеняющиеся материалы, то можно ожидать рост концентрации антропогенных выбросов.

Основным направлением решения сформулированной проблемы представляется активное применение растительных добавок (солома, опилки, биомасса, водоросли и др.) в сочетании с твердыми энергоресурсами. В последние годы мир вступает в эру экономики, основанной на биотехнологиях, использующей возобновляемое сырье для производства энергии и материалов. Это связано с происходящими изменениями в энергетической политике мировых держав, где определяющее значение приобретает переход на энерго- и ресурсосберегающие технологии. Увеличение количества энергии, произведенной с использованием биоресурсов, является наиболее важным шагом в снижении деградации окружающей среды при производстве электроэнергии [47–49]. В США, Японии, Бразилии, Китае, Индии, Канаде, странах ЕС отмечается активное

использование возобновляемых источников энергии из сельскохозяйственного сырья. Отходы растительного происхождения хоть и являются потенциальным сырьем для получения энергии, но считаются проблематичным типом топливных компонентов из-за трудностей с транспортировкой и проблем, вызванных коррозией элементов котлов ТЭС [47–49]. Преимущества совместного сжигания угольного топлива с растительной биомассой для производства энергии заключаются в использовании возобновляемых источников энергии с низким уровнем затрат и риска, вовлечении в процессы генерации энергии неиспользуемых отходов, сокращении выбросов в атмосферу, увеличении занятости в местных районах и снижении внешних факторов, связанных со сжиганием ископаемых топлив.

Одним из возможных путей совместного использования растительного топлива и угля является создание на их основе композиционных топлив, сжигание которых на угольных ТЭС обеспечит сбережение энергетических и материальных ресурсов, а также существенно снизит влияние теплоэнергетического сектора на окружающую среду. Комплексное исследование энергетических, технико-экономических и экологических характеристик сжигания композиционных топлив на основе промышленных отходов и перспективных добавок растительного происхождения представляет значительный интерес для решения задач расширения топливной базы, снижения выбросов загрязняющих веществ, обеспечения пожаровзрывобезопасности технологического процесса производства энергии на ТЭС.

Целью работы является исследование способов снижения концентраций основных газовых антропогенных выбросов (оксидов серы и азота) ТЭС при замене традиционных угольных топлив на суспензионные, приготовленные из отходов углеобогащения и нефтепереработки с добавками биомассы из числа отходов лесопиления и деревообработки, маслосодержащих отходов переработки растительного сырья, а также коммунальных и бытовых отходов.



Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Сравнительный анализ диапазонов изменения концентраций основных газовых антропогенных выбросов ТЭС, работающих на угле, мазуте, газе, а также группе суспензионных топлив (водоугольных и органоводоугольных).
2. Определение номенклатуры и оптимальных (с точки зрения наиболее важных для ТЭС основных экологических, энергетических и технико-экономических характеристик) концентраций перспективных компонентов суспензионных топлив, обеспечивающих существенное снижение влияния ТЭС на окружающую среду.
3. Разработка экспериментальной методики, создание стенда и проведение экспериментальных исследований по оценке концентраций основных газовых антропогенных выбросов (оксидов серы и азота), образующихся при сжигании перспективных суспензионных топлив.
4. Экспериментальное определение зависимостей экологических характеристик сжигания перспективных топливных суспензий от температуры в камере сгорания, концентрации и свойств горючих компонентов, концентрации и свойств добавок, способа приготовления, тонины помола и других основных параметров и факторов.
5. Формулирование обобщающих критериальных выражений, учитывающих экологические, энергетические и технико-экономические характеристики сжигания перспективных суспензионных топлив.
6. Сравнительный анализ относительных показателей (часто используют термины «относительные характеристики» или «характеристические индикаторы и параметры») эффективности использования традиционных и перспективных суспензионных топлив на ТЭС.
7. Разработка рекомендаций по использованию результатов диссертационных исследований для снижения негативного воздействия угольных ТЭС на окружающую среду.

Научная новизна работы. Разработана экспериментальная методика для проведения исследований по определению компонентного состава газовых антропогенных выбросов и их концентраций, формирующихся при сжигании суспензионных топлив, приготовленных на основе промышленных отходов (углеобогащения и нефтепереработки) с перспективными специализированными добавками (биомассы из числа отходов лесопиления и деревообработки, маслосодержащих отходов переработки растительного сырья, а также коммунальных и бытовых отходов). Определены оптимальные (с точки зрения наиболее важных для ТЭС основных экологических, энергетических и технико-экономических характеристик) соотношения компонентов суспензий ВУТ и ОВУТ (с учетом добавок). Установлены диапазоны температур сжигания, обеспечивающие получение максимальной экологической эффективности суспензионных топлив по сравнению с углем. Сформирована не имеющая аналогов информационная база данных с относительными (в сравнении с углем) показателями эффективности суспензионных топлив, учитывающих экологические, энергетические и технико-экономические характеристики.

Практическая значимость работы. Для большой группы составов суспензионных топлив, компонентами которых являются типичные отходы углеобогащения, низкосортные угли разных марок, промышленные отходы, отработанные горючие жидкости нефтяного происхождения, а также растительные добавки определены диапазоны концентраций основных газовых антропогенных выбросов: оксидов серы и азота. Обоснованы экологические, экономические, энергетические и социальные эффекты от сжигания в котлах ТЭС перспективных композиционных топлив на основе промышленных отходов и растительных добавок. Экологический эффект определяется снижением концентраций основных антропогенных выбросов угольных ТЭС и освобождением территорий отвалов от промышленных отходов за счет задействования последних в составе перспективных топлив. Экономический эффект состоит в сжигании в топках котлов ТЭС вместо

основных видов топлив (угля, мазута, газа) перспективных суспензий, стоимость которых низка и в основном зависит от расходов на транспортировку их компонентов. Энергетический эффект определяется обеспечением возможности получения довольно высокой (по сравнению с ВУТ и низкосортными углями) теплоты сгорания топливных композиций при рациональном смешивании твердых и жидких горючих компонентов из числа отходов. Социальный эффект заключается в том, что станет возможным снизить влияние угольных ТЭС на здоровье и смертность населения, а также состояние окружающей среды в целом.

Результаты диссертационных исследований используются при выполнении инвестиционного проекта, направленного на создание первого в России опытно-промышленного участка подготовки и сжигания органоводоугольного топлива с применением промышленных и бытовых отходов. Плановые сроки реализации проекта: 2018–2021 гг. Объект – группа угольных котельных в г. Томск.

Достоверность полученных результатов подтверждается оценками систематических и случайных погрешностей выполненных измерений, удовлетворительной повторяемостью опытов при идентичных начальных значениях параметров, использованием современных газоаналитических систем и программно-аппаратных комплексов, а также сравнением с теоретическими и экспериментальными данными других авторов.

Связь работы с научными программами и грантами. Диссертационные исследования по оценке экологического воздействия угольных ТЭС на окружающую среду при сжигании суспензионных топлив на основе индустриальных отходов и специализированных добавок выполнены при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 15–19–10003) и проекта ВИУ-ИШФВП-184/2018 в рамках программы развития Национального исследовательского Томского политехнического университета. Тематика исследований соответствует приоритетному направлению развития науки в Российской Федерации (указ Президента РФ

№ 899 от 7 июня 2011 г.): «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика», а также находится в сфере критических технологий Российской Федерации «Технологии энергоэффективного производства и преобразования энергии на органическом топливе» и «Технологии создания энергосберегающих систем транспортировки, распределения и использования энергии». Диссертация соответствует Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (утверждена Указом Президента Российской Федерации от 1 декабря 2016 г. № 642), так как направлена на разработку научных основ экологически чистых технологий в угольной теплоэнергетике, основанных на использовании вместо угля суспензионных водосодержащих топлив, приготовленных из отходов угле- и нефтепереработки, растительных и прочих компонентов. Использование таких топливных композиций способствует эффективной утилизации многочисленных промышленных отходов, снижению антропогенной нагрузки угольных ТЭС, а также снижению затрат на приобретение сырья, его переработку, подготовку топлива и др.

Научные положения, результаты и выводы, выносимые на защиту:

1. Концентрации основных газовых антропогенных выбросов ( $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$ ) при сжигании суспензионных водосодержащих топлив (ВУТ и ОВУТ) из отходов углеобогащения ниже на 20–75 % по сравнению со сжиганием угля.
2. Концентрации  $\text{SO}_x$  и  $\text{NO}_x$  уменьшаются в 2.5–10 раз при снижении температуры в камере сгорания с 1000 до 700 °С. При варьировании содержания основных компонентов суспензионных топлив выбросы  $\text{SO}_x$  и  $\text{NO}_x$  изменяются в диапазоне от 20 до 60 %. Варьирование размеров угольных частиц и способа приготовления суспензий позволяет изменять концентрации  $\text{SO}_x$  и  $\text{NO}_x$  в диапазоне от 2.5 до 15 %.
3. Введение в состав ОВУТ даже 7–15 % (отн. масс.) добавок растительного происхождения приводит к снижению концентраций оксидов азота на 5–60 %, а концентрации оксидов серы – на 10–85 %. Наиболее

перспективными с точки зрения минимальной трудоемкости приготовления, а также относительных экологических и энергетических характеристик являются добавки опилок, лесных горючих материалов и сельскохозяйственных отходов.

4. Обоснована целесообразность использования отходов большой группы отраслей промышленности и народного хозяйства, таких как мел (яичная скорлупа), иловые отложения, грунт, загрязненный нефтешламами, пищевые отходы и др., в качестве компонентов топливных суспензий. Наибольшее позитивное влияние на экологические характеристики сжигания суспензионных топлив оказала добавка иловых отложений в количестве 10 %: концентрации  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$  уменьшились на 5–42 % относительно фильтр-кеков и угольных шламов.
5. Числовые значения относительных показателей эффективности сжигания суспензионных топлив с добавками соломы, отходов подсолнечника, лесных горючих материалов, отходов лесопиления, деревообработки и отходами других отраслей промышленности могут достигать 165.

Личный вклад автора состоит в постановке и планировании экспериментов, выборе методов, алгоритмов и средств регистрации, проведении серий опытов, обработке результатов, оценке систематических и случайных погрешностей, анализе и обобщении полученных результатов, расчете относительных показателей эффективности суспензионных топлив в сравнении с углем, установлении рациональных температурных режимов сжигания топлив, разработке рекомендаций использования полученных результатов, формулировке защищаемых положений и выводов.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационных исследований докладывались и обсуждались на II Международной конференции «Рациональное природопользование: традиции и инновации» (Москва, 2017), XXI Международном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2017), Международной научной конференции

«Тепломассоперенос в системах обеспечения тепловых режимов энергонасыщенного технического и технологического оборудования (Томск, 2017), V Международном молодёжном форуме «Интеллектуальные энергосистемы» (Томск, 2017), Международной научной конференции «Современные проблемы теплофизики и энергетики» (Москва, 2017), MCS-10: Tenth Mediterranean Combustion Symposium (Неаполь, 2017), XXI Школе-семинаре молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и теплообмена в энергетических установках» (Санкт-Петербург, 2017), XXII Международном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр (Томск, 2018), International Conference on Combustion Physics and Chemistry (Самара, 2018), XXXIV Сибирском теплофизическом семинаре (Новосибирск, 2018).

Публикации. Результаты диссертационных исследований опубликованы в 13 печатных работах, в том числе 4 – в журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ: «Химия твердого топлива», «Кокс и химия», «Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики», «Химическое и нефтегазовое машиностроение». Опубликовано 7 работ в международных рецензируемых журналах, индексируемых базами данных «Scopus» и «Web of Science»: «Journal of Cleaner Production» (ИФ=5.7), «Journal of Hazardous Materials» (ИФ=6.1), «Energies» (ИФ=2.3), «JP Journal of Heat and Mass Transfer», «EPJ Web of Conferences».

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 201 странице машинописного текста, содержит 41 рисунок и 23 таблицы. Библиография включает 252 наименования.

Краткое содержание работы.

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

В первой главе проанализировано современное состояние исследований антропогенного воздействия угольных ТЭС на окружающую среду. Выполнен анализ современных способов и технологий очистки дымовых газов, сформулированы основные достоинства и недостатки каждой из технологий. Оценено современное состояние теоретических и экспериментальных исследований зажигания и горения водоугольных и органоводоугольных суспензий, рассмотрены перспективные добавки к суспензионным топливам, определены основные достижения, нерешенные задачи, а также проблемы, сдерживающие развитие суспензионных топливных технологий с добавками отходов лесопиления, деревопереработки, растительных твердых и жидких компонентов.

Во второй главе приведено описание методик исследований процессов сжигания топлив и выбор наиболее целесообразной для измерения концентраций антропогенных выбросов, образующихся при сжигании ВУТ и ОВУТ. Представлена схема созданного экспериментального стенда и разработанная автором методика измерения концентраций продуктов сгорания, образующихся при горении ВУТ и ОВУТ, а также рассмотрены использованные методы приготовления суспензий и оценки стабильности (соответственно, расслаиваемости) последних.

В третьей главе приведены основные результаты выполненных экспериментальных исследований. Установлены теоретические зависимости концентраций газовых антропогенных выбросов от температуры в камере сгорания, способа приготовления, концентрации и типа основных горючих и негорючих компонентов, концентрации и типа добавок растительного происхождения. Рассчитаны относительные показатели полезного использования ВУТ и ОВУТ на ТЭС. Разработаны рекомендации по использованию результатов в теплоэнергетике.

В заключении подведены основные итоги диссертационных исследований, а также сформулированы соответствующие выводы.

# ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ АНТРОПОГЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ТЭС НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

## 1.1. Традиционные топлива ТЭС. Антропогенные продукты, образующиеся при их сжигании

В России насчитывается более 350 ТЭС с общей установленной мощностью почти 160 ГВт [50–52]. При выработке теплоты на ТЭС России структура топливного баланса представлена следующим образом [50–52]: природный газ – 65 %, уголь – 30 %, мазут – 5 %. Из жидких топлив на ТЭС применяются мазут и дизельное топливо [53, 54]. Мазут сжигают в топках котлов ТЭС в периоды недостатка газа (например, при длительных холодах и временной нехватке природного газа, запасенного в подземных хранилищах). Часто его используют для подсветки [53, 54]. Сжигать мазут в качестве основного топлива нерентабельно из-за его большой стоимости по сравнению с газом и углем [54].

В соответствии с российскими стандартами качества на ТЭС поставляются мазуты марок «40» и «100». Марка определяется предельной вязкостью мазута при температуре 80 °С. Для мазута марки «40» она не должна превышать 8 градусов условной вязкости (°ВУ), 15.5 °ВУ для мазута марки «100» [55]. По своей природе мазут достаточно вязкое топливо. Поэтому перед подачей к форсункам котла его разогревают до 100–120 °С и затем распыляют в топке [55]. По содержанию серы мазуты разделяются на малосернистые ( $Sr \leq 0.5$  %), сернистые (от 0.5 до 2 % серы) и высокосернистые (от 2 до 3.5 % серы) [55]. Степень сернистости зависит, главным образом, от содержания серы в исходной нефти: при ее переработке от 70 до 90 % сернистых соединений переходит в мазут, создавая тем самым серьезные трудности для эксплуатационного персонала ТЭС [53, 55]. Сжигание мазута в котлоагрегатах ТЭС также приводит к значительным выбросам зольных остатков, сажи, серной кислоты и органических



материалов [56, 57]. Наличие тяжелых металлов, таких как ванадий, никель, свинец, медь и другие, создает дополнительные проблемы, связанные с высокотемпературной коррозией и загрязнением поверхностей нагрева котлов ТЭС [58].

С точки зрения высоких экологических характеристик сжигания наиболее безопасным топливом является природный газ. При его сжигании в котлоагрегатах ТЭС не образуются золошлаковые отходы и существенно ниже концентрации оксидов азота по сравнению с углем и мазутом [59–61]. Природный газ в основном состоит из метана  $\text{CH}_4$  [55, 61], который при правильной организации процесса сгорает полностью, образуя двуокись углерода и водяные пары [62] (в частности, при сжигании 1 кг газа образуется 2.6 кг углекислого газа и 2.25 кг водяного пара). Каждая тонна водяного пара, выброшенная в приземный слой атмосферы, где и фиксируется «парниковый эффект», эквивалентна 360 кг углекислого газа. Однако в «Киотском протоколе» (1997 г.) и «Парижском соглашении» (2015 г.) не упоминается о том, что водяной пар в приземном слое атмосферы вносит существенный антропогенный вклад в развитие «парникового эффекта» на планете [19].

Термин «парниковый эффект» подразумевает повышение температуры нижних слоёв атмосферы планеты по сравнению с эффективной температурой теплового излучения планеты ( $-24\text{ }^\circ\text{C}$ ), наблюдаемого из космоса [19, 63]. Водяной пар является самым активным парниковым газом, в среднем до 78 % парникового эффекта обусловлено парами воды и только 22 % углекислым газом [64, 65]. Более того, его влияние на климатические процессы недостаточно изучено. При рассмотрении водяного пара необходимо отметить его способность конденсироваться с выпадением на поверхность Земли. При сжигании природного газа на территории Европы ежегодно образуется около миллиарда тонн водяного пара, который довольно часто играет роль критической добавки к естественно сложившемуся круговороту воды на континенте [65, 66]. Перемещение

воздушных масс приводит к концентрации больших объемов влаги в ограниченных областях атмосферы. Дополнительный выброс водяного пара активизирует механизм образования и выпадения значительного объема осадков на сравнительно небольших территориях. Последние приводят к массовым затоплениям или к сильным снегопадам, которые наносят огромный ущерб экономике Евросоюза [65–67].

Несмотря на это в настоящее время природный газ является одним из важнейших видов энергоресурсов [50, 68, 69]. Объем газа в энергетическом балансе планеты составляет около 25 %. В 2016 г. [68] крупнейшими потребителями газа стали США (778.6 млрд. м<sup>3</sup>) и Россия (390.9 млрд. м<sup>3</sup>). Их потребление составило 22 % и 11 % от мирового потребления [68]. В соответствии с ролью, которую играет природный газ в мировой экономике, серьезное значение придается его запасам. Разведанные и подтвержденные запасы газа на планете составляют 185 трлн. м<sup>3</sup> [68]. Этого количества газа может хватить населению планеты на более чем 60 лет. Необходимо также учитывать не менее 140 трлн. м<sup>3</sup> неоткрытых пока запасов, 85 трлн. м<sup>3</sup> труднодоступных запасов [68]. Наибольшее количество разведанных запасов газа расположено на территории Ирана (33.5 трлн. м<sup>3</sup>) [68]. Вторую позицию в списке стран по обнаруженным объемам природного газа занимает Россия (32.3 трлн. м<sup>3</sup>), на третьей – Катар (24.3 трлн. м<sup>3</sup>) [68]. К 2040 г. ожидается серьезный дефицит энергоресурсов, в частности, природного газа [50]. Прогнозируемое снижение поставок природного газа на действующие ТЭС потребует увеличения доли угля в теплоэнергетике. Основное сокращение объемов газа в России придется именно на Европейскую часть, где приблизительно 90 % от числа ТЭС работают на природном газе [50]. Увеличение доли угля в топливном балансе, особенно в центральных регионах России, при высокой фоновой загазованности потребует введения более совершенных мер по предупреждению роста загрязнения атмосферы вредными выбросами [50].

Будущее угольной теплоэнергетики несет в себе множество факторов неопределенности, связанных с реализацией государственной и международной политики, направленной на поддержку использования возобновляемых и альтернативных источников энергии, повышение энергоэффективности, а также сокращение выбросов оксида углерода, азота и серы в атмосферу. Уголь несколько ближайших десятилетий останется одним из основных видов топлива, используемым при производстве электричества [3, 6]. На его долю приходится 41 % мировой электроэнергии. Запасы угля обнаружены в 106 странах мира [68]. При сохранении текущих темпов добычи объемов доказанных запасов этого полезного ископаемого хватит более чем на 500 лет [50, 68].

В соответствии с прогнозом Международного энергетического агентства [68], к 2040 г. потребление энергетического угля в мире достигнет почти 5.5 млрд. тонн, т.е. на 0.8 млрд. тонн или 18 % больше, чем объем, потребляемый в настоящее время (4.7 млрд. тонн). Объем международной торговли углем значительно возрастет. В 2040 г. около 1.1 млрд. тонн энергетического угля будет поставляться на международный рынок для сжигания на ТЭС стран-импортеров. Уголь по-прежнему будет одним из ключевых продуктов для мировой экономики (рис. 1).



Рис. 1. Запасы угля в мире (по данным [20])

Одной из основных проблем, связанных с использованием угля, является наносимый природе вред при его добыче, переработке и сжигании. Актуальные экологические проблемы (изменение климата, кислотные дожди, общее загрязнение среды) прямо или косвенно связаны с использованием этого энергоресурса [13, 70]. Значительные экологические проблемы связаны с твердыми отходами ТЭС – золой и шлаком. Хотя зола в основной массе улавливается соответствующими фильтрами, все же в атмосферу в виде выбросов ТЭС ежегодно поступает около 250 млн. тонн мелкодисперсных аэрозолей [13, 70]. Последние способны заметно изменить баланс солнечной радиации у земной поверхности. Они же являются ядрами конденсации для паров воды и формирования осадков. Попадая в органы дыхания человека и других организмов, они вызывают респираторные заболевания. Выбросы ТЭС являются существенным источником такого сильного канцерогенного вещества, как бензопирен, действия которого приводят к возникновению онкологических заболеваний [13]. В выбросах угольных ТЭС содержатся также окислы кремния и алюминия [13]. Эти абразивные материалы способны разрушать легочную ткань и вызывать силикоз. Негативное влияние угольных ТЭС на человечество и окружающую природу приводит к болезням и миграции населения, вымиранию и миграции животных, снижению площадей экологически чистых лесных массивов [13, 17].

В связи с этим во многих странах на предприятиях энергетики совершенствуются устройства контроля загрязнения атмосферного воздуха [71], ужесточаются нормативы предельно допустимых выбросов в атмосферу оксидов азота, серы и твердых частиц для строящихся ТЭС [13]. В табл. 1.1 приведены предельно допустимые значения выбросов для существующих и новых ТЭС в различных государствах [13, 17].

Ужесточение нормативных показателей по составу газовых выбросов ТЭС приводит к необходимости установки на новых станциях современного оборудования для очистки дымовых газов, модернизации существующих

установок, а также использования малосернистых углей [72] (довольно часто такой подход применяется в Китае, Японии, Индии).

Таблица 1.1. Предельно допустимые выбросы оксидов серы и азота для существующих и новых ТЭС в различных государствах [13, 17]

Страна	Стандарты	SO <sub>2</sub>		NO <sub>x</sub>	
		Существующие ТЭС	Новые ТЭС	Существующие ТЭС	Новые ТЭС
Китай	Нормативы выбросов загрязняющих веществ ТЭС	200-400	100	200	100
Европейский союз	Директива 2010/75/ЕС о промышленных выбросах	200-400	150-400	200-450	150-400
США*	Стандарты эффективности использования новых источников энергии	160-640	160	117-640	117
Индия	Поправка в закон о защите окружающей среды, 2015 г.	200-600	100	300-600	100
Россия	Государственный стандарт РФ «Установки котельные тепломеханическое оборудование» ГОСТ Р 50831-95	2000-3400	700-1400	320-700	300-640
Индонезия	Постановление Министерства окружающей среды Индонезии №. 21, 2008 г.	750	750	850	750
Япония	Закон о борьбе с загрязнением воздуха	-	-	123-153	123-513
Мексика**	Государственный стандарт Мексики NOM-085-ECOL-1994	550	30	110	25
Филиппины	Национальные стандарты выбросов для источников загрязнения воздуха	1000	200	1000	500
Южная Африка	Минимальные показатели выбросов для установок, сжигающих твердое топливо, 2010 г.	3500	500	1100	750
Южная Корея	Правительственные меры по повышению качества воздуха в столице	289	229	308	164
Таиланд	Тайский правительственный бюллетень	700	180	400	200
Вьетнам	Стандарт промышленных выбросов пыли и неорганических веществ	1500	500	1000	650

Примечание: \* значения выбросов пересчитаны с фунта/МВт в мг/м<sup>3</sup>; \*\* единицы измерения ппм

## **1.2 Анализ современных методов снижения антропогенных выбросов, образующихся при сжигании угля на ТЭС**

Основные подходы к снижению выбросов ТЭС путем устранения угольных загрязнителей и предотвращения их попадания в атмосферу можно разделить на следующие группы:

1. Удаление минеральных частей и серы методами физической и химической очистки на предварительных стадиях подготовки топлива [16, 25, 73].
2. Добавление специализированных серопоглощающих агентов (щелочных поглотителей) в камеру сгорания [16, 25, 74].
3. Применение адсорбционных [75–78], абсорбционных [79–83] и каталитических [84–90] методов газоочистки от оксидов серы и азота.

Первый из названных методов осуществляется, как правило, на углеобогащительных фабриках, где уменьшение доли серы в угольном концентрате происходит за счет частичного удаления последней. Способы предварительной подготовки топлива основываются на физической и химической очистке. Физические методы базируются на использовании различий физических свойств углеобразующих мацералов и минералов (твердость, плотность, поглощение излучения и др.), которые дают возможность разделять органические и минеральные части топлива. Таким способом можно обеспечить удаление до 30 % содержащейся серы [16]. В основе химических методов лежит процесс промывки угля реагентами и экстракциями растворителей [16]. В зависимости от формы присутствия серы (пиритная, органическая, либо их комбинация) существуют различные методы химической десульфуризации [16]. В процессе подобной очистки крайне важно обеспечить минимально возможное разрушение угольных макромолекул. По этой причине химическая реакция должна протекать в диапазонах температур и давлений, обеспечивающих удаление серы без разрушения самой структуры угля [16].

Разработаны несколько методов [25], обеспечивающих удаление 40–50 % органической серы без значительной потери угольной массы. Наиболее

эффективной является [25] ее промывка в водных растворах NaOH и Ca(OH)<sub>2</sub> при температуре 300–400 °С, которая в сочетании с предварительным углеобогащением приводит к удалению пиритной серы и позволяет снизить содержание серы в угле до допустимого уровня в 15 кг на 1 т.у.т. Удовлетворительные результаты обеспечивает [73] десульфуризация паром при 350–450 °С с предварительным окислением угля воздухом при 300 °С. Степень удаления серы, достигнутая на данный момент с помощью этого метода, составляет около 70 %, хотя потенциально она может достигать 90 % [73]. К сожалению, этот процесс сопровождается ощутимыми потерями топливно-органической массы [16, 25, 73].

Следующий метод снижения выбросов значительной части (от 5 до 15 %) диоксида серы заключается в том, что в зону горения топлива в котельном агрегате ТЭС вводятся серопоглощающие агенты [16, 25, 74]. Сера, содержащаяся в топливе, и соединения серы, образующиеся при его горении, за счет реагирования с серопоглощающим агентом переходят в твердые соединения, которые либо выпадают в золошлаковые отходы, либо в составе летучей золы улавливаются системой пылегазоочистки котельного агрегата ТЭС. Доля серы, удаляемая таким способом, зависит от степени щелочности серопоглощающего агента и золы. В качестве специальных реагентов используются соединения металлов. В частности, ими могут выступать недорогие известняк (CaCO<sub>3</sub>) или известь (CaO). При попадании известняка в зону горения при температурах от 900–1200 °С происходит разложение сульфата кальция, что вызывает «мертвое горение извести» [16]. Этот результат объясняется образованием эвтектической смеси окиси кальция с не кальцинированным углеродом, которая плавится и образует плотную структуру. Последняя останавливает диффундирование диоксида серы в твердые частицы. Конечными продуктами взаимодействия CaCO<sub>3</sub>/CaO и SO<sub>x</sub> являются сульфат кальция (CaSO<sub>4</sub>) или его сульфит (CaSO<sub>3</sub>). При недостатке окислителя продуктом удерживания серы является сульфид кальция CaS, который впоследствии может быть удален вместе со

шлаками [16, 25, 74]. Однако из-за проблем с загрязнением котлов, этот метод не подходит для применения в крупногабаритных котлоагрегатах ТЭС с топливоподачей в виде распыленного топлива. Показатели удаления диоксида серы в этом случае не превышали 20–40 % [16]. В топках с кипящим слоем, которые характеризуются более низкой температурой горения (700–800 °С), достигалось до 90 % удаления  $SO_2$  за счет увеличения времени пребывания адсорбента в камере [16].

Существенное снижение газовых выбросов в продуктах сгорания угля на ТЭС достигается при применении адсорбционных [75–78], абсорбционных [79–83] и каталитических [84–90] методов. Абсорбционные методы основаны на избирательной растворимости газо- и парообразных примесей в жидкости (физическая абсорбция) или на избирательном извлечении примесей химическими реакциями с активным компонентом поглотителя (хемосорбция). Подобный вид очистки непрерывный и, как правило, циклический, так как поглощение примесей обычно сопровождается регенерацией поглотительного раствора и его возвращением в начале цикла очистки. В качестве абсорбентов применяют воду [75, 76], растворы аммиака [76, 77], едкие и карбонатные щелочи [75, 76], масла, суспензии гидроксида кальция [76], оксидов марганца и магния [76, 78] и др.

Наиболее простой и малозатратной является технология абсорбции водой. Основные трудности при ее осуществлении заключаются в том, что малая растворимость  $SO_2$  в воде требует большого расхода последней, а также возникают проблемы, связанные с утилизацией сточных вод [75, 76].

Способ абсорбции известковой суспензией основан на применении водных растворов  $CaCO_3$  [76]. В результате протекания реакции образуется гипс, который при незначительной дополнительной обработке может являться строительным материалом. Низкие эксплуатационные затраты и высокая эффективность извлечения оксидов серы и азота из дымовых газов, которая может достигать 97–99 %, объясняют широкую популярность рассматриваемого способа по всему миру [76].



Абсорбция аммиаком заключается в промывке газа аммиачной водой [77]. Продуктами, полученными в ходе реакции взаимодействия сернистого газа с аммиачной водой, являются аммиачные соли, которые применяются как удобрение в сельском хозяйстве. Основным достоинством абсорбции аммиачным методом является одновременное улавливание оксидов азота и серы, а также возможность выработки практически чистой серы [77].

Абсорбционные методы характеризуются непрерывностью и универсальностью процесса, экономичностью и возможностью извлечения больших объемов примесей из газов. Степень очистки в комплексных абсорбционных методах удаления  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_x$  обычно составляет 90 % от  $\text{SO}_2$  и 70–90 % от  $\text{NO}_x$  [76].

Основной недостаток этих методов заключается в том, что лишь при большом числе ступеней очистки насадочные скрубберы, барботажные и даже пенные аппараты обеспечивают достаточно высокую степень извлечения вредных примесей и полную регенерацию поглотителей. Поэтому технологические схемы мокрой очистки многоступенчатые. Любой процесс мокрой абсорбционной очистки выхлопных газов от газо- и парообразных примесей целесообразен только в случае его цикличности и безотходности. Но и циклические системы мокрой очистки конкурентоспособны только тогда, когда они совмещены с пылеочисткой и охлаждением газа [76].

Несмотря на то что, применяемые абсорбционные методы очистки дымовых газов являются достаточно эффективными, они характеризуются большими размерами аппаратуры и значительными капитальными затратами, что в итоге влияет на стоимость отпущенной потребителю тепловой и электрической энергии [76].

Адсорбционные методы основаны на избирательном извлечении из парогазовой смеси определенных компонентов при помощи адсорбентов – твердых высокопористых материалов, обладающих развитой удельной поверхностью [79]. В качестве промышленных адсорбентов используют активированный уголь, силикагель, алюмогель [79–81], природные и

синтетические цеолиты (молекулярные сита) [82, 83]. К достоинствам адсорбционных методов можно отнести глубокую очистку газов от токсичных примесей и сравнительную легкость их регенерации с превращением их в товарный продукт или возвратом в производство. Основными недостатками большинства адсорбционных установок принято считать [79]: периодичность процесса и связанную с этим малую интенсивность реакторов, высокую стоимость периодической регенерации адсорбентов, капиталоемкость.

Наиболее эффективным инструментом удаления загрязняющих веществ из дымовых газов котлоагрегатов ТЭС до предельно допустимого уровня являются каталитические реакции [84–90]. В качестве веществ, обладающих катализирующими свойствами, широко используются  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и их смеси, цеолиты, сотовые блочные носители,  $\text{SiO}_2$ , активированные угли, сульфит кальция и кварц, алюминат кальция, в том числе модифицированный добавками оксидов железа [84–86]. К последним предъявляются строгие требования, в частности, повышенная активность и избирательность каталитического действия, термическая стабильность, высокая механическая прочность и теплопроводность. Катализаторы не должны вносить дополнительного загрязнения в окружающую среду и быть опасными. Большинство каталитических систем на основе оксидов металла, (например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), используемых для восстановления сернистого газа природным газом, присуще первоначальное образование сульфидов, атом серы которых в последующем принимает участие в образовании элементной серы. Реакция восстановления  $\text{SO}_2$  на каталитических системах переходного металла – оксида церия, как предполагается [84], протекает по окислительно-восстановительному механизму. Молекулы  $\text{CO}$  или метана при взаимодействии с поверхностью оксида церия создают поверхностные кислородные вакансии, на которых молекулы  $\text{SO}_2$  активируются с восстановлением до элементной серы [84–86]. В [85, 86] расширен круг катализаторов:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{TiO}_2$ , промотированные переходными металлами

(Ni, Co, Mo, W). Приведены примеры восстановления  $\text{SO}_2$  на титанате цинка, который обеспечивает конверсию  $\text{SO}_2$  на уровне 95.2–93.1% независимо от температуры процесса (598 °C, 648 °C, 544 °C). Также интенсивно исследуется использование диоксида церия, в том числе с добавками La, Cu и/или Ni, в реакциях селективного восстановления  $\text{SO}_2$  как с помощью монооксида углерода и синтез-газа, так и с помощью метана [85, 86].

Каталитические методы газовой очистки от оксидов азота основаны на восстановлении последнего такими соединениями, как аммиак, углеводороды, монооксид углерода и др. Из существующих каталитических систем наиболее распространены [87] монолитные и гранулированные многокомпонентные системы, обладающие активными металлами на различных носителях. Такими носителями могут быть  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , цеолиты, молекулярные сита, углеродные материалы [87–89]. В реакциях селективного каталитического восстановления  $\text{NO}_x$  в качестве активных компонентов используются благородные металлы (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir), оксиды V, Cr, Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Mo, Nb, W и различные их комбинации. Благородные металлы характеризуются высокой активностью в реакциях каталитического восстановления, выбор же того или иного металла зависит от условий проведения реакции [88–90].

Основной недостаток многих процессов каталитической очистки – образование новых веществ, которые подлежат удалению из газа другими методами, что усложняет установку и снижает общий экономический эффект [16]. Хотя каталитические методы и являются достаточно эффективными, они основаны на применении сплавов дорогих металлов (платины, палладия и др.), а также ориентированы на извлечение определенного компонента дымового газа, а значит, не являются универсальными. Этим объясняется высокая стоимость соответствующих установок не только с точки зрения капитальных, но и эксплуатационных затрат. Применение каталитических методов должно сопровождаться предварительным процессом пылеочистки

дымовых газов, что существенно усложняет и удорожает в целом весь процесс очистки.

На сегодняшний день применение только одной технологии (из перечисленных выше) с трудом может обеспечить предельно допустимые нормы выбросов в атмосферу на угольных ТЭС. Поэтому во многих случаях выполнение экологических требований может быть достигнуто только комбинацией нескольких методов очистки, например, при углеобогащении, мокрой промывке дымовых газов в скрубберах для удаления частиц пыли и сернистых соединений, а также каталитическом восстановлении оксидов азота [16]. Комплексное использование нескольких очистительных систем приводит к существенному росту стоимости угольных технологий. Так, например, в настоящее время удельная стоимость единицы мощности для вновь вводимых в мире «чистых» угольных ТЭС доходит [16] до 2000 \$/кВт. В этой стоимости более 25 % капитальных затрат приходится на системы очистки дымовых газов ТЭС от оксидов серы и азота.

### **1.3. Перспективы применения суспензий ВУТ и ОВУТ**

Одним из способов значительного снижения концентраций оксидов азота и серы в атмосферу котельными и ТЭС является замена сжигаемого угля (в пылевидном состоянии) водоугольными суспензиями [29, 30, 32, 35, 91, 92]. В качестве горючей основы суспензионного топлива могут использоваться [29, 30, 92–96] угольные шламы и отсеvy, фусы, смолы, низкосортные угли, твердые остаточные продукты переработки традиционных энергетических ресурсов (угля и нефти).

Применение ВУТ повышает экономическую эффективность энергоустановок путем снижения недожога, а также вследствие уменьшения загрязнения рабочих поверхностей нагрева в котлоагрегатах ТЭС [90]. Присутствие воды в виде перегретого пара в зоне горения способствует более тонкому распылению углеродной основы за счет микровзрывов суспензионных капель [90]. В результате этих эффектов за счет более

полного выгорания топлива снижается количество сажи, бензапирена и вторичных углеводородов в отходящих газах. Преимущества технологий ВУТ (относительно традиционного сжигания угля) состоят в снижении выбросов оксидов азота и серы в атмосферу [38, 96–98]. В процессе приготовления суспензий и при промывке угля из него удаляется большая часть золы и неорганической серы, что объясняет снижение концентраций золы и  $SO_x$  при его сжигании (по сравнению с традиционным подходом). Технологии ВУТ также обеспечивают высокую пожаробезопасность при приготовлении, транспортировании, хранении и использовании угля [99–101]. Композиционное топливо позволяет увеличить эффективность сжигания угля (снижается недожог топлива), энергетические, сохранить технологические свойства на высоком уровне на стадиях хранения и транспортирования [29, 30, 92–95, 99–103].

В то же время существует ряд ограничений и сложностей, связанных с внедрением технологий ВУТ. Конкурируя с высокоуглеродистыми видами топлива, водоугольные суспензии уступают по количеству углерода. Вследствие этого для них характерны пониженные температуры горения и меньшее тепловыделение. Нестабильные характеристики пластичности приводят к необходимости ввода химических добавок и ограничивают широкое распространение ВУТ. Эту проблему можно решить за счет добавления в состав водоугольных топлив жидкого горючего компонента даже с небольшой концентрацией (10–15 % по массе). В качестве жидких горючих компонентов при приготовлении ОВУТ используются [29, 35, 104–106]: отходы нефтедобычи и нефтепереработки, отработанные горючие жидкости (моторные, трансформаторные, турбинные масла), эмульсии, суспензии, промышленные стоки и другие жидкие органические отходы, сырьевая база для приготовления обширна и ежегодно пополняется [29, 35, 104–106]. Однако применение подобных жидкостей не может не сказаться на составе продуктов сгорания (возрастают концентрации оксидов серы и азота) [104–106]. Представляется целесообразным поиск дополнительных

компонентов для перспективных суспензий ОВУТ, которые могли бы компенсировать вклад горючей жидкости в процессы образования оксидов серы и азота.

#### **1.4. Перспективные добавки к топливам**

Известны работы, направленные на достижение высоких экологических показателей за счет введения в состав ВУТ и ОВУТ разного рода добавок. Так, например, авторы [96] представили результаты экспериментальных исследований сжигания ВУТ и суспензий, в составе которых вода заменена на отходы нефтехимической отрасли. Показано [96], что по сравнению с водоугольными композициями, суспензии на основе жидких отходов характеризуются низкой вязкостью, малоинерционным зажиганием, повышенной температурой горения, а также пониженными концентрациями  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$  [96]. Исследования горючей способности водоугольных топлив с добавлением сточных вод [96] выявили существенное влияние добавок на концентрации вредных выбросов в атмосферу (по сравнению с ВУТ). Установлено [96], что при увеличении массовой концентрации осадка сточных вод (от 0 до 40%) возрастают концентрации  $\text{NO}_x$  в составе газовых антропогенных выбросов от 156 до 289 мг/Нм<sup>3</sup>, а в то же время концентрации  $\text{SO}_x$  снижаются в диапазоне от 138 до 18 мг/Нм<sup>3</sup>. Влияние осадка сточных вод на реологические характеристики и стабильность водоугольного топлива изучено в [41]. Проанализированы размер и морфология частиц полученной суспензии. Эксперименты [41] показали, что добавление осадка сточных вод может повысить стабильность суспензии. Близкие по тематике исследований результаты представлены в [107, 108]. Предложен новый подход к рециркуляции осадка сточных вод без предварительной сушки в составе суспензий ВУТ [107,108]. Авторами [29] разработана технология совместного сжигания в кипящем слое нефтяного шлама и водоугольного топлива. Определены характеристики горения, а также объемы газообразных выбросов загрязняющих веществ. Диапазон изменения выбросов  $\text{SO}_2$

находился в пределах от 120 до 220 мг/Нм<sup>3</sup>, в среднем величина SO<sub>2</sub> составляла 177.5 мг/Нм<sup>3</sup>, что отвечает экологическим требованиям в Китае (<200 мг/Нм<sup>3</sup>) [29]. Значения выбросов NO<sub>x</sub> не превышали 120–160 мг/Нм<sup>3</sup>, что также значительно ниже экологических требований для Китая (<500 мг/Нм<sup>3</sup>). Показано, что зола после сгорания рассматриваемого топлива может быть использована для сельского хозяйства [29].

Согласно результатам исследований [47, 109–116] одной из современных технологий, направленной на минимизацию негативного влияния объектов теплоэнергетики на окружающую среду, является совместное сжигание угольных топлив и растительных отходов (древесина, отходы агропромышленного комплекса, например, солома, лузга подсолнечника и др.) [47, 109–116]. Так, например, в Европе (Нидерланды, Бельгия, Дания) и Северной Америке на ТЭС, где основным видом топлива является уголь, в последние годы все чаще используют для совместного сжигания древесные топливные гранулы.

Совместное сжигание отходов растительного происхождения с ископаемым топливом, таким как уголь, имеет несколько преимуществ: снижение выбросов парниковых газов, оксидов серы и азота [109–111]; утилизация большого количества горючих сельскохозяйственных и древесных отходов группы отраслей (лесная промышленность и сельское хозяйство, строительство, пищевая промышленность) [112]; затраты на адаптацию существующей угольной электростанции к совместному сжиганию значительно ниже, чем строительство новых систем [113].

При исследовании возможности использования растительных отходов (практически невостребованных в полной мере биомассы) и угля большое внимание уделяется вопросам приготовления, зажигания, горения, глубоко изучается состав продуктов сгорания и золоотложений [47, 114–116]. Так, например, в [47] рассмотрены преимущества известных технологий совместного использования различных видов биомассы и угля. Проанализированы, сгруппированы и обобщены данные о технологии

переработки топлива, характеристиках процессов сжигания и выгорания, экологических аспектах, характеристиках золы [47]. Совместное сжигание биомассы с углем оказывает существенное влияние на концентрации выбросов  $SO_x$  и  $NO_x$  [47]. Снижение окислов серы связано с тем, что биомасса содержит сравнительно меньше серы, чем уголь, поддерживающий пропорциональный баланс при тепловой нагрузке. Снижение происходит за счет удерживания серы щелочными и щелочноземельными соединениями биомассы. Влияние совместного использования биомассы и угля на  $NO_x$  достаточно сложное (в зависимости от свойств компонентов возможен как существенный рост, так и значительное снижение в сравнении с углем) [47].

В [114] методом термогравиметрического анализа исследованы характеристики горения антрацита, древесных опилок и их смеси (доля опилок составляла 30 %, 50 % и 80 %). Показано [114], что температура воспламенения опилок сосны существенно ниже, а максимальная скорость горения выше, чем у антрацита. С увеличением содержания сосновых опилок температуры воспламенения и интенсивного выгорания топливных смесей (уголь и опилки) уменьшились, в то время как максимальная скорость потери массы и горючий индекс смесей увеличились, таким образом, улучшились свойства полного сгорания [114].

Авторами [115] представлены результаты исследований одновременного сжигания трех видов углей и биомассы (на примере опилок). Показано, что биомасса может улучшить характеристики воспламенения низкоуглеродистых углей во время их совместного сжигания. Это связано с содержанием высоколетучих веществ в биомассе. Зафиксированные концентрации  $NO_x$  во время совместного сжигания сопоставимы с выбросами, образующимися при сжигании углей. Использование биомассы в качестве добавки приводит к смещению распределения частиц золы по размерам (от мелких частиц к крупным частицам), образуя при этом мелкие частицы  $<2$  мкм [115].



В [116] приведены результаты исследований совместного сжигания древесной биомассы (щепки) и каменного угля в котлах ТЭС, расположенной в Берлине. Результаты [116] показали, что совместное сжигание угля и щепы может снизить топливные расходы. Выделены следующие преимущества совместного сжигания угля и древесной биомассы [116]: повышение эффективности (снижаются расходы, увеличивается выработка энергии) угольных электростанций, снижение антропогенных выбросов (в частности,  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_x$ ), сохранение запасов ископаемого топлива и снижение затрат на монтаж. Однако эта технология также характеризуется рядом недостатков, связанных с образованием отложений (шлакообразующие обрастания), коррозией и эрозией, дезактивацией катализаторов. Авторы [116] отмечают, что могут возникнуть проблемы с подготовкой топлива, обработкой, хранением, измельчением, подачей и утилизацией золы.

Можно сделать вывод о том, что до настоящего времени достаточно большое внимание уделялось исследованиям совместного сжигания традиционных твердых угольных топлив (каменные и бурые угли) с биомассой (солома, опилки, рисовая шелуха, отходы растительных масел). Большая часть рассмотренных выше работ посвящена исследованию процессов приготовления, зажигания, горения, а также формирования антропогенных выбросов и золы при совместном сжигании угля и биомассы, при варьировании массовых долей каждого из компонентов смеси. Подавляющая часть полученных результатов свидетельствует о существенном снижении количества образующихся выбросов за счет привлечения растительных добавок в процесс генерации энергии. Также во многих работах освещаются проблемы золоотложения и шлакования поверхностей нагрева котла. Данных, касающихся экологических аспектов сжигания перспективных суспензионных топлив с добавками растительного происхождения, пока немного, в сравнении с другими традиционными видами топлив. Не проводились экспериментальные оценки влияния перспективных добавок на экологические характеристики горения

суспензионных топлив на основе отходов угле- и нефтепереработки. Нет опубликованных данных о результатах комплексного анализа основных энергетических, технико-экономических и экологических характеристик сжигания суспензий ВУТ и ОВУТ с добавлением растительных добавок. Целесообразным представляется провести такой анализ для топливных композиций с существенно отличающимися составами по стоимости, теплоте сгорания, экологическим индикаторам. В таком случае появится возможность выполнить объективные оценки и развивать современные представления о позитивном экологическом будущем угольной теплоэнергетики при использовании суспензионных топлив.

### **Выводы по первой главе**

1. Выделены основные экологические проблемы (изменение климата, кислотные осадки, всеобщее загрязнение среды и другие), прямо или косвенно связанные со сжиганием традиционных топлив (угля, мазута, газа) на ТЭС. Показано, что угольные ТЭС являются наиболее опасными для природы, здоровья и жизни населения. Особенно масштабно влияние ТЭС проявляется в Китае, Индии, США и России.
2. Установлено, что в ближайшей перспективе прогнозируется увеличение доли использования угля в топливном балансе при производстве тепловой и электрической энергии, что потребует введения более совершенных мер по предупреждению роста загрязнения атмосферы вредными выбросами ТЭС.
3. Выполнен анализ современных способов и технологий очистки дымовых газов, приведены основные достоинства и недостатки каждой из технологий. Установлено, что одним из способов, обеспечивающих значительное снижение выбросов оксидов азота и серы в атмосферу на ТЭС, является применение водосодержащих суспензий.
4. Выполнен анализ современного состояния теоретических и экспериментальных исследований, направленных на повышение

характеристик сжигания топливных суспензий с различного рода добавками. Определены основные достижения и нерешенные задачи.

5. Пока недостаточно экспериментальной информации об энергетических, экологических и экономических характеристиках сжигания перспективных суспензионных топлив с применением разного рода растительных добавок. Отсутствует достоверная информация об изменении состава продуктов сгорания при сжигании композиционных топлив на ТЭС.
6. Целесообразно разработать методологию выбора компонентов из числа отходов различных отраслей промышленности и сельского хозяйства для создания органоводоугольных топлив, применение которых предполагает решение группы масштабных топливных задач в сфере экологии, энергетики и экономики в соответствии с приоритетами и внешними условиями.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Современные методики исследования процессов сжигания топлив и выбор наиболее целесообразной для регистрации в лабораторных условиях концентраций антропогенных выбросов, образующихся при горении перспективных суспензионных топлив

Способы сжигания органического топлива традиционно классифицируются в зависимости от скорости движения воздуха относительно скорости движения частиц топлива (рис. 2.1). В зависимости от производительности котла ТЭС, марки угля и условий работы котельного агрегата выбирается наиболее подходящий метод сжигания.

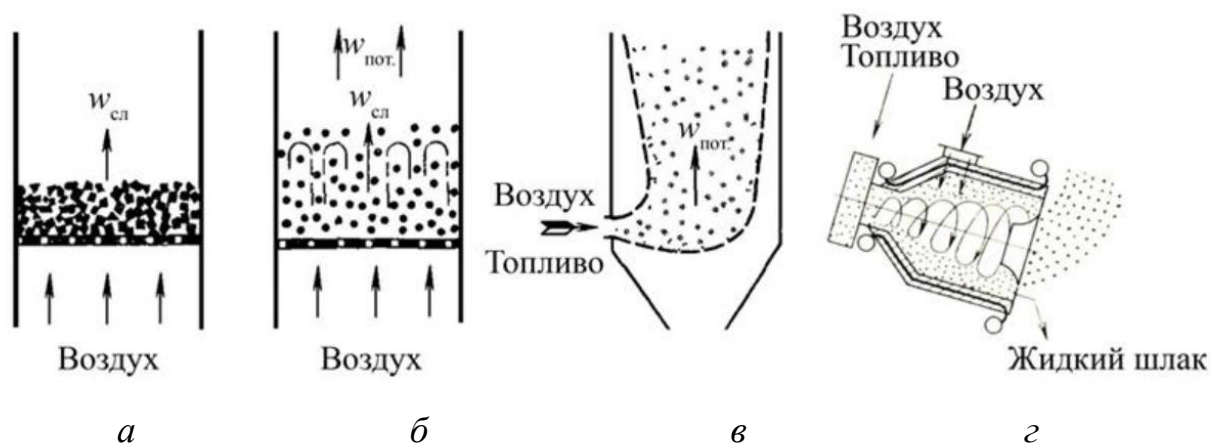


Рисунок 2.1. Типичные схемы организации процесса сжигания топлива на ТЭС [55, 117]: а) слоевое; б) в кипящем (псевдооживленном) слое; в) факельное; г) вихревое

При слоевом методе процесс горения осуществляется на подвижной или неподвижной колосниковой (воздухораспределительной) решётке, на которой размещается плотным слоем твёрдое топливо в виде крупных кусков (0.003–0.05 м) [117]. Слой топлива продувается воздухом со скоростью, при которой его устойчивость не нарушается [55, 117]. При попадании в горячий слой топливо (например, частицы угля) интенсивно прогревается (с большей скоростью, чем при горении в потоке воздуха), из него выделяется влага и разрабатывается поверхность внутренних пор угля. Выход влаги и летучих

веществ изменяет структуру угольного вещества. Эти процессы протекают в узкой зоне у поверхности слоя, не превышающей размер среднего куска угля [55, 117, 118]. Обеспечивается высокая стабильность процесса горения (за счёт значительного запаса топлива в слое), что позволяет сжигать топливо с различной влажностью и не требует сложной системы пылеприготовления. Горение твердого топлива в плотном слое протекает при малых тепловых потерях в окружающую среду, высоких температурах в диффузионной области, в которой скорость горения определяется скоростью подвода окислителя в зону реакции. Увеличение скорости воздушного дутья позволяет форсировать процесс горения, снять ограничение, накладываемое диффузионной областью горения и перевести процесс в кинетическую область [117, 118]. Однако в связи с гидродинамической неравномерностью слоя обтекание частиц топлива в слое происходит неравномерно, что требует повышенного избытка воздуха (до 70 %) для обеспечения высокой степени выгорания топлива [55]. Применение слоевого метода сжигания ограничено паропроизводительностью котлоагрегатов ТЭС (до 10 т/ч для бурых и каменных углей и до 20 т/ч для антрацитов). Слоевые топki сложны и слабо поддаются механизации [117]. Применение подвижной цепи вместо решётки снижает надёжность топчного устройства.

Преодолеть описанные выше недостатки можно с применением топki с кипящим слоем. Сжигание топлива в кипящем слое является разновидностью слоевого сжигания [55, 117]. Для организации процесса в кипящем слое скорость окислителя и размер частиц подбираются так, чтобы частицы оказались в подвешенном состоянии (сила тяжести частиц уравнивается подъемной силой). При увеличении скорости движения воздуха динамический напор может достигнуть, а затем и превысить гравитационную силу частиц. Устойчивость слоя нарушается и начнется беспорядочное движение частиц, которые поднимаются над решеткой и совершают возвратно-поступательное движение вверх и вниз. Увеличение скорости воздуха в кипящем слое возможно до достижения так называемой скорости

витания частиц, при которой твердые частицы выносятся потоком газов из слоя. Значительная часть воздуха проходит через кипящий слой в виде пузырей (газовых объемов, не содержащих твердых частиц), сильно перемешивающих мелкозернистый материал слоя, в результате чего тепловые условия в объеме слоя выравниваются, и процесс горения по его высоте протекает практически при постоянной температуре в диффузионной области горения. Таким образом, в отличие от классической слоевой топки, где куски топлива лежат неподвижным слоем на решетке, в топке с кипящим слоем частицы топлива образуют достаточно устойчивый по высоте (0.3–0.5 м) слой, где они активно перемешиваются по его объему [119, 120]. Активное перемешивание топлива и достаточно большое его время пребывания в слое обеспечивает более полное выгорание. Важной особенностью способа сжигания топлива в кипящем слое является постоянство температуры по объему слоя при малых тепловых потерях в окружающую среду. Это в сочетании с диффузионным режимом горения позволяет организовать сжигание топлива при температуре 650–750 °С с высокой полнотой выгорания [55, 119, 120]. Для обеспечения таких температур в кипящий слой вводят негорючий наполнитель: мелкий кварцевый песок, шамотную крошку, золу и др. Концентрация топлива в кипящем слое не превышает 5 % (чаще до 2 %), что позволяет сжигать этим методом любое топливо (твердое, жидкое, газообразное), включая горючие отходы с очень низкой теплотой сгорания.

Широкое распространение получили топки котлоагрегатов ТЭС с циркулирующим кипящим слоем (ЦКС) [121–124]. Главным их отличием от топок стационарного кипящего слоя является повышенная скорость движения воздуха (не менее 6–9 м/с). Это приводит к необходимости установки циклона (как правило, горячего) на выходе из топки – для улавливания и возврата уноса в топку на дожигание [119, 120].

На котлах ТЭС производительностью выше 15–35 т/ч сжигание сланцев, бурых и каменных углей, антрацитов осуществляется в потоке

воздуха (факельный прямоточный процесс) [124, 125]. При скорости движения газового потока, превышающей скорость витания частиц, последние выносятся из слоя, оказываются взвешенными в газоздушном потоке и начинают перемещаться вместе с ним, сгорая во время движения в пределах топочного пространства (рис. 2.1). Поскольку время движения топлива ограничено размерами поточного объема, для обеспечения необходимой степени выгорания его подвергают тщательной подготовке (твердое топливо измельчают до пылевидного состояния, жидкое топливо распыляют в виде капель микронных размеров). Тонкий помол топлива обеспечивает летучесть частиц и высокую скорость их выгорания (в пределах 1–2 с) [117, 124, 125].

При сжигании топлива, движущегося в потоке воздуха, необходимо обеспечить высокую температуру среды в зоне горения (600–1800 °С в зависимости от марки топлива). Это достигается внутренней (или внешней) рециркуляцией горячих продуктов сгорания к корню факела, а также разделением вводимого воздуха на первичный (для розжига) и вторичный (для обеспечения полного сгорания топлива) [117]. Необходимая интенсивность перемешивания топлива с окислителем в процессе горения при сжигании топлива в потоке достигается за счет установки специальных горелочных устройств и увеличением избытка воздуха (до 25 % по отношению к необходимому при сжигании твердого топлива). Тем не менее, тепловые потери с механической неполнотой сгорания при этом способе сжигания составляют от 0.5 до 6 % (антрацит), а с химической неполнотой сгорания до 1.5 % [55, 117].

Выгорание топлива в пылеугольном факеле имеет резкий (скачкообразный) характер в начале факела [118]. Далее интенсивность выгорания падает, и основные показатели процесса горения (механический недожог, концентрации кислорода и продуктов сгорания, температура горения) изменяются плавно. Это обусловлено выгоранием летучих и мелких частиц угля, которые забирают на себя основную долю кислорода [118].

Концентрация последнего снижается, и крупные частицы, которые и определяют механический недожог, сгорают в худших концентрационных условиях.

При факельном сжигании топлива в центре факела (его ядре) образуются высокие температуры (до 1500–2000 °С), что в сочетании со слабым перемешиванием потоков приводит к опасности шлакования стенок топочного объема (при сжигании твердого топлива) и образования вредных выбросов (продуктов химической неполноты сгорания: окислов серы и азота и др.) [55].

Устранить указанные недостатки можно при организации вихревого движения топочных газов [118, 126, 127]. В отличие от сжигания в прямотруйном потоке при этом методе сжигания частица или капля топлива циркулирует по организованному контуру потока столько раз, сколько необходимо для ее полного сгорания [55]. В случае если обеспечивается непрерывный возврат крупных частиц топлива в зону активного горения, становится возможным увеличение времени пребывания частиц в топке без увеличения её габаритов. Вихревой метод сжигания применяется [118, 126, 127] в низкотемпературных вихревых топках, топках Шершнёва, циклонных предтопках, вихревой топке ЦКТИ и др. Кроме снижения потерь с механическим недожогом и затрат на размол топлива к достоинствам вихревого метода следует отнести стабилизацию процесса горения за счёт увеличения массы топлива в топке. Недостатками же являются ограничения по производительности (не более 75 т/ч для топок Шершнёва) и типу применяемых углей (как правило, бурые угли, фрезерный торф, лигнит) [126, 127]. Следует отметить, что исследования по совершенствованию технологии вихревого сжигания ведутся и в настоящее время, например, [126].

Так как ВУТ содержит более 30 % воды (нередко даже 50–60 %), то проблемы в организации топочного процесса в топливосжигающих устройствах возникают из-за пониженной калорийности ВУТ. Топливо, попавшее в топку котла ТЭС в виде капель, проходит стадии испарения воды



и сушки частиц угля, воспламенения угля и его выгорания. Топки котлоагрегатов ТЭС, предназначенные для сжигания ВУТ, должны обеспечивать достаточно большое время пребывания частиц топлива в камере горения, интенсивное перемешивание топлива и окислителя, а также поддерживать необходимо высокую температуру во всем объеме камеры горения. Очевидно, что такие условия могут быть обеспечены при вихревом способе сжигания, что является причиной его широкого распространения при организации сжигания суспензионных водосодержащих топлив [38, 128–131]. Но лабораторные стенды с вихревой технологией сжигания чрезвычайно большие по габаритам. Требуется значительные объемы воздуха для организации процесса горения. Как следствие, исследователям приходится выбирать методику сжигания ВУТ на лабораторных стендах с учетом сформулированных ограничений.

При проведении диссертационных исследований, основная цель которых заключалась в определении концентраций газовых антропогенных выбросов, образующихся при горении перспективных для ТЭС суспензий ВУТ и ОВУТ, принято решение придерживаться технологии слоевого сжигания (наиболее оптимальное решение с учетом лабораторных ограничений). Использование последней обеспечивает возможность сжигания навески топлива массой от 1 до 2 г (для полного выгорания). Образующиеся при этом продукты сгорания (дымовые газы) сконцентрированы в малом объеме камеры сгорания, что значительно упрощает процесс регистрации концентраций антропогенных выбросов. Температурный диапазон выбирался с целью учета наиболее значимых стадий горения топлива, широкой номенклатуры компонентов [29, 35, 38, 96, 132–134] и составил 700–1000 °С, что соответствует температурам при которых происходит активное формирование оксидов серы и азота при горении угля. Этот диапазон представляет «низкотемпературное» сжигание ВУТ [30, 35].

Для поддержания стабильно высокой температуры во всем объеме камеры горения использовалась теплоизолированная трубчатая муфельная печь [35, 134–136]. Керамическая труба муфельной печи обеспечивает ее защиту без существенного снижения температур в пристеночной области и зоне активного горения, что является необходимым условием для стабильного и эффективного процесса горения ВУТ и ОВУТ. Муфельная печь способствует воспламенению и стабилизации факела ВУТ и ОВУТ за счет снижения отвода теплоты из зоны горения.

## **2.2. Экспериментальный стенд и методика регистрации концентраций антропогенных выбросов, образующихся при горении суспензионных топлив**

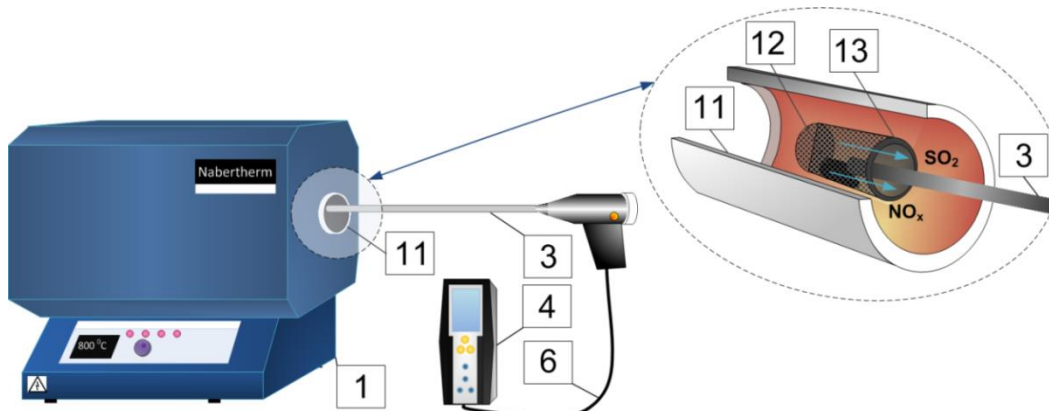
Для определения компонентного состава продуктов сгорания, образующихся при горении углей, ВУТ и ОВУТ, использовался стенд, схема которого приведена на рис. 2.2, а. Схема выполненных измерений концентраций антропогенных выбросов представлена на рис. 2.2, б. В стенде можно выделить несколько характерных блоков и узлов (подробно рассмотрены в [35, 134–136]): модельная камера сгорания, газоаналитическая система, регистрирующее оборудование.

Для создания высокотемпературной зоны горения топлива использована трубчатая муфельная печь Nabertherm R 50/250/13 (максимальная возможная температура 1300 °С). Контроль и установка необходимой температуры нагрева в печи выполнены с помощью интегрированных регулятора и термопары типа S (платинородий-платиновая; максимальная рабочая температура 1350 °С, предел допускаемых отклонений  $\pm 1$  °С). Ввиду того, что исполнение печи однозонное, требуемый температурный режим с минимальными погрешностями ( $\pm 1$  °С) обеспечивался в центральной части трубки. Внутренняя труба нагрева муфельной печи выполнена из материала С530, характеризующегося высокой стойкостью к термоудару и газопроницаемостью. Внешний диаметр

трубы составляет 0.05 м, длина обогреваемого участка 0.55 м. Температура в камере сгорания задавалась при помощи кнопок управления и цифрового дисплея, располагающихся на панели печи 1.



*a*



*б*

Рисунок 2.2. Схемы стенда (а) и регистрации антропогенных выбросов (б): 1 – муфельная печь; 2 – аналитические весы; 3 – модульный зонд; 4 – вычислительный блок газоанализатора; 5 – координатный механизм; 6 – газоотборный шланг; 7 – персональный компьютер; 8 – пульт управления; 9 – воздуховод; 10 – система удаления антропогенных выбросов; 11 – керамическая труба нагрева; 12 – навеска топлива; 13 – металлическая сетка

С использованием весов ViBRA HT 84RCE 2 (дискретность  $10^{-5}$  г) и дозатора Finnpiquette Novus (минимальный и максимальный дозируемые объемы 1 мкл и 10 мкл, шаг варьирования 0.1 мкл) контролировалась масса (во всех опытах составляла 1 грамм) навески топлива *12*. Для ввода и фиксации последней в камере сгорания *1* использовался координатный механизм *5*, который в автоматическом режиме обеспечивал перемещение топлива в сквозную трубу нагрева *11* муфельной печи *1* со скоростью 0.2 м/с (последняя выбиралась исходя из условий устойчивого удержания навески топлива в камере сгорания). При помощи крепежных элементов горизонтальная металлическая сетка *13* размерами (10x10x2 мм и размером ячейки 0.05 мм) фиксировалась на перемещаемой платформе координатного механизма *5*. На сетку *13* помещалась капля ОБУТ или ВУТ с помощью дозатора. Угольная пыль помещалась на сетку *13* с применением специализированной формочки и пинцета после предварительного взвешивания. Затем к металлической сетке *13* с размещенным на ней топливом *12* подводился чувствительный элемент *3* (зонд) газоанализатора *4* и фиксировался (рис. 2.2, б). Аналогичным образом к поверхности навески топлива подводился спай термопары (характеристики представлены выше).

Навеска топлива *12* вместе с зондом *3* газоанализатора *4* заводилась координатным механизмом *5* в камеру сгорания *1*. При этом закрепленная на координатном механизме *5* вертикальная платформа со слоем высокотемпературной изоляции закрывала отверстие, служащее для ввода навески топлива *12* в камеру сгорания *1*. Таким образом, обеспечивался контроль коэффициента избытка воздуха  $\alpha$  (во всех экспериментах составлял около 1.1). К сожалению, ограничения конструкции камеры сгорания *1* не позволяли варьировать  $\alpha$  в широких диапазонах.

Температура в камере сгорания *1* варьировалась в диапазоне от 700 °С до 1000 °С. С использованием термопары контролировалась длительность процесса горения топлива. Считалось, что пока температура навески топлива *12* (термопара подводилась к сетке, на которой находилась порция топлива)

выше более чем на 30 °С, чем в камере сгорания, то процессы термического разложения, гетерогенного и газофазного горения играют определяющую роль. После выравнивания температуры навески топлива 12 и воздуха в камере сгорания 1 процессы регистрации продуктов сгорания прекращались. В целом продолжительность одного эксперимента (в зависимости от температуры в камере сгорания) изменялась от 30 секунд до 5 минут.

Для измерения концентраций антропогенных выбросов применялись два газоанализатора: Testo 340 и Тест 1. Их характеристики представлены в табл. 2.1. В зависимости от скорости горения топлива и диапазонов изменения концентраций основных антропогенных выбросов применялся один или одновременно два газоанализатора. Для большей части исследованных составов ВУТ и ОБУТ достаточно было применение газоанализатора Testo 340. В случае высокореакционных компонентов пиковые (максимальные) значения антропогенных выбросов уточнялись с использованием показаний газоанализатора Тест 1.

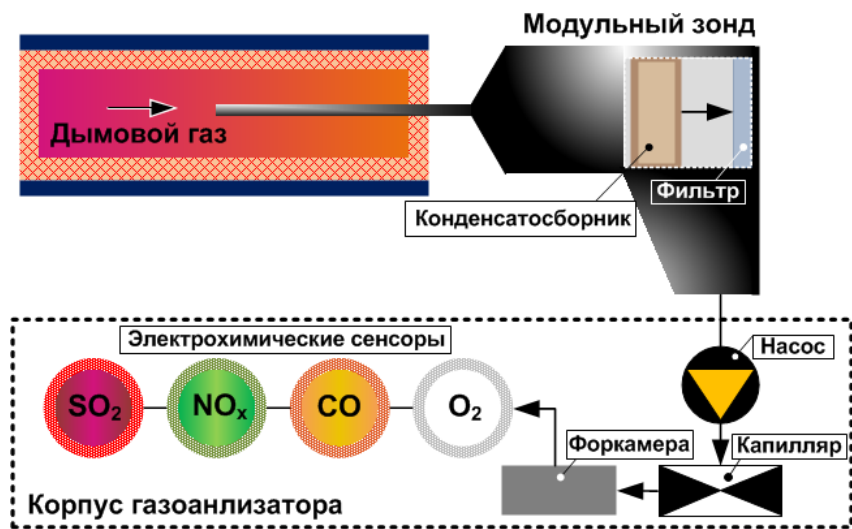
Таблица 2.1. Технические характеристики использованных газоанализаторов

Testo 340			
Компонент газовой смеси	Диапазон измерений	Погрешность	Быстродействие
O <sub>2</sub>	0–25 об. %	±0.2 об. %	< 20 с
CO	0–10000 ппм*	±10 ппм или ±10 % от изм. знач. (0–200 ппм) ±20 ппм или ±5 % от изм. знач. (201–2000 ппм) ±10 % от изм. знач. (2001–10000 ппм)	< 40 с
NO <sub>x</sub>	0–4000 ппм	±5 ппм (0–99 ппм) ±5 % от изм. знач. (100–1999 ппм) ±10 % от изм. знач. (2000–4000 ппм)	< 30 с
SO <sub>2</sub>	0–5000 ппм	±10 ппм (0–99 ппм) ±10 % от изм. знач. (в ост. диапазоне)	< 40 с
CO <sub>2</sub>	0–CO <sub>2max</sub>	±0.2 Об. %	< 40 с
Тест1			
O <sub>2</sub>	0–25 %	±0.2 об. % (абсолютной)	≤ 15 с
H <sub>2</sub>	0–40 %	±5% (относительной)	≤ 15 с
CO	0–40000 ппм	±5% (относительной)	≤ 35 с
NO	0–1000 ппм	±5% (относительной)	≤ 25 с
CO <sub>2</sub>	0–30 %	±5% (относительной)	≤ 10 с
SO <sub>2</sub>	0–2000 ппм	±5% (относительной)	≤ 35 с

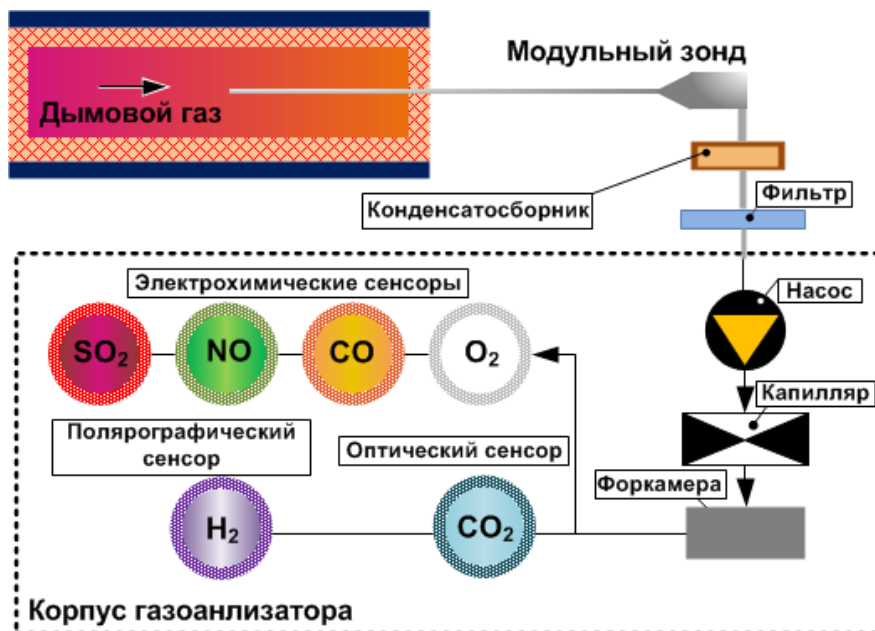
\* ппм – единица измерения концентрации (1 ппм = 0.0001 %)

Образующийся при горении топлива 12 поток дымовых газов подавался к чувствительному элементу зонда 3 газоанализатора 4. Далее по газоотборному шлангу 6, подключенному к корпусу газоанализатора 4, проба поступала к электрохимическим сенсорам, определяющим концентрации компонентов газовой смеси:  $O_2$ ,  $CO$ ,  $SO_x$ ,  $NO_x$ . Принцип действия сенсоров основан на протекании химической реакции в электрохимической ячейке, представляющей собой емкость с раствором электролита с электродами (анодом и катодом). Анализируемый газ вступает в электрохимическую реакцию с электролитом, заполняющим ячейку. В результате в растворе возникают заряженные ионы, между электродами начинает протекать электрический ток, пропорциональный концентрации анализируемого компонента в пробе. Электрический датчик обрабатывает возникающий электрический сигнал.

Газоанализатор Testo 340 также оснащен насосом, системой фильтрации пробы, сборником конденсата. Встроенный мембранный насос автоматически поддерживает постоянство потока дымового газа к сенсорам, для защиты которых от высоких концентраций выбросов предусмотрена функция автоматической продувки сенсоров свежим воздухом. С помощью насоса дымовой газ подавался в конденсатосборник через зонд отбора проб. Конденсатосборник и фильтр «обезвоживают» дымовой газ и задерживают частицы пыли и сажи (во избежание повреждения измерительных ячеек необходимо исключать возможность наличия мест выпадения конденсата). После фильтра образец газа через капилляр (сужение в дымовой трубе) подавался в форкамеру, демпфирующую эффект биения, создаваемый мембранным насосом. На выходе из форкамеры анализируемый газ подаётся в измерительную ячейку, в которой, выполняется замер концентраций. На рис. 2.3 приведена схема газового тракта использованных газоанализаторов.



*a*



*б*

Рисунок 2.3. Схемы газового тракта в анализаторе дымового газа Testo 340 (а) и Тест 1 (б)

Тест 1 представляет газоаналитическую систему, разработанную компанией «Бонэр» под конкретные задачи, связанные с измерением концентраций компонентов газовой смеси, образующихся при горении суспензионных водоугольных топлив, при длительном непрерывном измерении. Как и газоанализатор Testo 340, в своем составе имеет стандартный набор элементов: модульный зонд, конденсатосборник, систему

фильтрации пробы, вычислительный блок газоанализатора, внутри которого установлены побудитель расхода, капилляр, форкамера и измерительные электрохимические сенсоры  $O_2$ ,  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $NO_x$ . Дополнительно газоанализатор Тест 1 оснащен оптическим сенсором  $CO_2$  и полярографическим сенсором  $H_2$ . Принцип действия оптического газового датчика  $CO_2$  основан на поглощении углекислым газом определенных длин волн излучения (обычно в инфракрасном диапазоне), в этом случае коэффициент поглощения пропорционален концентрации газа. Инфракрасный метод детектирования обладает хорошей избирательностью (показания не зависят от содержания кислорода в воздухе) и высокой точностью измерений. Сенсор  $H_2$  представляет универсальный тип электрохимического датчика с жидким электролитом внутри. Принцип действия заключается в преобразовании парциального давления водорода в газовых смесях в нормированный аналоговый сигнал напряжения постоянного тока.

Газоанализатор Testo 340 имеет стандартный USB-интерфейс для связи с компьютером 7, на котором установлено специализированное программное обеспечение «EasyEmission», позволяющее получать данные в реальном режиме времени и архивировать их. Газоанализатор Тест 1 подключался к компьютеру 7 по интерфейсу RS 232. Поставляемое в комплекте программное обеспечение «Тест 1» также позволяло получать данные в реальном режиме времени, архивировать и экспортировать их в стандартные программы.

При идентичных начальных условиях проводились от 6 до 10 экспериментов в рамках одной серии. Затем выполнялось осреднение результатов экспериментов и определение доверительных интервалов и соответствующих случайных погрешностей. В дальнейшем приведены средние для серии значения зарегистрированных выбросов. При осреднении учитывались результаты опытов, отличающиеся от средних не более чем на 2.5 %. Такой подход можно считать допустимым в исследуемой системе, так



как для более высокой степени повторяемости результатов опытов необходима существенная модернизация экспериментального стенда. Так как в реальных технологических условиях возможны изменения условий и характеристик процессов горения топливных композиций, то считалось допустимым проводить экспериментальные оценки антропогенных выбросов с учетом ограничений стенда.

## 2.3. Характеристики компонентов суспензионных топлив

### 2.3.1. Угли

Диссертационные исследования проводились для пяти марок каменных углей: «Т» (тощий), разрез «Калганский» Кемеровской области; «СС» (слабоспекающийся), разрез «Черниговец» Кемеровской области; «К» (коксуемый), шахта «Березовская» Кемеровской области; «Д» (длиннопламенный), Листвянское месторождение Новосибирской области; «Г» (газовый), ОФ шахты им. Кирова, Кемеровской области; бурого угля марки «2Б», разрез «Бородинский» Красноярского края; древесный уголь марки «А», г. Черноголовка Московской области; антрацит. Результаты элементного и технического анализа углей представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2. Характеристики углей

Наименование	$W^a$ , %	$A^d$ , %	$V^{daf}$ , %	$Q_{s,v}^a$ , МДж/ кг	$C^{daf}$ , %	$H^{daf}$ , %	$N^{daf}$ , %	$S^{daf}$ , %	$O^{daf}$ , %
Уголь «К»	2.05	14.65	27.03	29.76	79.79	4.486	1.84	0.868	12.70
Уголь «Д»	10.09	8.52	40.19	24.82	77.11	5.767	2.62	0.398	14.11
Уголь «Г»	0.76	17.8	41.36	27.82	79.31	5.340	0.01	0.414	14.93
Уголь «СС»	2.76	21.68	27.40	26.23	77.30	4.783	1.93	0.326	15.32
Уголь «Т»	2.89	18.07	15.07	27.65	87.97	4.104	2.23	0.526	5.03
Антрацит	3.5	5.5	5	34.19	92.8	1.6	1.0	1.6	3
Уголь «А»	0.28	1.49	22.58	29.60	83.11	3.49	1.6	0.03	5.2
Уголь «2Б»	14.11	4.12	47.63	22.91	73.25	6.52	0.79	0.435	18.99

### 2.3.2. Продукты углепереработки

В качестве продуктов углепереработки в настоящем исследовании рассматривались коксовая мелочь, полукокс и углеродный остаток низкотемпературного пиролиза автомобильных покрышек. В табл. 2.3 приведены характеристики продуктов углепереработки.

Таблица 2.3. Характеристики продуктов углепереработки

Наименование	$W^a$ , %	$A^d$ , %	$V^{daf}$ , %	$Q_{s,v}^a$ , МДж/кг	$C^{daf}$ , %	$H^{daf}$ , %	$N^{daf}$ , %	$S^{daf}$ , %	$O^{daf}$ , %
Кокс	0.13	14.20	0.53	28.77	96.21	1.634	0.00	0.733	1.42
Полукокс	4.16	11.67	11.67	27.32	87.74	2.244	0.00	0.274	9.74
Углеродный остаток	1.39	13.10	20.14	30.11	91.47	2.422	0.37	2.438	2.93

### 2.3.3. Отходы углеобогащения

Рассматривались типичные отходы углеобогатительных фабрик – фильтр-кеки: фильтр-кек каменного угля марки «К», обогатительная фабрика «Северная» Кемеровской области; фильтр-кек каменного угля марки «Д», обогатительная фабрика «Листвянская» Новосибирской области; фильтр-кек каменного угля марки «Г», обогатительная фабрика шахты им. Кирова, Кемеровской области; фильтр-кек каменного угля марки «СС», обогатительная фабрика «Черниговская-Коксовая» Кемеровской области; фильтр-кек каменного угля марки «Т», обогатительная фабрика «Калтанская-Энергетическая» Кемеровской области.

Фильтр-кеки получают после флотации каменных углей на обогатительных фабриках. В соответствии с этим методом обогащения происходит промывание исходного угля водой с применением поверхностно-активных веществ и дальнейшая классификация углей на грохотах с целью разделения по фракциям и отделением породы. Вода, использованная для промывки углей, в дальнейшем подается для осветления в специальные осадители (из их нижней части происходит откачивание жидкости с осажденными угольными частицами). Далее этот раствор (суспензия) направляется в ленточные пресс-фильтры, в которых происходит фильтрация

суспензии через специальную мембрану (фильтровальную ткань). Таким образом, реализуется отжим. Образующийся в результате этого процесса влажный остаток угольных частиц и является фильтр-кеком. Средний размер частиц угольной пыли в фильтр-кеке составлял не более 100 мкм. В табл. 2.4 приведены результаты технического и элементного анализа исследуемых отходов.

Таблица 2.4. Характеристики отходов углеобогащения

Наименование	Содержание воды, %	$A^d$ , %	$V^{daf}$ , %	$Q_{s,v}^a$ , МДж/кг	$C^{daf}$ , %	$H^{daf}$ , %	$N^{daf}$ , %	$S^{daf}$ , %	$O^{daf}$ , %
Фильтр-кек «К»	43.5	26.46	23.08	24.83	87.20	5.090	2.05	1.022	4.46
Фильтр-кек «Д»	56.8	36.99	41.47	19.24	73.27	4.904	0.02	0.218	21.59
Фильтр-кек «Г»	53	33.82	43.11	22.16	75.12	4.638	0.02	0.226	19.99
Фильтр-кек «СС»	37.9	50.89	30.16	15.23	87.47	5.039	2.15	0.444	4.77
Фильтр-кек «Т»	39.1	21.20	16.09	26.92	90.13	4.255	2.31	0.441	2.77

### 2.3.4. Жидкие горючие компоненты

Для приготовления органоводоугольных топлив на основе фильтр-кеков использовались два жидких горючих компонента, наиболее распространенных и существенно влияющих на свойства суспензий ОВУТ [30, 35]: мазут и отработанное турбинное масло. Также для предотвращения расслоения компонентов топливных композиций использовался жидкий пластификатор «Неолас». Диапазон массовых концентраций пластификатора в топливной суспензии составляет 0.5–1 %. В табл. 2.5 и 2.6 приведены основные характеристики этих компонентов.

Таблица 2.5. Характеристики жидких горючих компонентов

Название компонента	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup> (при $T=293$ К)	$W^a$ , %	$A^d$ , %	$T_f$ , К	$T_{ign}$ , К	$Q_{s,v}^a$ , МДж/кг
Отработанное турбинное масло	868	–	0.03	448	466	45.1
Мазут	1000	6.12	4.06	438	513	39.4

Таблица 2.6. Характеристики пластификатора

Показатель	Значение
Внешний вид	Бесцветная жидкость
Содержание ПАВ, % масс	25
pH раствора	6.5
Плотность, кг/м <sup>3</sup> (при T=293 К)	954

### 2.3.5. Растительные компоненты

В рамках диссертационных исследований в качестве растительных компонентов ОБУТ использованы наиболее типичные отходы сельскохозяйственной и деревообрабатывающей отраслей, продукты пищевой промышленности и коммунального сектора. В зависимости от агрегатного состояния рассматриваемые добавки классифицировались на жидкие и твердые компоненты. К твердым относились: сосновые опилки, солома, лиственный и хвойный опад, отходы подсолнечника, бурые водоросли (ламинарии), кора дуба. В качестве жидких использовались: растительные масла (рапсовое, оливковое, кокосовое масла), глицерин, скипидар и биоэтанол. Свойства твердых и жидких добавок приведены в табл. 2.7–2.9 [114, 137–142].

Таблица 2.7. Характеристики растительных добавок

Вид добавки	Солома [137,138]	Водоросли [139–141]	Отходы подсолнечника (шелуха) [142–144]	Сосновые опилки [114, 145]	Кора дуба [146]	Хвоя сосны [147–150]	Листья березы [149–152]
Химический анализ, %							
C	44.4–47	36.5–48.6	42.10–50.26	48–52	52.6	53.15	48.8
H	5.4–7.5	4.8–7.51	5.17–5.98	5.7–6.2	5.7	7.83	6.52
O	45–49.7	2.73–6.76	41.3–43.33	38–44	41.5	57.79	36.03
N	0.2–1	1.22–8.58	0.33–1.58	0.1–0.8	0.1	0.93	0.84
S	0.05–0.2	0.5–0.9	0.05–0.25	0.02–0.1	0.1	0.03	0.1
Технический анализ, %							
Влажность, W <sup>a</sup>	8–9.3	не более 15	10.10–11	10–20	11–13	7–12	5–10
Летучие, V <sup>daf</sup>	78–90	55.6–81.28	77.7–80	70–80	77–82	–	–
Зольность, A <sup>d</sup>	5–7	18.45–26.8	1.95–4.17	1–3	2–4	5.3	7.81
Теплота	16.0–	13.6–19.25	15.94–17	18–20	18	20.58	13.5–

сгорания, $Q_{s,v}^a$ MJ/kg	20.1						19.2
Элементный анализ, мг/кг							
Na	700–900	2330–3120	325	370	3500	120	51–75
K	10000–20000	890–1710	6274	440	88	3263	6622–15230
Ca	3000–40000	1680–2200	3423	1250	24418	5970	7520–17520
Mg	1300–2200	1210–1260	–	150	3816	1380	2750–4100
Fe	1400	0,03	–	150	1224	103	170–240
Cl	4000–12000	10560	0.076–0.1	–	–	–	–

Таблица 2.8. Характеристики растительных масел

Физико-химические свойства	Масло					
	Рапсовое [153, 154]	Оливковое [153, 155]	Кокосовое [153, 156, 157]	Пальмовое [153, 156, 157]	Соевое [153, 155]	Подсолнечное [153, 155, 158]
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	921	925	925	923	928	922
Кинематическая вязкость мм <sup>2</sup> /с при 40 °С	36	32	25.1	38.5	32	34
	8.1	17	13	19.5	7.7	7.4
Цетановое число	38	45	65	60	38	37
Высшая теплота сгорания, МДж/кг	39.2	39.4	39.38	37.85	39.6	39.6
Низшая теплота сгорания, МДж/кг	36.8	37.8	36.73	35.33	37	36.2
Температура вспышки, °С	225	210	215	235	225	225
Температура застывания, °С	-4...-10	-2...-6	+19...+26	+31...+41	-8...-18	-16...-19
Массовая доля влаги и летучих веществ, % не более	0.1...0.3	0.1...0.3	0.15...0.2	0.05...0.3	0.1...0.3	0.1...0.3

Массовое содержание, %						
S	0.03	0	0	0	0	0
C	79.6	-	72.30	75.3	77.5	77.6
H	11.4	-	12.38	11.76	11.5	11.5
O	8.97	-	12.33	12.95	11	10.9

Таблица 2.9. Характеристики растительных спиртов

Вид добавки	Этанол [159,161]	Глицерин [161,162]	Скипидар [163,164]
Химический анализ, %			
C	52.2	42–67	87–88.5
H	13.0	10–11.5	10.5–12.5
O	34.8	43–52	–
N	0.0	<0.05	0
S	0.0	<0.05	0
Ash	–	2.2–3	–
Элементный анализ, мг/кг			
Na	–	11600–17500	–
K		541–628	
Ca		23–119	
Mg		8–29	
Cl		124–154	
Химический состав (%)			
$\alpha$ -пинен	–	–	60–70
<i>d</i> -камфен			1–3
$\beta$ -пинен			6–8
Мирцен			0.5–2
$\Delta$ -карен			10–18
<i>d</i> -лимонен			1.3–4
Физико-химические свойства			
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	790	1260	860–920
Вязкость при 40 <sup>0</sup> С, мПа·с	1.1	1.4–1.5	2.5
Температура воспламенения, °С	18	160	38
Температура самовоспламенения, °С	363	362	254–300
Цетановое число	6	0	11
Теплота сгорания, МДж/кг	28.6	18.6–20.5	44

### 2.3.6. Прочие компоненты

В качестве дополнительных компонентов ОВУТ применялись типичные отходы предприятий нефтехимической, нефтедобывающей,

пищевой промышленности и коммунального сектора Томской области (табл. 2.10). Свойства некоторых компонентов приведены в табл. 2.11, 2.12.

Таблица 2.10. Добавки, используемые в суспензиях ОВУТ

	Компонент	Примечание
Группа 1	Водонефтяная смесь	Представляет отход уборки производственных помещений – смесь воды, керосина (не менее 10%), мазута (не менее 5%), нефти (не менее 5%)
	Нефтешлам	–
	Грунт, загрязненный нефтешламом	Доля нефти в грунте около 50%.
	Иловые отложения	Отход очистных сооружений хозяйственно-бытовых и смешанных сточных вод. Ил взят из верхней и нижней части илонакопителя
Группа 2	Растворитель А Растворитель В	Отходы органических растворителей, красок, лаков, мастик и смол
Группа 3	Смола древесная	–
	Отходы песка незагрязненные	–
	Смесь дробины солодовой и хлебной крошки	(квас)
	Яичная скорлупа	Включает преимущественно CaCO <sub>3</sub>
	Отходы обработки картофеля	–
	Картон	Отходы бумаги и картона от канцелярской деятельности и делопроизводства

Таблица 2.11. Характеристики нефтешлама (Герасимовское месторождение, Томская область)

Плотность при 20 °С (кг/м <sup>3</sup> )	W <sup>a</sup> , %	A <sup>d</sup> , %	T <sub>f</sub> , °С	T <sub>ign</sub> , °С	Q <sup>a</sup> <sub>s,v</sub> , МДж/кг
869	0.05	–	54	78	43.24

Таблица 2.12. Характеристики ила из отстойников городских очистных сооружений г. Томска

Показатель	Значение	Показатель	Значение
Массовая доля влаги, %	78.0	Общая сера, %	0.62
Зольность, %	58.0	Титан, %	0.58

Органические вещества, %	40.0	Марганец, %	0.51
Общий азот, %	3.1	Ртуть, %	1.67
Фосфор, %	3.9	Хром, %	63.3
Кремний, %	31.45	Свинец, %	40.5
Алюминий, %	5.65	Кадмий, %	5.1
Магний, %	1.25	Никель, %	64.4
Кальций, %	7.7	Медь, %	378.0
Калий, %	0.97	Цинк, %	803.0
Железо, %	6.22	Мышьяк, %	1.65
Натрий, %	1.07	Патогенные микроорганизмы (клеток/г)	нет

## 2.4. Методика приготовления топливных суспензий

Для приготовления водоугольных и органоводоугольных топлив в качестве основных компонентов использовались угольная пыль, фильтр-кеки, вода, отработанные масла или мазут, пластификатор, растительные или прочие компоненты, добавки (п. 2.3). Приготовление составов ВУТ и ОВУТ осуществлялось в лабораторных условиях при температуре 20 °С, давлении 101.3 кПа и влажности 80 % и включало несколько этапов (в зависимости от типа, концентраций и характеристик компонентов).

### 2.4.1. Измельчение компонентов

Уголь измельчался роторной мельницей Pulverisette 14 (скорость вращения ротора 6000–20000 об/мин). Время работы мельницы составляло 10–20 минут, далее полученные образцы просеивались на рассеве РЛ-1 с комплектом сит (ГОСТ Р 51568-99). Характерный размер частиц угольной пыли составлял 80–100 мкм. В экспериментах по определению влияния тонины помола, размер угольных частиц варьировался от 80 мкм до 250 мкм. Помимо угля, все твердые дополнительные компоненты (табл. 2.7–2.10) перед добавлением в суспензию измельчались при помощи роторной мельницы до среднего размера частиц 100 мкм. Кеки (табл. 2.3) не требовали измельчения, так как содержат твердые частицы размерами 60–80 мкм.



#### **2.4.2. Взвешивание компонентов**

При помощи аналитических весов ViBRA HT 84RCE (дискретность измерения  $10^{-5}$  г) проводилось взвешивание компонентов. Массовые концентрации угольного компонента в экспериментах варьировались в диапазоне 40–60 %, воды 30–50 %, что соответствует современным представлениям о ВУТ [94, 165, 166]. В суспензионных топливах, приготовленных на основе фильтр-кека во влажном состоянии, концентрация последних составляла 80–90 %. Массовая доля жидких горючих компонентов, растительных и прочих добавок в приготовленных топливах варьировалась от 5 до 20 %. Такое соотношение достаточно типично при утилизации растительных отходов (например, масличного жмыха [167], древесных обрезков [168]), а также промышленных и коммунальных отходов (например, автомобильных шин [169], осадка сточных вод [170]) при совместном сжигании с углем. В ОБУТ на основе угля применяется идентичный диапазон массовой концентрации дополнительного компонента (например, рапсового масла [171], глицерина [172], отработанного моторного масла [104], отработанного турбинного масла [102], осадка сточных вод [41], метанола [173]). В случае сжигания ВУТ относительно небольшая массовая доля добавок позволяет вовлекать большие аккумулялированные на фабриках объемы влажных отходов углеобогащения с умеренной долей вовлечения других компонентов, имеющих разные (в том числе и низкие) темпы формирования.

#### **2.4.3. Смешивание компонентов**

Приготовление топливных суспензий проводилось при помощи гомогенизатора MPW–302 с двумя установленными наконечниками. В соответствии с рекомендациями [174] на первом этапе подготавливалась водомасляная эмульсия. В соответствии с относительной массовой концентрацией смешивались вода, масло или другая горючая жидкость (например, нефтешлам), пластификатор. Компоненты добавлялись в рабочий

стакан гомогенизатора (емкость 0.25 л). Длительность процесса смешения компонентов водомасляной эмульсии составляла 3–4 минуты. Затем в стакан гомогенизатора с подготовленной эмульсией вводился угольный компонент (фильтр-кек или измельченный уголь) и измельченная добавка (табл. 2.7, 2.9) (в соответствии с требуемой относительной массовой концентрацией). Длительность этого этапа процесса подготовки топливной суспензии составила 8–10 минут. Вязкость подготовленных ОБУТ определялась ротационным вискозиметром ЭАК-2М (мощность 3 Вт, диапазон эквивалентной вязкости 0.16–2500 мПа·с) в лабораторных условиях при температуре 20 °С по результатам трех измерений с вычислением среднего значения (погрешность измерения составляла  $\pm 15\%$ ).

Как правило, на практике для приготовления ВУТ помимо гомогенизационной технологии, также применяется кавитационная. Обе базируются на традиционных технологиях тонкодисперсного измельчения углей, смешивания их с водой, различными пластификаторами и стабилизаторами. Однако кавитационная технология приготовления ВУТ основана на измельчении угля в водной среде (мокрый помол), деструкции молекул и активации частиц, в ходе протекания которых нарушается структура твердого компонента (как природной горной массы). Уголь при этом распадается на отдельные органические составляющие, но уже с активной поверхностью частиц и большим количеством свободных органических радикалов. Гомогенизационная технология подразумевает перемешивание компонентов (в частности, измельченных углей и воды). Из-за различий в условиях перемешивания механическое воздействие измельчителей (мельющих тел) на образцы изменяется, что приводит к изменению их реологических свойств и характеристик зажигания (в связи с уменьшением размера частиц).

Использованы оба способа смешивания компонентов ОБУТ. По ряду причин, связанных с лучшей стабильностью (п. 2.5) и высокими

экологическими показателями (п. 3.3.2), в качестве основной выбрана гомогенизационная технология приготовления ВУТ и ОБУТ.

## **2.5. Оценка стабильности топливных суспензий**

Важной эксплуатационной характеристикой суспензионного топлива является структурная (сегментарная) стабильность, которая характеризует его способность сохранять однородный состав и не расслаиваться на отдельные компоненты в течение определенного (требуемого по технологии) времени [175]. Устойчивость суспензий зависит от степени дисперсности (измельчения) частиц дисперсной фазы, что препятствует укрупнению и коагулированию частиц при их движении. Каменноугольные ВУТ, у которых угольные частицы более крупного размера, имеют тенденцию к образованию твердого осадка за меньший промежуток времени, поскольку крупные частицы осаждаются быстрее (так как плотность дисперсной фазы – угля больше плотности дисперсионной среды – воды), что приводит к снижению устойчивости [176].

В настоящее время существует достаточное количество методов определения сегментарной стабильности суспензий: по разности плотностей [177, 178]; изменение плотности пропускаемого излучения [179, 180]; за счет проникновения стеклянного стержня [181–183]; контроль расслоения [41, 184, 185].

Оценка сегментарной стабильности топливной суспензии, определяемая методом разности плотностей [177, 178], заключается в расчете индекса осаждения образцов. При реализации этого метода в стеклянный сосуд, разделенный на четыре изолированные секции, помещается суспензия ВУТ и выдерживается в течение 48 часов. По истечении заданного времени через технологические отверстия, размещенные в каждой секции, берутся образцы топлива из первой и четвертой секций. Далее каждый образец высушивается и взвешивается для определения соотношения твердых частиц. Затем рассчитывается индекс осаждения по следующей формуле:  $\eta = C_1/C_4$ ,

где  $C_1$  – концентрация твердых частиц в верхнем слое, %, а  $C_4$  – концентрация твердых частиц в нижнем слое, %. Если значение приближается к 1, значит суспензия имеет высокую стабильность и мало подвержена расслоению.

В основе метода просвечивания лежит анализ интенсивности прошедшего света по всей длине сосуда [180]. При этом спектр пропускания света может быть снят непрерывно как вдоль всего образца, так и в одной его точке. При реализации метода просвечивания, как правило, используется анализатор дисперсии стабильности, предоставляющий объективную классификацию и количественную характеристику процесса расслоения, определяющий стабильность суспензий и время хранения.

Еще одним часто используемым в экспериментальных исследованиях методом оценки устойчивости топливных суспензий является метод, основанный на использовании стеклянного (либо металлического) стержня (диаметром 4–5 мм, весом 20 г) [181–183]. Испытуемый образец заливается в мерный цилиндр и выдерживается в течение 72 часов, после чего стеклянный стержень самопроизвольно опускается с поверхности суспензии на дно цилиндра. В суспензиях с хорошей стабильностью расслоение не происходит, и стержень легко может достигнуть дна цилиндра. Чем хуже стабильность суспензии, тем медленнее проникновение стержня в твердый слой осадка. Рассчитывается показатель проникновения [181, 182]:  $\gamma = (d/\Delta d) \cdot 100\%$ , где  $d$  – расстояние, на которое переместился стержень;  $\Delta d$  – максимальное расстояние, на которое может переместиться стержень.

Основу метода расслоения [184, 185] составляют визуальные наблюдения, в результате которых регистрируется слой отделившейся от основной массы топлива жидкости. Определяется разность высот между поверхностями приготовленной суспензии и поверхностью раздела, образованной осаждением частиц угля после 5–15 суток хранения топливной суспензии. При этом вычисляется показатель устойчивости [186]:  $Y_1 = H_c/H_0$ ,

где  $H_0$  и  $H_c$  – высоты слоёв исходного образца и отделившейся водяной связки, соответственно.

Среди описанных выше методов оценки стабильности ВУТ и ОВУТ наиболее рациональным для проведения экспериментов является метод расслоения, так как рассматриваемые в исследованиях составы обладают малой вязкостью. Этот метод не требует сложного оборудования и имеет широкий спектр приложений [179, 184, 185].

Проводимая в исследовании оценка стабильности топливных композиций основывалась на измерении высоты отделившейся временной связки воды от основной массы топлива при ее хранении. Наблюдение за процессом расслоения образцов производилось с помощью мерных цилиндров емкостью 25 мл с ценой деления 1 мл. Каждый час контролировалось положение границ раздела фаз, выполнялись замеры высоты отделившегося слоя прозрачного жидкого компонента (рис. 2.4). Далее вычислялся показатель устойчивости  $Y_1$ .

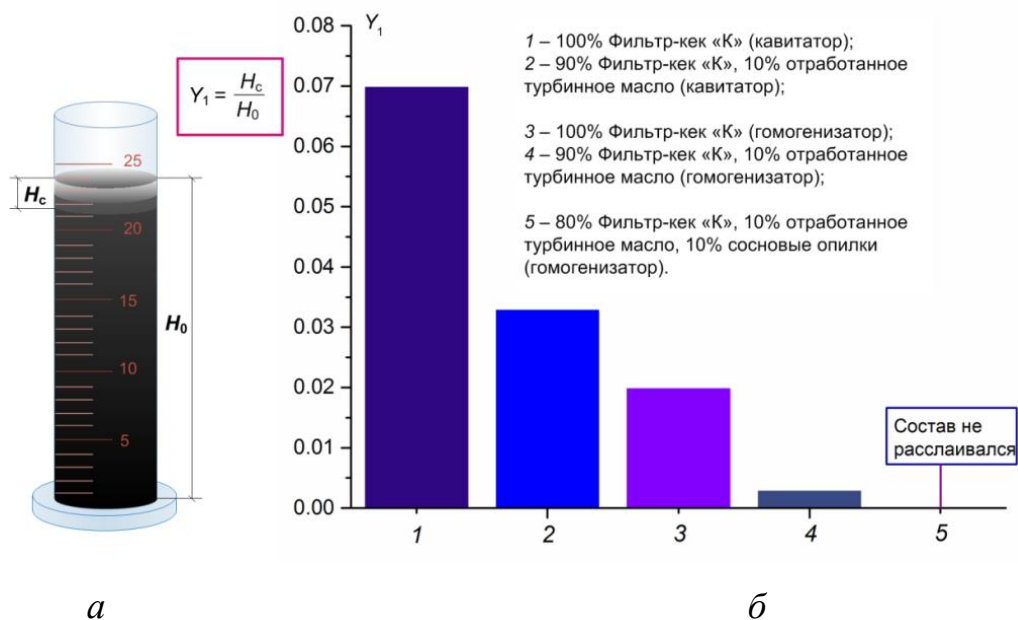


Рисунок 2.4. Схема определения (а) и типичные экспериментальные значения (б) показателя устойчивости для разных составов ОВУТ

Для исследованных топливных композиций стабильность составила в среднем от 7 до 9 суток [186, 187]. Устойчивость водоугольных суспензий,

полученных на основе отходов угле- и нефтепереработки, определяется физико-химическими свойствами добавок. Введение в состав водоугольной композиции горючей жидкости, позволяет получить суспензию со сравнительно высокой стабильностью реологических характеристик, сегментарной и агрегативной устойчивостью. Проанализированные технологии приготовления [188] водоугольных композиций (с применением гомогенизатора и кавитатора) позволили сделать вывод о том, что вне зависимости от компонентного состава суспензии, приготовление ее при помощи кавитатора приводит к большему расслоению (отделению водяной связки) [186, 187]. Это связано с дополнительным измельчением угля в случае применения кавитатора и понижением вязкости ОБУТ. Также экспериментально установлено [189], что добавление 5–15 % твердых растительных и прочих компонентов (например, твердых отходов пищевой промышленности или лесопиления) существенно увеличивает вязкость смеси. Большинство растительных отходов относятся к веществам, которые способны поглощать и удерживать, а также замедлять ее испарение [189]. При их добавлении происходит замедление расслоения ОБУТ за счет увеличения вязкости топливной суспензии. Превышение установленной концентрации (15 %) приводит к загустению топлива за счет поглощения добавками основной части влаги, делая его непригодным для факельного сжигания.

## **2.6. Методика расчета относительного показателя эффективности топлива**

Преимущества рассматриваемых топлив по сравнению с традиционным (углем в пылевидном состоянии или мазутом) можно оценить с помощью относительных показателей их полезного использования. Рациональным представляется комплексный анализ [136, 190] не только энергетических или экономических показателей замены угля на суспензии ВУТ и ОБУТ, но и учет антропогенных выбросов. Целесообразным представляется провести

такой анализ для топливных композиций с существенно отличающимися составами по стоимости, теплоте сгорания, концентрациям антропогенных выбросов. В таком случае появится возможность выполнить объективные оценки и развивать современные представления о позитивном экологическом будущем угольной теплоэнергетики при использовании суспензионных топлив. Использование комплексного анализа основывается на теории управления и методах решения многовариантных неформализованных задач выбора [191].

Методика оценки эффективности использования топлива нового состава основана на вычислении показателя, характеризующего получение удельного количества теплоты (МДж/кг) в расчете на стоимость (руб./кг) топливной композиции и концентрации основных выбросов (ппм). Теплота сгорания композиционных топлив рассчитывалась аддитивно согласно концентрации и теплоте сгорания каждого компонента. Стоимости суспензий определялись пропорционально концентрации компонентов при предположении нулевой стоимости воды, так как для приготовления композиционных жидких топлив можно применять технологические и сточные воды.

Для наглядной иллюстрации преимуществ и недостатков суспензий ВУТ и ОБУТ перечисленные критерии сравнивались с аналогичными критериями для традиционных топлив ТЭС (основное внимание уделено сравнению с углем). Рассчитывались безразмерные отношения по принципу «суспензионное топливо / уголь».

Для расчёта использовались следующие выражения:

$$D^{SOx} = Q_{s\_OBYT}^a / (C_{OBYT} \cdot SO_{x\_OBYT});$$

$$D^{NOx} = Q_{s\_OBYT}^a / (C_{OBYT} \cdot NO_{x\_OBYT});$$

$$D^{NOx\&SOx} = D^{SOx} \cdot D^{NOx}.$$

После соответствующих вычислений интегральный показатель суспензионного топлива ( $D^{NOx\&SOx}_{OBYT}$ ) делился на аналогичный показатель для угля ( $D^{NOx\&SOx}_{уголь}$ ):

$$D_{relative} = D^{NOx\&SOx}_{OBYT} / D^{NOx\&SOx}_{уголь}.$$

Для оценки вклада отдельной составляющей (теплоты сгорания, стоимости, концентраций  $NO_x$  и  $SO_x$ ) разработан еще один подход к расчету комплексного критерия, в котором учитывается группа основных факторов для получения идентичного количества теплоты при сжигании углей и перспективных суспензий ОБУТ. При комплексном анализе рассматривались: расход топлива, наиболее опасные антропогенные выбросы (оксиды серы и азота), масса зольного остатка, стоимость компонентов, их свойства и концентрации. По каждому из перечисленных факторов вычислялись отношения в сравнении с аналогичными индикаторами, соответствующими угольному топливу.

При вычислении относительных показателей за эталон условно принято значение 1. Рассчитанные показатели, которые оказались  $> 1$ , свидетельствуют о преимуществах ВУТ и ОБУТ в сравнении с углем. В этих условиях в зависимости от выбранного критерия (теплота сгорания, стоимость или концентраций  $NO_x$  и  $SO_x$ ) относительный показатель вычислялся как отношение рассматриваемого параметра для суспензионного топлива и аналогичного параметра для угля, либо наоборот (значение для угля делилось на аналогичное значение для суспензионного топлива). Вариация числителя и знаменателя необходима для того, чтобы наглядно представить положительную или отрицательную динамику в отношении использования ОБУТ на основе отходов с различными добавками.

Обобщенный интегральный показатель, учитывающий все перечисленные факторы, определялся двумя способами: через произведение отдельных составляющих или их сумму (в мировой периодической литературе применяются указанные два варианта учета влияния разнонаправленных факторов):

$$A_{relative} = M_{relative} \cdot SO_x^{relative} \cdot NO_x^{relative} \cdot M_{relative}^{ash} \cdot S_{relative}.$$

$$A_{relative}^* = M_{relative} + SO_x^{relative} + NO_x^{relative} + M_{relative}^{ash} + S_{relative}.$$

Рассчитывая относительный показатель эффективности топлива через сумму, можно наглядно оценить, в сторону каких характеристик



(экологических, экономических или энергетических) смещается акцент при использовании разного вида добавок к суспензиям ОБУТ.

### **Выводы по второй главе**

1. Проведен анализ существующих методик исследований условий и характеристик процессов сжигания угольных, водоугольных и органоводоугольных топлив в качестве основных или дополнительных топлив ТЭС. В соответствии с целью исследования в качестве основной в экспериментах выбрана технология слоевого сжигания ОБУТ, позволяющая регистрировать концентрации антропогенных выбросов, образующихся при сжигании топливного образца в малом топочном пространстве модельной камеры сгорания.
2. Разработана методика проведения экспериментов и смонтирован стенд для исследования компонентного состава газообразных продуктов сгорания, образующихся при горении углей, продуктов углепереработки, отходов углеобогащения и приготовленных на их основе водоугольных и органоводоугольных топливных композиций, с использованием специализированного газоанализирующего оборудования.
3. Разработана методика измерения концентраций основных антропогенных выбросов (оксидов серы и азота), позволяющая в режиме реального времени регистрировать изменение концентраций газообразных выбросов в процессе прогрева, зажигания и выгорания топлива.
4. Выполнены выбор и анализ компонентов, используемых в качестве основных для приготовления экологически перспективных для ТЭС водоугольных и органоводоугольных топлив. Представлен ряд возможных добавок, растительных и промышленных отходов.
5. Разработанная методика экспериментальных исследований дает возможность определять состав продуктов сгорания ОБУТ при варьировании температуры в камере сгорания, способа приготовления, компонентного состава и массовых долей компонентов. Это позволит

разработать рекомендации по практическому применению на ТЭС полученных результатов для различных составов топливных композиций.

6. Разработаны два подхода к расчету обобщенных критериальных выражений, учитывающие экологические (концентрации газообразных веществ), экономические (стоимость топлива) и энергетические (теплота сгорания) характеристики использования суспензионного топлива с добавками растительного происхождения, многочисленными отходами промышленности и сельского хозяйства.

# ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СОСТАВА ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ГОРЕНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТОПЛИВ

## 3.1. Сравнение газовых антропогенных выбросов при сжигании углей, ВУТ и ОВУТ

Проведенные эксперименты позволили установить типичные тренды основных газовых антропогенных выбросов в течение времени горения навески топлива [135]. На рис. 3.1 представлены концентрации оксидов, углерода, серы и азота. Результаты приведены для условий сжигания группы топлив: угольной пыли, ВУТ, органоводоугольных суспензий с использованием мазута и отработанного турбинного масла.

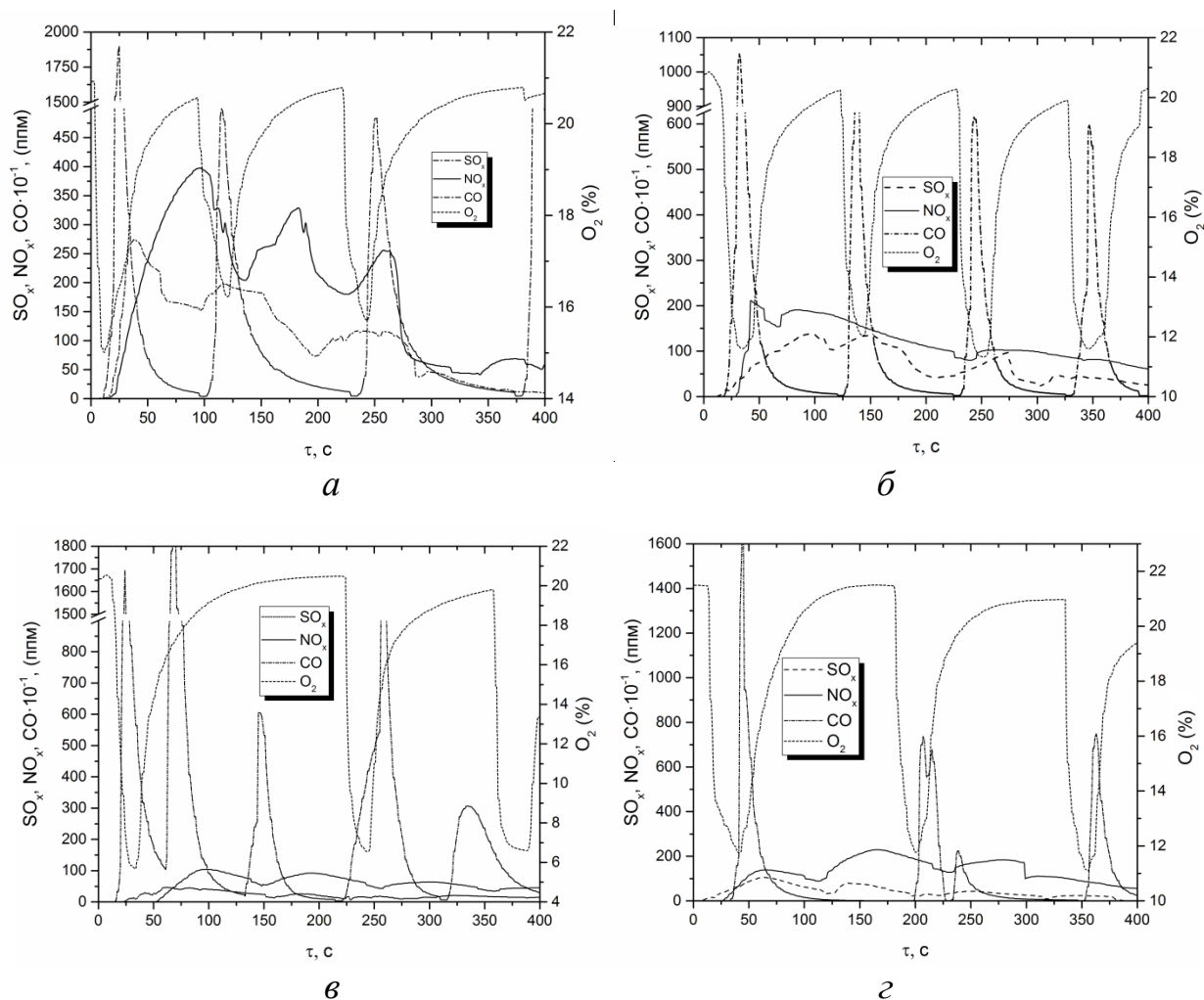


Рисунок 3.1. Тренды основных газообразных выбросов сжигания [135] угольной пыли (*a*), ВУТ (*б*) и ОВУТ на основе мазута (*в*) и турбинного масла (*г*) при температуре в камере сгорания 800 °С

Полученные тренды иллюстрируют существенные отличия не только концентраций анализируемых выбросов, но и длительностей сохранения высоких значений этих концентраций. Колебательный характер кривых объясняется специфическими особенностями работы газоанализатора. Рост и достижение пикового значения соответствует моменту обработки забранной анализируемой пробы газа, падение концентраций – моменту (забора) подачи дымового газа к сенсорам газоанализатора. Вид кривых характеризует и соответствующие задержки зажигания и длительности процессов горения. Для водоугольной суспензии можно отметить максимальную задержку во времени, иллюстрирующую соответствующую инерционность прогрева ВУТ. Этот результат достаточно очевиден и обусловлен влиянием [25, 174, 192] эндотермических фазовых превращений воды при нагреве ВУТ. Для суспензий ОВУТ (с мазутом и отработанным турбинным маслом) можно отметить меньшую инерционность (раньше начинается интенсивное выделение газообразных продуктов термического разложения и окисления). Также можно выделить и более продолжительное выделение продуктов сгорания композиций ОВУТ по сравнению с суспензией ВУТ. Это обусловлено большим содержанием горючих компонентов в составе ОВУТ (за счет добавления горючих жидкостей). Для угольной пыли хорошо видна минимальная инерционность процесса зажигания (рис. 3.1).

Вычисление средних концентраций производилось с использованием метода прямоугольников. Площадь под кривой разбивалась на множество прямоугольников, ширина которых соответствовала временному интервалу, а длина концентрациям рассматриваемого газа. Далее вычислялось произведение ширины и длины для каждого прямоугольника, после чего путем сложения всех произведений определялась суммарная площадь под кривой тренда рассматриваемого газообразного выброса. Среднее значение рассчитывалось как отношение найденной площади ко всему интервалу времени, в течение которого регистрировалась концентрация конкретного газового выброса.

### 3.1.1. Сравнение антропогенных выбросов при сжигании углей и продуктов углеобогащения

На рис. 3.2 представлены зависимости концентраций  $SO_x$  и  $NO_x$  от температуры в камере при сжигании углей разных марок и продуктов углеобогащения. Установлено [136], что с ростом температуры концентрации  $SO_x$  и  $NO_x$  при сжигании всех марок углей, продуктов углеобогащения увеличиваются. Этот результат можно считать достаточно очевидным, но изменения концентраций для разных твердых топливных компонентов ОБУТ существенно отличаются.

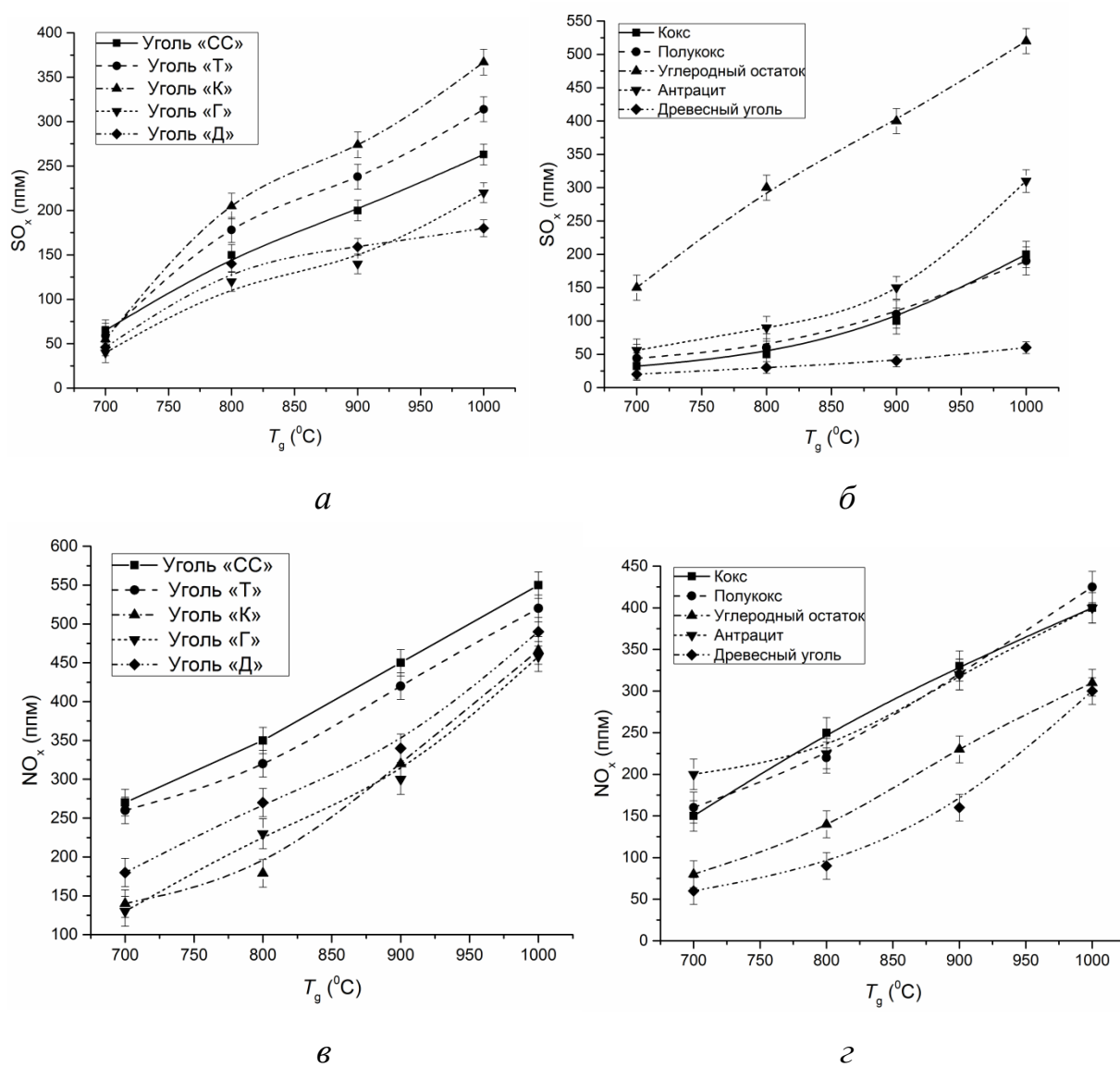


Рисунок 3.2. Экспериментальные зависимости [136] концентраций  $SO_x$  (а, б),  $NO_x$  (в, г) от температуры в камере сгорания при сжигании углей разных марок, а также продуктов их переработки

Анализ полученных зависимостей показал, что с ростом температуры в камере сгорания концентрации  $SO_x$  возрастают. При высоких температурах скорость протекания окислительных реакций увеличивается, происходит интенсификация процесса взаимодействия топливной серы с атмосферным кислородом. В большей мере процессы образования  $SO_x$  при сжигании угольного топлива зависят от содержания органических соединений серы в разных образцах. Высокое содержание серы приводит к сильному загрязнению продуктов сгорания сернистым ангидридом  $SO_x$  [193, 194]. Так, например, серосодержание угля марки «К» выше (0.868 %), чем у других каменных углей (0.526–0.326 %), что, в свою очередь, и определяет максимальные выбросы  $SO_x$  при его сжигании. Наибольшими значениями  $SO_x$  (рис. 3.2, б) характеризуется углеродный остаток низкотемпературного пиролиза автомобильных покрышек (150–500 ппм). Это объясняется тем, что из всех исследованных топлив этот образец характеризуется малым содержанием влаги и большим содержанием серы (табл. 2.3). Низкие концентрации  $SO_x$  соответствуют древесному углю (10–40 ппм), который является малосернистым и имеет высокую влажность. Выбросы оксидов серы для таких топлив как кокс (20–200 ппм), полукокс (30–180 ппм) сопоставимы с каменными углями марок «Г» и «Д». Для антрацита (50–300 ппм) концентрации  $SO_x$  соизмеримы с полученными значениями для угля «Т», «СС» и «К».

Зависимости концентраций  $NO_x$  от температуры представлены на рис. 3.2, в, г. Оксиды азота при горении топлив могут образовываться из молекулярного азота воздуха и азотосодержащих компонентов топлива. При сжигании угля образуются термические и топливные  $NO_x$ . В ходе экспериментов установлено, что определяющее влияние на выход  $NO_x$  оказывает тепловой эффект в зоне горения. Образование термических оксидов азота происходит по высокотемпературному механизму окисления азота в зоне горения при достижении высоких температур [195]. Этот механизм включает элементарные стадии  $N_2+O=NO+N$  и  $N+O_2=NO+O$  и

является основной причиной высоких концентраций  $\text{NO}_x$ . Так как энергия активации этой реакции очень высока, то она предопределяет сильную зависимость скорости образования оксида азота от температуры.

На характеристики процесса перехода топливного азота в оксиды при горении пыли различных углей также оказывает определяющее влияние температура сжигания [196]. Топливные  $\text{NO}_x$  начинают образовываться в пылегазовом потоке при температурах в камере сгорания  $600\text{ }^\circ\text{C}$  и выше, когда обеспечивается устойчивое зажигание и последующее горение летучих [196]. Установлена связь между концентрациями  $\text{NO}_x$ , образующимися в процессе горения, и содержанием в исходном топливе азота и влаги, которая способствует снижению выхода  $\text{NO}_x$  [136, 193, 197]. Наибольшим содержанием азота и практически равным содержанием влаги (табл. 2.3) характеризуются угли марок «СС» и «Т», которым соответствуют верхние кривые на рис. 3.2, в. Наименьшие выбросы  $\text{NO}_x$  характерны для угля марки «Д» с высоким содержанием влаги (5.17 %), что обуславливает нижнее расположение кривой. Для кокса, полукокса и антрацита зарегистрированы высокие значения выбросов окислов азота: 150–400 ппм, 160–420 ппм и 200–400 ппм, соответственно, наименьшими концентрациями характеризуются углеродный остаток пиролиза автомобильных шин (40–300 ппм) и древесный уголь (25–280 ппм).

### **3.1.2. Сравнение антропогенных выбросов при сжигании ВУТ**

На рис. 3.3 представлены концентрации основных газообразных антропогенных выбросов ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ) от температуры в камере сгорания для водосодержащих топлив на основе каменных углей разных марок «СС», «Т», «К», «Г», «Д» и отходов углеобогащения аналогичных марок.

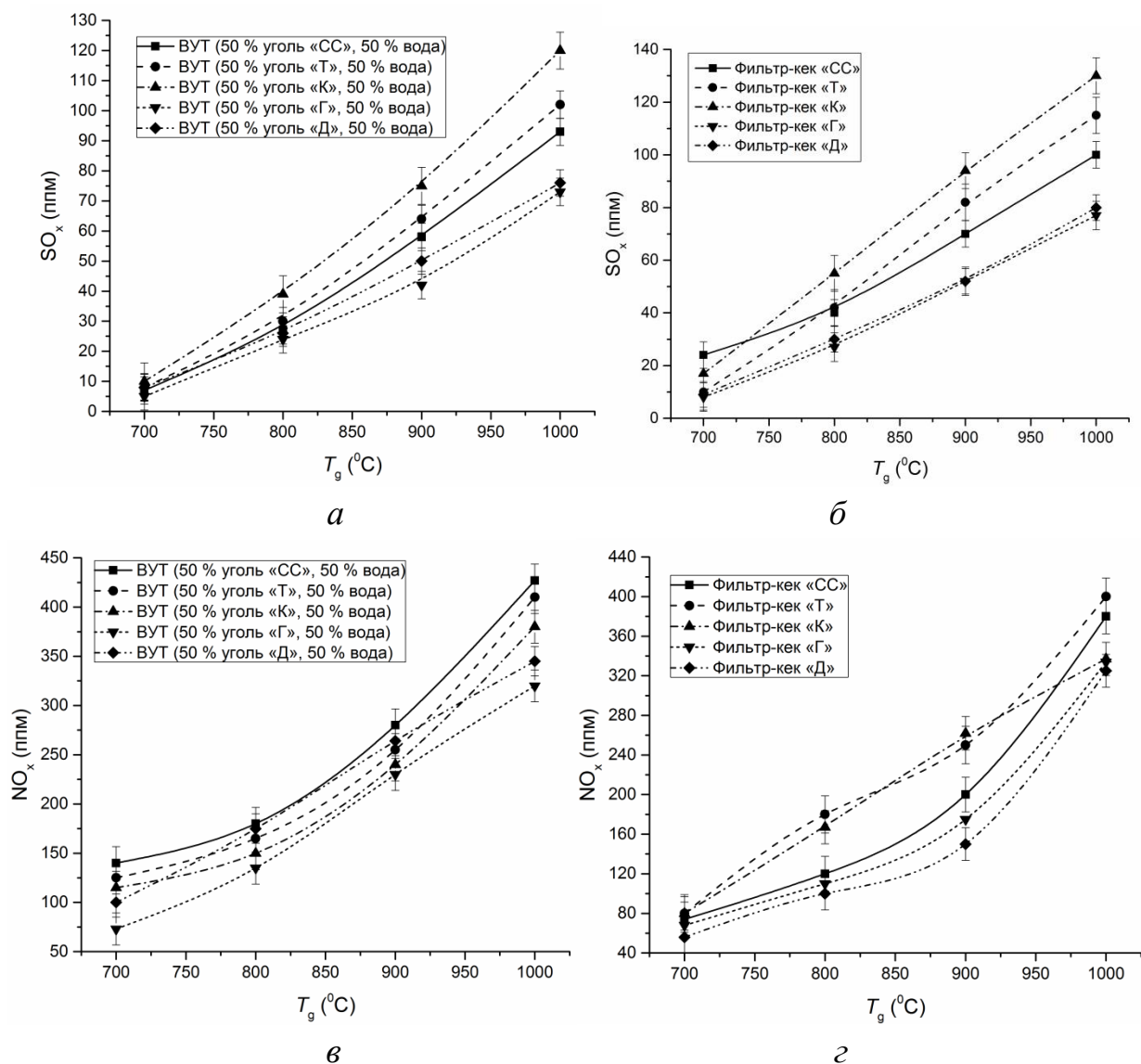


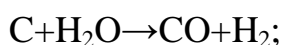
Рисунок 3.3. Экспериментальные зависимости [136] концентраций  $SO_x$  (а, б),  $NO_x$  (в, г) от температуры в камере сгорания при сжигании ВУТ на основе каменных углей и отходов углеобогащения (фильтр-кеков)

Сравнительный анализ экспериментальных данных по концентрациям выбросов позволил сделать заключение [136] о том, что по сравнению с традиционным сжиганием пылеугольного топлива применение ВУТ на основе углей ведет к снижению  $SO_x$  на 52–86 %,  $NO_x$  на 5–57 %. Применяя ВУТ на основе фильтр-кека, можно добиться уменьшения  $SO_x$  на 52–76 %,  $NO_x$  на 23–75 %. Присутствие водной фазы в составе суспензии является главной причиной снижения выбросов оксидов серы и азота, а также



недожога. Наличие последней в виде перегретого пара в зоне горения способствуют более тонкому распылению углеродной основы за счет микровзрывов суспензионных капель. За счет более полного ее выгорания снижается количество сажи, бензапирена и вторичных углеводородов в уходящих газах [34]. По этой же причине происходит снижение концентраций твердых частиц микронных фракций, оксидов серы азота. Благодаря присутствию воды в ВУТ и ОВУТ температура и скорость адиабатического горения снижается, что приводит к уменьшению  $\text{NO}_x$  [34, 135, 198].

Снижение выбросов  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$  при сжигании ВУТ, ОВУТ и фильтр-кеков обусловлено соответствующими химическими реакциями, протекающих при горении топлива, в которых участвует вода (в виде водяного пара) как несущая среда суспензий. В процессе термической диссоциации (разложении вещества при высоких температурах) воды освобождаются свободные молекулы кислорода и водорода [199]:



Кислород, образующийся в ходе реакции, интенсифицирует горение, а водород и монооксид углерода выступают в качестве восстановителей, способствуя снижению содержания оксидов азота и серы в дымовых газах [199]:



Максимальные выбросы диоксида серы соответствуют ВУТ на основе угля «К» и фильтр-кеку той же марки, минимальные концентрации – у ВУТ и фильтр-кека марки «Г», что хорошо коррелирует с данными по количеству серы в исходном топливе (табл. 2.3).

Анализ результатов экспериментов показал (рис. 3.3, в, з), что с точки зрения выбросов  $\text{NO}_x$  сжигание фильтр-кеков имеет большой экологический потенциал. В области температур сжигания 700–900 °С концентрации оксидов азота лежат в диапазоне 50–275 ппм, для ВУТ на основе угля этот диапазон составляет 50–375 ппм. Такой результат обусловлен более низкими значениями характерных температур в зоне горения, а также теплотворной способности влажных фильтр-кеков по сравнению с суспензиями на основе каменноугольной пыли. При температурах в камере сгорания выше 950 °С разница в концентрациях  $\text{NO}_x$  снижается, значения становятся сопоставимыми. Так, например, фильтр-кек «Т» имеет высокое содержание азота (2.31 %) и относительно низкую влажность (39.1 %). Поэтому ему соответствуют высокие концентрации выбросов  $\text{NO}_x$ . Для фильтр-кеков «Г» и «Д» характерно низкое содержание азота (0.02 %). Следовательно, эти топлива имеют меньшие выбросы  $\text{NO}_x$ . Концентрации окислов азота, образующихся при горении водоугольных суспензий также пропорциональны содержанию азота в угле, из которого они приготовлены (табл. 2.3).

Сравнение основных экологических характеристик на рис. 3.3 позволяет заключить, что с точки зрения концентраций  $\text{SO}_x$  и  $\text{NO}_x$  нет существенного различия между водосодержащими топливными суспензиями, приготовленными из углей или отходов их переработки и обогащения. Оба типа суспензий способны существенно повысить экологические характеристики сжигания угля на ТЭС. Однако в рамках диссертационных исследований основное внимание уделено возможности вовлечения отходов в составе водоугольных суспензий (в частности углепереработки) в процессе генерации энергии. Полученные результаты подчеркивают большие экологические перспективы широкого применения отходов углепереработки в теплоэнергетике. По этим причинам в качестве основного угольного компонента в большей части исследований были выбраны наиболее типичные отходы углеобогащения (фильтр-кеки, шламы, промпродукт).

### 3.1.3. Сравнение газовых антропогенных выбросов при сжигании ОБУТ

Использование отходов переработки нефти в составе топливных суспензий представляет значительный интерес. Это обусловлено тем, что отработанные масла, мазут, водонефтяные эмульсии и многие другие нефтепродукты характеризуются высокой теплотой сгорания (как правило, от 37 до 45 МДж/кг). Их добавление в суспензию даже на основе энергетического угля низкой степени метаморфизма приведет к достаточно существенному росту теплотворной способности и температуры горения полученной топливной смеси. Это является основным фактором, обосновывающим использование нефтепродуктов в составах ОБУТ на основе отходов (например, флотационных угольных кеков). Также при использовании в подобных топливных композициях жидкого горючего компонента с достаточно низкими температурами вспышки, зажигания и теплотой испарения (например, отработанного турбинного или трансформаторного масел) снижаются время инициирования и минимальные температуры устойчивого зажигания [102]. Кроме этого, нефтепродукт в составе топлива выполняет функцию стабилизатора (препятствует быстрому расслаиванию суспензии на твердую и жидкую фазы) [187, 188].

Для приготовления органоводоугольных топлив на основе фильтро-кеков использовались два жидких горючих компонента, наиболее распространенных и существенно влияющих на свойства суспензий ОБУТ [35, 174, 192]: мазут и отработанное турбинное масло. Полученные экспериментальные данные (рис. 3.4) позволяют сделать заключение о том, что добавление в суспензии ВУТ жидкого горючего компонента может способствовать росту концентраций антропогенных выбросов в среднем на 20–60 % в сравнении с ВУТ [136]. Но если проводить сравнение с углями, то ухудшение экологических характеристик за счет добавления отработанных масел или мазута не является масштабным. С точки зрения окислов серы все рассмотренные составы ОБУТ снижают  $SO_x$  на 15–70 %. Уменьшение  $NO_x$  не столь очевидно в случае сжигания ОБУТ, однако для некоторых сортов углей

суспензии ОВУТ экологически перспективнее (чем угли или кеки в традиционном виде) и позволяют понизить  $\text{NO}_x$  на 7–30 %.

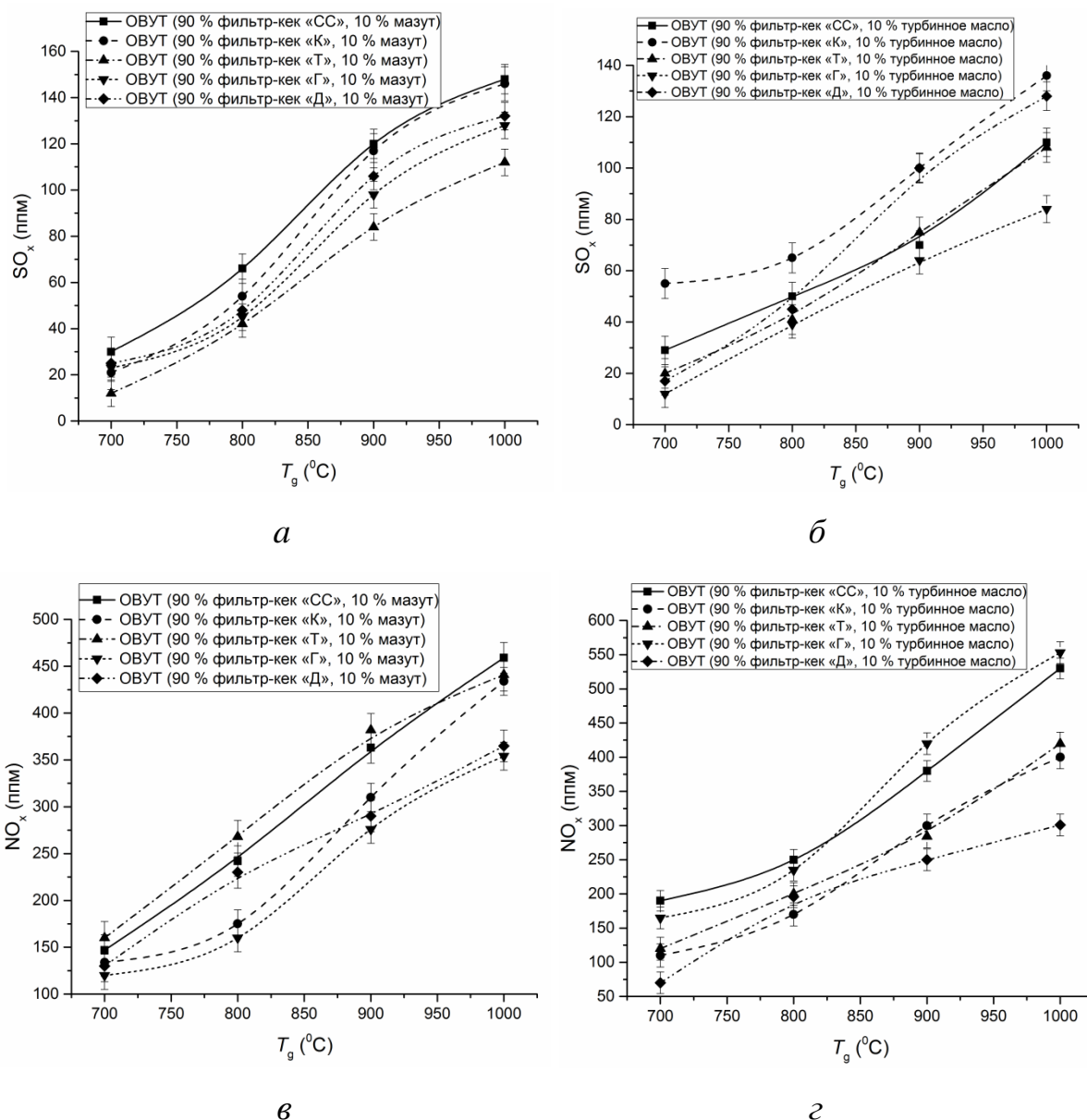


Рисунок 3.4. Экспериментальные зависимости [136] концентраций,  $\text{SO}_x$  (а, б),  $\text{NO}_x$  (в, г) от температуры в камере сгорания при сжигании ОВУТ на основе разных видов фильтр-кеков с добавлением мазута и отработанного турбинного масла

Экологический вклад используемых горючих жидкостей обусловлен их химическим составом, так как они имеют высокие концентрации соединений серы и азота. Однако наличие 10 % турбинного масла или мазута в составе ОВУТ приводит к уменьшению времен задержки зажигания коксового

остатка за счет прогрева от газофазного горения не только продуктов разложения частиц угля, но и паров горючей жидкости, а также к снижению температуры зажигания на 20–50 °С. Как следствие, можно за счет снижения температуры компенсировать возможный рост концентраций выбросов  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$ . К тому же, добавление жидкого горючего компонента приведет к небольшому росту температуры в зоне горения, что может оказывать существенное влияние на характеристики зольного остатка [102, 187, 205].

Сравнивая результаты, полученные при сжигании ОБУТ с разными горючими жидкостями, можно сделать вывод о том, что при добавлении мазута концентрации чуть выше, но эта разница составляет 10–60 ппм. Выбор той или иной жидкой горючей составляющей для ОБУТ обусловлен в большей степени характеристиками процесса горения: температурой зажигания, теплотой сгорания, инерционностью зажигания и стабильностью суспензий, а также стоимостью и объемами (запасами) сырья для приготовления ОБУТ [187, 188, 102, 205].

## **3.2. Влияние концентрации компонентов**

### **3.2.1. Твердый горючий компонент**

Изучено [136] влияние на  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$  концентрации угольного компонента в составе ОБУТ (рис. 3.5). Используются составы: суспензии ОБУТ, приготовленные на основе каменного угля марки «Д» и бурого угля марки «2Б» [136]. В качестве жидкого горючего компонента ОБУТ применялся мазут, концентрация которого оставалась постоянной и составила 10 %. Концентрация угля в экспериментах варьировалась от 40 до 60 %. Эксперименты проводились при постоянной температуре (800 °С) в камере сгорания. Полученные экспериментальные зависимости (рис. 3.5) показывают, что увеличение содержания угля ( $\varphi_y$ ) в топливной композиции ведет к значительному росту концентраций  $\text{SO}_x$  и  $\text{NO}_x$ .

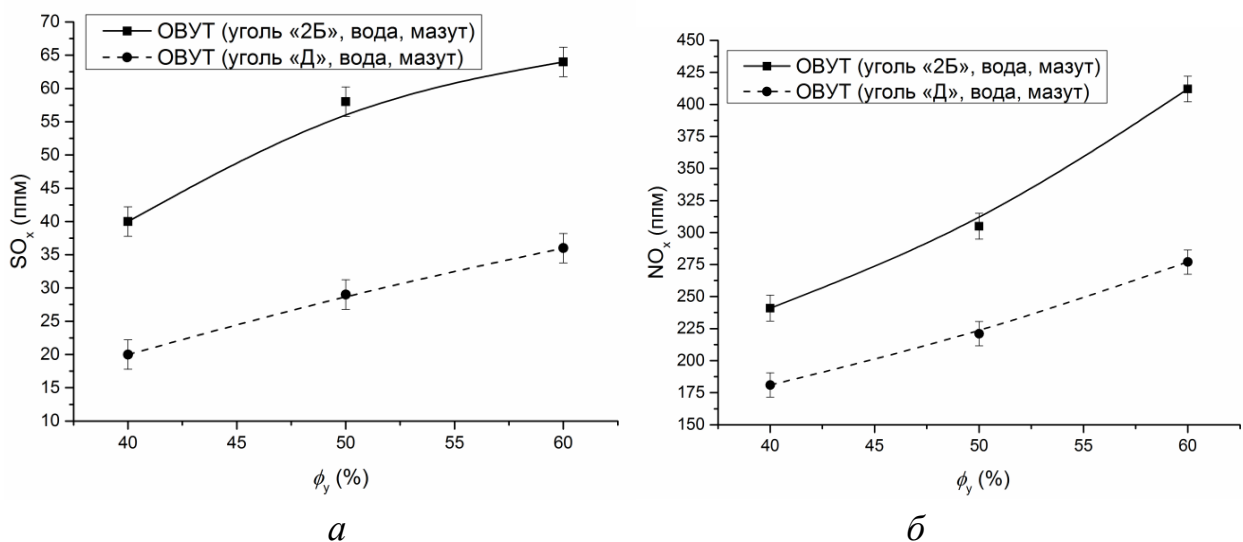


Рисунок 3.5. Экспериментальные зависимости [136] концентраций  $SO_x$  (а),  $NO_x$  (б) от содержания угля ( $\phi_y$ ) в суспензиях ОВУТ на основе мазута (10 %) при температуре в камере сгорания 800 °С

Сравнительный анализ полученных результатов показал, что концентрации выбросов от сжигания ОВУТ на основе каменного угля намного ниже (например,  $SO_x$  на 50 %,  $NO_x$  на 30 %), чем для ОВУТ на основе бурого угля. Значения максимальных концентраций выбросов при сжигании ОВУТ с содержанием угля 60 % близки соответствующим значениям выбросов загрязняющих веществ при сжигании угля. Повышение концентрации угольной пыли приводит к изменению вязкости смеси, теплопроводности и особенно теплоты сгорания. Как следствие, уменьшается время инертного прогрева образца ОВУТ и возрастает скорость протекания стадий зажигания, горения, происходит ускорение реакции окисления топливных серы и азота. Повышение массовой доли высококачественного угля приводит к росту концентрации летучих в малой окрестности капли ОВУТ, что ведет к росту концентраций оксидов азота, так как их активное формирование начинается на стадии выгорания летучих.

Следует отметить, что варьирование концентрации угля в составе топливных композиций главным образом влияет на теплоту сгорания последних. Поэтому пороговые (минимальные) значения концентраций угля

в составе суспензий ВУТ или ОВУТ зависят от требуемой теплоты сгорания топлива. Вклад всех компонентов суспензий ВУТ и ОВУТ в суммарную теплоту сгорания является аддитивным. Как следствие, теплота сгорания может меняться от минимальных (6–8 МДж/кг) до максимальных (14–20 МДж/кг) значений. Также концентрация угля в ВУТ и ОВУТ существенно влияет на стоимость топливных суспензий. Последняя может возрасти на 15–30% при росте концентрации углей разных марок от 40 % до 60 % [136].

### 3.2.2. Вода

Экспериментальные исследования по определению влияния концентрации воды на состав продуктов сгорания органоводоугольного топлива проведены [136, 189] для суспензий ОВУТ, приготовленных на основе углей марок «Д» и «2Б». Концентрация воды варьировалась от 30 до 50 %, концентрация мазута оставалась равной 10 % (рис. 3.6).

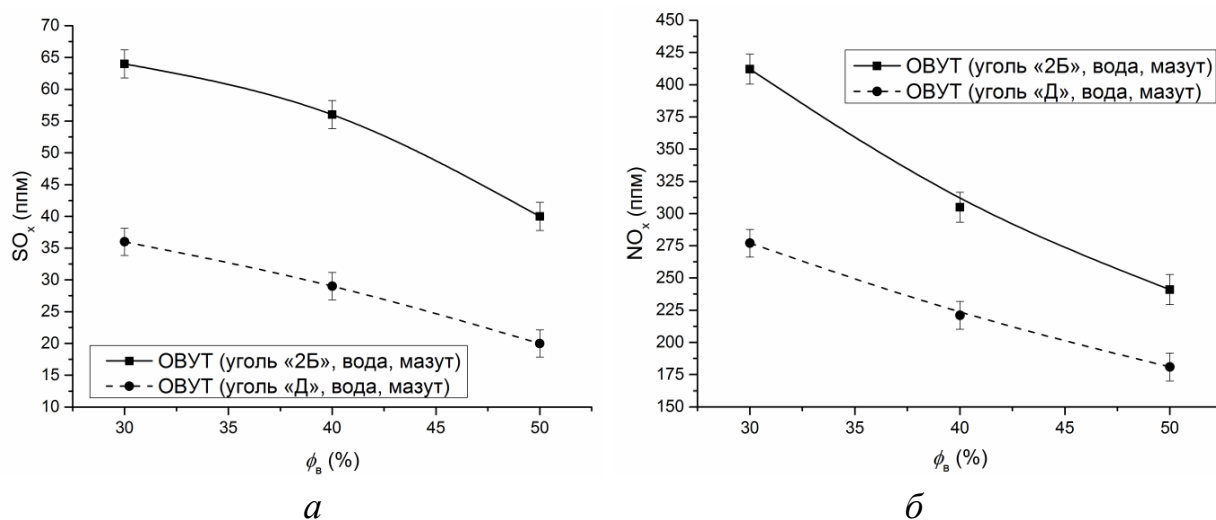


Рисунок 3.6. Экспериментальные зависимости [136] концентраций  $SO_x$  (а),  $NO_x$  (б) от содержания воды ( $\phi_b$ ) в суспензиях ОВУТ на основе мазута (10 %) при температуре в камере сгорания 800 °С

Увеличение доли воды в составе суспензий способствовало снижению концентраций основных антропогенных выбросов на 25–55 %. Рост концентрации воды в составе ОВУТ приводит к существенному снижению

максимальной температуры горения [206]. Это обусловлено значительным расходом энергии на эндотермический фазовый переход при парообразовании (около 2 МДж/кг). По этой же причине существенно возрастает инерционность прогрева и зажигания ОВУТ. Меньшие температуры являются причиной снижения концентраций  $SO_x$  и  $NO_x$ . При горении ОВУТ вода, входящая в состав топлива (30–50 %), выступает в роли окислителя, что ускоряет процесс выгорания угля в составе суспензии. Это обусловлено термохимическим взаимодействием углерода кокса с водяными парами, в результате которого образуются низкорекционные комплексы, ускоряющие зажигание углеродного остатка [206]. Увеличение доли воды повышает экономическую эффективность энергоустановок путем снижения недожога, а также вследствие уменьшения загрязнения рабочих поверхностей нагрева в котлоагрегатах ТЭС.

### **3.2.3. Жидкий горючий компонент**

В рамках диссертационных исследований изучена роль жидкого горючего компонента ОВУТ с точки зрения экологических последствий их сжигания. Проведены эксперименты (рис. 3.7) по сжиганию ОВУТ на основе бурого (марка «2Б») и каменного (марка «Д») углей при варьировании концентрации отработанного турбинного масла в пределах 0–15 %. Установлено [136, 187], что с увеличением доли жидкой горючей составляющей (отработанного турбинного масла) в суспензии возрастают концентрации выбросов  $SO_x$  и  $NO_x$ . Увеличение  $SO_x$  обусловлено ростом общего серосодержания всей смеси за счет повышения доли горючей жидкости. Чем больше доля сжигаемого масла в суспензии, тем больше суммарные выбросы  $SO_x$ . Зарегистрирован рост концентраций диоксида серы в пределах 25–55 %. Присутствие жидкой горючей составляющей способствует увеличению летучих компонентов в процессе горения, что приводит к повышению температуры горения. Следовательно происходит более полное выгорание твердой основы топлива. В процесс нагрева жидкой



горючей составляющей происходит образование ее паров, присутствие которых способствует формированию оксидов азота. Следует отметить, что значительного увеличения  $\text{NO}_x$  не регистрировалось, диапазон изменения составил 11–16 %. Сопоставляя полученные результаты с данными для каменного угля марки «Д», можно сделать вывод о том, что при сжигании ОВУТ с содержанием масла в диапазоне 5–15 % концентрации газов не превышают значения выбросов при сжигании угля. Дальнейшее увеличение доли масла в ОВУТ приведет к превышению значений выбросов рассматриваемых веществ над значениями для угля.

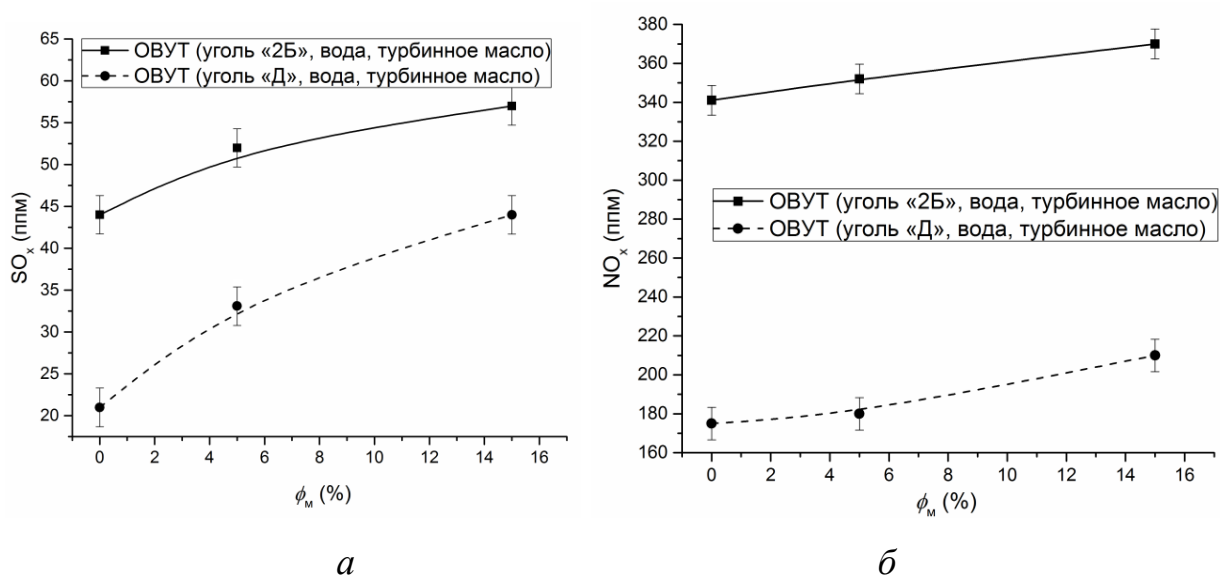


Рисунок 3.7. Экспериментальные зависимости [136] концентраций  $\text{SO}_x$  (а),  $\text{NO}_x$  (б) от содержания отработанного турбинного масла ( $\phi_m$ ) в суспензиях ОВУТ на основе углей марки «Д» и «2Б» при температуре в камере сгорания 800 °С

Так как большинство горючих и легковоспламеняющихся жидкостей даже после эксплуатации (например, отработанные промышленные масла) имеют теплоту сгорания в 1.5–2.5 раза больше угля, то добавление даже 10–15 % таких жидкостей в состав ВУТ приводит к существенному росту теплоты сгорания. Например, при добавлении 10 % отработанного турбинного масла теплота сгорания суспензий ВУТ на основе бурого угля

возрастает на 18–24 %. Такое увеличение можно считать значительным в масштабах не только малых котельных, но и больших тепловых электрических станций. Этот эффект становится особенно значимым, если учесть, что стоимость отработанных промышленных масел или различных других использованных горючих жидкостей определяется в основном расходами на их сбор, хранение и транспортировку. Поэтому установленный рост концентраций антропогенных выбросов при добавлении в ВУТ различных отработанных масел и других горючих жидкостей сложно считать значительным ограничением развития технологий ОВУТ [136, 187].

### **3.3. Влияние технологии приготовления суспензий**

#### **3.3.1. Влияние тонины помола**

На рис. 3.8 приведены экспериментальные зависимости максимальных концентраций вредных газовых антропогенных выбросов при сжигании суспензий ВУТ на основе бурого угля от температур в камере сгорания для трех размеров частиц угольной пыли (80 мкм, 150 мкм, 250 мкм) [136].

Анализ результатов позволил установить, что чем меньше размер частиц угольной пыли, тем быстрее они прогреваются, и инициируются процессы газофазного и гетерогенного зажигания. Наличие последних в водоугольной композиции способствует большей продолжительности горения. В результате сгорает основная часть топлива, тем самым уменьшается недожог. Значения  $SO_x$  и  $NO_x$  для трех рассматриваемых размеров частиц находятся в очень близких диапазонах. Это обусловлено тем, что содержание серы и азота в топливе не меняется в зависимости от тонины помола.

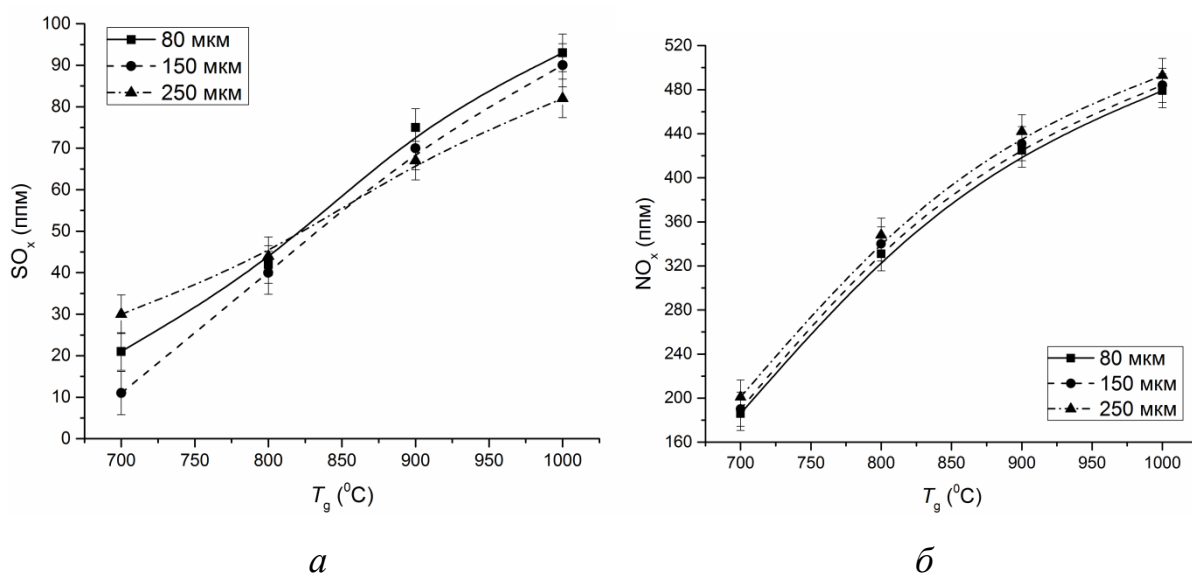


Рисунок 3.8. Экспериментальные зависимости [136] концентраций  $SO_x$  (а),  $NO_x$  (б) от температуры в камере при сжигании ВУТ (50 % бурый уголь «2Б», 50 % вода) для разной тонины помола угольных частиц

Проведенные эксперименты показали, что уменьшение тонины помола способствовало сохранению стабильного гомогенного состояния топливных суспензий в течение более длительного времени. Например, при сравнении суспензий с идентичным составом, но разной тониной помола бурого угля, установлено, что при 80 мкм суспензии ОВУТ не расслаивались в течение 2–3 суток, а при 250 мкм водяная пленка отслаивалась уже в течение первых суток хранения. Как следствие, можно сделать заключение о целесообразности использования более измельченных твердых горючих компонентов в составе суспензий ВУТ и ОВУТ для улучшения условий и характеристик их хранения, зажигания и сжигания с минимальным воздействием на окружающую среду.

### 3.3.2. Влияние способа приготовления топлива

Проведены экспериментальные исследования [136] процессов образования антропогенных выбросов при сжигании ОВУТ (90 % фильтр-кек «К», 10 % отработанное турбинное масло), приготовленных с применением

двух основных технологий (рис. 3.9): кавитационной и гомогенизационной. Первая технология основана на измельчении угля в водной среде, деструкции молекул и активации частиц, в ходе протекания которых нарушается структура твердого компонента. Угольные частицы распадаются на отдельные органические составляющие, но уже с активной поверхностью частиц и большим количеством свободных органических радикалов. Кавитатор по принципу действия аналогичен шаровой барабанной мельнице. Основным отличием методики приготовления ОБУТ с применением шаровой барабанной мельницы от гомогенизатора является механическое воздействие измельчителей (мельющих шаров) на топливо, что приводило к изменению их реологических свойств и характеристик зажигания (в связи с уменьшением размера частиц) [187].

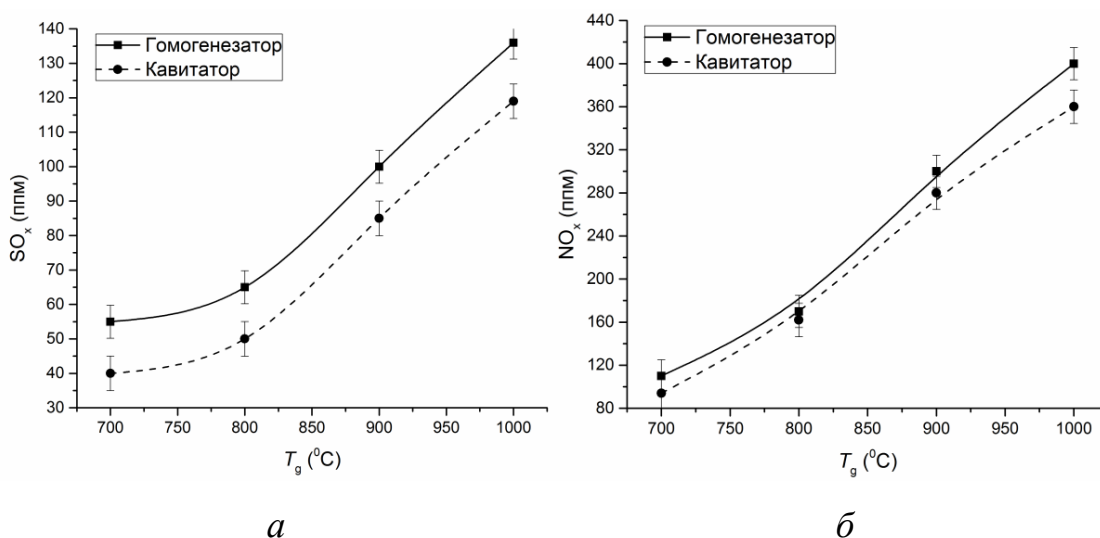


Рисунок 3.9. Экспериментальные зависимости [136] концентраций  $SO_x$  (а) и  $NO_x$  (б) от температуры в камере при сжигании ОБУТ (90 % фильтр-кек «К», 10 % турбинное масло) для разного способа приготовления

Анализ зависимостей, представленных на рис. 3.9, позволил сделать вывод о том, что горение суспензии ОБУТ, приготовленной с применением кавитационной технологии, характеризуется меньшими выбросами рассматриваемых газов ( $SO_x$ ,  $NO_x$ ) по сравнению с суспензией, приготовленной с применением гомогенизационной технологии [136].

Основной причиной является дополнительное измельчение твердых частиц (т.е. снижение тонины помола) в составе топливных суспензий при использовании кавитационного метода их приготовления [187]. Полученные результаты хорошо соответствуют заключениям п. 3.3.1.

#### **3.4. Влияние твердых древесных компонентов**

В соответствии с современными технологиями переработки леса (лесопиления и деревообработки) образуются миллионы тонн различных отходов (25–35 % от исходного материала) [207]. Их можно классифицировать на несколько групп: ветки, кора и зеленая масса; кряжи и пни; горбыль; кусковые отходы; щепы; стружки; опилки. Для каждой из групп отходов лесопиления и деревообработки разработаны технологии полезного использования, которые с разной степенью успеха применяются в мире. В настоящее время повсеместно большая масса древесных отходов применяется в качестве топлива в различных водогрейных и паровых котлах ТЭС, которые используются в технологическом цикле производства энергии и для бытовых нужд лесоперерабатывающих предприятий, что позволяет им снизить затраты на приобретение тепловой энергии [208]. Негативный эффект прямого сжигания лесных отходов проявляется в неполном его сгорании из-за влажных или высокоплотных частиц, что приводит к выгоранию углерода. Помимо этого высокое содержание хлора и металлов в лесных отходах отвечает за высокотемпературную коррозию поверхностей нагрева котельного агрегата ТЭС. Однако существование ряда ограничений не исключает того, что использование лесного растительного компонента в качестве добавки к топливу в размере 5–15 %, может способствовать получению значительного эффекта по минимизации антропогенных выбросов [114, 209, 210].

Проведенный анализ позволяет заключить, что многие государства (в частности, Китай, Индия, Япония, США, Австралия, Россия), использующие в больших объемах угольные топлива, имеют внутренние ресурсы по

вовлечению в топливный сектор древесных отходов или лесных горючих материалов [211]. Использование растительных добавок совместно с угольными суспензиями на тепловых электрических станциях или котельных можно считать перспективным методом для решения экологических проблем, связанных с антропогенными выбросами и утилизацией отходов (как растительных, так и угольных) [212–214].

Наиболее востребованной в теплоэнергетике формой биомассы является древесина [21] вследствие высокой теплотворной способности, низкого содержания азота, серы и золы [210, 215, 216]. Однако количество древесины ограничено и помимо энергетики она является основным ресурсом для целлюлозно-бумажной и строительной промышленности [215]. В этом контексте отходы деревообрабатывающей и строительной промышленности становятся наиболее привлекательными с точки зрения сжигания, поскольку накоплено и не используется их большое количество [217]. К основным и наиболее типичным отходам деревообрабатывающей промышленности относятся: опилки, стружка, обрезки досок, горбыль, дрова, кора. Эти отходы для многих лесозаготовителей являются настоящей проблемой, так как их утилизация требует дополнительных расходов, отражающихся на себестоимости продукции. Использование последних целесообразно рассматривать с точки зрения экологии, экономики и решения социальных вопросов [212, 213].

Для группы ОВУТ (табл. 3.1) на основе отходов переработки и обогащения углей энергетических марок (кеков в исходном (влажном) состоянии), отработанного турбинного масла и разных типов древесных компонентов проведены экспериментальные исследования [189, 218] для определения влияния концентрации и типа добавки компонентов на экологические характеристики горения суспензий ОВУТ.

На рис. 3.10 представлены концентрации основных антропогенных выбросов ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ), образующиеся при сжигании традиционного

пылевидного угля в сравнении с ОВУТ. Хорошо видны отличия основных газовых антропогенных выбросов при использовании исследуемых добавок.

Таблица 3.1. Относительные массовые концентрации компонентов ОВУТ

№ состава	Относительные массовые концентрации компонентов
1	100 % каменный уголь «К»
2	90 % фильтр-кек «К», 10 % отработанное масло
3	80 % фильтр-кек «К», 10 % отработанное масло, 10 % сосновые опилки
4	80 % фильтр-кек «К», 10 % отработанное масло, 10 % кора дуба
5	80 % фильтр-кек «К», 10 % отработанное масло, 10 % древесный уголь

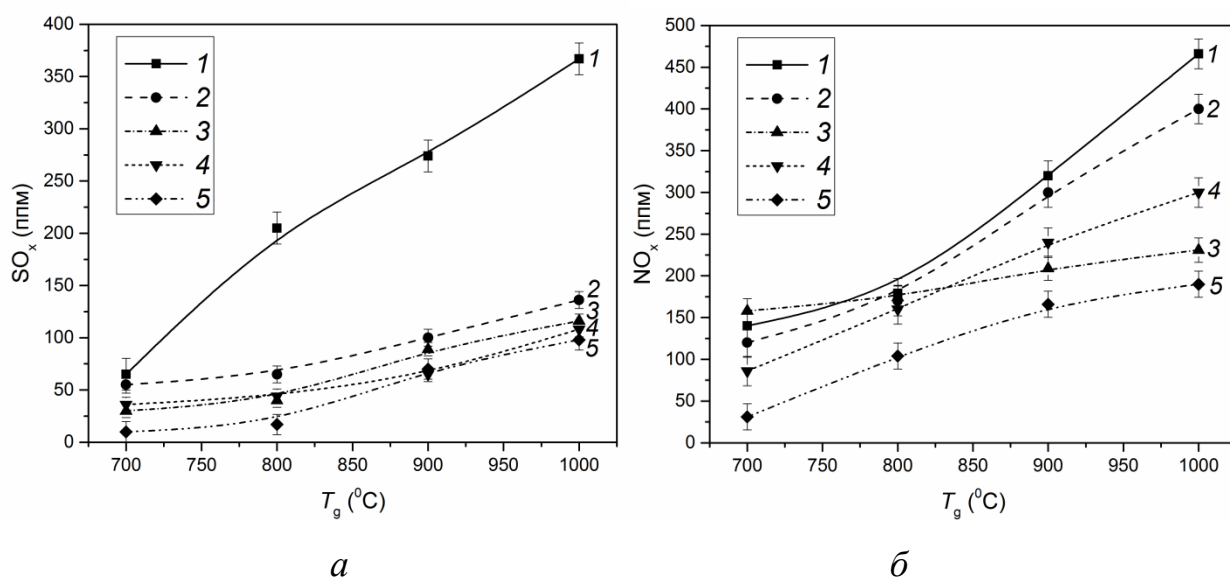


Рисунок 3.10. Концентрации [189, 218] оксидов серы (а) и оксидов азота (б) в зависимости от температуры в камере сгорания при сжигании угля и ОВУТ с добавками древесных компонентов

В процессе приготовления топливных суспензий перед экспериментами со сжиганием их навесок установлено, что все рассмотренные древесные добавки могут существенно влиять на реологию топлива. Благодаря наличию достаточного количества капилляров и пор, обладающих большой суммарной поверхностью, они характеризуются высокой адсорбционной способностью. При добавлении этих компонентов в

суспензии ОВУТ они адсорбируют долю влаги топлива, тем самым препятствуют его расслоению. Однако превышение установленной концентрации (10 %) приводит к загустению топлива за счет поглощения растительными компонентами основной доли влаги. Поэтому максимально допустимой относительной массовой концентрацией рассматриваемых добавок следует считать 10 %.

Анализ зависимостей на рис. 3.10 позволил заключить, что все представленные древесные добавки в суспензиях ОВУТ способны существенно снизить концентрации оксидов серы и азота в сравнении с углем и органомоделюугольными топливом без добавок.

Наилучшего положительного экологического эффекта удалось добиться при использовании 10 % древесного угля, относительно угля (ОВУТ без добавок) концентрации  $\text{NO}_x$  уменьшились на 60–77 % (52–74 %),  $\text{SO}_x$  – на 73–84 % (28–81 %). Древесные угли характеризуются высоким содержанием углерода (до 90 %) и более низким уровнем золы (до 5 %) и летучих веществ (табл. 2.3). Они обладают высокими экологическими, энергетическими и экономическими характеристиками. Объёмы производства древесного угля по всему миру не превышают 9 млн. тонн в год. Поэтому его использование в качестве добавки требует рационального расходования. Проведенные эксперименты показали, что для достижения высоких экологических показателей (рис. 3.10) к ОВУТ на основе фильтр-кека и отработанного турбинного масла достаточно добавить 10 % древесного угля (табл. 3.2). Подобная концентрация позволяет снизить основные антропогенные выбросы ( $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$ ) без существенного увеличения стоимости исходного топлива и значительно повысить энергетические характеристики [189, 218].

В соответствии с [103] значения времен задержки и пороговых температур зажигания суспензий, твердой горючей компонентой которых является древесный уголь, существенно ниже аналогичных характеристик суспензий на основе отходов углеобогащения. Такое отличие объясняется,



прежде всего, низкой зольностью и достаточно высокой теплотой сгорания древесного угля (около 30 МДж/кг). Таким образом, суспензии на основе древесного угля достаточно привлекательны с точки зрения их теплотворной способности и характеристик зажигания. Однако стоимость и объемы древесных углей проигрывают аналогичным параметрам фильтр-кеков. Несмотря на это, древесные угли достаточно перспективно использовать для замены небольшой части фильтр-кека в составе ОБУТ для снижения выбросов  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$ , увеличения теплотворной способности, снижения зольности топлива, интенсификации его зажигания в низкотемпературном режиме (до 1000 °С).

Таблица 3.2. Концентрации антропогенных выбросов в зависимости от количества древесного угля в ОБУТ [189]

Топливо		ОБУТ (влажный фильтр-кек «К» (90...80...70 %), отработанное турбинное масло (10 %), древесный уголь (0...10...20 %))					
		0		10		20	
Концентрация древесного угля, %							
Концентрации газов, ппм		$\text{SO}_x$	$\text{NO}_x$	$\text{SO}_x$	$\text{NO}_x$	$\text{SO}_x$	$\text{NO}_x$
Температура в камере сгорания, °С	700	55	120	10	105	12	108
	800	65	170	17	104	15.5	148
	900	100	300	70	135	68	160
	1000	136	400	98	190	90	173

Однако отходы деревообрабатывающей промышленности (опилки и кора) не во многом уступают древесному углю в возможности повышения экологических характеристик сжигания в качестве добавки к основному составу ОБУТ. Концентрации окислов серы (рис. 3.9) для этих составов (кривые 3, 4) лежат в диапазоне 30–116 ппм. Этот диапазон в 2.1–3.1 раза меньше диапазона характерного для угля (кривая 1) и в 1.2–1.5 раза меньше, чем у ОБУТ без добавок (кривая 2).

Снижение концентраций  $SO_x$  в смесях ОБУТ с древесными компонентами объясняется малым серосодержанием последних, что напрямую оказывает влияние на общее количество серы в смеси. Помимо этого, металлы, присутствующие в коре и опилках в больших количествах (табл. 2.7), обладают выраженной способностью захватывать  $SO_x$  путем образования сульфатов кальция и калия в присутствии кислорода, которого в этих материалах более 38 % (табл. 2.7).

Наличие лишь 10 % опилок в суспензии ОБУТ привело к снижению концентраций оксидов азота, образующихся при горении топлива, более чем в 1.5–2 раза в области температур 900–1000 °С (209–231 ппм в сравнении с 300–400 ппм для ОБУТ на основе фильтр-кека и турбинного масла и 320–466 ппм для угольной пыли). Установленное снижение образования оксидов азота обусловлено следующим. Опилки способствуют интенсификации процесса зажигания (температуры термического разложения и зажигания опилок ниже на 200–300 °С, чем фильтр-кека) и увеличению выхода монооксида углерода, который принимает участие в восстановительных реакциях в направлении формирования  $N_2$  ( $NO_x + CO = N_2 + CO_2$ ) [189].

Отходы растительного происхождения также могут применяться для улучшения энергетических характеристик ОБУТ. Добавление в суспензии ОБУТ на основе флотационного отхода даже 10 % опилок существенно (на 70–80 К) снижает пороговую температуру устойчивого зажигания и повышает максимальную скорость горения топлива [219]. Наличие опилок в структуре капли ОБУТ приводит к формированию локальных источников микровзрывов и ускорению процессов обезвоживания. Микровзрывы интенсифицируют формирование парового буферного слоя в малой окрестности капли топлива и стимулируют прогрев капли топлива за счет лучистого (радиационного) теплообмена. Как следствие, инерционность прогрева и зажигания топлива снижается. Также снижается зольность топлива, что способствует снижению времени задержки зажигания и, в целом, сокращает энергетические расходы на этапе розжига топлива [219].

По результатам проведенных экспериментов установлено положительное влияние древесной коры на характеристики сжигания образцов ОБУТ. Несмотря на то, что теплота сгорания древесной коры сопоставима с теплотой сгорания фильтр-кека, наличие ее в суспензии может повысить энергетическую эффективность и улучшить ее характеристики воспламенения и горения за счет высокого содержанием летучих веществ в частицах коры. Снижаются времена задержек зажигания и полного сгорания суспензий. С точки зрения образования  $\text{NO}_x$  добавка 10 % древесной коры позволяет получить промежуточные значения (табл. 3.2), несколько превышающие аналогичные концентрации для составов с опилками или древесным углем. Высокое содержание кислорода в коре стимулирует процессы образования  $\text{NO}_x$ , так как доля высвобождаемого азота при выходе летучих увеличивается с ростом концентраций кислорода в топливе [220].

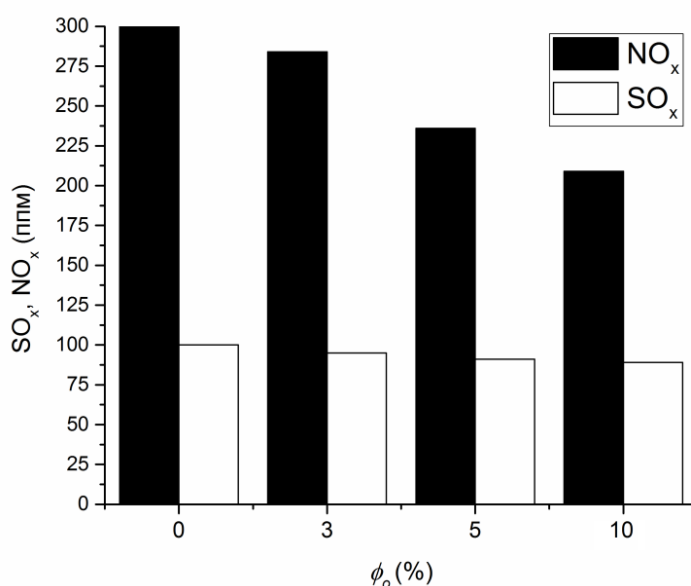


Рисунок 3.11. Диаграмма [189] концентраций основных антропогенных выбросов при варьировании массового содержания опилок в суспензии ОБУТ (composition: (90; 87; 85; 80) % фильтр-кека марки «К», 10 % отработанного турбинного масла, (0; 3; 5; 10) % опилок) при температуре в камере сгорания 900 °С.

Анализ [189] установленных (рис. 3.11) зависимостей концентраций  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$  дает основания для вывода о том, что снижение выхода, например,  $\text{NO}_x$  при увеличении доли опилок от 3 до 10 % (соответственно, доля фильтр-кека изменяется в этом случае с 87 до 80 %) составляет почти 30 % при температуре около 900 °С. Такое неаддитивное изменение концентраций оксида азота с изменением доли древесины в составе топлива обусловлено не только тем, что изменилась доля угольного компонента ОВУТ. Если бы уменьшение выхода  $\text{NO}_x$  было обусловлено только снижением доли фильтр-кеку, то отклонения в концентрациях  $\text{NO}_x$  не превышали бы 10 %. Результаты экспериментов показывают, что при термическом разложении горючей жидкости и древесной биомассы образуются газообразные и твердые продукты, которые при высоких температурах сжигания, соответствующих стадиям интенсивного пиролиза, взаимодействуют между собой. В состав тяжелых нефтей, отработанных масел и соответствующих шламов, как правило, входят различные металлы, концентрация которых достигает в отдельных случаях нескольких процентов. При термическом разложении отработанного турбинного масла часть металлов (например, железа) остается в твердых продуктах пиролиза и при высоких температурах, соответствующих стадиям завершения пиролиза, реагируют с оксидами азота и серы. При этом образуются соли соответствующих металлов, которые выпадают в шлак. Происходит сокращение оксидов азота и серы, образующихся при газификации горючей жидкости. Следует также отметить, что соединения серы и азота могут при высоких температурах реагировать не только с металлами, но и с оксидами металлов, входящих в состав отработанных масел, нефтешламов. Очевидно, что концентрация металлов и их оксидов в отработанных маслах существенно выше, чем в неиспользованных маслах. Поэтому при создании композиционных топлив на основе отходов лесопереработки и отходов нефтепереработки интенсивность сокращения оксидов серы и азота при реагировании

соответствующих оксидов с металлами и их окислами будет существенно выше.

Образующийся при пиролизе древесной биомассы твердый остаток представляет по сути древесный уголь, так как термическое разложение древесины в составе композиционного топлива происходит при отсутствии кислорода. Последний не может диффундировать из внешней среды к поверхности частиц древесного угля, так как газообразные продукты пиролиза отхода нефтепереработки и древесины оттесняют воздух из зоны термического разложения. Древесный же уголь широко используется в промышленности в связи с его способностью интенсивно адсорбировать многие вещества (в том числе и серу) из внешней жидкой или газообразной среды. Как правило, такие вещества (в частности, сера) присутствуют в виде оксидов. Поэтому есть основания для вывода о том, что при термическом разложении древесины, входящей в состав композиционных топлив, образуется древесный уголь, который адсорбирует серу и азот, образующиеся при пиролизе нефтяного или твердого горючего компонентов ОВУТ и ВУТ. По этой причине, как установлено в проведенных экспериментах, концентрации  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$  в газообразных продуктах пиролиза композиционных топлив снижаются существенно.

Необходимо отметить, что установленные закономерности проявляются при сжигании не только композиционных топлив, в состав которых входит вода. Аналогичные тенденции (только меньших масштабов) проявляются при горении других исследованных составов. Вода в малом объеме, как правило, адсорбирована древесиной даже в достаточно сухом состоянии. При нагреве происходит испарение с образованием водяных паров, играющих важную роль в процессе снижения  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$ . Вода содержится в любой древесине в связанном виде. Процесс ее выделения происходит при температурах нагрева древесины выше температуры кипения воды ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) при атмосферном давлении. Он происходит в относительно малом интервале температур ( $50\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$ ), который зависит от свойств и вида

древесины. По этим причинам подавление  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$  должно интенсивно происходить при горении всех композиционных топлив на основе отходов деревопереработки, лесопиления, воды и нефтешламов. Увеличение доли древесной биомассы в таких топливах может приводить к большему снижению концентраций антропогенных выбросов в составе продуктов сгорания. Возможно, что древесина лиственных пород в этом случае может быть более перспективной, чем хвойных.

### **3.5. Влияние твердых растительных отходов**

Интенсификация сельскохозяйственного производства привела к росту количества отходов и их воздействия на природу. На сегодняшний день отходы агропромышленного комплекса не всегда находят применение, хотя и является ценным сырьем. Использование отходов растениеводства возможно в разных направлениях: в виде органических удобрений, корма для домашних животных, сырья для производства биотоплива, а также в качестве дополнительного компонента в составе водоугольных и органоводоугольных топлив.

В рамках диссертационных исследований рассмотрены [189, 221] составы: 1 – фильтр-кек «К» 90 %, отработанное турбинное масло 10 %; 2 – фильтр-кек «К» 80 %, отработанное турбинное масло 10 %, лиственный и хвойный опад 10 %; 3 – фильтр-кек «К» 80 %, отработанное турбинное масло 10 %, солома 10 %; 4 – фильтр-кек «К» 80 %, отработанное турбинное масло 10 %, водоросли 10 %; 5 – фильтр-кек «К» 80 %, отработанное турбинное масло 10 %, отходы подсолнечника 10 %. Ниже приведены результаты (рис. 3.12) экспериментов по определению концентраций  $\text{SO}_x$  и  $\text{NO}_x$ , образующиеся при сжигании органоводоугольных суспензий с растительными добавками.

Подавляющая часть полученных результатов иллюстрирует [189, 221] существенное снижение выбросов  $\text{SO}_x$  за счет привлечения растительных добавок в процесс генерации энергии. В процессе термохимической

конверсии (сжигания) высвобождаются соединения металлов (табл. 2.7), присутствующих в большом количестве в растительных отходах. Соединения вступают в реакции с окислами серы (например,  $2\text{CaO}+2\text{SO}_2+\text{O}_2=2\text{CaSO}_4$ ) и образуются вещества, которые остаются в угольной золе и вносят вклад в реакции удержания серы за счет абсорбции серного газа. Конечными продуктами таких реакций являются  $\text{KCl}$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , незначительное количество  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$ -сульфатов которые составляют основу отложений котлов ТЭС. Добавление 10 % измельченной соломы позволило снизить концентрации окислов серы в диапазоне температур сжигания от 700 до 900 °С, концентрации  $\text{SO}_x$  не превышают 90 ппм. В области высоких температур (более 900 °С) зарегистрировано резкое повышение концентраций до 130 ппм, что сопоставимо с выбросами, образующимися при сгорании ОВУТ без растительной добавки.

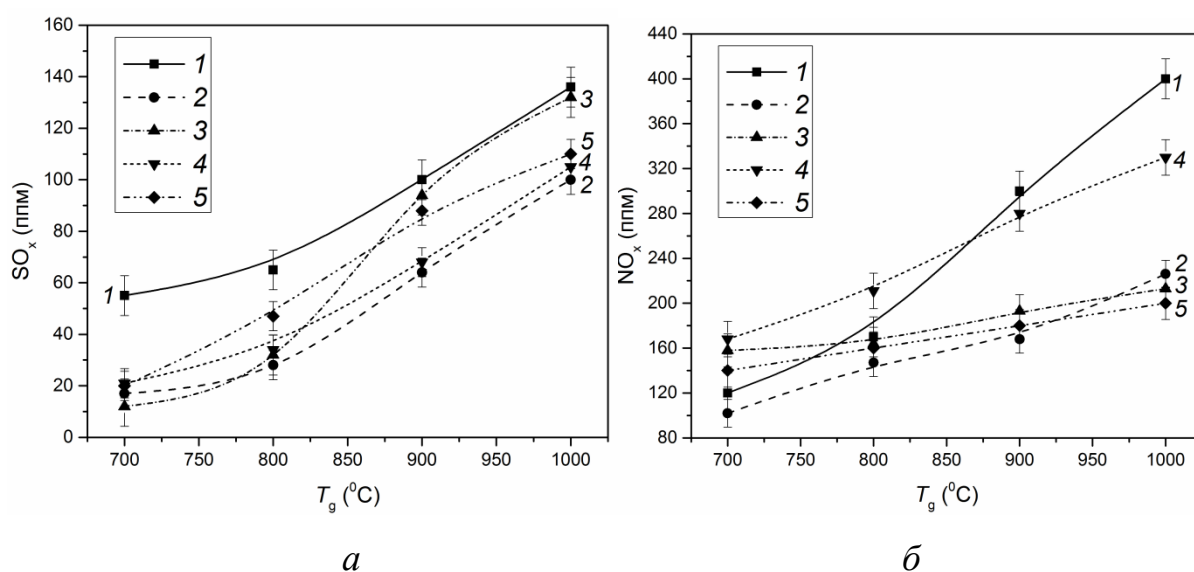


Рисунок 3.12. Экспериментальные зависимости [221] концентраций  $\text{SO}_x$  (а) и  $\text{NO}_x$  (б) от температуры в камере сгорания при варьировании типа растительных отходов в суспензиях ОВУТ

Эксперименты показали, что максимальный положительный эффект (с точки зрения экологии) оказывает добавка в ОВУТ 10 % измельченной смеси лиственного и хвойного опада. Применение лесного горючего материала в составе органоводоугольного топлива на основе влажного флотационного

отхода и отработанного турбинного масла позволяет снизить концентрации окислов серы на 26–69 %, оксидов азота на 15–44 % (в зависимости от выбранной концентрации и температурных условий сжигания топлив) в сравнении с ОВУТ без добавок. Помимо прочего этот вид растительных отходов представляет собой дешевый возобновляемый источник энергии, образующийся в больших масштабах в лесах, а также в процессе переработки древесной продукции.

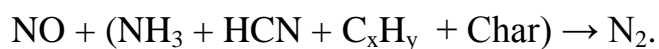
В свою очередь следует помнить, что из-за высокого содержания металлов температуры размягчения и плавления золы растительных отходов относительно низкие. Как следствие, на низкотемпературных поверхностях могут появляться шлаковые образования. К тому же, высокое содержание хлора и щелочи в соломе и водорослях приводит к образованию соли и хлорида калия, которые являются агрессивными веществами, вызывающими коррозию оборудования, особенно при высокой температуре в камере сгорания. Поэтому объемное содержание рассматриваемой добавки не должно превышать 10–15 %.

На рис. 3.12, б проиллюстрировано положительное влияние 10 % частиц соломы, ЛГМ и подсолнечника в суспензиях ОВУТ на процессы формирования окислов азота при сжигании последних. Концентрации выбросов  $\text{NO}_x$  для трех составов сопоставимы. Полученный результат можно объяснить близкими значениями характеристик добавок (табл. 2.7). Таким образом, при использовании соломы, ЛГМ или отходов подсолнечника выбросы  $\text{NO}_x$  снизились более чем в 2 раза, причем с ростом температуры этот эффект усиливается. Основное количество азота из соломы и подсолнечника выделяется во время сгорания летучих в виде восстановительных промежуточных продуктов или функциональных групп, немногие из которых могут быть превращены в  $\text{NO}_x$  [222, 223]. Из-за достаточно высокого количества летучих в растительных компонентах, а также быстрого их выделения и последующего горения количество



кислорода  $O_2$  в камере сгорания снижается. Следовательно, в ходе реакций, в которых участвует топливный азот и кислород, образуется меньше  $NO_x$ .

Среди всех рассматриваемых растительных добавок 10 % водорослей оказали самое неблагоприятное влияние на выход окислов азота при сжигании суспензий. Высокое содержание азота в водорослях в совокупности с высоким значением летучих приводит к образованию большего количества окислов азота (табл. 2.7). В водорослях белок обычно является основным источником топливного азота. Он включает летучий-N и коксовый-N, которые трансформируются с помощью трех стадий процесса [222, 223]: летучий-N в виде  $NH_3$ ,  $HCN$  и нескольких  $HNCO$  быстро окисляется до  $NO$ , после чего коксовый-N также окисляется до  $NO$ . Между тем, частично  $NO$  может быть уменьшен до  $N_2$  с помощью  $NH_3$ ,  $HCN$ ,  $C_xH_y$ , во время горения коксового-N [222, 223]:



Неустойчивый летучий-N начинает реагировать с кислородом при низких температурах в камере сгорания ( $700\text{ }^\circ\text{C}$ ), тогда как коксовый-N окисляется до  $NO_x$  лишь при высоких температурах сжигания (более  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ) из-за увеличения степени выгорания. В ходе экспериментов было установлено, что в интервале температур от  $700$  до  $850\text{ }^\circ\text{C}$  концентрации  $NO_x$  для состава с водорослями являются максимальными, однако при температурах свыше  $850\text{ }^\circ\text{C}$  значения  $NO_x$  ниже, чем у суспензий ОБУТ без добавок и угля. Это означает, что в водорослях количество летучего азота доминирует над коксовым, поэтому при горении именно он вносит основной вклад в формирование выбросов  $NO_x$  [222].

Все исследованные растительные добавки (солома, водоросли, отходы подсолнечника, лиственный и хвойный опад) позволяют повысить вязкость суспензии (как и древесные компоненты), предотвращая ее расслоение. Однако вследствие физико-химических процессов, протекающих в топливе,

длительное хранение суспензий с добавлением растительных отходов невозможно из-за появления плесневелых образований. Развитие плесени свидетельствует о процессах разложения растительных компонентов в ОВУТ, которому способствует избыток тепла и влаги. Рекомендуется выполнять приготовление ОВУТ в течение часа непосредственно перед подачей в топочные камеры котлоагрегатов ТЭС.

### **3.6. Влияние биожидкостей**

Под биожидкостями в диссертационных исследованиях понималась смесь углеводов, получаемая в процессе переработки растительного сырья для использования в качестве биотоплива. Основным сырьем для производства биотоплива являются [224, 225]: кукуруза, сахар и растительное масло. Также используются различные отходы (бытовые, сельскохозяйственного, пищевого и других производств) [226–228]. В зависимости от вязкости топлива различают менее (спирты, простые эфиры) и более (растительное масло и его производные, например, биодизель) вязкие. Они имеют минимальное содержание серы и ароматических веществ и более высокую температуру вспышки, смазывающую способность, способность к биологическому разложению и нетоксичность [228].

По данным международного энергетического агентства [226–229] мировое производство биотоплива неуклонно растет – в течение последних десятилетий с 20 млрд. литров в 2000 г. до 160 млрд. литров в 2017 г. Биотоплива обеспечивают около 4 % от общего количества топлива, используемого автомобильным транспортом в мире. В некоторых странах этот показатель значительно выше, например, в Бразилии доля биотоплива составляет 23–24 %.

Самый распространённый вид биотоплива – биоэтанол, его доля составляет 82 % от всего производимого в мире топлива из биологического сырья. На втором месте находится биодизель. В Европейском Союзе сосредоточено 49 % производства биодизеля [226, 227].

В рамках диссертационных исследований в качестве добавки к ОВУТ рассмотрены: биоэтанол, глицерин (побочный продукт производства биодизеля) и скипидар. Основное преимущество применения жидкой добавки в суспензиях ВУТ заключается в том, что исключается необходимость приобретения измельчающего (дробильного) оборудования, упрощается система топливоприготовления. Кроме того, такие топлива можно сжигать на ТЭС, работающих на жидком топливе (мазуте). При этом не требуется значительное перевооружение котлов и систем топливоподачи.

Массовая доля данных добавок для приготовления суспензионных топлив выбиралась исходя из учета группы определяющих факторов: технико-экономических, энергетических, социальных и климатических.

Высокая концентрация жидкого горючего компонента растительного происхождения может негативно отразиться на процессах приготовления, хранения и транспортировки топлива. Возможно нарушение сегментарной стабильности, в результате чего происходит расслоение суспензии при вводе чрезмерного количества биожидкости. Кроме того, существенное увеличение доли жидких компонентов с низкой температурой вспышки снижает пожаровзрывобезопасность всей смеси.

Применение подобных материалов в крупных объемах для создания суспензионного топлива будет способствовать некоторому удорожанию процесса производства энергии, что повлечет за собой повышения тарифов на нее.

С точки зрения энергетики умеренные концентрации добавок позволяют удерживать теплоту сгорания суспензии. Исключаются скачки температуры, изменение последней в камере происходит плавно и монотонно, что приводит к увеличению паркового ресурса (и срока эксплуатации) теплонагруженного оборудования котельных установок.

Рассмотренные жидкости (глицерин, скипидар, биоэтанол) не являются отходами производства, а используются в качестве первичного компонента в таких отраслях как пищевая, медицинская промышленность, производство

моющих и косметических средств, сельское хозяйство, текстильная, бумажная и кожевенная отрасли промышленности, производство пластмасс, транспортный сектор. Масштабное использование биожиткостей в энергетическом секторе может привести к дефициту ресурсов для тех отраслей, где они являются основными видами сырья и их замена невозможна. Поэтому целесообразно ограничиться их применением в качестве добавок к топливам.

Сельскохозяйственное производство является специфической отраслью народного хозяйства, на эффективность деятельности которой оказывают значительное влияние природно-климатические риски. Воздействие погодных рисков проявляется не только в снижении урожайности сельскохозяйственных культур, но и в резких скачках цен на данную продукцию. Таким образом, нельзя допускать того факта, чтобы существовала устойчивая зависимость энергетического сектора от масштабов производства продукции растениеводства, объемы которых в большей степени определяются погодными условиями региона.

На основании выполненного анализа концентрации 10–20 % биожидкости в составе ОВУТ можно принять в качестве оптимального значения для достижения экологической, энергетической и экономической эффективности сжигания топлива.

На рис. 3.13 представлены экспериментальные зависимости основных антропогенных выбросов ( $\text{SO}_x$  и  $\text{NO}_x$ ) от температуры в камере сгорания при варьировании концентраций и типов органической горючей составляющей (биожидкости).

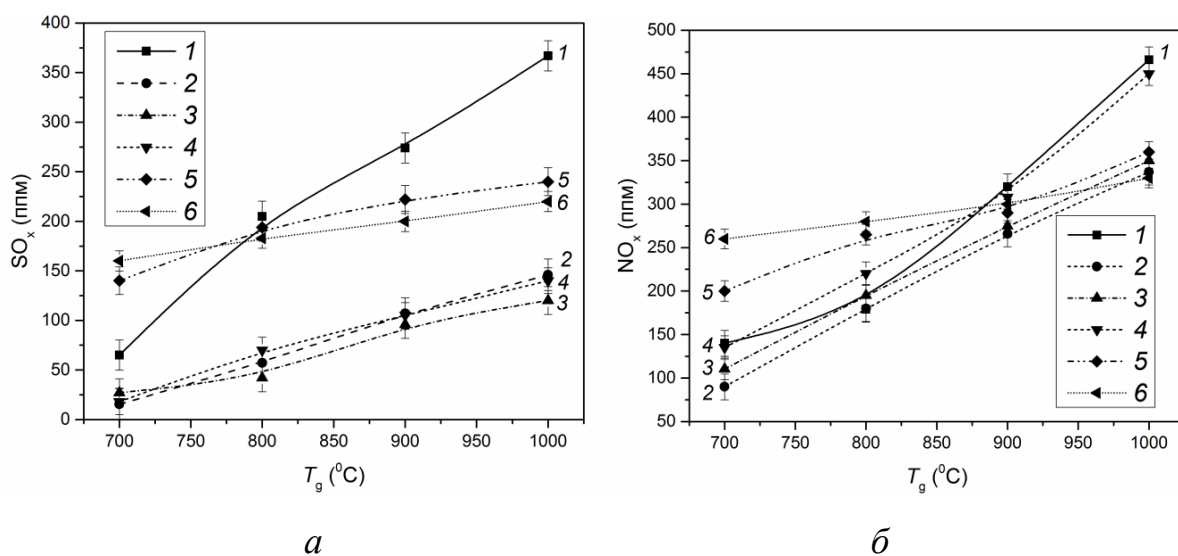


Рисунок 3.13. Экспериментальные зависимости концентраций  $SO_x$  (а) и  $NO_x$  (б) от температуры в камере сгорания при варьировании концентраций и типов горючих жидкостей в суспензиях ОБУТ [230]: 1 – уголь марки «К» 100 %; 2 – фильтр-кек «К» 80 %, глицерин 20 %; 3 – фильтр-кек «К» 90 %, скипидар 10 %; 4 – фильтр-кек «К» 80 %, скипидар 20 %; 5 – фильтр-кек «К» 90 %, биоэтанол 10 %; 6 – фильтр-кек «К» 80 %, биоэтанол 20 %

Из анализа представленных на рис. 3.13 зависимостей следует отметить, что минимальными (по отношению к другим добавкам) концентрациями выбросов оксидов азота характеризуется состав с добавлением 20 % глицерина. Выбросы  $SO_x$  для данного состава на всем интервале температур лежат в диапазоне концентраций, характерном для водоугольного топлива на основе флотационного отхода без горючей жидкости (20–140 ппм). В соответствии с рекомендациями, представленными в [230], массовая концентрация глицерина в суспензии на основе фильтр-кека в проведенных экспериментах не превышала 20 %. Установлено [230], что при превышении 20 % глицерин не полном объеме проникает в структуру угольной массы, оставаясь на поверхности угольных частиц. Избыток глицерина на поверхности в ходе окисления подвергается быстрому сгоранию, вызывая при этом дефицит кислорода в окружающей среде на начальном этапе зажигания угольной составляющей. Такой характер

зажигания приводит к нестабильным характеристикам горения топлива. Как результат повышается доля несгоревшего угля [230].

Для состава с 20 % глицерина (кривая 2) наблюдалось снижение значений  $SO_x$  и  $NO_x$  на 60–77 % и 17–36 %, соответственно, в сравнении концентрациями, характерными угольной пыли. Практически полное отсутствие в составе глицерина серы и азота является одной из причин снижения  $SO_x$  и  $NO_x$ . Помимо снижения общего азото- и серосодержания всей смеси низкие адиабатические температуры пламени глицерина снижают образование топливных окислов азота. Немаловажным фактором, влияющим на эмиссию оксидов серы, является наличие солей натрия в глицерине [189, 230]. Их присутствие обусловлено необходимостью использования щелочного катализатора для реакции переэтерификации в процессе производства биодизельного топлива. Ионы металлов (например, натрия) обладают каталитическим удерживающим эффектом, способствующим захвату серы и удерживанием ее в золе. С другой стороны, в процессе горения и испарения водной составляющей топлива часть этих солей конденсируется. Образуют поликонденсационные соединения. Они осаждаются на охлажденные поверхности котлов ТЭС и снижают эффективность теплоотдачи при горении, а также становятся причинами коррозии элементов [230].

Установлено, что добавка глицерина в размере 20 % способствовала повышению энергетических характеристик ОВУТ. Его испарение приводит к набуханию образца топлива и внутренней циркуляции в нем. Эти эффекты интенсифицируют прогрев образцов. Испарение паров глицерина из приповерхностного слоя топлива сопровождается выделением тепла, что, в свою очередь, способствует прогреву коксового остатка. Низкая инерционность зажигания суспензий объясняется однородным воспламенением глицерина, способствующим гетерогенному горению углеродистого остатка [230].

Использование 20 % скипидара в качестве добавки к ОВУТ с точки зрения окислов азота не имело заметного положительного эффекта. Причиной последнего является высокое теплосодержание скипидара (табл. 2.9). Увеличение теплотворной способности смеси приводит к росту температуры горения в печи, и тем самым способствует интенсификации процесса образования оксидов азота. Еще одна причина увеличения  $\text{NO}_x$  – рост задержки зажигания. Низкое цетановое число скипидара (табл. 2.9) способствует высокой задержке зажигания, вследствие чего в камере сгорания накапливается воздушно-топливная смесь. Интенсивное горение накопленной смеси после длительного периода задержки приводит к значительному тепловыделению с образованием окислов азота [164].

При уменьшении доли скипидара до 10 % наблюдается снижение выбросов  $\text{NO}_x$  на 5–30 % в температурном диапазоне 900–1000 °С (кривая 3 на рис. 3.13). В данном температурном диапазоне происходит активная термическая диссоциация воды с последующим образованием свободных кислорода и водорода, который в качестве восстановителя способствует снижению содержания оксидов азота и серы в дымовых газах. Следует отметить, что подобная массовая концентрация является оптимальной (с точки зрения технологии приготовления смеси). Процесс смешения скипидара с водой достаточно трудоемкий, при соотношении компонентов 80 % фильтр-кека и 20 % скипидара часть последнего остается на поверхности кека. При концентрации скипидара равной 10 % перемешивание компонентов затруднительно, однако имеет большие перспективы, обусловленные отсутствием жидкой фазы на поверхности суспензии в результате перемешивания.

Добавление скипидара в суспензии ОВУТ оказало благоприятное влияние на образование  $\text{SO}_x$ . Установлено снижение его выхода в 3 и 4.5 раза для суспензий ОВУТ с 20 % и 10 % скипидара, соответственно, относительно концентраций  $\text{SO}_x$ , образующихся при сжигании угля в сухом состоянии.

К сожалению, результаты выполненных экспериментальных исследований с биоэтанолом не позволили установить существенные положительные изменения экологических или энергетических характеристик процессов горения ОВУТ. Несмотря на то, что биоэтанол как топливо, часто называют «нейтральным» (например, в [231]) с позиции образования парниковых газов (он обладает нулевым балансом диоксида углерода, поскольку при его производстве и последующем сгорании выделяется столько же  $\text{CO}_2$ , сколько до этого было взято из атмосферы растениями), его добавка к ОВУТ привела к значительному росту концентраций оксидов серы (области температур 700–800 °С) и азота (в области температур 700–900 °С). Водосодержащий этанол характеризуется низким цетановым индексом, что приводит к высокой задержке зажигания и накоплению топливно-воздушной смеси перед сгоранием. В этом случае большой поток тепла высвобождается в начале сгорания, что приводит к высокой пиковой температуре в зоне горения, которая вызывает высокотемпературный механизм окисления азота в зоне горения при достижении высоких температур, что и является основной причиной высоких концентраций  $\text{NO}_x$  в составах с биоэтанолом [231].

Высокие температуры в процессе горения топлива также стимулировали окисление топливной серы до соответствующих оксидов, в результате чего концентрации  $\text{SO}_x$  для составов с биоэтанолом (рис. 3.13) превысили в 1.5–2 раза аналогичный показатель для суспензий ОВУТ с отработанным турбинным маслом (рис. 3.5, 3.10). При сравнении с углем  $\text{SO}_x$  меньше в 1.5 раза в диапазоне температур от 800 °С до 1000 °С.

Выполненные эксперименты показали, что для суспензии ОВУТ на основе фильтр-кека с биожидкостями основные экологические показатели в большинстве случаев выше, чем при сжигании углей, но ниже, чем у ВУТ без добавок и сопоставимы для ОВУТ с отработанным турбинным маслом. По отношению к углю образование окислов серы может снизиться при добавке биоэтанола на 40 %; скипидара на 75 %; глицерина на 63 %. Снижения концентраций окислов азота в дымовых газах почти на 30 % можно добиться



при сжигании большинства исследуемых составов, но только в области температур выше 850 °С. Для состава с 20 % скипидара существенное снижение концентраций NO<sub>x</sub> не установлено. Высокая температура сгорания и повышенное теплосодержание скипидара – два ключевых фактора, приводящих к росту концентраций NO<sub>x</sub>.

### **3.7. Влияние маслосодержащих отходов переработки растительного сырья и масел**

Выращивая сельскохозяйственные культуры с целью получения сырья для биотоплива, можно снизить негативные эффекты технологий выращивания, которые проявляются в виде эмиссии газов, регулируя систему удобрения культур, выращивая азотфиксирующие культуры (смешанные, промежуточные и подсевные культуры). Растительные масла – источники энергии, которые представляют не только производственную альтернативу для сельского хозяйства, но и важный шаг к экологическому энергообеспечению [232]. Источником растительных масел являются масличные растения, содержащие растительные жиры. Жирные кислоты представляют высокомолекулярные кислородосодержащие соединения с углеводородным основанием [156, 233]. По своей химической структуре они схожи с углеводородами, входящими в состав нефтяного дизельного топлива [156, 233–236]. Растительные масла характеризуются минимальным содержанием серы и полициклических ароматических углеводородов, высоким цетановым числом, высокой температурой вспышки. Они являются нетоксичными, биоразлагаемыми, незагрязняющими окружающую среду и хорошо смешиваемыми с жидкими топливами [156, 158, 233]. Высокое цетановое число (например, для пальмового масла его значение 65) способствует сокращению периода задержки воспламенения. Повышенная температура вспышки обеспечивает высокую пожаробезопасность [157, 237].

Суммарный объем производства основных растительных масел в мире в 2016 г. составил 178.3 млн. тонн. В 2017 г. прогнозируется рост объемов

производства на 3 % – до 184 млн. тонн. Основной объем выпуска растительных масел приходится на пальмовое и соевое масла (рис. 3.13). В сумме они составляют 63 % от общего объема мирового производства. В целом в долгосрочной перспективе ожидается рост объемов мировой торговли масличными культурами. Согласно прогнозам [232, 238, 239], суммарный объем производства растительных масел в 2025 г. вырастет почти до 220 млн. тонн (рост более чем на 20 %), а оборот мировой торговли растительными маслами – на 12 %, т.е. до 92 млн. тонн.

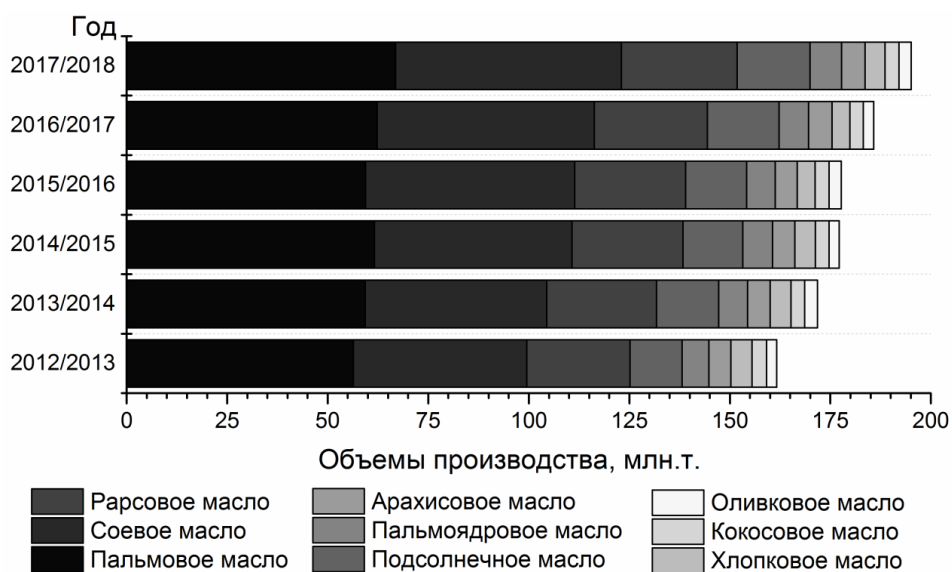
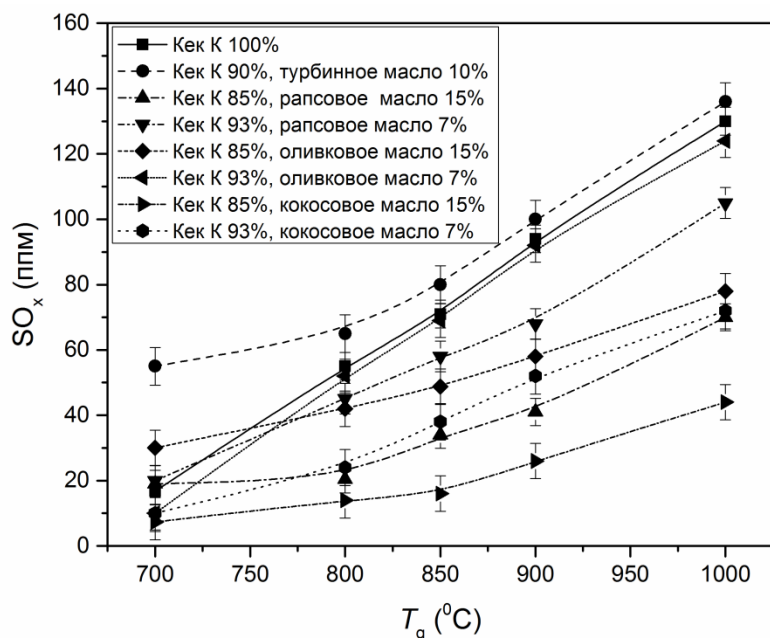


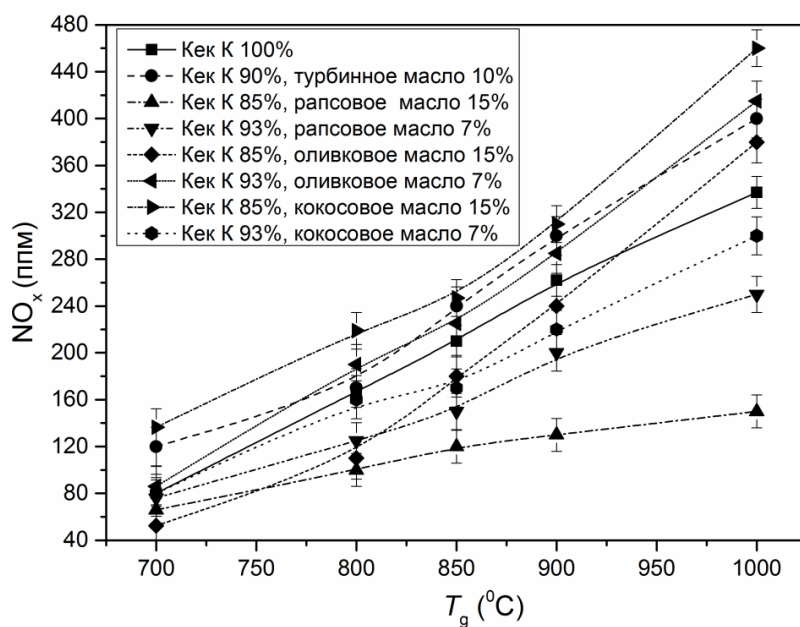
Рисунок 3.14. Производство основных типов растительных масел с 2012/13 по 2017/2018 гг. (млн. тонн) (в соответствии с [238, 239])

Такие страны, как Индонезия, Малайзия, Филиппины, Индия, обладающие большим аграрным потенциалом, но не имеющие достаточного количества собственных традиционных энергоресурсов, в перспективе могут заменить часть поставляемого угля или газа на собственные биоэнергетические ресурсы. Это будет способствовать уменьшению зависимости от импорта энергоносителей, развитию экономики страны, а также сохранению окружающей среды. Масличные культуры, предназначенные для использования в качестве компонента суспензионного топлива, можно выращивать на территориях, непригодных для производства

продуктов питания (в районах с неблагоприятной экологической обстановкой, на участках, прилегающих к автомобильным магистралям и промышленным предприятиям) [232, 235, 236]. Благодаря своим свойствам и значительным объемам производства использование растительных масел в качестве добавки к водоугольным топливам представляет интерес (рис. 3.15).



*a*



*б*

Рисунок 3.15. Экспериментальные зависимости концентраций  $SO_x$  (*a*) и  $NO_x$  (*б*) от температуры в камере сгорания при варьировании концентраций и типов растительных масел в суспензиях ОБУТ

Анализ полученных зависимостей показал (3.15, а), что с ростом температуры концентрации  $SO_x$  возрастают. При высоких температурах в камере сгорания реакционная способность топлив повышается (топлива зажигаются быстрее), происходит более активное окисление элементов топлива, в частности серы. Наивысшими показателями выбросов  $SO_x$  обладают составы на основе фильтр-кека без добавок (17–130 ппм), а также его смесь с турбинным маслом (55–136 ппм). Добавки в виде растительных масел способствовали снижению  $SO_x$  ввиду полного отсутствия в их составе серы. На рис. 3.15 видно, что с увеличением процентного содержания растительного масла (с 7 до 15 %) в суспензиях ОБУТ, объемы  $SO_x$  уменьшаются (за счет снижения доли серосодержащего компонента в составе топлива). Особенно заметен выделенный эффект в области высоких температур. Установлено, что наименьшими выбросами оксидов серы характеризуются составы с добавкой 15 % кокосового масла (10–42 ппм).

Зависимости зарегистрированных концентраций  $NO_x$  от температуры в камере сгорания представлены на рис. 3.15, б. Значимой тепловой характеристикой воспламеняемости топлив является цетановое число. Чем выше цетановое число, тем меньше задержка и тем более монотонно горит топливная смесь [157]. Из всех рассматриваемых растительных масел кокосовое обладает наивысшим цетановым числом (табл. 2.8), что позволяет ему воспламеняться быстрее, чем другим растительным маслам, тем самым интенсифицировать процесс зажигания всей смеси, повышая температуру ее горения. За счет того, что в топливных смесях количество  $NO_x$  увеличивается вследствие роста температуры, то превышение концентраций оксидов азота для ОБУТ с 15 % кокосового масла (136–460 ппм) (в сравнении с фильтр-кеком без добавок) вполне объяснимо. Помимо высокого цетанового числа у кокосового масла в составе больше кислорода (табл. 2.8), наличие которого позволяет окислять азот в атмосфере с образованием дополнительного  $NO_x$ .

Наличие 7 % кокосового масла в суспензии ОБУТ или ВУТ можно считать рациональным для этого состава, так как такой концентрации

достаточно для уменьшения периода задержки зажигания топлива и повышения скорости испарения жидкости. Сжигание ОВУТ происходит при более низких температурах, тем самым концентрации  $\text{NO}_x$  снижаются. Аналогичная ситуация происходит и при использовании оливкового масла. Высокое значение цетанового числа 45 (табл. 2.8) в совокупности с низкой температурой вспышки  $210\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению времен зажигания ОВУТ и росту тепловыделения в камере, а значит и к повышению концентраций окислов азота.

Рапсовое масло более чем на 60 % состоит из довольно простых ненасыщенных жирных кислот. Так, например, в олеиновой кислоте имеются 18 атомов углерода в цепи ( $\text{C}_{18:1}$ ) с двойной связью между девятым и десятым атомами углерода. В свою очередь, средняя длина углеродной цепи приводит к более низкой температуре пламени (так как мононенасыщенные жирные кислоты менее стабильны и имеют меньшую теплотворную способность) и, следовательно, к снижению образования оксидов азота [157, 237]. Также высвобождение высокой массы летучих веществ может приводить к локальному обогащению топлива в окрестностях горящих частиц, что может препятствовать переносу объемного кислорода в частицы и, следовательно, препятствовать образованию  $\text{NO}_x$ . В соответствии с табл. 2.8 наибольшим содержанием влаги и летучих характеризуется рапсовое масло, составы с которым обладают наименьшими концентрациями оксидов азота (86–250 ппм). Как и в случае с оксидами серы увеличение массовой концентрации рапсового масла в суспензиях способствовало снижению  $\text{NO}_x$ .

Выполненные эксперименты показали, что для суспензии ОВУТ на основе фильтр-кека с добавками растительных масел экологические показатели сжигания существенно лучше, чем для ОВУТ с отработанным турбинным маслом. Использование растительных масел в составе суспензий ОВУТ вместо отработанных промышленных дает возможность повысить энергетические показатели суспензии (температура зажигания, скорость горения, задержка зажигания и полного горения) без повышения

экологической нагрузки на окружающую среду. В свою очередь, применение подобных материалов способствует некоторому удорожанию процесса производства энергии, в сравнении с применением отходов нефтепереработки, стоимость которых в 6–10 раз ниже. Тем не менее, в большинстве стран реализуются проекты, направленные на снижение антропогенных выбросов и создание экологически чистых технологий, в рамках которых сжигание растительных масел и отходов их производства является основным процессом.

### **3.8. Совместное сжигание индустриальных отходов в составе органоводоугольных топливных композиций**

Индустриально развитые регионы мира активно засоряют окружающую среду. Основной урон наносится за счет складирования (аккумулирования) многочисленных объемов индустриальных (в основном сырьевых отраслей промышленности, базирующихся на добыче и переработке нефти, угля и газа) отходов. В настоящем исследовании рассмотрен пример одной из развитых индустриальных областей Сибири – Томской области. Промышленный потенциал области представляют более 3600 предприятий. Основные отрасли промышленности: нефтегазовая, химическая и нефтехимическая, пищевая, атомная, электроэнергетика, машиностроение, лесопромышленный комплекс.

Наличие развитой инфраструктуры подразумевает образование большого количества промышленных отходов. Проблемы их утилизации в настоящее время решены в неполной мере. Прямое сжигание таких отходов нецелесообразно, поскольку затруднено их воспламенение, топливо горит неустойчиво и прогорает не полностью. Помимо этого, прямое сжигание приводит к образованию большого количества газообразных загрязнителей из-за высокого содержания влаги. Азот и сера, содержащиеся в исходном сырье, преобразуются в соответствующие им оксиды ( $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$ ), которые

способствуют образованию фотохимического смога, кислотных дождей, выбросам парниковых газов и истощению озонового слоя [240].

На основе ежегодных отчетов предприятий Томской области составлен перечень основных отходов рассматриваемого региона (табл. 3.3). В качестве дополнительных компонентов ОБУТ применены типичные отходы предприятий нефтехимической, нефтедобывающей, пищевой промышленности и коммунального сектора Томской области (табл. 3.3). Компонентный состав исследуемых топлив представлен в табл. 3.4.

Таблица 3.3. Промышленные и бытовые отходы Томской области (на основе анализа доступных статистических данных за 2015–2017 гг.)

Вид отходов	Количество захороненных отходов (т)	Количество захороненных отходов (%)
отходы из жилищ несортированные (исключая крупногабаритные)	527675	59.455
золошлаковая смесь от сжигания углей	159532	17.975
отходы добычи сырой нефти и природного газа	64968.87	7.320
прочие отходы при обработке хозяйственно-бытовых и смешанных вод	55785.28	6.286
отходы (шлам) очистки водопроводных сетей, колодцев	26473.40	2.983
мусор от офисных и бытовых помещений организаций несортированный (исключая крупногабаритный)	20253	2.282
грунт, загрязненный нефтью или нефтепродуктами (содержание нефти или нефтепродуктов 15% и более)	9230	1.039
бой бетонных изделий, кирпича	3756	0.423
смет с территории предприятия	3748	0.422
опилки и стружка натуральной чистой древесины несортированные, отходы сучьев, ветвей, вершинок от лесоразработок, тара деревянная, утратившая потребительские свойства, незагрязненная	3676	0.414
жмых подсолнечный, зерноотходы твердой пшеницы	3228	0.364
осадок (шлам) механической очистки нефтесодержащих сточных вод, содержащий нефтепродукты в количестве менее 15% , обводненный	2274	0.256
дробина солодовая (пивная), хлебная крошка, дрожжи пивные отработанные, пыль солодовая	1820	0.205
отходы упаковочного картона незагрязненные, отходы бумаги и картона от канцелярской деятельности и	1637	0.184

делопроизводства		
прочие отходы при обработке хозяйственно-бытовых и смешанных сточных вод	1679	0.189
пищевые отходы кухонь и организаций общественного, очистки овощного сырья	839	0.094
эмульсии и эмульсионные смеси для шлифовки металлов отработанные, содержащие масла или нефтепродукты в количестве 15% и более	327	0.036
шины пневматические автомобильные отработанные	275	0.031
отходы песка незагрязненные	249.05	0.028
отходы органических растворителей, красок, лаков, мастик и смол	64.88	0.007
скорлупа от куриных яиц	19.83	0.002

Таблица 3.4. Сгруппированные составы использованных композиций (на основе анализа доступных статистических данных за 2015–2017 гг.)

	№ состава	Относительные массовые концентрации компонентов
Группа 1	1	100 % фильтр-кек коксующегося угля
	2	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % водонефтяная смесь
	3	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % тяжелая нефть
	4	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % грунт, загрязненный нефтешламом
	5	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % ил из нижней части илонакопителя
	6	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % ил из верхней части илонакопителя
Группа 2	1	100 % фильтр-кек коксующегося угля
	2	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % растворитель А
	3	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % растворитель В
	4	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % этиловый спирт
Группа 3	1	100 % фильтр-кек коксующегося угля;
	2	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % смола древесная;
	3	95 % фильтр-кек коксующегося угля, 5 % песок незагрязненный
	4	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % смесь дробины солодовой и хлебной крошки
	5	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % яичная скорлупа
	6	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % отходы обработки картофельных корнеплодов



Массовая доля добавок в приготовленных топливах составляла 5–10 %. Такое соотношение достаточно типично при утилизации растительных отходов [167, 168], а также промышленных и коммунальных отходов [169, 170]. Относительно небольшая массовая доля добавки позволяет вовлекать большие аккумулированные объемы отходов углеобогащения с умеренной долей вовлечения других компонентов, имеющих разные (в том числе и низкие) темпы образования. Выбранное значение массовой концентрации добавки также более универсально с точки зрения технологий сжигания. Добавление большого количества некоторых компонентов (например, твердых отходов пищевой промышленности или лесопиления) существенно увеличит вязкость смеси, делая ее непригодной для факельного сжигания. Существенное увеличение доли компонентов нефтехимического происхождения (например, нефтешлама, химических растворителей, нефтяных смол и др.) может негативно отразиться на концентрации вредных газов в продуктах сгорания суспензии. Также следует отметить, что умеренные концентрации добавки позволяют удерживать теплоту сгорания суспензии, если вводимый компонент является низкокалорийным (как, например, песок или отходы пищевого производства – очистки, скорлупа).

Рис. 3.16–3.18 иллюстрируют концентрации основных газовых антропогенных выбросов, образующиеся при сжигании композиционных топлив с добавлением промышленных и коммунальных отходов (табл. 3.4).

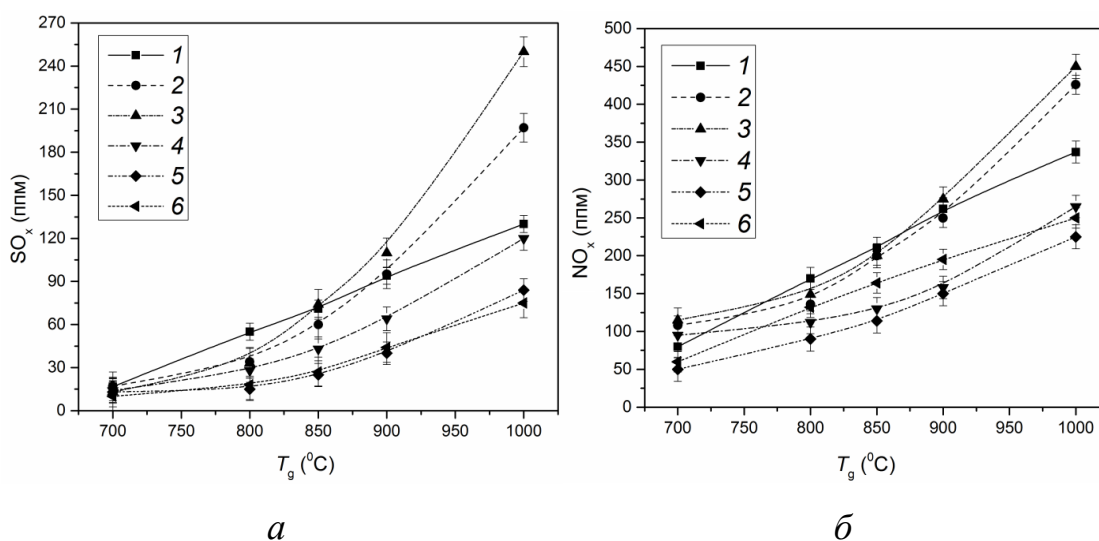


Рисунок 3.16. Концентрации оксидов серы (а) и азота (б) в зависимости от температуры в камере сгорания (группа добавок №1, табл. 3.4)

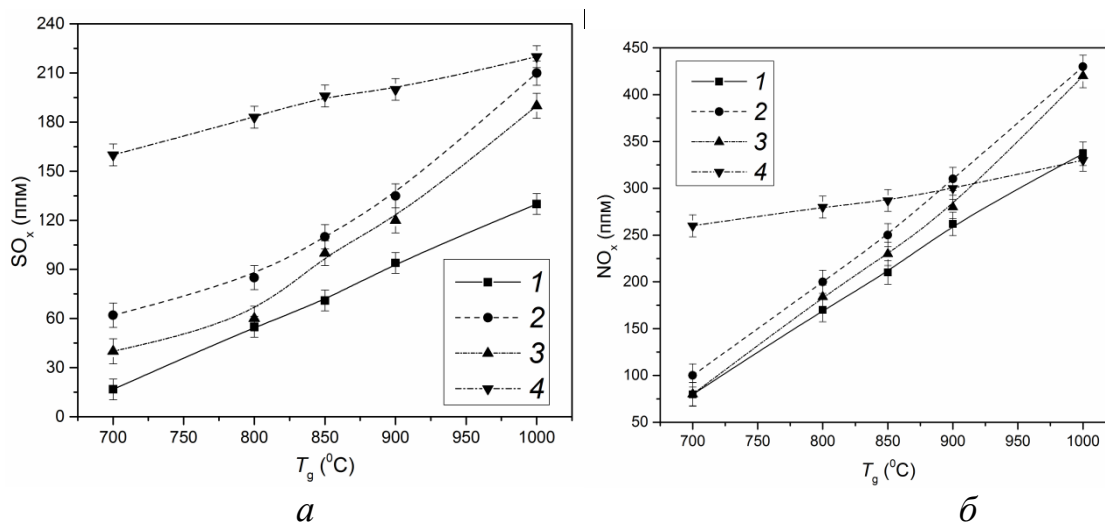


Рисунок 3.17. Концентрации оксидов серы (а) и азота (б) в зависимости от температуры в камере сгорания (группа добавок №2, табл. 3.4)

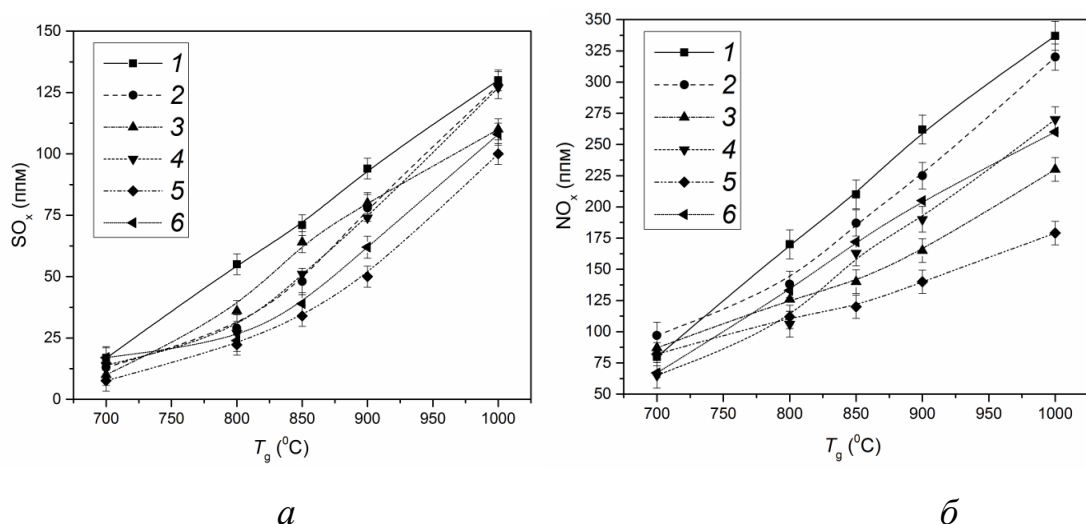


Рисунок 3.18. Концентрации оксидов серы (а) и азота (б) в зависимости от температуры в камере сгорания (группа добавок №3, табл. 3.4)

Из анализа зависимостей установлено, что для топлив первой группы (рис. 3.16) максимальные концентрации антропогенных выбросов присущи составам с добавлением нефтешламов и водомаслянных эмульсий (кривые 3 и 2). В температурном диапазоне свыше 850 °C происходит экспоненциальный рост концентраций  $SO_x$  и  $NO_x$  относительно ВУТ. Это связано с появлением добавочного теплового эффекта, вызванного наличием отходов нефтяного

происхождения в составе ОБУТ, вследствие чего увеличивается температура в камере сгорания. Высокие температуры в зоне горения стимулировали окисление серы и азота до соответствующих оксидов.

Для остальных составов группы №1 (кривые 4–6) концентрации антропогенных газов ниже, чем для ВУТ без добавок. Снижение доли выбросов (от 5 до 42 %) обусловлено химическим составом вводимых в суспензии компонентов. Присутствующие в грунте и иловых отложениях (табл. 2.12) металлы (Ca, Na, K) способны удерживать серу в золе, препятствуя образованию  $SO_x$ . Ионы металлов такие как V, Ti, Cu, Fe и Mn оказывают каталитическое воздействие на оксиды  $NO_x$  с последующим образованием свободного азота  $N_2$  [96].

Применение всех добавок из группы №2 (табл. 3.4) отрицательно сказалось на составе продуктов сгорания ОБУТ (рис. 3.17). Концентрации окислов азота в дымовых газах повышаются от 5 до 70 % относительно ВУТ. Из-за высокой теплотворной способности (более 40 МДж/кг) растворителей увеличивается температура в области горения. По этой причине концентрации окислов азота возрастают. Для состава с этанолом (кривая 4) установленный рост времени задержки зажигания (относительно ВУТ) (рис. 3.17) приводит к накоплению топливно-воздушной смеси перед сгоранием. В момент начала горения высвобождается большой поток тепла, что приводит к высокой пиковой температуре в зоне горения, которая вызывает механизм Зельдовича. Высокие температуры в процессе горения топлив с добавками этанола и растворителей также стимулировали окисление топливной серы до соответствующих оксидов, в результате чего концентрации  $SO_x$  для состава с этанолом превысили на 45–85 % аналогичный показатель для ВУТ, (кривая 1), для суспензий с растворителями на 30–60 %.

Установлено, что компоненты, входящие в группу №3, оказывают положительное влияние на концентрации оксидов серы и азота (рис. 3.17). Для всех рассмотренных составов с добавками основные антропогенные выбросы не превышают соответствующих для ВУТ – ниже последних на 5–

50 % для  $SO_x$ , на 5–47 % для  $NO_x$ . Полученный результат объясняется тем, что при вводе в суспензию дополнительных негорючих элементов, доля основного угольного компонента (фильтр-кека), вносящего определяющий вклад в процесс формирования топливных оксидов серы и азота, снижается.

Анализ рис 3.16–3.18 показал, что наименьшие концентрации оксидов серы и азота на всем интервале температур (700–1000 °С) зарегистрированы для суспензии с добавкой 10 % яичной скорлупы и 10 % иловых отложений. По своей природе скорлупа состоит на 90 % из карбоната кальция ( $CaCO_3$ ) – соединения, использующегося в качестве сорбента и наиболее распространённого способа очистки дымовых газов от сернистого ангидрида. На стадиях нагрева и горения топлива, когда температура в камере сгорания превышает 1000 °С, происходит обжиг  $CaCO_3$ . Образуется смесь окиси кальция с не кальцинированным углеродом, которая затем плавится и образует плотную структуру, останавливающую диффундирование диоксида серы в твердые частицы [241, 242]. Однако необходимо помнить, что темпы формирования яичной скорлупы намного ниже, чем иловых отложений. Поэтому, исходя из имеющихся запасов (табл.3.3) рассмотренных отходов, приоритет остается за добавкой иловых отложений.

### **3.9. Потенциальные улучшения энергетических характеристик котлов ТЭС при сжигании ОБУТ и ВУТ вместо угля**

Определены концентрации  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO_x$  и  $SO_x$  при сжигании кеков типичных марок каменных углей, обогащаемых на фабриках Кемеровской области [243]. Доля сухого вещества в кеках составляла от 39 % до 57 % (табл. 3.5). Размеры твердых частиц кеков составляли 100–150 мкм. Увлажненные кеки по сути представляют суспензии ВУТ (так как в ВУТ, как правило, концентрация угля составляет от 40 до 60 %). Как следствие, проводилось перемешивание кека с добавлением пластификатора (отн. масс. концентрация 1 %).

Установлено, что по критерию сохранения стабильных свойств ОБУТ наиболее рациональным жидким горючим компонентом суспензии является мазут. Исследованы процессы и результаты сжигания двух групп суспензий: первая – фильтр–кек 99 %, пластификатор 1 %; вторая – фильтр–кек 89 %, мазут 10 %, пластификатор 1 %. Масса сжигаемой навески топлива во всех экспериментах составляла 1 г.

Таблица 3.5. Результаты технического анализа кеков

образец	влажность $W^a$ , %	зольность $A^d$ , %	содержание летучих $V^{daf}$ , %	теплота сгорания $Q_{s,V}^a$ , МДж/кг
фильтр-кек «Д»	56.8	36.99	41.47	19.26
фильтр-кек «Г»	53	33.82	43.11	22.17
фильтр-кек «К»	43.5	26.46	23.08	24.83
фильтр-кек «Т»	37.9	50.89	30.16	15.23
фильтр-кек «СС»	39.1	21.2	16.09	26.92

На рис. 3.19, *a* хорошо видно, что с ростом температуры сжигания концентрации  $CO_2$  для всех исследованных кеков становятся практически идентичными (при  $T_g > 900$  °С относительные отклонения кривых между собой не превышают 5 %). При этом значения  $CO_2$  выходят на некоторые постоянные значения в диапазоне 16–18 %. Это говорит о том, что разные свойства угольных компонентов практически не влияют на выбросы основного парникового газа  $CO_2$  при высоких температурах горения. При высокотемпературном сжигании ОБУТ характеристики экологического влияния всех типов кеков отличаются незначительно.

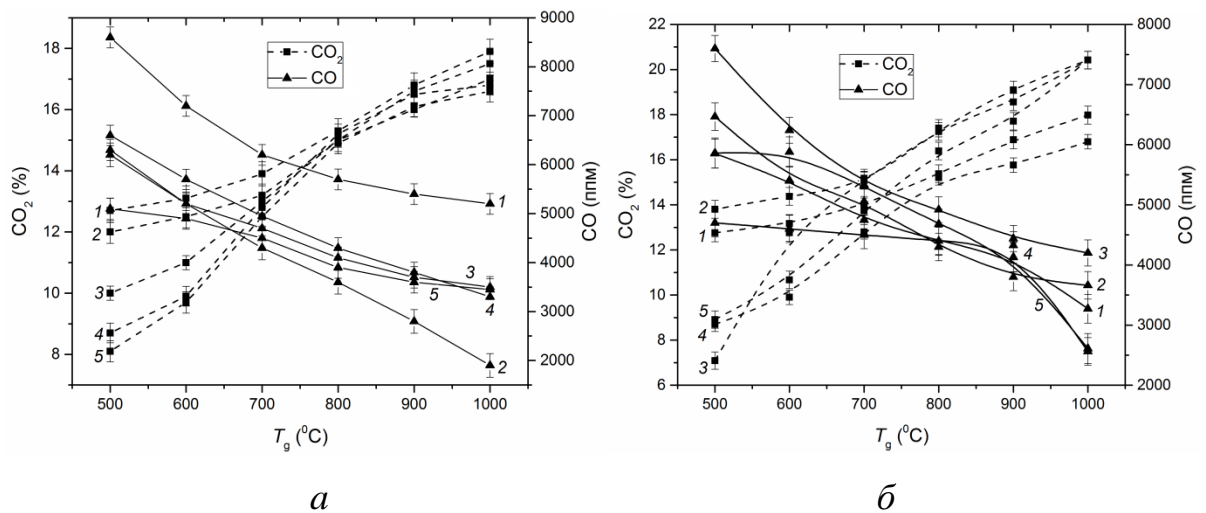


Рисунок 3.19. Зависимости [243] максимальных концентраций  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  от температуры при сжигании кеков (*a*) и ОВУТ (фильтр-кек в исходном железном состоянии и 10 % мазута) (*б*): 1 – фильтр-кек «Т»; 2 – фильтр-кек «К»; 3 – фильтр-кек «Г»; 4 – фильтр-кек «СС»; 5 – фильтр-кек «Д»

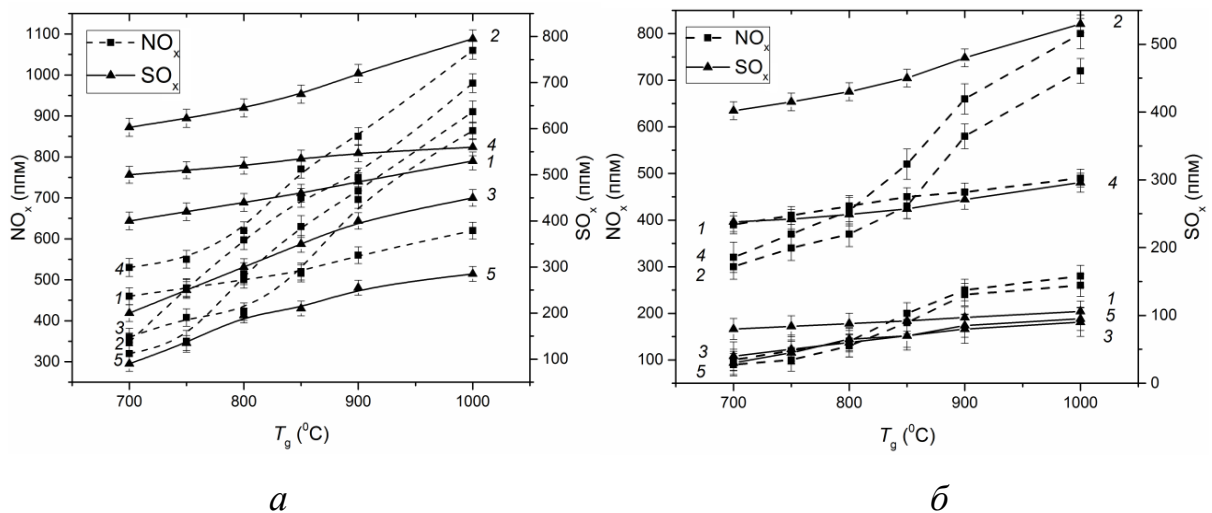


Рисунок 3.20. Зависимости [243] максимальных концентраций  $\text{SO}_x$  и  $\text{NO}_x$  от температуры при сжигании кеков (*a*) и ОВУТ (кек в исходном железном состоянии и 10 % мазута) (*б*): 1 – фильтр-кек «Т»; 2 – фильтр-кек «К»; 3 – фильтр-кек «Г»; 4 – фильтр-кек «СС»; 5 – фильтр-кек «Д»

На рис. 3.19, *a* можно отметить три характерных участка: 500–750 °С, 750–850 °С, 850–1000 °С. На всех зависимостях  $\text{CO}_2$  (рис. 3.19) в диапазоне температур 750–850 °С хорошо видна точка перегиба. До этой точки концентрации  $\text{CO}_2$  нелинейно растут (500–750 °С), а после (850–1000 °С)

переходят к стадии насыщения. Аналогичные заключения по перегибу кривых можно сделать для CO на рис. 3.19. Установленные точки перегиба на рис. 3.19, *а* и рис. 3.19, *б* важны для последующего анализа и развития экологически чистых технологий сжигания твердых топлив или суспензий, приготовленных с применением угля и продуктов переработки.

Результаты опытов показали, что все исследованные кеки устойчиво зажигаются при температурах в камере сгорания выше 500 °С. Поэтому все температуры на рис. 3.19, *а* можно считать температурами существенно выше минимально возможных температур сжигания. Можно сделать заключение о том, что для уменьшения выбросов CO<sub>2</sub> целесообразно снижение температуры  $T_g$ . Но известно, что последнее может привести к существенному недожогу топлива и снижению суммарной теплоты сгорания. Как следствие, при выборе параметров технологического процесса сжигания важен компромисс между экологическими, энергетическими и экономическими требованиями.

Исходя из экспериментальных значений [243] времен задержки зажигания и полного сгорания кеков и ОБУТ, приготовленных на основе этих кеков, можно сделать обоснованное заключение о том, что снижение температуры сжигания с 900 до 800 °С приводит к незначительному росту инерционности зажигания и длительности процесса горения. При этом характерный недожог топлива изменяется не более чем на 2–3 %. Такое снижение температуры сжигания не приведет к существенному изменению энергетических показателей. Но при этом выбросы CO<sub>2</sub> уменьшатся на 30–40 % (рис. 3.19, *а*). Теоретические оценки показали, что если такую работу провести на основных теплоэлектростанциях России, Китая, Индии и США, то ежегодный прирост выбросов CO<sub>2</sub> в атмосферу Земли можно в несколько раз снизить.

Для условий относительно низких температур сжигания (до точек перегиба на рис. 3.19, *а*) свойства кеков играют существенную роль при определении концентрацией CO<sub>2</sub>, а также других вредных выбросов. В

частности, установлено (рис. 3.20, *a, б*), что отходы углерепереработки с малыми влажностью и содержанием летучих приводят к росту  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$ . Этот результат позволяет сделать заключение о том, что для кеков, содержащих больше органической части углеродного остатка, особенно важен низкотемпературный режим сжигания, т.е. смещение температуры горения в область до точки перегиба на рис. 3.19, *a*. В случае большого содержания летучих (например, для кека «Г») температуры сжигания можно несколько повышать относительно остальных кеков, так как этот фактор не изменит существенно объемы  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ .

При анализе концентраций выбросов (рис. 3.19, 3.20) можно сделать заключение о том, что основное преимущество ВУТ и ОВУТ заключается в том, что снижаются (в несколько раз) выбросы оксидов серы и азота. В тоже время из рис. 3.20, *a, б* можно сделать вывод о том, что концентрации  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$  для ВУТ (на примере кеков) меньше, чем ОВУТ. Это обусловлено тем, что при добавлении в состав топливной суспензии жидкого горючего компонента (например, мазута или турбинного масла) даже в небольшом количестве (10 % по относительной массовой концентрации) возрастает доля горючего в топливной смеси. Как следствие, рост концентраций выбросов для ОВУТ по сравнению с ВУТ неизбежен.

Добавление жидких горючих компонентов приводит к снижению температуры зажигания (минимальной необходимой температуры окислителя) на 40–70 °С. Как следствие, можно за счет снижения температуры компенсировать возможный рост концентраций выбросов  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$  вследствие добавления жидких горючих компонентов в состав ОВУТ. К тому же добавление жидкого горючего компонента приведет к небольшому росту температуры в зоне горения. Поэтому при использовании суспензий ОВУТ возможно потенциальное существенное снижение температуры сжигания с целью повышения экологических показателей работы котлов ТЭС [243]. Для ВУТ минимальные температуры зажигания могут быть ниже на 20–50 °С, чем для угольной пыли. Это



обусловлено эффектами вскипания воды и соответствующими микровзрывами в порах капель топливных суспензий. Как следствие, можно сделать заключение о том, что и для ВУТ и ОВУТ возможно снижение температур сжигания по сравнению с пылевидным сжиганием углей.

В случае ОВУТ разброс экспериментальных точек в одной серии опытов при идентичных условиях значительно шире, чем для опытов с ВУТ (на основе кеков). Как следствие, аппроксимационные значения на рис. 3.19, б не всегда отражают монотонный рост или снижение соответствующих концентраций. Это обусловлено тем, что жидкий горючий компонент существенно неравномерно прогревается, испаряется и горит в составе ОВУТ. Тем не менее, общая тенденция (в экспериментах с применением мазута и отработанного турбинного масла) роста концентраций выбросов даже при небольшом добавлении отработанных жидких горючих компонентов прослеживалась во всех опытах. За счет варьирования температуры в камере сгорания можно существенно изменять не только концентрации антропогенных выбросов, но и обеспечивать приемлемые энергетические характеристики. При этом, чем меньше содержание летучих компонентов в фильтр-кеках, тем стабильнее энергетические параметры. Если судить по результатам экспериментов, то для фильтр-кеков марок «К» и «Т» более предпочтительно использовать обсуждаемый подход для улучшения экологической обстановки вблизи ТЭС.

Важно отметить основные преимущества снижения температуры в камере сгорания для улучшения экологической обстановки. *Во-первых*, при понижении температуры  $T_g$  существенно уменьшается тепловое напряжение на всех элементах конструкций котла и, как следствие, увеличивается срок службы (их эксплуатации). *Во-вторых*, при использовании фильтр-кеков, а также суспензий ВУТ и ОВУТ температура в камере сгорания снижается по сравнению со сжиганием угля в пылевидном состоянии, так как в составе суспензий содержится вода (расходуется энергия на ее испарение). Это приводит к тому, что изменение температуры в камере сгорания становится

плавным и монотонным на всем протяжении процесса горения топлива. Исключаются скачки температуры, что также приводит к увеличению паркового ресурса (и срока эксплуатации) теплонагруженного оборудования котлов ТЭС. *В-третьих*, многие исследователи считают, что снижение температуры в котле может привести к существенному уменьшению вырабатываемой электрической и тепловой энергии. Анализ показал, что использование технологий, основанных на суспензиях ВУТ и ОВУТ, позволяет минимизировать такие проблемы. Безусловно, уменьшается теплота, передаваемая технологическому теплоносителю (воде или водяному пару), но с течением времени это снижение становится незначительным, так как и у пылеугольных котлов ТЭС регистрируется аналогичное снижение (содержащаяся в суспензиях ВУТ и ОВУТ вода не ухудшает условия и характеристики процессов тепломассопереноса). В частности, измерения концентраций антропогенных выбросов показали, что для суспензий ОВУТ и ВУТ выбросы летучей золы и окислов в несколько раз (по летучей золе в 1.5–2 раза, по окислам от 1.5 до 3 раз) ниже, чем при сжигании углей. Летучая зола и окислы приводят к формированию на всех теплообменных поверхностях топочных камер буферных слоев (зола прикипает, а окислы сильно разъедают металлические поверхности). Такие буферные слои значительно снижают теплопередачу, поскольку золовые отложения характеризуются очень низкой теплопроводностью. Как следствие, в несколько раз (иногда и в десятки раз) снижается тепловой поток (по сравнению с начальными условиями, пока указанный буферный слой не сформировался). Чем дольше котлоагрегат ТЭС эксплуатируется, тем заметнее снижение. Уже через несколько часов эксплуатации котлов ТЭС в процессе сжигания углей тепловосприятие экранных трубопроводов ухудшается на 50–70 % вследствие налипания на их поверхность летучей золы. Важно отметить, что летучая зола при сжигании угля и суспензий ВУТ и ОВУТ отличается по структуре. В частности, установлено, что в экспериментах со сжиганием углей зола представляет более монолитную

структуру, а в опытах с суспензионными топливами интенсивно распадается на большую группу мелких фрагментов. Эти закономерности иллюстрируют, что в случае сжигания угля зола слипается вследствие охлаждения из расплавленного состояния. При сжигании ВУТ и ОВУТ температура в камере сгорания ниже, чем в опытах с углем, к тому же активную роль играет водяной пар, разрыхляющий коксовый остаток и, как следствие, приводящий к формированию рассыпчатой золы. Именно поэтому летучая зола в котлах ТЭС существенно меньше налипает на греющие поверхности трубок при использовании в качестве топлива ВУТ и ОВУТ.

Например, на рис. 3.21 представлены результаты выполненных оценок тепловых потоков на примере экранных труб топочной камеры и труб экономайзера при сжигании угля в традиционном виде (пыли) и при использовании суспензии ВУТ. Тепловой поток через стенку трубы вычислялся по закону Фурье:

$$q = \lambda_b (T_s - T_w) / \delta_b.$$

Толщина стенки  $\delta_b = 2$  мм. Температура внешней поверхности трубок водоподогревателей и экономайзеров  $T_s$  принималась равной температуре дымовых газов (для угля в топочной камере  $700$  °С, в экономайзере  $280$  °С, а для ВУТ  $600$  °С и  $200$  °С для топки и экономайзера, соответственно, с целью учета снижения температуры вследствие испарения воды. Температура пароводяной смеси в экранных трубах  $T_w$  принималась средней и составляла  $100$  °С, а в трубах водяного экономайзера принималась равной  $50$  °С. Коэффициенты теплопроводности: для стали  $30$  Вт/(м·К), а для золовых отложений  $0.14$  Вт/(м·К).

На рис. 3.21 значения  $q$  в начальный интервал времени отражают тепловые потоки в идеальных условиях, т.е. без учета налипания на стенки труб летучей золы [243]. Из анализа основных эксплуатационных проблем котельных агрегатов ТЭС можно сделать заключение о том, что толщина слоя налипающей золы может с течением времени не только быть сопоставимой, но и в несколько раз превышать толщину стенки трубок

пароперегревателей и экономайзеров. Толщина слоя налипшей золы, сформировавшегося при эксплуатации котла в течение 36 часов, может быть принята равной на экранных трубах 0.45 мм, на трубах экономайзера 0.04 мм. В реальных условиях эксплуатации толщина этих слоев может достигать нескольких миллиметров. Формирующийся буферный слой на стенке трубки существенно влияет на условия и характеристики процесса теплопередачи. В этом случае тепловой поток от пламени и дымовых газов к воде в трубке экономайзера рассчитывался по формуле:

$$q=(T_s-T_w)/(\delta_b/\lambda_b+\delta_a/\lambda_a),$$

где  $\delta_a$  и  $\lambda_a$  толщина и коэффициент теплопроводности буферного слоя (летучей золы), соответственно.

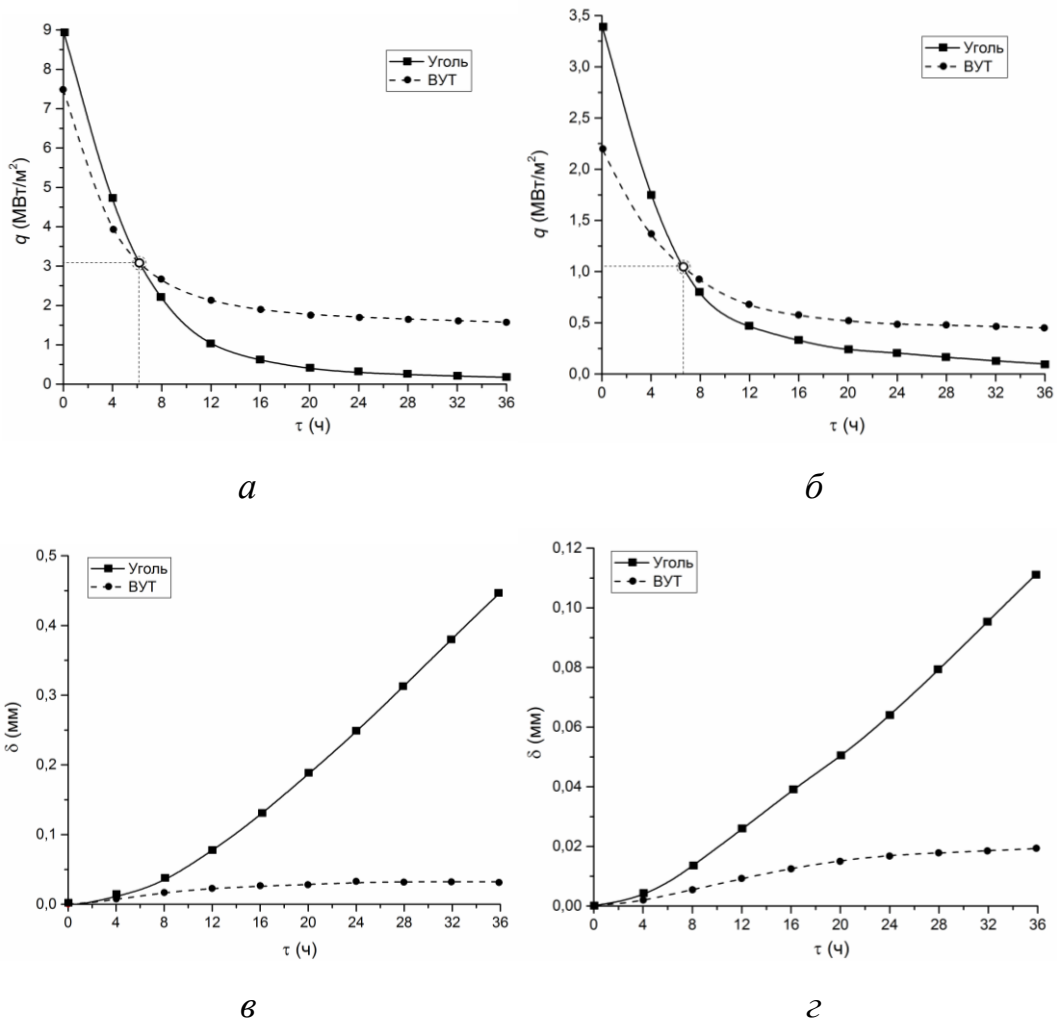


Рисунок 3.21. Результаты численных оценок [243] изменения в течение времени эксплуатации теплового потока к воде, нагреваемой в экранных

трубах топочной камеры (а) и трубках экономайзера ТЭС (б) дымовыми газами, при использовании разных видов топлив, а также соответствующая этому времени эксплуатации и поверхности теплообмена толщина золовых отложений (в, г)

На рис. 3.21 видно, что в начальный момент времени отличие тепловых потоков при сжигании угля и ВУТ можно считать существенным. Но с течением времени оно минимизируется. Как следствие, основные энергетические характеристики становятся сопоставимыми. Время сближения этих параметров зависит от группы факторов. В первую очередь, следует отметить содержание золы в угольном топливе. Вторым фактором является учет интенсивности прогрева воды в трубках. Этот эффект изменит внешний вид кривых на рис. 3.21 и снизит время, соответствующее их пересечению (так как расчет проведен при условии  $T_w = \text{const}$ ). Третьим фактором, безусловно, являются свойства материала и толщина стенок трубок, расположенных в камерах сгорания и шахтах с уходящими дымовыми газами. Уже в течение нескольких дней может проявиться преимущество применения суспензий ВУТ и ОВУТ по сравнению с углем (рис. 3.21, а, б) даже по энергетическим критериям.

Для минимизации потерь энергии, обусловленных налипанием летучей золы и опасными химическими реакциями окислов, приходится либо останавливать работу котельных агрегатов ТЭС и очищать поверхности соответствующих труб (на сегодняшний день разработано много механических и химических методов), либо применять специализированные очистные технологии с впрыском в топочную камеру различных химических реагентов (как в составе топлив, так и при специализированной газовой продувке). Использование химических реагентов не всегда приводит к положительному результату, так как теплонагруженные поверхности достаточны хрупкие (стенки истончаются, особенно при высоких температурах) и быстро выходят из строя под действием реагентов. В случае

применения суспензий ВУТ и ОВУТ, а также снижения температуры в камере сгорания вследствие минимального содержания летучей золы и опасных окислов на поверхности водяных экранов не образуется указанный буферный слой. Тепловой поток не снижается и сохраняется довольно высоким на протяжении длительного периода эксплуатации. К тому же, трубы не подвергаются опасной высокой термической нагрузке. Как следствие, они дольше эксплуатируются, нет необходимости их очищать и останавливать работу котельного агрегата ТЭС.

С течением времени тепловые потоки от продуктов сгорания топлив к водяным экономайзерам становятся сопоставимыми для условий сжигания углей, суспензий ВУТ и ОВУТ. Поэтому все основные энергетические индикаторы становятся практически идентичными. Но суспензии ВУТ и ОВУТ снижают негативные экологические эффекты, продлевают срок службы оборудования. При комплексной оценке их следует считать более рациональными по сравнению с технологиями улавливания опасных окислов и летучей золы. Последние эффективны только в части выбросов в дымовых газах, но они не позволяют продлить срок службы оборудования и минимизировать влияние золы и окислов на работу пароперегревателей и водяных экономайзеров ТЭС.

### **3.10. Относительные показатели эффективности органоводоугольных топлив в сравнении с углем и мазутом**

В соответствии с методикой, описанной в разделе 2.6, проведены расчеты, позволяющие оценить основные энергетические, экологические и технико-экономические показатели сжигания рассматриваемых суспензий в сравнении с угольной пылью [136, 190].

Преимущества топлив с добавлением отходов сельскохозяйственного, деревообрабатывающего, промышленного и коммунального секторов, по сравнению с углем в пылевидном состоянии можно оценить с помощью относительных показателей полезного использования топлив угольных ТЭС

и котельных. Эти показатели [136, 190] учитывают теплоты сгорания, топливные расходы (стоимость) и экологические характеристики сжигания (концентрации оксидов серы и азота) (табл. 3.6).

Далее приведены результаты расчетов при концентрации антропогенных выбросов, зарегистрированных при  $T_g=1000$  °С (т.е. для максимальных значений  $NO_x$  и  $SO_x$ ). Стоимости суспензий определялись пропорционально концентрации компонентов при предположении нулевой стоимости воды, так как для приготовления композиционных жидких топлив можно применять технологические и сточные воды. Стоимости отходов углеобогащения фильтр-кеков принимаются равные нулю, учитываются лишь затраты на транспортировку, которые составляют 0.0058 \$/кг.

В расчетах использовались следующие выражения (п. 2.6):

$$D^{SO_x} = Q_{s\_OBYT}^a / (C_{OBYT} \cdot SO_{x\_OBYT}); D^{NO_x} = Q_{s\_OBYT}^a / (C_{OBYT} \cdot NO_{x\_OBYT});$$

$$D^{NO_x \& SO_x} = D^{SO_x} \cdot D^{NO_x}$$

$$D_{relative} = D^{NO_x \& SO_x}_{OBYT} / D^{NO_x \& SO_x}_{уголь}$$

Таблица 3.6. Характеристики рассматриваемых составов ОБУТ

Состав	Теплота сгорания, МДж/кг	Стоимость, \$/кг	Концентрация $SO_x$ , ппм	Концентрация $NO_x$ , ппм
1 – уголь марки «К»	29.76	0.050	367	466
2 – фильтр-кек «К» 100 %	14.03	0.0058	130	337
3 – фильтр-кек «К» 90 %, отработанное турбинное масло 10 %	17.14	0.014	136	400
4 – фильтр-кек «К» 80 %, отработанное турбинное масло 10 %, сосновые опилки 10 %	17.53	0.014	116	231
5 – фильтр-кек «К» 80 %, отработанное турбинное масло 10 %, кора дуба 10 %	17.53	0.014	108	300
6 – фильтр-кек «К» 80 %, отработанное турбинное масло 10 %, древесный уголь 10 %	18.73	0.043	98	190
7 – фильтр-кек «К» 80 %, отработанное турбинное масло 10 %, лиственный и хвойный опад 10 %	17.63	0.014	96	226

8 – фильтр-кек «К» 80 %, отработанное турбинное масло 10 %, солома 10 %	17.58	0.014	132	213
9 – фильтр-кек «К» 80 %, отработанное турбинное масло 10 %, водоросли 10 %	17.43	0.213	105	330
10 – фильтр-кек «К» 80 %, отработанное турбинное масло 10 %, отходы подсолнечника 10 %	17.43	0.016	110	200
11 – фильтр-кек «К» 85 %, рапсовое масло 15 %	17.55	0.110	73	150
12 – фильтр-кек «К» 80 %, глицерин 20 %	15.02	0.075	146	337
13 – фильтр-кек «К» 80 %, скипидар 20%	20.02	0.265	140	450
14 – фильтр-кек «К» 80 %, биоэтанол 20 %	17.22	0.085	220	330

Получена диаграмма (рис. 3.22), которая позволяет выполнить оценки, являются ли рассматриваемые топлива конкурентными традиционным углям по совокупности нескольких показателей (теплота сгорания, стоимость, антропогенная опасность). На рис. 3.22 горизонтальная штриховая линия соответствует топливу, относительно которого проводится сравнение. Соответственно, если  $D_{relative}$  для какого-либо композиционного топлива имеет значение выше 1, то последнее перспективнее угля по теплоте сгорания, стоимости, экологическим показателям.

Согласно проведенным оценкам (рис. 3.22) можно сделать вывод о том, что наиболее эффективными (с точки зрения экологии, энергетики и экономики) являются суспензии ОБУТ с добавками лиственного и хвойного опада, так как при одной и той же стоимости с фильтр-кеком «К» суспензии с ЛГМ характеризуются пониженными концентрациями основных антропогенных выбросов ( $SO_x$  и  $NO_x$ ), и с точки зрения теплоты сгорания не уступают ВУТ.



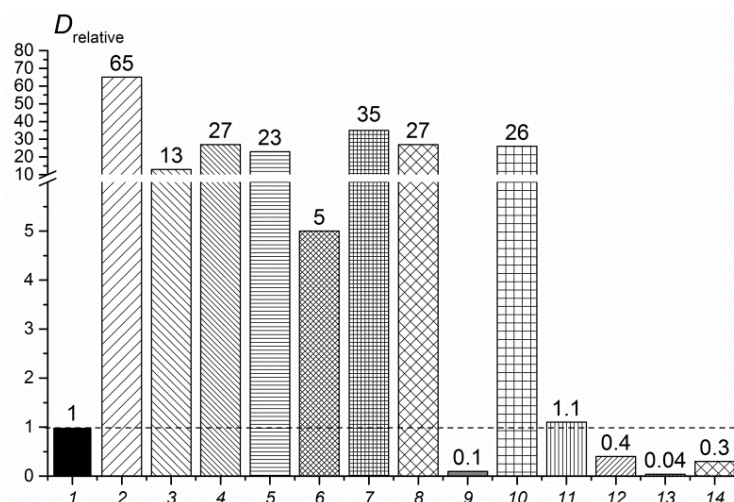


Рисунок 3.22. Относительные показатели эффективности сжигания суспензионных топлив разных компонентных составов (табл. 3.6) по сравнению с каменноугольной пылью

По полученным результатам расчетов можно сделать вывод о том, что опилки, кора, солома и отходы подсолнечника способны существенно повысить экологические, энергетические характеристики сжигания органоводоугольных суспензий за счет специфических особенностей их химического состава и интенсифицирующих реакций, протекающих в ходе горения топлива. Несмотря на высокие экологические показатели применения древесного угля в виде добавки к ОВУТ, объемы его производства в мире недостаточны, и использование его в виде компонента к ОВУТ может усложнить соответствующие процессы и повысить стоимость топлива. Однако масштабы производства предметов из древесины и темпы развития деревообрабатывающей промышленности в мире находятся на высоком уровне. Количество образующихся древесных отходов пропорционально масштабам производства. В этих условиях применение опилок и коры в качестве добавок к композиционным угольным топливам становится перспективным. Одним из основных ограничений при использовании соломы и отходов подсолнечника являются сложности при их транспортировке за счет низкой плотности исходного материала. Хотя ее ресурсы огромны, солома продается только локально, на сегодняшний

момент не практикуется выпуск соломенных пеллетов и продажи их за рубеж. Считается, что брикетирование увеличивает капиталовложения, но не учитывается то, что взамен сокращает транспортные расходы, особенно если предполагается перевозка на большое расстояние. Использование пеллетов упрощает работу на энергетической установке, и значительно освобождает место в хранилищах. Страны, характеризующиеся большими объемами производства растительных отходов (такие как Китай, Россия, США, Бразилия и др.) и возможностью доставки сырья к месту приготовления водоугольных суспензий, могут объективно рассматривать их в качестве компонента ОВУТ.

Возможность использования водорослей в суспензиях ОВУТ ограничена из-за высокого содержания в них азота, а так же из-за сложности добычи (необходимо вручную срезать водоросли под водой (если только их не выносит к берегу)), что является причиной их высокой стоимости (по сравнению с другими растительными добавками).

Выявлено, что топлива с 20 % биоэтанола, скипидара и глицерина имеют существенные преимущества в сравнении с углем. Высокие показатели по выбросам оксидов азота не компенсировались ростом теплотворной способности топлива. Причина по большей части заключается в том, что для этих топлив стоимость и антропогенные выбросы превышают либо сопоставимы с аналогичными параметрами для каменного угля. В этом случае даже высокая теплота сгорания этих суспензий (табл. 3.6) не улучшает итоговый показатель.

Выполнены расчеты относительных энергетических, экологических и экономических показателей совместного сжигания промышленных отходов в составе органоводоугольных топливных композиций в сравнении с угольной пылью. Все рассмотренные составы соответствуют топливам, представленным в п. 3.8 диссертации.

Таблица 3.7. Состав суспензий

№.	Состав
1	100 % фильтр-кек коксующегося угля
2	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % водонефтяная смесь
3	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % нефтешлам
4	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % грунт, загрязненный нефтешламом
5	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % ил из нижней части илонакопителя
6	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % ил из верхней части илонакопителя
7	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % растворитель А
8	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % растворитель В
9	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % этиловый спирт
10	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % смола древесная
11	95 % фильтр-кек коксующегося угля, 5 % песок незагрязненный
12	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % смесь дробины солодовой и хлебной крошки
13	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % яичная скорлупа
14	90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % отходы обработки картофельных корнеплодов

Теплоты сгорания суспензий приведены на рис. 3.23. Концентрации антропогенных выбросов для расчетов выбирались при  $T_g=1000$  °С (рис. 3.15–3.17). Стоимость пыли коксующегося угля принята равной 0.05 \$/kg. Стоимость этанола – 3 \$/kg. Стоимость промышленных отходов принималась равной нулю, учитываются лишь затраты на транспортировку (как и в случае отходов углеобогащения фильтр-кеков), которые составляют 0.0058 \$/кг.

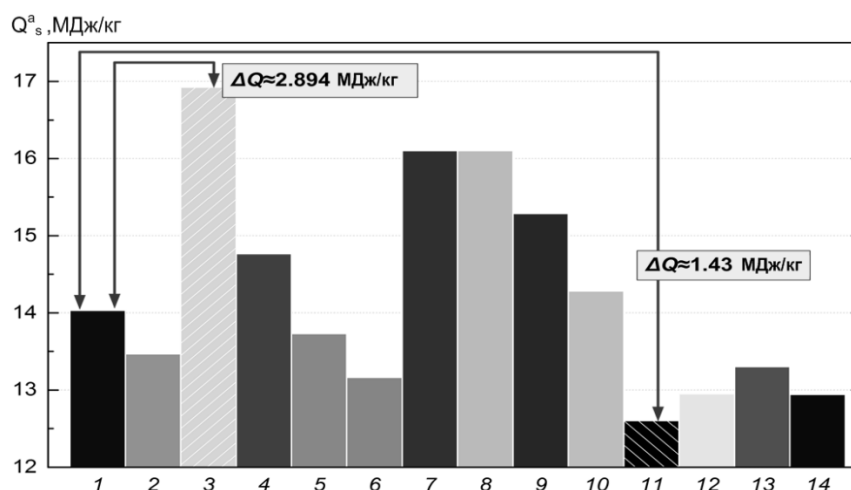


Рисунок 3.23. Удельная теплота сгорания исследуемых суспензий (номера составов в соответствии с табл. 3.7)

С учетом принятых значений выполнены расчеты:

1) 100 % фильтр-кек коксующегося угля:

$$D_{\text{фильтр-кек}}^{NOx} = 14.03 / (0.0058 \cdot 336.61) = 7.19;$$

$$D_{\text{фильтр-кек}}^{SOx} = 14.03 / (0.0058 \cdot 130) = 18.6;$$

$$D_{\text{фильтр-кек}}^{NOx \& SOx} = 133.79.$$

2) ОВУТ 2 (90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % водонефтяная смесь):

$$D_{\text{ОВУТ 2}}^{NOx} = 13.46 / (0.0058 \cdot 426) = 5.45; D_{\text{ОВУТ 2}}^{SOx} = 13.46 / (0.0058 \cdot 197) = 11.78;$$

$$D_{\text{ОВУТ 2}}^{NOx \& SOx} = 64.2.$$

3) ОВУТ 3 (90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % нефтешлам):

$$D_{\text{ОВУТ 3}}^{NOx} = 16.924 / (0.0058 \cdot 450) = 6.48; D_{\text{ОВУТ 3}}^{SOx} = 16.924 / (0.0058 \cdot 250) = 11.67;$$

$$D_{\text{ОВУТ 3}}^{NOx \& SOx} = 75.63.$$

4) ОВУТ 4 (90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % грунт, загрязненный нефтешламом):

$$D_{\text{ОВУТ 4}}^{NOx} = 16.764 / (0.0058 \cdot 265) = 10.9; D_{\text{ОВУТ 4}}^{SOx} = 16.764 / (0.0058 \cdot 120) = 24.09;$$

$$D_{\text{ОВУТ 4}}^{NOx \& SOx} = 262.54.$$

5) ОВУТ 5 (90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % ил из нижней части илонакопителя):

$$D_{\text{ОВУТ 5}}^{NOx} = 13.73 / (0.0058 \cdot 225) = 10.52; D_{\text{ОВУТ 5}}^{SOx} = 13.73 / (0.0058 \cdot 84) = 28.18;$$

$$D_{\text{ОВУТ 5}}^{NOx \& SOx} = 296.47.$$

6) ОВУТ 6 (90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % ил из верхней части илонакопителя):

$$D_{ОВУТ\ 6}^{NOx} = 13.16 / (0.0058 \cdot 250) = 9.07; D_{ОВУТ\ 6}^{SOx} = 13.16 / (0.0058 \cdot 75) = 30.25;$$

$$D_{ОВУТ\ 6}^{NOx\&\;SOx} = 274.4.$$

7) ОВУТ 7 (90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % растворитель А):

$$D_{ОВУТ\ 7}^{NOx} = 16.097 / (0.0058 \cdot 430) = 6.45; D_{ОВУТ\ 7}^{SOx} = 16.097 / (0.0058 \cdot 210) = 13.21;$$

$$D_{ОВУТ\ 7}^{NOx\&\;SOx} = 85.24.$$

8) ОВУТ 8 (90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % растворитель В):

$$D_{ОВУТ\ 8}^{NOx} = 16 / (0.0058 \cdot 420) = 6.57; D_{ОВУТ\ 8}^{SOx} = 16 / (0.0058 \cdot 210) = 13.14;$$

$$D_{ОВУТ\ 8}^{NOx\&\;SOx} = 86.3.$$

9) ОВУТ 9 (90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10% этиловый спирт):

$$D_{ОВУТ\ 9}^{NOx} = 15.287 / (0.035 \cdot 330) = 1.32; D_{ОВУТ\ 9}^{SOx} = 15.287 / (0.035 \cdot 220) = 1.98;$$

$$D_{ОВУТ\ 9}^{NOx\&\;SOx} = 2.62.$$

10) ОВУТ 10 (90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % смола древесная):

$$D_{ОВУТ\ 10}^{NOx} = 14.28 / (0.0058 \cdot 320) = 7.69; D_{ОВУТ\ 10}^{SOx} = 14.28 / (0.0058 \cdot 128) = 19.23;$$

$$D_{ОВУТ\ 10}^{NOx\&\;SOx} = 147.92.$$

11) ОВУТ 11 (95 % фильтр-кек коксующегося угля, 5 % песок незагрязненный):

$$D_{ОВУТ\ 11}^{NOx} = 12.6 / (0.0058 \cdot 230) = 9.44; D_{ОВУТ\ 11}^{SOx} = 12.6 / (0.0058 \cdot 110) = 19.75;$$

$$D_{ОВУТ\ 11}^{NOx\&\;SOx} = 186.43.$$

12) ОВУТ 12 (90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % смесь дробины солодовой и хлебной крошки):

$$D_{ОВУТ\ 12}^{NOx} = 12.95 / (0.0058 \cdot 270) = 8.27; D_{ОВУТ\ 12}^{SOx} = 12.95 / (0.0058 \cdot 127) = 17.58;$$

$$D_{ОВУТ\ 12}^{NOx\&\;SOx} = 145.4.$$

13) ОВУТ 12 (90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % яичная скорлупа):

$$D_{ОВУТ\ 13}^{NOx} = 13.3 / (0.0058 \cdot 179) = 12.8; D_{ОВУТ\ 13}^{SOx} = 13.3 / (0.0058 \cdot 100) = 22.93;$$

$$D_{ОВУТ\ 13}^{NOx\&\;SOx} = 293.52.$$

14) ОВУТ 14 (90 % фильтр-кек коксующегося угля, 10 % отходы обработки картофельных корнеплодов):

$$D_{ОВУТ\ 14}^{NOx} = 12.94 / (0.0058 \cdot 260) = 8.58; D_{ОВУТ\ 14}^{SOx} = 12.94 / (0.0058 \cdot 108) = 20.66;$$

$$D_{\text{ОБУТ } 14}^{\text{NO}_x \& \text{SO}_x} = 177.24.$$

15) Пыль коксующегося угля:

$$D_{\text{уголь}}^{\text{NO}_x} = 27.65 / (0.05 \cdot 466) = 1.18; D_{\text{уголь}}^{\text{SO}_x} = 27.65 / (0.05 \cdot 367) = 1.5; D_{\text{уголь}}^{\text{NO}_x \& \text{SO}_x} = 1.778.$$

На рис. 3.24 представлена диаграмма, иллюстрирующая отношение рассчитанных показателей для суспензий относительно аналогичного показателя для угля. При расчете интегральный относительный показатель для суспензии делился на аналогичный показатель, рассчитанный для каменного угля. Номера столбцов диаграммы (рис. 3.24) соответствуют последовательности расчета относительных показателей эффективности сжигания рассмотренных топлив.

Согласно проведенным оценкам (рис. 3.24) можно сделать вывод о целесообразности использования широкой группы отходов (отходов углеобогащения, нефтедобывающей и нефтехимической отраслей, отходов пищевого и коммунального секторов) для приготовления суспензионных топлив, не уступающих по экологическим, энергетическим и экономическим характеристикам традиционному пылеугольному топливу. Относительные показатели экологической, экономической, энергетической эффективности сжигания для рассматриваемых суспензий в 35–165 раз выше, чем для пылеугольного топлива.

Результаты проведенных расчетов являются первым приближением, не учитывающим детально все затраты. Однако они отражают основной вектор получения потенциальных экономических, энергетических и экономических выгод за счет диверсификации энергетического сектора в направлении совместного сжигания промышленных отходов в составе органоводоугольных топливных композиций.

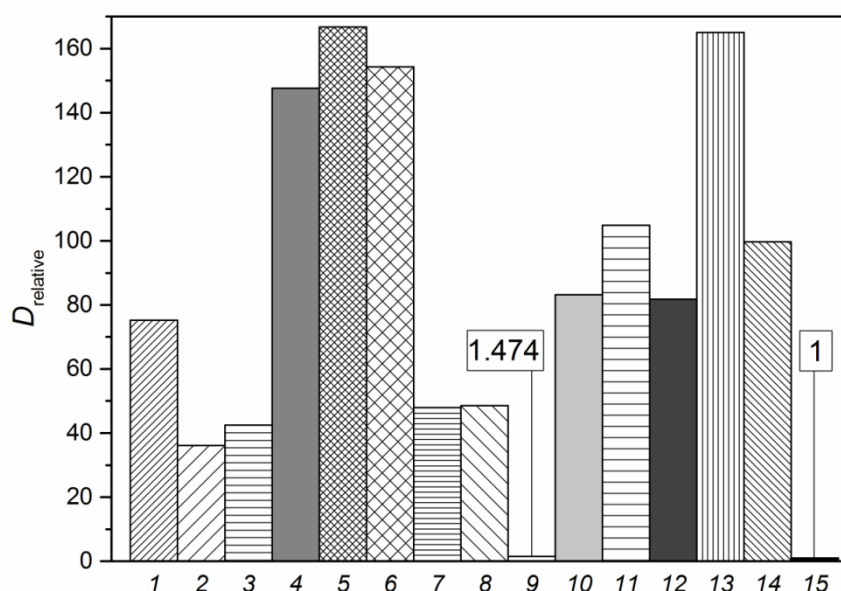


Рисунок 3.24. Относительные показатели эффективности сжигания топлив разных компонентных составов по сравнению с каменноугольной пылью

Сложен выбор компонентного состава суспензий ВУТ и ОВУТ вследствие большого числа меняющихся параметров. Для изучения этих вопросов можно в первом приближении использовать методику представленного выше расчета.

Наиболее рациональным представляется комплексный анализ не только энергетических или экономических показателей замены угля на суспензии ВУТ и ОВУТ, но и учет антропогенных выбросов, формирования зольного остатка. Целесообразным представляется провести такой анализ для топливных композиций с существенно отличающимися составами по стоимости, теплоте сгорания, экологическим индикаторам. В таком случае появится возможность выполнить объективные оценки и развивать современные представления о позитивном экологическом будущем угольной теплоэнергетики при использовании суспензионных топлив.

При комплексном изучении целесообразности применения суспензий ВУТ и ОВУТ вместо угля целесообразно сравнивать количество получаемой энергии при контроле расхода топлива с учетом следующих факторов

(параметров): масса и расход; теплота сгорания; стоимость; концентрация антропогенных выбросов (оксидов серы и азота); масса зольного остатка.

По каждому из перечисленных факторов вычислялись отношения в сравнении с аналогичными индикаторами, соответствующими угольному топливу. Одной из основных задач исследований являлось определение концентраций и свойств компонентов, позволяющих получать перечисленные выше показатели не менее, чем угля. Например, теплота сгорания суспензий ВУТ и ОВУТ традиционно считаются ниже, чем угля. Аналогичные заключения традиционно формулируются по расходу топлива, т.е. для получения идентичного количества тепловой энергии требуются большие массы и расходы суспензий ВУТ и ОВУТ. В диссертационном исследовании рассмотрены возможные способы таких изменений и их последствия.

При выполнении сравнительного анализа рассмотрены составы топливных композиций с существенно отличающимися свойствами. В частности, по результатам экспериментов выбраны 3 фильтр-кека, 3 каменных угля, три типа горючих жидкостей (отработанное турбинное и автомобильное масла, мазут), типичный пластификатор и водопроводная вода (табл. 3.8).

Таблица 3.8. Перечень рассматриваемых углей, суспензий ВУТ и ОВУТ

№	Составы	$Q_{s,v}^a$ , МДж/кг
1	Уголь «Д» 100 %	24.82
2	Фильтр-кек «Д» 100 %	8.31
3	Фильтр-кек «Д» 89 %, отработанное автомобильное масло 10 %, пластификатор 1 %	11.80
4	Уголь «Д» 50 %, вода 34 %, отработанное турбинное масло 15 %, пластификатор 1 %	19.16
5	Уголь «Д» 60 %, вода 29 %, мазут 10 %, пластификатор 1 %	18.83
6	Уголь «К» 100 %	29.76
7	Фильтр-кек «К» 100 %	14.03
8	Фильтр-кек «К» 89 %, отработанное турбинное масло 10 %, пластификатор 1 %	16.99
9	Уголь «К» 50 %, вода 49 %, пластификатор 1 %	14.88
10	Уголь «Т» 100 %	27.65



11	Фильтр-кек «Т» 100 %	16.42
12	Фильтр-кек «Т» 89 %, мазут 10 %, пластификатор 1 %	18.55

Для получения идентичного количества тепловой энергии при использовании углей, суспензий ОВУТ и ВУТ необходима их разная масса. Например, для получения 30 МДж тепла требуется 1.209 кг угля «Д», 1.008 кг угля «К» и 1.085 кг угля «Т», 3.610 кг фильтр-кека «Д», 2.532 кг ОВУТ (фильтр-кек «Д» 89 %, автомобильное масло 10 %, пластификатор 1 %) и т.д. (рис. 3.25).

$$M_{absolute} = 30 \text{ МДж} / Q_{s,v}^a, \text{ кг}; M_{relative} = M_{absolute}^{уголь} / M_{absolute}^{ВУТ(ОВУТ)}.$$

Установлено, что для получения 30 МДж тепла масса угля вне зависимости для марки минимальна. Масса фильтр-кека должна быть в 2–3 раза больше (чем у угля) для получения идентичного количества тепла. С этой точки зрения применение отходов углеобогащения становится не привлекательным, так как они обладают меньшими показателями по теплоте сгорания (табл. 3.8) и, следовательно, их необходимо затратить в несколько раз больше чем традиционного пылеугольного топлива. Но добавление 10–15 % жидкого горючего компонента позволяет понизить разрыв между углем и ВУТ, приближая их расходы к близкому показателю (1.5 кг для получения 30 МДж тепла). Это обусловлено тем, что отработанные масла, мазут, водонефтяные эмульсии и многие другие нефтепродукты характеризуются высокой теплотой сгорания (в среднем 40 МДж/кг) (табл. 2.5). Их добавление в суспензии даже на основе отходов углеобогащения приведет к достаточно существенному росту теплотворной способности и температуры горения полученной топливной смеси. Это является основным фактором, обосновывающим использование жидких горючих нефтепродуктов в составах ОВУТ на основе отходов (например, флотационных угольных отходов).

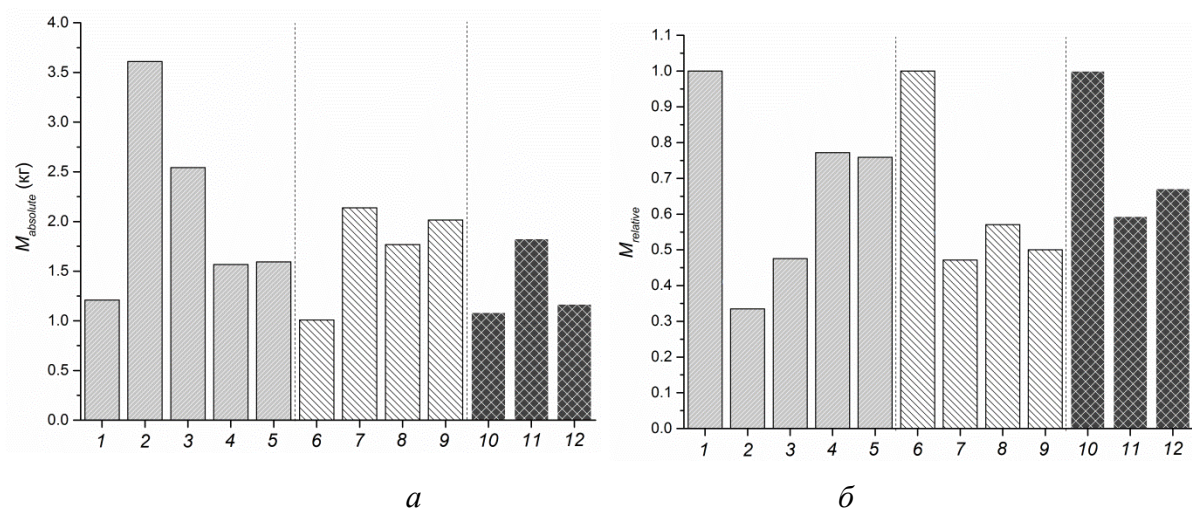
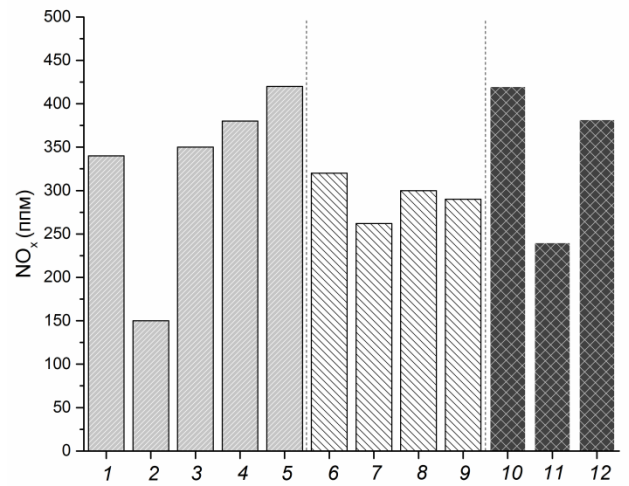
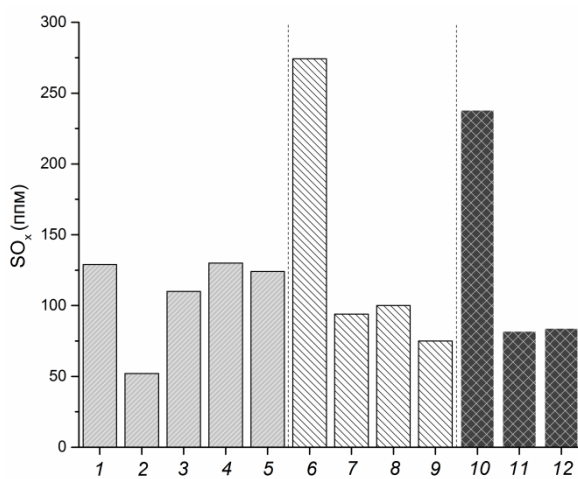


Рисунок 3.25. Абсолютные (а) и относительные (б) значения типичных масс топлива (ВУТ, ОБУТ, уголь) для получения идентичного количества тепловой энергии (при варьировании свойств компонентов и их концентраций)

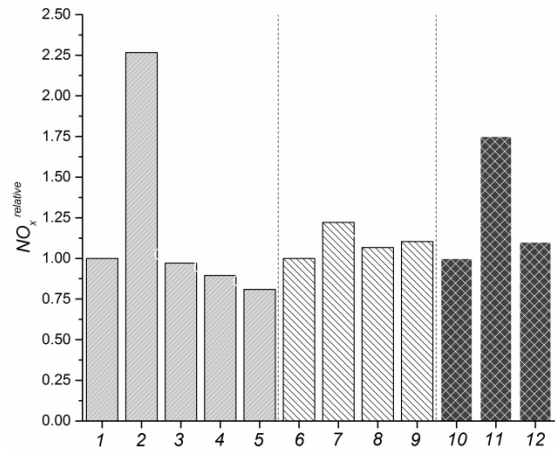
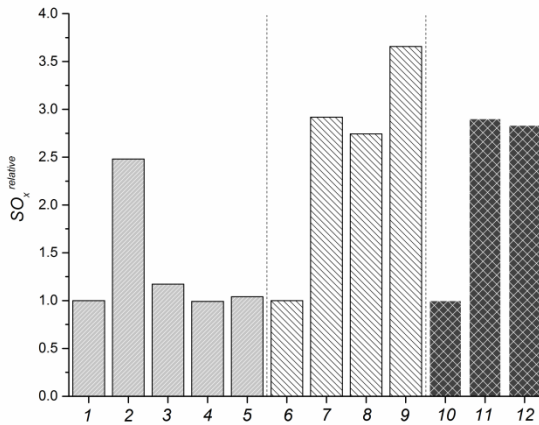
При известной скорости подачи (распыла) топлива в камеру сгорания из полученных результатов по массам можно рассчитать расход подаваемого форсунками топлива.

Следующий рассмотренный фактор – антропогенные выбросы ( $SO_x$  и  $NO_x$ ), образующиеся при сжигании углей, ВУТ и ОБУТ. На рис. 3.26 приведены абсолютные и относительные значения экспериментально измеренных концентраций оксидов серы и азота при сжигании суспензий ВУТ и ОБУТ при температуре в зоне горения  $T_g = 900$  °С:

$$SO_x^{relative} = SO_x^{absolute \text{ уголь}} / SO_x^{absolute \text{ ВУТ(ОБУТ)}}, \quad NO_x^{relative} = NO_x^{absolute \text{ уголь}} / NO_x^{absolute \text{ ВУТ(ОБУТ)}}.$$



*a*



*б*

Рисунок 3.26. Абсолютные (*a*) и относительные (*б*) концентрации антропогенных выбросов (оксидов серы и азота) при сжигании суспензий ВУТ и ОВУТ, а также углей разных марок при варьировании температуры горения

Еще одним немаловажным фактором при выборе углеродного топлива является количество золы, образующейся после его сгорания. Рис. 3.27 иллюстрирует абсолютные и относительные значения массы зольного остатка при сжигании объема суспензий ВУТ, ОВУТ и угля для получения идентичного количества тепловой энергии:

$$M_{relative}^{ash} = M_{absolute}^{ash\_уголь} / M_{absolute}^{ash\_ВУТ(ОВУТ)}.$$

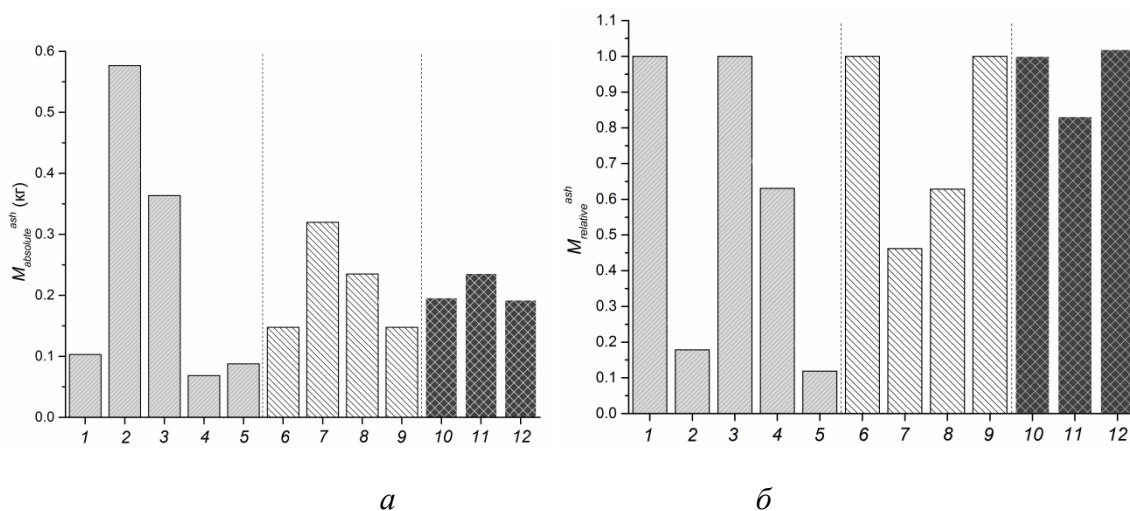


Рисунок 3.27. Абсолютные (а) и относительные (б) значения массы зольного остатка при сжигании объема суспензий ВУТ и ОВУТ, позволяющего получить идентичное количество тепловой энергии при сжигании угля

Установлено, что в результате сжигания водоугольных суспензией на основе фильтр-кеков масса зольного остатка в несколько раз больше, чем при сжигании угля. Это хорошо видно на примере угля «Д» и фильтр-кека соответствующей марки. За счет высокого содержания золы в своем составе (табл. 3.8) и большей массы (рис. 3.25) объем золы, образующейся при сжигании, в 5.5 раз выше, чем у угля. Для двух других составов ВУТ приготовленных из отходов углеобогащения, показатель по массе образовавшейся золы превышает не в более чем 1.2–2.25 раз аналогичный показатель для угля (рис. 3.27, б). Замещение более 35 % угольного компонента топлива приводит к естественному снижению массы зольного остатка. Введение в состав топлива жидких горючих компонентов позволяет уменьшить недожог. Это заключение наглядно подтверждается на примере фильтр-кека «Т» и приготовленного на его основе ОВУТ с 10 % мазута. Достаточно высокая зольность (21.20 %) и низкое количество летучих (16.09 %) у исходного фильтр-кека «Т» обеспечивают снижение общего объема летучих, формирующихся при термическом разложении органической массы угля. Последнее приводит к относительному

«недогреву» капли топлива и значительному недожогу. Добавление в состав ОВУТ жидкого горючего компонента (10 % мазута) компенсирует уменьшение объема летучих и снижает недожог (рис. 3.27, б). В этом проявляется одно из преимуществ ОВУТ по сравнению с ВУТ.

Основополагающие факторы, влияющие на выбор вида топливного компонента и композиции в целом, как правило, определяются потребителем в зависимости от целей, решаемых задач и требований. Наиболее распространенной является задача выбора топлива с максимальной теплотой сгорания при наименьшей стоимости. Поэтому для определения целесообразности применения суспензий ВУТ и ОВУТ вместо угля необходимо сравнивать стоимости полученных топлив. При расчете абсолютных и относительных значений стоимости суспензий ВУТ и ОВУТ, угля (рис. 3.28) использовались средние стоимости компонентов.

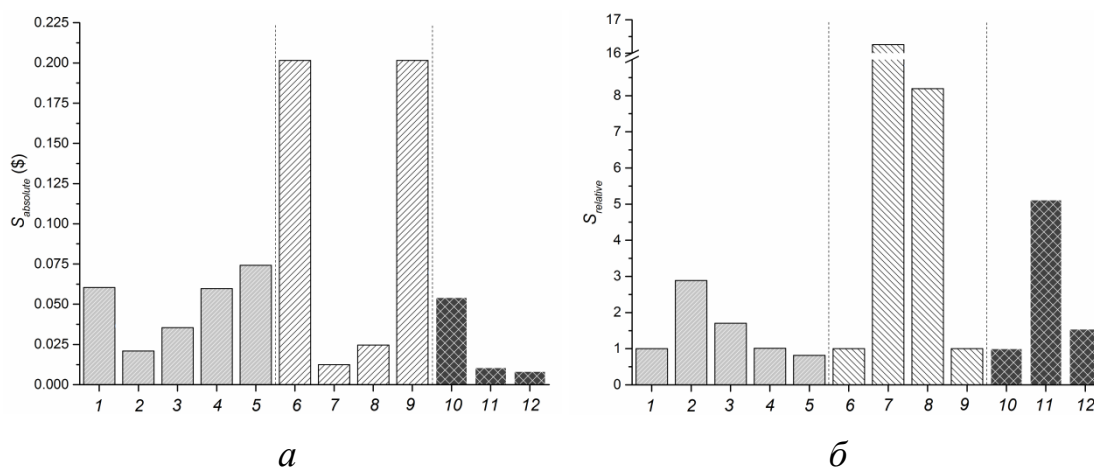


Рисунок 3.28. Абсолютные (а) и относительные (б) значения стоимости суспензий ВУТ и ОВУТ, угля, необходимых для получения идентичного количества тепловой энергии

Наибольший экономический эффект наблюдается при использовании фильтр-кеков и ОВУТ на их основе. В настоящее время стоимость отходов углеобогащения мала в связи с ограниченной сферой их применения (малая доля таких отходов используется в процессе строительства дорог) и выражается лишь в стоимости транспортировки. Однако при увеличении

спроса на сырье возможен рост цен, но не более 10–15 % от цены исходного угля. Также в связи с тем, что в составе ОВУТ могут использоваться различные отходы производства, стоимость их не фиксирована и может меняться в зависимости от конкретного поставщика. С точки зрения экономики и энергетики наибольшие преимущества достигаются при переходе на сжигание ОВУТ с отработанными турбинным и автомобильным маслами, т.к. эти составы имеют наибольший приоритет по соотношению теплоты сгорания топлива к стоимости входящих в него компонентов.

Изученные в диссертации варианты составов топливных композиций позволили выделить достаточно широкие диапазоны варьирования основных параметров процессов использования ОВУТ (стоимость, теплота сгорания, количество выбросов и другие). На основе всех полученных данных рассчитан относительный параметр, учитывающий все ранее описанные показатели (рис. 3.29, а):

$$A_{relative} = M_{relative} \cdot SO_x^{relative} \cdot NO_x^{relative} \cdot M_{relative}^{ash} \cdot S_{relative}.$$

Для оценки вклада отдельной составляющей (расхода, теплоты сгорания, стоимость, концентраций  $NO_x$  и  $SO_x$ , массы зольного остатка) представлен еще один подход расчета комплексного критерия. Обобщенный интегральный показатель, учитывающий основные экологические, экономические и энергетические характеристики, представляется в виде суммы описанных выше показателей:

$$A_{relative}^* = M_{relative} + SO_x^{relative} + NO_x^{relative} + M_{relative}^{ash} + S_{relative}.$$

Используя это выражение можно наглядно оценить, в сторону каких характеристик (экологических, экономических или энергетических) смещается акцент при использовании разного вида добавок к ОВУТ (рис. 3.29, б).



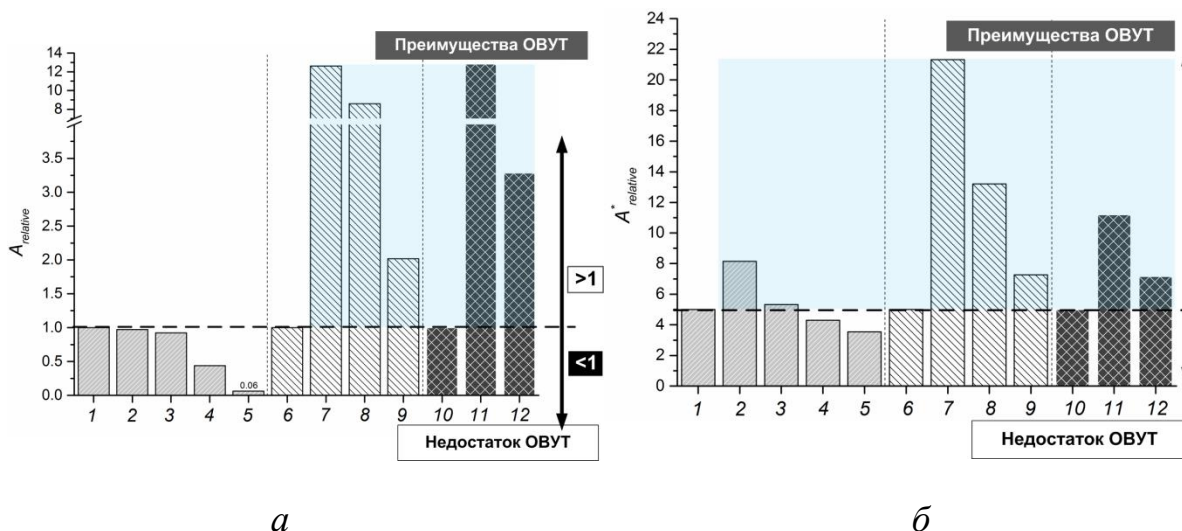


Рисунок 3.29. Значения комплексного относительного безразмерного параметра, иллюстрирующего основные преимущества и недостатки суспензий ВУТ и ОВУТ в сравнении с углем (*a* – при перемножении относительных индикаторов, *б* – при сложении относительных индикаторов)

Из всех представленных образцов лишь составы на основе угля «Д» и фильтр-кека данной марки показали не удовлетворительные результаты по причинам своих теплотехнических особенностей (низкой теплоты сгорания, высокой зольности). Для остальных составов полученные результаты комплексного анализа развивают представления о перспективах замены традиционного пылеугольного топлива на суспензии ВУТ и ОВУТ на основе отходов угле и нефтепереработки.

В соответствии с диаграммами, представленными на рис. 3.29, видно, что независимо от способа расчета весового показателя (через сумму или произведение) приоритет за суспензиями, приготовленными на основе отходов угле- и нефтепереработки переработки, сохраняется. Анализируя вклад каждого отдельного компонента, установлено, что преимущество суспензий на основе фильтр-кеков обусловлено их низкой стоимостью ( $S_{relative}$ ). Также в расчете обобщённого показателя  $A_{relative}^*$  степень влияния показателей  $SO_x^{relative}$  и  $NO_x^{relative}$  значительна.

Выполненные оценки являются основой для широкого вовлечения отходов в составе ОБУТ и усиления их позиций в большой и малой энергетике в ближайшем будущем, за счет снижения экологической нагрузки, задействования в теплоэнергетике всех видов отходов углепереработки, снижения скорости разведки и разработки новых месторождений угля и нефти.

### **3.11. Расчеты газовых антропогенных выбросов при сжигании одиночной капли и аэрозольного потока суспензионного топлива**

Ввиду конструктивных особенностей экспериментального стенда не все параметры и факторы можно варьировать в экспериментах. По этой причине в рамках диссертационных исследований на базе проведенных экспериментов разработана модель с использованием пакета математического моделирования «Ansys» с применением хорошо известных модулей и блоков. Основные константы скоростей фазовых превращений, химических реакций, прогрева топлива и др. скорректированы с учетом экспериментально полученных данных. В настоящем разделе приведены основные результаты математического моделирования.

#### **3.11.1. Описание модели**

При разработке математической модели использовались следующие стандартные модели «Ansys». В частности, при помощи этих моделей рассчитывалась температура с использованием уравнения энергии в «Ansys» [244]. Уточнение уравнения энергии происходит в дополнительно подключаемых моделях («Viscous model» и «Species model»).

Для численного моделирования турбулентного потока использована стандартная  $k-\epsilon$  модель [245], которая является базовым звеном в практических инженерных расчетах и представляет собой полуэмпирическую модель, основанную на модельных уравнениях переноса



кинетической энергии турбулентности  $k$  и скорости ее диссипации  $\varepsilon$ .  
Уравнения расчета параметров  $k$  и  $\varepsilon$  [244]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon - Y_M + S_k,$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \varepsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} + S_\varepsilon.$$

Учет химических реакций осуществлялся с помощью модели «Finite-rate/Eddy-Dissipation» [244], реализуемой в «Species model». Наиболее простой способ определить величину скорости реакций  $R_{i,r}$  – использование уравнения Аррениуса. Такой подход дает неточные результаты для турбулентного горения вследствие нелинейности, но может применяться для относительно медленного горения с небольшими турбулентными флуктуациями. Более точная и широко используемая в настоящее время модель, предложенная Магнуссеном и Хьяртагером, базируется на предположении о вихревой диссипации («Eddy Dissipation»). Она устанавливает связь между скоростью реакции и скоростью диссипации вихрей реагентов и продуктов горения.

Для быстрых химических превращений скорость образования продуктов сгорания должна определяться критерием, связанным с временем протекания процессов смешения горючего и окислителя. Поскольку поток турбулентный, таким критерием выступит связь параметров  $\varepsilon$  и  $k$  турбулентного потока. В этой модели скорость реакции  $R_{i,r}$  находится из лимитирующего значения двух уравнений [244]:

$$R_{i,r} = v'_{i,r} M_{\omega,i} A \rho \frac{\varepsilon}{k} \min \left( \frac{Y_R}{v'_{R,r} M_{\omega,R}} \right);$$

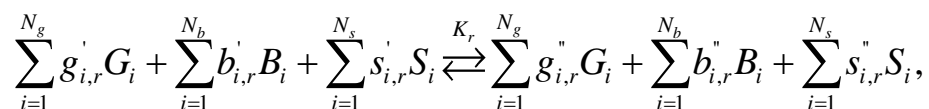
$$R_{i,r} = v'_{i,r} M_{\omega,i} A B \rho \frac{\varepsilon}{k} \frac{\sum_P Y_P}{\sum_j^N v''_{j,r} M_{\omega,j}}.$$

В этих уравнениях скорость химической реакции определяется временем образования крупного вихря,  $k/\varepsilon$ , как и в модели вихревого разрыва Сполдинга [247]. Ограничение модели заключается в том, что зажигание происходит сразу же, как только начинается расчет. Во избежание этого, в «Ansys» предусмотрена модель конечной скорости / вихревой диссипации, в которой рассчитываются как скорость Аррениуса, так и скорости реакции вихревых диссипаций. Результирующая скорость реакции принимается за минимум этих двух скоростей. На практике скорость Аррениуса действует как кинетический «переключатель», предотвращая реакции и стабилизируя пламя. В момент воспламенения, скорость вихревой диссипации обычно меньше, чем скорость Аррениуса, и реакции смешения ограничены.

В турбулентных потоках массовая диффузия вычисляется следующим образом [244]:

$$\vec{J}_i = -\left(\rho D_{i,m} + \frac{\mu_t}{Sc_t}\right) \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T}.$$

Для газофазных реакций скорость определяется на основе баланса объемов, а скорости образования и разложения химических компонентов являются исходным параметрами в уравнениях сохранения вещества. Для реакций на поверхности скорость адсорбции и десорбции определяется как химической кинетикой, так и диффузией к поверхности и от поверхности. Таким образом, реакции на поверхности топлива создают источники и поглотители химических веществ в газовой фазе, а также на реагирующей поверхности [244]. Рассмотрим реакцию на поверхности, представленную в общем виде:



где  $G_i$ ,  $B_i$ , и  $S_i$  представляют собой компоненты газовой фазы, объемные (или твердые) и поверхностно-адсорбированные (или локальные) компоненты, соответственно.  $N_g$ ,  $N_b$ , и  $N_s$  – это общее число компонентов.  $g'_{i,r}$ ,  $b'_{i,r}$ , и  $s'_{i,r}$  –

стехиометрические коэффициенты для каждого  $i$ -реагентов, участвующих в реакциях,  $g''_{i,r}$ ,  $b''_{i,r}$  и  $s''_{i,r}$  являются стехиометрическими коэффициентами для  $i$ -продуктов реакций.

Скорость реакции определяется из выражения [244]:

$$R_r = k_{f,r} \left( \prod_{i=1}^{N_g} C_i \Big|_{\text{wall}}^{n'_{i,g,r}} \right) \left( \prod_{j=1}^{N_s} S_j \Big|_{\text{wall}}^{n'_{j,s,r}} \right).$$

Предполагалось, что скорость реакции не зависит от концентрации объемных (твердых) веществ. Константа скорости реакции ( $k_{f,r}$ ) вычислялась с использованием выражения Аррениуса [244]:

$$k_{f,r} = A_r T^{\beta_r} e^{-E_r/RT}.$$

В таблице 3.9 представлены химические реакции, учитываемые при моделировании процессов зажигания ВУТ (ОВУТ).

Таблица 3.9. Описание химических реакций

№	Газофазное горение
1	$\text{ВУТ(ОВУТ)} + 2.58 \times \text{O}_2 = 1.62 \times \text{CO} + 2.08 \times \text{H}_2\text{O} + 0.0605 \times \text{N}_2 + 0.0263 \times \text{SO}_2$
2	$\text{CO} + 0.5 \times \text{O}_2 = \text{CO}_2$
3	$\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$
№	Гетерогенное горение
1	$\text{C(s)} + 0.5 \times \text{O}_2 = \text{CO}$
2	$\text{C(s)} + \text{CO}_2 = 2 \times \text{CO}$
3	$\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}$

Расчет температуры частицы учитывал конвективный и радиационный теплообмен с окружающим газом. Для определения скорости выхода летучих использовался одностадийный механизм, основанный на выражении типа Аррениуса с обобщенными кинетическими константами. Скорость горения коксового остатка определялась с учетом характера подвода окислителя к реагирующей поверхности и кинетикой реагирования.

Построение геометрии и сетки выполнялось с помощью подпрограммы «Ansys Design Modeler» и встроенного сеточного генератора «Ansys

Meshing» на базе платформы «Workbench», которые позволяли создавать расчетную сетку (рис. 3.30).

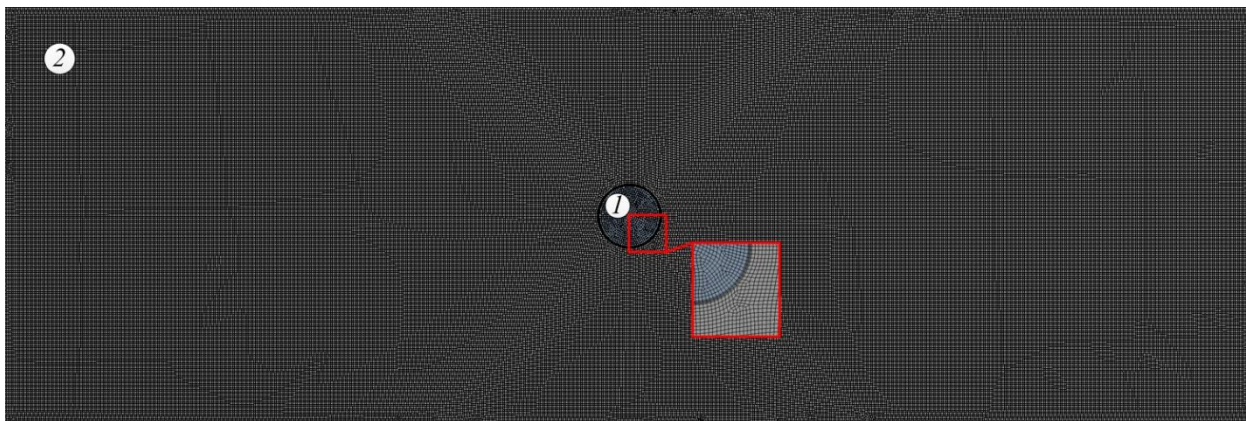
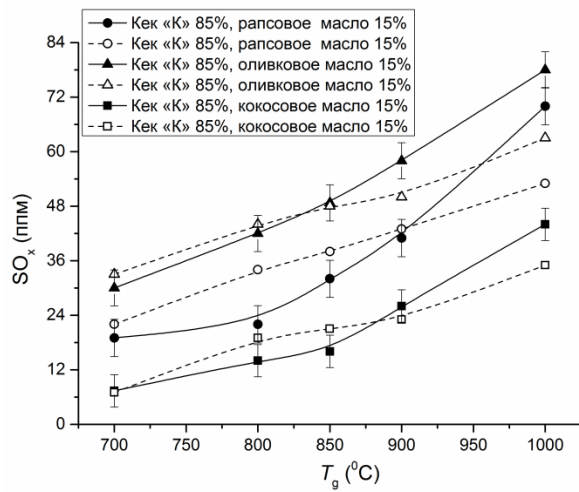


Рисунок 3.30. Схема области решения: 1 – капля ВУТ (ОВУТ); 2 – высокотемпературный поток воздуха

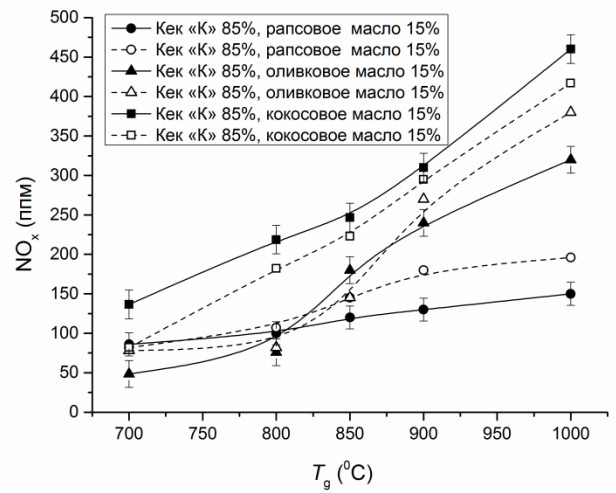
Создание сеточной модели является неотъемлемой частью процесса математического моделирования. Качество расчетной сетки влияет на точность, сходимость и скорость получения решения. Время, необходимое для создания сетки, часто занимает значительную долю общего времени выполнения расчетов. Для решения поставленной задачи тепломассопереноса использовались временные шаги  $\Delta t=0.1$  с и координатные шаги  $\Delta x_{\min}=\Delta y_{\min}=0.01$  мм,  $\Delta x_{\max}=\Delta y_{\max}=0.05$  мм. Вблизи границ фазового перехода координатная сетка для повышения точности расчетов сгущалась (до  $\Delta x=\Delta y=\Delta r=0.001$  мм).

### 3.11.2. Результаты расчетов

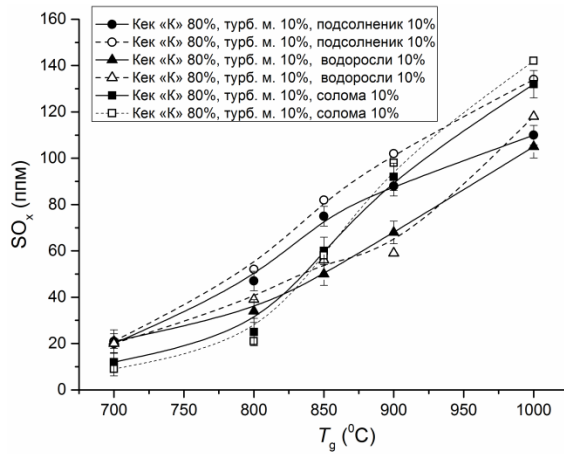
На рис. 3.31 представлены результаты сравнения экспериментальных и теоретических исследований концентраций основных антропогенных выбросов, образующихся при горении суспензий ВУТ и ОВУТ разных компонентных составов.



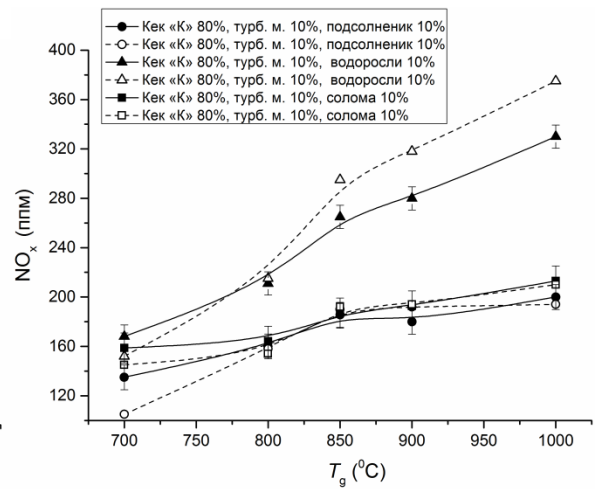
*a*



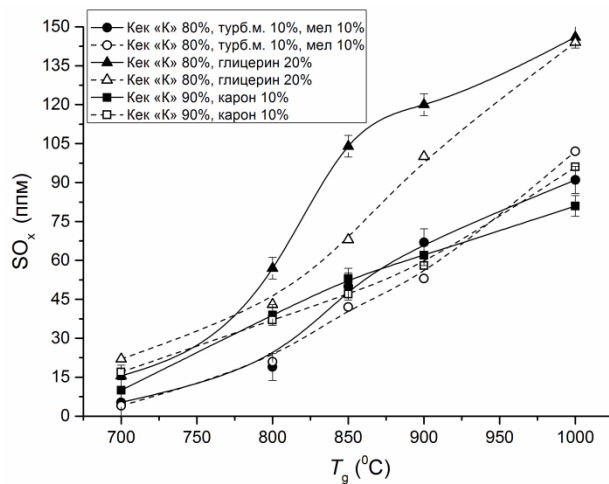
*б*



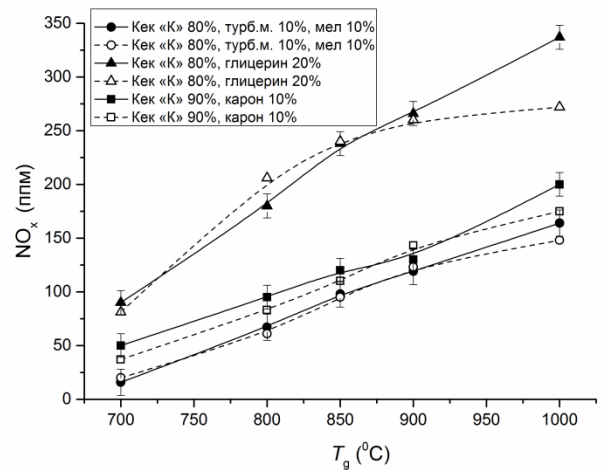
*в*



*г*



*д*



*е*

Рисунок 3.31. Сравнение расчетных (пунктирная) и экспериментальных (сплошная) данных о концентрации оксидов серы (*a, в, д*) и азота (*б, г, е*) в зависимости от температуры в камере сгорания

Экспериментальные и расчетные температурные зависимости концентраций основных антропогенных выбросов хорошо согласуются и имеют характерный максимум в зоне высоких температур (1000 °С). Наилучшая сходимость достигается в области температур 700–800 °С. В среднем величина отклонения составляет не более 15–20 %. Этот результат подтверждает качественное соответствие расчетных и экспериментальных значений, адекватность используемой модели, а также возможность ее использования для водоугольных топливных композиций с существенно отличающимся компонентным составом.

В рамках диссертационных исследований проведено численное моделирование для получения зависимостей экологических характеристик сжигания перспективных суспензий ОБУТ от концентрации окислителя в зоне горения, скорости движения потока окислителя, размера капли топлива и от способа сжигания (одиночная капля, аэрозоль и слой). Результаты численного моделирования показаны на примере оксида азота.

На рис. 3.32, *а* приведены тренды изменения концентраций  $\text{NO}_x$  в течение заданного времени ( $t=30$  с) в зависимости от концентраций окислителя в зоне горения.

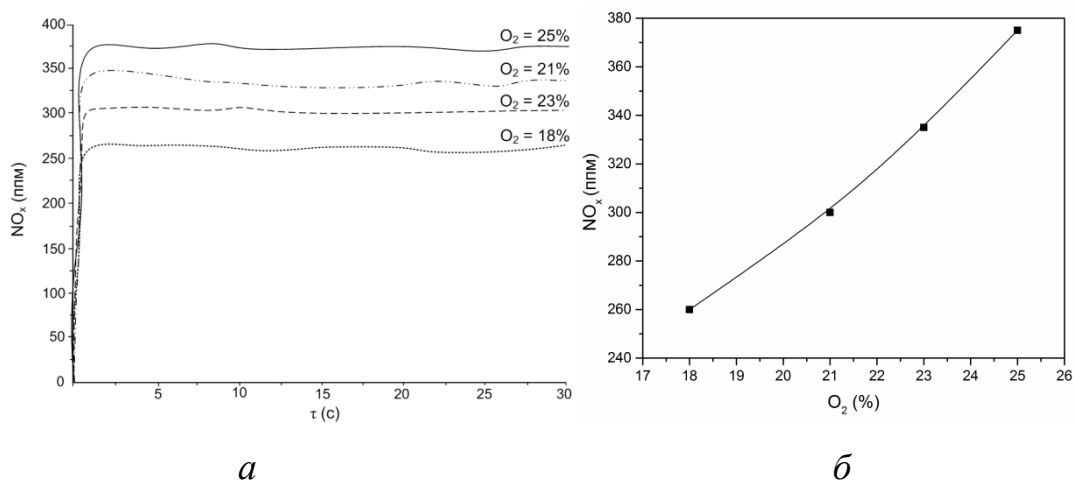


Рисунок 3.32. Тренды изменения концентрации  $\text{NO}_x$  в процессе горения топлива (*а*); зависимость концентрации  $\text{NO}_x$  от концентрации окислителя в зоне горения (*б*) (состав ОБУТ: фильтр-кек «К» 40 %, вода 50 %, мазут 10 %;  $U_g=0.5$  м/с;  $T_g=627$  °С;  $R_d=1$  мм)

На рис. 3.31, б видно, что образование окислов азота пропорционально количеству присутствующего кислорода, который обеспечивает благоприятные условия для окисления азота в воздухе. В случае снижения доли кислорода сокращаются объемы образующихся термических и топливных оксидов. Наилучший результат с этой точки зрения наблюдается при 18 % кислорода. Но низкие уровни избытка воздуха в зоне пламени приводят к увеличению выбросов канцерогенных веществ, твердых частиц и окиси углерода, что является причиной интенсивного дымообразования. Также регулирование образования  $\text{NO}_x$  подобным путем в ряде случаев может интенсифицировать высокотемпературную сульфидную коррозию экранов в топочной камере и зашлакованность топки. Несмотря на это сжигание топлив с малыми избытками воздуха является одним из самых распространенных способов снижения выбросов окислов азота [248]. Высокий уровень избыточного кислорода способствуют более стабильному горению и высокой термической эффективности камеры сгорания при сжигании топлива.

Выполненные теоретические оценки показали, что помимо концентрации окислителя значительное влияние на выход оксидов азота при сжигании ОБУТ оказывает скорость движения потока разогретого воздуха (рис. 3.33). Выделенная особенность обусловлена тем, что с ростом скорости движения окислителя увеличивается количество тепловой энергии, подводимой к капле [249]. Последнее приведет к интенсификации всех стадий зажигания и горения капель ОБУТ, что объясняется увеличением скорости обтекания воздухом частицы топлива и влечет за собой увеличение скорости реакции горения и окисления топливного азота до соответствующих оксидов.

Проведенные численные исследования показали, что увеличение размера капли ( $R_d$ ) в диапазоне 0.1–1 мм приводит к линейному росту концентраций  $\text{NO}_x$ , образующихся в окрестности капли. Их значения для исследованных составов ОБУТ изменялись в диапазоне от 0 до 350 ппм. При

увеличении  $R_d$  возрастает концентрация вдуваемых с поверхности капли в окружающую среду продуктов термического разложения и испарения жидких горючих и негорючих компонентов. В результате, скорость реакции окисления парогазовой смеси (в частности азота) возрастает относительно аналогичных значений для капель меньшего размера.

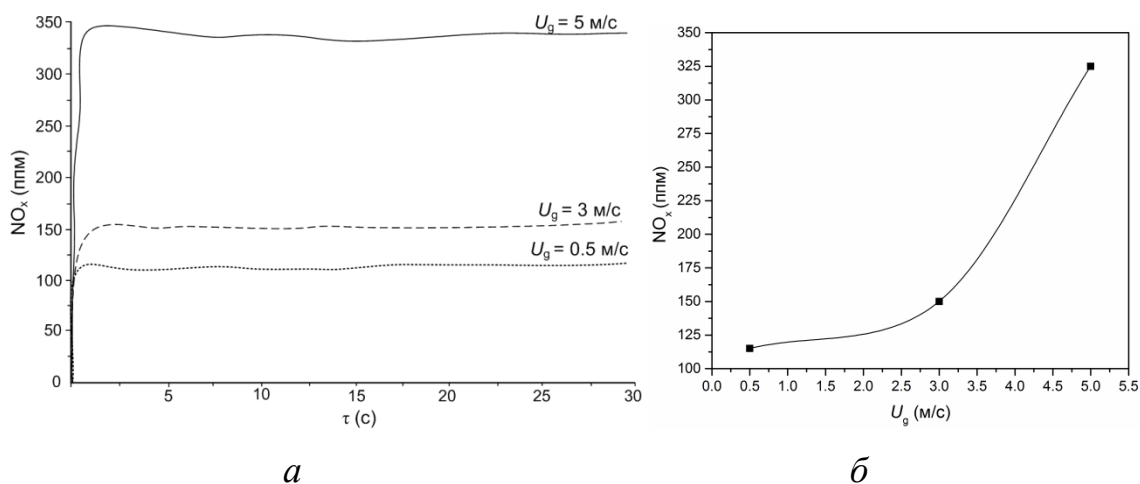


Рисунок 3.33. Тренды изменения  $NO$  в процессе горения топлива (а); зависимость концентрации  $NO$  от скорости потока окислителя (б) (состав ОВУТ: фильтр-кек «К» 40 %, вода 50 %, мазут 10 %;  $O_2=21$  %;  $T_g=627$  °С;  $R_d=1$  мм)

При варьировании размеров частицы в диапазоне от 1 мм до 2.5 мм на участке 1–1.5 мм наблюдалось плавное нелинейное увеличение концентрации  $NO_x$ , после чего они начали падать до уровня 325 ппм. Основной причиной, скорее всего, является то, что вследствие значительного увеличения размеров капли повышается площадь поверхности, с которой испаряется влага. Это приводит к росту расхода энергии на парообразование в приповерхностном слое капли. Как следствие, снижается температура окислителя в окрестности капли.



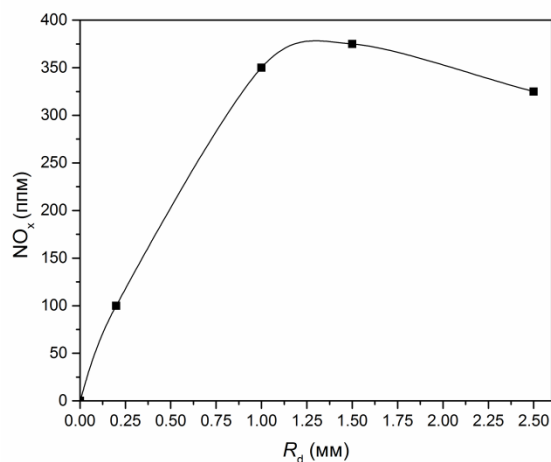


Рисунок 3.34. Зависимость концентрации  $NO_x$  от начального размера капли ОВУТ (состав ОВУТ: фильтр-кек «К» 40 %, вода 50 %, мазут 10 %;  $O_2=21$  %;  $T_g=627$  °C;  $U_g=0.5$  м/с)

Предложенный теоретический подход к исследованию экологических последствий сжигания суспензионного топлива, позволяет установить и сопоставить концентрации основных антропогенных выбросов, в частности,  $NO_x$ , образующиеся при сжигании одиночной капли, полидисперсного потока частиц топлива, а также навески топлива, необходимой для организации слоевого сжигания.

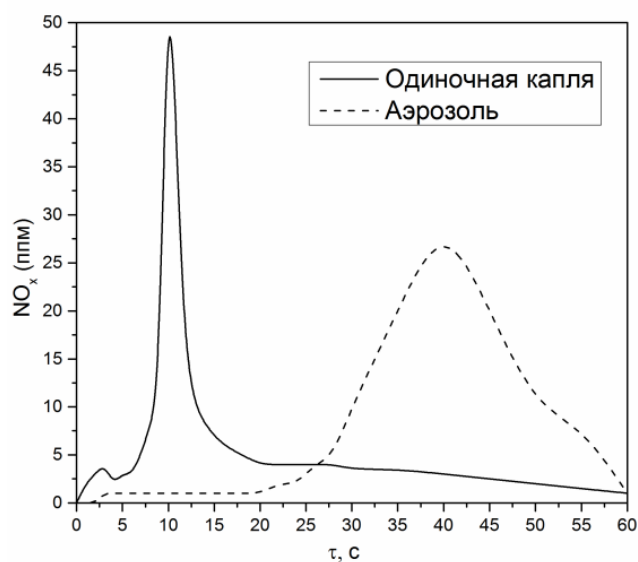


Рисунок 3.35. Зависимость концентрации  $NO$  от способа сжигания (состав ОВУТ: фильтр-кек «К» 40 %, вода 50 %, мазут 10 %;  $O_2=21$  %;  $T_g=627$  °C;  $U_g=0.5$  м/с; одиночная капля  $R_d=1$  мм; аэрозоль  $R_d=100$  мкм)

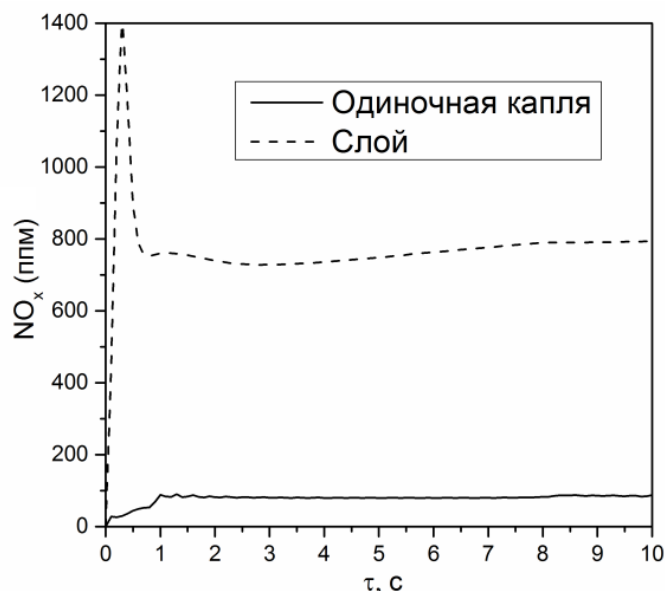


Рисунок 3.36. Зависимость концентрации  $NO_x$  от способа сжигания (состав ОВУТ: фильтр-кек «К» 40 %, вода 50 %, мазут 10 %;  $O_2=21$  %;  $T_g=827$  °С;  $U_g=0.5$  м/с; одиночная капля  $R_d=1.5$  мм; слой (навеска)  $R_d=15$  мм)

При горении капли регистрировался (рис. 3.35) скачкообразный выброс  $NO_x$  через 10 секунд после начала расчета. Этот момент времени соответствует выходу летучих и их заживанию. Активное образование  $NO_x$  происходит в процессе интенсивного выхода летучих газов с образованием газопаровой смеси. На стадии горения коксового остатка активного образования  $NO_x$  не наблюдалось.

Полидисперсный поток суспензионного топлива представляет многофазную дисперсную среду, состоящую из смеси паров воды, горючей жидкости, летучих и мелких угольных частиц [250]. Особенностью заживания и горения частиц полидисперсного потока суспензионного топлива, является существенное отличие скоростей и температур, которое связано с неравномерным распределением размеров и различных конфигураций частиц ОВУТ. Скопление мельчайших капель ( $R_d=100$  мкм) ОВУТ в потоке привело к тому, что активное формирование  $NO_x$  началось значительно позже, чем в случае одиночной капли, однако численно

максимальная зафиксированная концентрация  $\text{NO}_x$  в случае аэрозоля ниже. Последнее можно объяснить меньшими размерами частиц топлива.

Установлено, что максимальные концентрации окиси азота образуются при сжигании навески топлива, характерной для условий слоевого сжигания (рис. 3.36). В этих условиях происходит мгновенный скачкообразный выброс  $\text{NO}_x$  до значения 1400 ппм, после чего концентрации снижаются до 800 ппм и сохраняются на неизменном уровне. Увеличение массы образца (относительно одиночной капли и полидисперсного потока) приводит к росту длительности горения и времени сохранения высокого уровня  $\text{NO}$ . Также значительные концентрации оксидов азота объясняется характером горения топлива, все стадии прогрева, зажигания и горения которого происходит в слоях.

### **3.12. Рекомендации по использованию результатов исследований**

Использование в теплоэнергетике определенных марок топлив характеризуется множеством аспектов. Потенциальное широкое применение композиционных топлив из отходов угле- и нефтепереработки с добавками растительных компонентов, твердых бытовых отходов, отходов лесопиления, деревообработки и коммунального сектора имеет большое социальное, экологическое, экономическое и международное значение [29, 35, 250, 251].

*Во-первых*, оно способствует утилизации аккумулированных отходов, внушительные объемы формирования и накопления которых вызывают опасения. Во многих странах практика переработки промышленными предприятиями своих отходов реализуется слабо. Большая группа промышленных отходов является потенциальным топливом, но в этом качестве часто остается невостребованной. Только в Англии, Италии и Норвегии хоронят на полигонах до 60–78 % отходов. Соединенные Штаты, но долю которых приходится более трети всех отходов планеты (240 млн. тонн) отправляют под землю более половины [252].

*Во-вторых*, может быть существенно расширена ресурсная база для объектов теплоэнергетики. Вовлечение промышленных отходов в сектор производства тепла и электроэнергии будет способствовать расширению сырьевой базы топливно-энергетического комплекса многих регионов мира, сбережению твердых и жидких углеводородов, а также снижению экологической нагрузки на окружающую среду.

*В-третьих*, возможно существенное повышение пожаро- и взрывобезопасности теплоэнергетических объектов, так как вместо легковоспламеняемых и пожароопасных топлив – угольной пыли, газа или мазута будут применяться влажные флотационные отходы, угольные шламы и другие промышленные отходы в составе жидких композиционных топлив с более высокими температурами зажигания.

*В-четвертых*, за счет смешивания отходов с водой можно существенно (кратно) снизить концентрации наиболее опасных антропогенных выбросов. Доля угольного компонента заменяется экологически нейтральной водной составляющей. Помимо этого вода способствует понижению температуры горения, что напрямую влияет на процессы формирования выделяемых при горении вредных газов.

*В-пятых*, при использовании отходов углеродной переработки, а также суспензий ВУТ и ОВУТ температура в камере сгорания снижается по сравнению со сжиганием угля в пылевидном состоянии, так как в составе суспензий содержится вода (расходуется значительная доля энергии на ее испарение). Это приводит к тому, что снижение температуры в камере сгорания становится плавным и монотонным. Исключаются скачки температуры, что также приводит к увеличению паркового ресурса (и срока эксплуатации) теплонагруженного оборудования котельных установок.

Таким образом, перспективы того, что суспензионные топлива на основе промышленных отходов (из числа не только угле- и нефтепереработки, но и бытовых, промышленных и растительных) смогут

сделать энергетическую и экологическую обстановку в мире более благоприятной, становится все более очевидной.

По результатам выполненных экспериментальных исследований сформулирован перечень рекомендаций по практическому применению в теплоэнергетике суспензионных водосодержащих топлив с различными добавками, в том числе с биомассой:

1. Для снижения экологической нагрузки ТЭС на окружающую среду традиционное пылеугольное топливо может быть заменено на суспензионные водосодержащие топлива на основе углей разных марок, а также отходов и продуктов их переработки. В частности, в сравнении с углем сжигание водосодержащих суспензий на основе углей ведет к снижению  $SO_x$  на 52–86 %,  $NO_x$  на 5–57 %. Применяя ВУТ на основе фильтр-кека, можно добиться уменьшения  $SO_x$  на 52–76 %,  $NO_x$  на 23–75 %.
2. Значительное снижение концентраций антропогенных выбросов при сжигании композиционных топлив, приготовленных на основе фильтр-кеков с различного рода добавками, зарегистрировано в диапазоне температур 850–1000 °С.
3. Добавка отработанных масел или мазута к водоугольным топливам ведет к ухудшению экологических характеристик сжигания суспензий, но при сравнении с углями оно не является масштабным. С точки зрения окислов серы все рассмотренные составы ОБУТ снижают  $SO_x$  на 15–70 %. Для некоторых сортов углей суспензии ОБУТ экологически выгоднее (чем угли или кеки в традиционном виде) и позволяют снизить  $NO_x$  на 7–30 %.
4. В качестве жидкого горючего компонента для приготовления ОБУТ могут использоваться типичные отработанные масла (в частности, автомобильные, турбинные, трансформаторные, компрессорные и др.). Выбор той или иной жидкой горючей составляющей для ОБУТ обусловлен в большей степени характеристиками процесса горения: температурой зажигания, теплотой сгорания, инерционностью зажигания

и стабильностью суспензий, а также стоимостью и объемами (запасами) сырья для приготовления ОБУТ.

5. Предпочтительным процентным содержанием угля в суспензии ОБУТ является значение не более 40 %. Увеличение доли угольной составляющей в органоводоугольной композиции ведет к усилению проблемы сохранения жидкого состояния.
6. Увеличение массовой доли воды в составе ОБУТ приводит к снижению концентраций оксидов серы и азота на 25–55 %, однако при этом значительно уменьшается теплотворная способность суспензий. Поэтому пороговые (минимальные) значения концентраций угольной составляющей и воды в ВУТ или ОБУТ зависят от требований по теплоте сгорания.
7. Исследованные факторы, такие как способ приготовления топливных суспензий и тонина помола позволяют изменять основные экологические характеристики (концентрации  $SO_x$  и  $NO_x$ ) сжигания ОБУТ в узком диапазоне от 5 до 15 %. Этот эффект позволяет заключить, можно выбирать технологию приготовления суспензий в соответствии с возможностями предприятий.
8. Скомпенсировать присутствие жидкой горючей составляющей в суспензиях ОБУТ, снизив концентрации  $SO_x$  и  $NO_x$ , можно за счет добавления в состав даже небольшого количества (5–15 % масс) твердых растительных отходов деревообрабатывающего и агропромышленного комплексов. С учетом географических и экономических особенностей региона можно определить компонент из представленных для получения требуемых показателей с точки зрения экономики, экологии и энергетики.
9. Для суспензии ОБУТ на основе фильтр-кека с добавлением растительных масел экологические показатели сжигания лучше, чем для ОБУТ с отработанным турбинным маслом. Использование растительных масел в составе суспензий ОБУТ взамен отработанных промышленных дает возможность повысить энергетические показатели суспензии без

повышения экологической нагрузки на окружающую среду. В свою очередь, применение подобных материалов способствует некоторому удорожанию процесса производства энергии. Однако в таких странах, как Индонезия, Малайзия, Филиппины, Индия, обладающих большим аграрным потенциалом, но не имеющих достаточного количества собственных традиционных энергоресурсов (угля, нефти), возможно использование доли растительных масел и отходов их производства в процессе генерации энергии. Применение последних в качестве добавки к суспензионным топливам не потребует привлечения внешних ресурсов (импорта).

10. Применение глицерина в качестве добавки к композиционным топливам имеет ряд существенных преимуществ. *Во-первых*, использование промышленного глицерина в качестве добавки для сжигания является одним из самых простых способов его использования и утилизации. *Во-вторых*, глицерин не требует предварительной подготовки и очистки перед смешиванием с основным топливом, что с экономической точки зрения делает его еще более привлекательным. *В-третьих*, экологические индикаторы не превышают установленных норм и соизмеримы с выбросами, полученными при использовании органических добавок. Большие перспективы использования глицерина в качестве добавки существуют в странах Европейского Союза, США, Бразилии. Они являются мировыми центрами производства биодизеля (побочным продуктом которого является глицерин). Азиатско-тихоокеанский регион (Китай, Южная Корея, Индия и др.) являются самыми крупными потребителями глицерина, демонстрируя высокие темпы роста рынка. Помимо этого активное использование технологий ВУТ для производства энергии в этих странах является прекрасной платформой для развития суспензионных топлив с добавлением глицерина.

11. Применение композиционных топлив является одним из эффективных способов утилизации многочисленных отходов промышленности в

развитых индустриальных регионах по всему миру. На основании экспериментальных данных можно квалифицированно выбирать отходы и их концентрации для приготовления привлекательных топливных суспензий, которые позволят получить повышенные экологические, энергетические и технико-экономические характеристики.

### **Выводы по третьей главе**

1. Определены основные факторы, оказывающие значимое влияние на процессы формирования основных антропогенных выбросов при сжигании угольного топлива. К их числу относятся температура газовой среды, серо- и азотосодержание топлива, количество летучих и влажность топлива. Выделены типичные отличия в концентрациях  $SO_x$  и  $NO_x$ , образующихся при горении углей разной степени метаморфизма, а также продуктов их переработки.

2. Присутствие воды (несущей фазы суспензии) является определяющим фактором в существенном снижении концентраций оксидов серы и азота при сжигании ВУТ и ОВУТ. Горение водосодержащих суспензий сопровождается характерными химическими реакциями, в которых участвует вода (в виде водяного пара), способствуя снижению содержания оксидов азота и серы в дымовых газах.

3. Сравнение основных экологических характеристик показало, что с точки зрения концентраций  $SO_x$  и  $NO_x$  нет существенного различия между водоугольным топливом, приготовленным из углей или отходов их переработки. Оба типа суспензий способны существенно повысить экологические характеристики сжигания топлива на угольных ТЭС.

4. Добавление жидкой горючей компоненты приводит к росту концентраций антропогенных выбросов в среднем на 20–60 % в сравнении с ВУТ. Но если проводить сравнение с углями, то ухудшение экологических характеристик за счет добавления отработанных масел или мазута не является масштабным (не более 10–15%).



5. Исследованные факторы (свойства и концентрации компонентов, способ приготовления топливных суспензий, тонина помола) позволяют варьировать основные экологические характеристики сжигания ВУТ и ОВУТ в широких диапазонах ( $\text{NO}_x$  – от 175 до 500 ппм,  $\text{SO}_x$  – от 5 до 140 ппм). Показано, что возможна адаптация технологий использования суспензий ВУТ и ОВУТ под требования различных экологических нормативов с учетом специфических технико-экономических возможностей, а также потребностей в высоких энергетических характеристиках.

6. Относительно небольшое (до 15 %) добавление твердого растительного компонента из числа отходов деревообрабатывающей и сельскохозяйственной промышленности в ОВУТ может приводить к снижению  $\text{SO}_x$  до 80 % и  $\text{NO}_x$  до 70 % . Использование растительных добавок совместно с угольными суспензиями на ТЭС и котельных можно считать перспективным методом решения экологических проблем, связанных с антропогенными выбросами и утилизацией твердых растительных отходов.

7. Выполненные эксперименты показали, что для суспензии ОВУТ на основе фильтр-кека с добавками биожидкостей основные экологические показатели в большинстве случаев лучше, чем при сжигании углей, но хуже, чем у ВУТ без добавок, и сопоставимы для ОВУТ с отработанным турбинным маслом.

8. Показана экологическая выгода замены отработанных промышленных масел в составах ОВУТ на растительные. В частности, за счет применения последних появляется возможность понижения концентраций антропогенных выбросов, так как такие типы масел являются биodeградируемыми, нетоксичными и могут значительно снизить загрязнение окружающей среды.

9. На примере конкретного развитого промышленного региона (Томской области) показано, что можно экологически эффективно утилизировать многочисленные отходы углеобогащения, нефтедобывающей

и нефтехимической отраслей, отходов пищевого и коммунального секторов при сжигании в составе суспензионных топлив.

10. Полученные при обобщении экспериментальных данных критериальные выражения могут использоваться при прогностическом моделировании процессов сжигания перспективных топливных композиций в современных энергетических установках. В частности, с использованием представленных выражений и подхода можно оценивать преимущества и недостатки топливных суспензий на основе различных компонентов, например, бытовых и промышленных отходов, растительных добавок, отработанных горючих жидкостей, традиционных топлив и т.д.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В ходе экспериментов установлено, что сжигание суспензионных топлив из фильтр-кеков каменных углей снижает образование оксидов серы на 76 % и азота на 75 %, а для ОБУТ этот показатель составляет 68 % и 55 %, соответственно, по сравнению с углем.
2. Выявлено, что на концентрации антропогенных выбросов существенное влияние оказывает соотношение массовых долей угольного компонента, воды и горючей жидкости (концентрации  $SO_x$  и  $NO_x$  изменяются в диапазоне от 20 до 60 %). Незначительное влияние оказывают тонина помола угля, способ приготовления и масса подаваемого в модельную камеру сгорания топлива (диапазон изменения составляет от 2.5 до 15 %). Таким образом, лабораторные измерения концентраций дымовых газов можно проводить с различными массами навесок суспензий и при применении разных технологий приготовления последних.
3. Концентрации основных антропогенных выбросов, полученных при сжигании ОБУТ с древесными и растительными добавками, соответствуют диапазонам 10–120 ппм для окислов серы и 15–300 ппм для оксидов азота, что до 3 раз ниже, чем для угля, и до 1.5 раз ниже, чем для ОБУТ без соответствующих добавок.
4. Использование лесных (лиственный и хвойный опад) отходов снижает концентрации окислов серы до 5 раз, оксидов азота до 2 раз (в зависимости от выбранной концентрации и температурных условий сжигания топлив) в сравнении с углем, либо ОБУТ без добавок.
5. Выполненные эксперименты показали, что для суспензий ОБУТ на основе фильтр-кеков с добавками маслосодержащих отходов переработки растительного сырья экологические показатели сжигания значительно выше, чем для ОБУТ с отработанным турбинным маслом. Образование окислов серы во всем интервале температур сжигания уменьшилось при добавке рапсового масла на 23–45 %, а концентрации оксидов азота могут быть снижены на 63–78 %.

6. Установлена возможность рационального использования наиболее типичных отходов предприятий нефтехимической, нефтедобывающей, пищевой промышленности и коммунального сектора в составе органовоугольных топливных композиций. В зависимости от выбранного компонента можно добиться как повышения, так и снижения экологических показателей сжигания топлив. Так, в сравнении с фильтр-кеком концентрации окислов серы для состава с 10 % этилового спирта увеличились на 45–85 %, в то время как добавление 10 % яичной скорлупы или ила снижает  $SO_x$  на 5–50 %. Добавление 10 % этилового спирта способствовало росту  $NO_x$  на 5–70 %. При использовании скорлупы или ила оксиды азота могут быть снижены на 5–47 %.
7. С течением времени тепловые потоки от продуктов сгорания топлив к водяным экономайзерам котлов ТЭС становятся сопоставимыми для условий сжигания углей, суспензий ВУТ и ОВУТ. Поэтому значения всех основных энергетических индикаторов становятся близкими при сжигании углей и топливных суспензий. По экологическим и экономическим критериям суспензионные водосодержащие топлива из отходов нефтепереработки, углеобогащения, деревопереработки, лесопиления, переработки растительного сырья более перспективны.
8. При обобщении результатов исследований предложены три алгоритма прогнозирования перспективности применения суспензионных топлив из рассмотренных компонентов на ТЭС вместо угля. Учтены наиболее значимые характеристики топлив и условий их сжигания на ТЭС: теплотворная способность, зольность, стоимость, концентрации антропогенных выбросов.
9. Рассчитанный комплексный критерий  $D_{relative}$ , учитывающий теплотворную способность, стоимость и экологические показатели, может меняться в широком диапазоне (до 165) в зависимости от свойств биомассы или других исследованных добавок. Использование растительных отходов дает возможность утилизировать накопившиеся

отходы сельскохозяйственной промышленности, снизить экологическую нагрузку на окружающую среду, повысить реологические и теплофизические характеристики топлива.

10. Введены обобщающие критериальные выражения, учитывающие экологические, энергетические и технико-экономические характеристики сжигания топлив. Сравнительный анализ относительных показателей полезного использования традиционных и перспективных топлив ТЭС показал высокие приоритеты суспензионных топлив. Разработаны рекомендации по использованию результатов исследований при планировании программ замены угля на современных ТЭС или при проектировании новых станций для сжигания суспензионных топлив из отходов углеобогащения, нефтепереработки, растительных добавок, лесных горючих материалов, шламов и других рассмотренных компонентов. Основное внимание уделено сравнительному анализу перспективности применения таких топлив в разных регионах мира.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Liu, F. Influencing factors of public support for modern coal-fired power plant projects: An empirical study from China / F. Liu, T. Lyu, L. Pan, F. Wang // *Energy Policy*. – 2017. – V. 105. – P. 398–406.
2. Li, H. Coal-based synthetic natural gas (SNG) for municipal heating in China: analysis of haze pollutants and greenhouse gases (GHGs) emissions / H. Li, S. Yang, J. Zhang, Y. Qian // *Journal of Cleaner Production*. – 2016. – V. 112. – P. 1350–1359.
3. Su, F.-Q. Monitoring of coal fracturing in underground coal gasification by acoustic emission techniques / F.-Q. Su, K.-I. Itakura, G. Deguchi, K. Ohga // *Applied Energy*. – 2017. – V. 189. – P. 142–156.
4. BP Statistical Review of World Energy. London: BP, 2016. 48 p. <http://www.bp.com>.
5. Farfan, J. Structural changes of global power generation capacity towards sustainability and the risk of stranded investments supported by a sustainability indicator / J. Farfan, C. Breyer // *Journal of Cleaner Production*. – 2017. – V. 141. – P. 370–384.
6. Dai, S. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects / S. Dai, R.B. Finkelman // *International Journal of Coal Geology*. – 2018. – V. 186. – P. 155–164.
7. Wang, K., Environmental co-benefits of energy efficiency improvement in coal-fired power sector: A case study of Henan Province, China / K. Wang, S. Wang, L. Liu, H. Yue, R. Zhang, X. Tang // *Applied Energy*. – 2016. – V. 184. – P. 810–819.
8. Aijun, L. Decomposition analysis of factors affecting carbon dioxide emissions across provinces in China / L. Aijun, A. Zhang, Y. Zhou, X. Yao // *Journal of Cleaner Production*. – 2017. – V. 141. – P. 1428–1444.
9. Li, S. NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> emissions of a high sulfur self-retention coal during air-staged combustion / S. Li, T. Xu, P. Sun, Q. Zhou, H. Tan, S. Hui // *Fuel*. – 2008. – V. 87. – P. 723–731.

10. Emissions of Air Pollutants for the World Energy Outlook 2011 Energy Scenarios. Paris. Energy International Agency. 2011. 66 p. <http://www.iea.org>.
11. Fan, W. Coal-nitrogen release and NO<sub>x</sub> evolution in the oxidant-staged combustion of coal / W. Fan, Y. Li, Q. Guo, C. Chen, Y. Wang // *Energy*. – 2017. – V.125. – P. 417–426.
12. Munawer, M.E. Human health and environmental impacts of coal combustion and post-combustion wastes / M.E. Munawer // *Journal of Sustainable Mining*. – 2017. – Available online.
13. Guttikunda, S.K. Atmospheric emissions and pollution from the coal-fired thermal power plants in India / S.K. Guttikunda, P. Jawahar // *Atmospheric Environment*. – 2014. – V. 92. – P. 449–460.
14. Singh, S. Rain pH estimation based on the particulate matter pollutants and wet deposition study / S. Singh, S.P. Elumala, A.K. Pal // *Science of the total environment*. – 2016. – V. 563. – P. 293–301.
15. Ge, B. Source identification of acid rain arising over northeast China: observed evidence and model simulation / B. Ge, Z. Wang, A.E. Gbaguidi, Q. Zhang // *Aerosol and air quality research*. – 2016. – V. 16, № 6. – P. 1366–1377.
16. Аслянян, Г.С. Экологически чистые угольные технологии: аналитический обзор / Г.С. Аслянян. – Москва, 2004. – 66 с.
17. Energy and Air Pollution for the World Energy Outlook Special Report 2016. Paris. International Energy Agency. 2016. 266 p. <http://www.iea.org>.
18. Stanhill, G. Global dimming: a review of the evidence for a widespread and significant reduction in global radiation with discussion of its probable causes and possible agricultural consequences / G. Stanhill // *Agricultural and Forest Meteorology*. – 2001. – V. 107, № 4. – P. 155–278.
19. Abas, N. Carbon conundrum, climate change, CO<sub>2</sub> capture and consumptions / N. Abas, N. Khan // *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. – 2014. – V. 8. – P. 39–48.
20. Meylan, F.D. CO<sub>2</sub> utilization in the perspective of industrial ecology, an overview / F.D. Meylan, V. Moreau, S. Erkman // *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. – 2015. – V. 11. – P. 54–62.

21. Toshiro, F. Realization of oxy fuel combustion for near zero emission power generation / F. Toshiro, Y. Toshihiko // Proceedings of the Combustion Institute. – 2013. – V. 34. – P. 2111–2130.
22. Fan, J.-L. Efficiency evaluation of CO<sub>2</sub> utilization technologies in China: A super-efficiency DEA analysis based on expert survey / J.-L. Fan, X. Zhang, J. Zhang, S. Peng // Journal of CO<sub>2</sub> Utilization. – 2015. – V. 11. – P. 54–62.
23. Wei, N. Regional resource distribution of onshore carbon geological utilization in China / N. Wei, X. Li, Z. Fang, B. Bai, Q. Li, S. Liu, Y. Jia // Journal of CO<sub>2</sub> Utilization. – 2015. – V. 11. – P. 20–30.
24. Chen, W. Clean coal technology development in China / W. Chen, R. Xu // Energy Policy. – 2010. – V. 38, № 5. – P. 2123–2130.
25. Cheng, J. Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review / J. Cheng, J. Zhou, J. Liu, Z. Zhou, Z. Huang, X. Cao, X. Zhao, K. Cen // Progress in Energy and Combustion Science. – 2003. – V. 29, № 5. – P. 381–405.
26. Obradović, M.B. A dual-use of DBD plasma for simultaneous NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> removal from coal-combustion flue gas / M.B. Obradović, G.B. Sretenović, M.M. Kuraica // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – V. 185, № 2–3. – P. 1280–1286.
27. Rahman, M. Review on chemical upgrading of coal: Production processes, potential applications and recent developments / M. Rahman, D. Pudasainee, R. Gupta // Fuel Processing Technology. – 2017. – V. 158, № 5. – P. 35–56.
28. Nodelman, I.G. Partitioning behavior of trace elements during pilot-scale combustion of pulverized coal and coal–water slurry fuel / I.G. Nodelman, S.V. Pisupati, S.F. Miller, A.W. Scaroni // Journal of Hazardous Materials. – 2000. – V. 74. – P. 47–59.
29. Овчинников, Ю.В. Технология получения и исследования тонкодисперсных водоугольных суспензий / Ю.В. Овчинников, Е.Е. Бойко. – Новосибирск: НГТУ, 2017. – 308 с.



30. Глушков, Д.О. Органоводоугольное топливо: проблемы и достижения (обзор) / Д.О. Глушков, П.А. Стрижак, М.Ю. Чернецкий // Теплоэнергетика.– 2016. – № 10. – С. 31–41.
31. Ходаков, Г.С. Водоугольные суспензии в энергетике / Г.С. Ходаков // Теплоэнергетика. – 2007. – № 1. – С. 35–45.
32. Делягин, Г.Н. Метод рационального использования высокообводненных углей путем их сжигания в виде водоугольных суспензий в топочных устройствах / Г.Н. Делягин // Инф. письмо № 1. – Москва: ИГИ. – 1962. – С. 11.
33. Делягин, Г.Н. // Теория и технология процессов переработки топлив / Г.Н. Делягин, Б.В. Канторович // Сборник статей. – Москва: Недра – 1966. – С. 124.
34. Kumar, M.S. Studies on flow characteristics of coal-oil-water slurry system / M.S. Kumar, K. Chandna, D.D. Sankar, G. Kundu // International Journal of Mineral Processing. – 2006. – V. 79, № 4. – P. 217–224.
35. Глушков, Д.О. Зажигание органоводоугольных топливных композиций / Д.О. Глушков, Г.В. Кузнецов, П.А. Стрижак – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2017. – 460 с.
36. Nyashina, G.S. The influence of droplet sizes of coal-water slurry containing petrochemicals on integral ignition characteristics / G.S. Nyashina, A.G. Kosintsev, N.E. Shlegel, P.A. Strizhak // JP Journal of Heat and Mass Transfer. – 2016. – V. 13. – P. 265–276.
37. Hu, C. An experimental study on the spectroscopic characteristics in coal-water slurry diffusion flames based on hot-oxygen burner technology / C. Hu, Y. Gong, Q. Guo, X. Song, G. Yu // Fuel Processing Technology. – 2016. – V. 154. – P. 168–177.
38. Мурко, В.И. Результаты исследования вредных выбросов при сжигании суспензионного угольного топлива / В.И. Мурко, В.И. Федяев, В.И. Карпенюк, Д.А. Дзюба // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2015. – № 5. – С. 512–519.

39. Ходаков, Г.С. Суспензионное угольное топливо / Г.С. Ходаков, Е.Г. Горлов, Г.С. Головин // Химия твердого топлива. – 2005. – № 6. – С. 15–32.
40. 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.
41. He, Q. The utilization of sewage sludge by blending with coal water slurry / Q. He, D. Xie, R. Xu, T. Wang, B. Hu // Fuel. – 2015. – V. 159, № 1. – P. 40–44.
42. Staron, A. Impact of waste soot on properties of coal-water suspensions / A. Staron, M. Banach, Z. Kowalski, P. Staron // Journal of Cleaner Production. – 2016. – V. – 135. – P. 457–467.
43. Zhang, K. A novel route to utilize waste engine oil by blending it with water and coal / K. Zhang, Q. Cao, L. Jin, P. Li // Journal of Hazardous Materials. – 2017. – V. 332. – P. 51–58.
44. Liu, J. Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis / J. Liu, X. Jiang, L. Zhou, X. Han, Z. Cui // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 161, № 2-3. – P. 1208–1215.
45. International Energy Outlook with projections to 2040. Washington: U.S. Energy Information Administration, 2013. 234 p. <http://www.eia.gov>.
46. Glushkov, D.O. Ignition of composite liquid fuel droplets based on coal and oil processing waste by heated air flow / D.O. Glushkov, P.A. Strizhak // Journal of Cleaner Production. – 2017. – V. 165. – P. 1445–1461.
47. Bhuiyana, A.A. A review on thermo-chemical characteristics of coal/biomass co-firing in industrial furnace / A.A. Bhuiyana, A.S. Blicblau, A.K.M.S. Islam, J. Naser // Journal of the Energy Institute. – 2018. – V. 91, № 1. – P. 1–18.
48. Gil, M.V. Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion / M.V. Gil, C. Pevida, J.J. Pis, F. Rubiera // Bioresource Technology. – 2010. – V. 101, № 14. – P. 5601–5608.
49. Алехнович, А.Н. Совместное факельное сжигание биомасс с углем / А.Н. Алехнович, В.В. Богомолов, Н.В. Артемьева // Теплоэнергетика. – 2001. – № 2. – С. 26–33.

50. Синяк, Ю.В. Топливо-энергетический комплекс России: возможности и перспективы / Ю.В. Синяк, А.С. Некрасов, С.А. Воронина, В.В. Семикашев, А.Ю. Колпаков // Проблемы прогнозирования. – 2013. – №1. – С. 4–21.
51. Горяйнов, М.В. Топливо-энергетический баланс России: характеристика, структура / М.В. Горяйнов // Вестник академии. – 2015. – №2. – С. 37–39.
52. Погребняк, Р.Г. Топливо-энергетический комплекс России: инновационные возможности и решения / Р.Г. Погребняк, Ю.Н. Шедько // Известия Московского государственного технического университета. – 2015. – Т.5, № 4(26). – С. 162–166.
53. Abdul Jameel, G.A. Heavy fuel oil pyrolysis and combustion: Kinetics and evolved gases investigated by TGA-FTIR. / G.A. Abdul Jameel, Y. Han, O. Brignoli, S. Telalović, A.M. Elbaz, H.G. Im, W.L. Robert, S.M. Sarathy // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2017. – V. 127. – P. 183–195.
54. Карпенко, Е.И. Плазменная термохимподготовка углей для снижения потребления мазута на угольных ТЭС / Е.И. Карпенко, В.Е. Мессерле, В.С. Перегудов // Теплоэнергетика. – 2002. – №.1. – С. 24–28.
55. Делягин, Г.Н. Теплогенерирующие установки: Учебник для вузов / Г.Н. Делягин, В.И. Лебедев, Б.А. Пермяков – Москва: Стройиздат, 1986. – 559 с.
56. Goldstein, H.L. Influence of heavy fuel oil composition and boiler combustion conditions on particulate emissions / H.L. Goldstein, C.W. Siegmund // Environmental Science and Technology. – 1976. – V. 10. – P. 1109–1114.
57. Miller, C.A. Wendt Fine particle emissions from heavy fuel oil combustion in a firetube package boiler / C.A. Miller, W.P. Linak, C. King, J.O.L. Wendt // Combustion Science Technology. 1998. – V.134. – P. 477–502.
58. Ballester, J. Behavior of a high-capacity steam boiler using heavy fuel oil Part I. High-temperature Corrosion / J. Ballester // Fuel Processing. Technology. – 2004. – V. 86. – P. 89–105.
59. Шигапов, А.Б. Радиационные свойства газов при сжигании природного газа / А.Б. Шигапов, А.В. Шашкин, Д.А. Усков, Р.В. Бускин // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2005. – №.5-6. – С. 11–15.

60. Кормилицын, В.И. Исследование процесса очистки дымовых газов от оксидов азота при сжигании природного газа / В.И. Кормилицын, В.С. Ежов // Энергосбережение и водоподготовка. – 2009. – №3. – С. 62–64.
61. Bartolucci, L. Natural gas partially stratified lean combustion: analysis of the enhancing mechanisms into a constant volume combustion chamber / L. Bartolucci, S. Cordiner, V. Mulone, V. Rocco // Fuel. – 2018. – V. 211. – P. 737–753.
62. 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.
63. Akit, J.W. Some observations on the greenhouse effect at the Earth's surface / J.W. Akit // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2018. – V. 188. – P. 127–134.
64. Флинт, Р.Ф. История Земли / Р.Ф. Флинт // Москва: Прогресс. – 1978. – С. 357.
65. Vaquero-Martínez, J. Water vapor radiative effects on short-wave radiation in Spain / J. Vaquero-Martínez, M. Antón, J.P.O. Galisteo, R. Románe, V.E. Cachorro // Atmospheric Research. – 2015. – V. 205. – P. 18–25.
66. Santer, B.D. Identification of human-induced changes in atmospheric moisture content / B.D. Santer, C. Mears, F.J. Wentz, K.E. Taylor, P.J. Gleckler, T.M.L. Wigley, T.P. Barnett, J.S. Boyle, W. Brüggemann, N.P. Gillett, S.A. Klein, G.A. Meehl, T. Nozawa, D.W. Pierce, P.A. Stott, W.M. Washington, M.F. Wehner // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2007. – V.104. – P. 15248–15253.
67. Karl, T.R. Temperature Trends in the Lower Atmosphere: Steps for Understanding and Reconciling Differences / T.R. Karl, S.J. Hassol, C.D. Miller, W.L. Murray // Asheville. NC: Natl Oceanic Atmos Admin, Natl Clim Data Center, 2006.
68. BP Statistical Review of World Energy. London: BP, 2017. 50 p. <http://www.bp.com>.

69. 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.
70. Pearse, R. The coal question that emissions trading has not answered / R. Pearse // *Energy Policy*. – 2016. – V. 99. – P. 319–328.
71. Zhao, C. Sulfur, arsenic, fluorine and mercury emissions resulting from coal-washing byproducts: A critical component of China's emission inventory / C. Zhao, K. Luo // *Atmospheric Environment*. – 2017. – V. 152. – P. 270–278.
72. Тумановский, А.Г. Перспективы развития угольных ТЭС России / А.Г. Тумановский // *Теплоэнергетика*. – 2017. – № 6. – С. 3–13.
73. Sharma, D.K. Chemical cleaning of low grade coals through alkali-acid leaching employing mild conditions under ambient pressure / D.K. Sharma, S. Gihar // *Fuel*. – 1991. – V. 70, № 5. – P. 663–665.
74. Feng, C. Comparative life cycle environmental assessment of flue gas desulphurization technologies in China / C. Feng, X. Gao, Y. Tang, Y. Zhang // *Journal of Cleaner Production*. – 2014. – V. 68. – P. 81–92.
75. Rahmania, F. SO<sub>2</sub> removal from simulated flue gas using various aqueous solutions: Absorption equilibria and operational data in a packed column / F. Rahmania, D. Mowla, G. Karimi, A. Golkhar, B. Rahmatmand // *Separation and Purification Technology*. – 2015. – V. 153. – P. 162–169.
76. Pandey, R.A. Flue gas desulfurization: physicochemical and biotechnological approaches / R.A. Pandey, R. Biswas, T. Chakrabarti, S. Devotta // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2005. – V. 35, № 6. – P. 571–622.
77. Choi, W.-J. Characteristics of absorption/regeneration of CO<sub>2</sub>–SO<sub>2</sub> binary systems into aqueous AMP + ammonia solutions / W.-J. Choi, B.-M. Min, B.-H. Shon, J.-B. Seo, K.-J. Oh // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2009. – V. 15, № 5. – P. 635–640.
78. Sun, W. Simultaneous absorption of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> with pyrolusite slurry combined with gas-phase oxidation of NO using ozone: Effect of molar ratio of O<sub>2</sub>/(SO<sub>2</sub> +

- 0.5NO<sub>x</sub>) in flue gas / W. Sun, Q. Wang, S. Ding, S. Su // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – V. 228. – P. 700–707.
79. Mathieu, Y. Adsorption of SO<sub>x</sub> by oxide materials: A review / Y. Mathieu, L. Tzani, M. Soular, J. Patarin, M. Vierling, M. Molière // *Fuel Processing Technology*. – 2013. – V. 114. – P. 81–100.
80. Mattyniuk, H. The effect of coal rank and carbonization temperature on SO<sub>2</sub> adsorption properties of coal chars / H. Mattyniuk, J. Wieckowska // *Fuel*. – 1997. – V. 76. – P. 563–567.
81. Lisovskii, A. Adsorption of sulfur dioxide by active carbon treated by nitric acid: I. Effect of the treatment on adsorption of SO<sub>2</sub> and extractability of the acid formed / A. Lisovskii, R. Semiat, C. Aharoni // *Carbon*. – 1997. – V. 35. – P. 1639–1643.
82. Deng, S.G. Sulfur dioxide sorption properties and thermal stability of hydrophobic zeolites / S.G. Deng, Y.S. Lin // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1994. – V. 34. – P. 4063–4070.
83. Marcu, I.-C. Study of sulfur dioxide adsorption on Y zeolite / I.-C. Marcu, I. Săndulescu // *Journal of the Serbian Chemical Society*. – 2004. – V. 69. – P. 563–569.
84. Ma, J. On the synergism between La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S and CoS<sub>2</sub> in the reduction of SO<sub>2</sub> to elemental sulfur by CO / J. Ma, M. Fang, N.T. Lau // *Journal of Catalysis*. – 1996. – V. 158. – P. 251–259.
85. Mulligan, D.J. Reduction of sulfur dioxide over alumina-supported molybdenum sulfide catalysts / D.J. Mulligan, D. Berk // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1992. – V. 31. – P. 19–125.
86. Tschope, A. Redox activity of nonstoichiometric cerium oxide-based nanocrystalline catalysts / A. Tschope, W. Liu, M. Flytzaniste-Phanopoulos, J.Y. Ying // *Journal of Catalysis*. – 1995. – V. 157. – P. 42–50.
87. Zheng, Z.H. Catalytic reduction of NO over Mn-V-Ce-TiO<sub>2</sub> catalyst at low reaction temperature / Z.H. Zheng, H. Tong, Z.Q. Tong, Y. Huang, J. Luo // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2010. – V. 38, № 3. – P. 343–351.

88. Thirupathi, B. Nickel-doped Mn/TiO<sub>2</sub> as a efficient catalyst for the low-temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub>: Catalytic evaluation and characterizations / B. Thirupathi, P.G. Smirniotis // *Journal of Catalysis*. – 2012. – V.288. – P. 74–83.
89. Shimokawabe, M. SCR of NO by DME over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts: Influence of noble metals and Ba additive on low-temperature activity / M. Shimokawabe, A. Kuwana, S. Oku, K. Yoshida, M. Arai // *Catalysis Today*. – 2011. – V. 164. – P. 480–483.
90. Parres-Esclapez, S. On the importance of the catalyst redox properties in the N<sub>2</sub>O decomposition over alumina and ceria supported Ph, Pd and Pt / S. Parres-Esclapez, M.J. Illan-Gomez, C. Salinas-Martinez de Licea, A. Bueno-Lopez // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – V. 96. – P. 370–378.
91. Bo, Y. Combustion characteristics of coal-water slurry in a slag-tap vertical cyclone furnace through digital imaging / Y. Bo, Z. Huang, Q. Huang, Y. Zhang, J. Zhou, K. Cen // *Energy & Fuels*. – 2013. – V. 27, № 6. – P. 3427–3437.
92. 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.
93. Ходаков, Г.С. Водоугольные суспензии в энергетике / Г.С. Ходаков // *Теплоэнергетика*. – 2007. – № 1. – С. 35–45.
94. Баранова, М.П. Сжигание водоугольных суспензионных топлив из низкометаморфизованных углей / М.П. Баранова, Т.А. Кулагина, С.В. Лебедев // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. – 2009. – № 9. – С. 24–27.
95. Kijo-Kleczkowska, A. Combustion of coal-water suspensions / A. Kijo-Kleczkowska // *Fuel*. – 2011. – V. 90. – P. 865–877.
96. Jianzhong, L. Pilot-scale investigation on slurrying, combustion, and slagging characteristics of coal slurry fuel prepared using industrial wasteliquid / L. Jianzhong, W. Ruikun, X. Jianfei, Z. Junhu, C. Kefa // *Applied Energy*. – 2014. – V. 115. – P. 309–319.

97. Phuoc, T.X. Synthesis and characterization of a thixotropic coal–water slurry for use as a liquid fuel / T.X. Phuoc, P. Wang, D. McIntyre, L. Shadle // *Fuel Processing Technology*. – 2014. – V. 127. – P. 105–110.
98. Zhao, X. Emission characteristics of PCDD/Fs, PAHs and PCBs during the combustion of sludge-coal water slurry / X. Zhao, W. Zhu, J. Huang, M. Li, M. Gong // *Journal of the Energy Institute*. – 2015. – V. 88, № 2. – P. 105–111.
99. Горлов, Е.Г. Физико-химические свойства угольных шламов и их переработка / Е.Г. Горлов, О.Г. Сафиев, А.И. Серегин // *Химия твердого топлива*. – 2008. – № 1. – С. 54–57.
100. Овчинников, Ю.В. Исследование воспламенения твердых топлив и ИКЖТ / Ю.В. Овчинников, А.И. Цепенюк, А.В. Шихотинов, Е.В. Татарникова // *Доклады Академии наук высшей школы РФ*. – 2011. – С. 117–126.
101. Ходаков, Г.С. Производство и трубопроводное транспортирование суспензионного водоугольного топлива / Г.С. Ходаков, Е.Г. Горлов, Г.С. Головин // *Химия твердого топлива*. – 2006. – №4. – С. 22–39.
102. Strizhak, P.A. Maximum combustion temperature for coal-water slurry containing petrochemicals / P.A. Strizhak, K.Yu. Verzhinina // *Energy*. – 2017. – V. 120. – P. 34–46.
103. Kuznetsov, G.V. Ignition of the coal-water slurry containing petrochemicals and charcoal / G.V. Kuznetsov, S.Y. Lyrschikov, S.A. Shevyrev, P.A. Strizhak // *Energy and Fuels*. – 2016. – V. 30, № 12. – P. 10886–10892.
104. Zhang, K. A novel route to utilize waste engine oil by blending it with water and coal / K. Zhang, Q. Cao, L. Jin, P. Li, X. Zhang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – V. 332. – P. 51–58.
105. Lishtvan, I.I. Fuel suspensions based on fuel oil, peat, waste wood, and charcoal / I.I. Lishtvan, P.L. Falyushin, E.A. Smolyachkova, S.I. Kovrik // *Solid Fuel Chemistry*. – 2009. – V. 43, № 1. – P. 1–4.



106. Yao, S.C. Burning of suspended coal-water slurry droplet with oil as combustion additive / S.C. Yao, P. Manwani // *Combustion and Flame*. – 1986. – V. 66, № 1. – P. 87–93.
107. Wang, R. Influences of different fractions of extracellular polymeric substances on the co-slurrying properties of sewage sludge with coal and petroleum coke / R. Wang, Z. Zhao, Q. Yin, Z. Wang // *Energy Conversion and Management*. – 2017. – V.148. – P. 668–679.
108. Wang, R. Additive adsorption behavior of sludge and its influence on the slurrying ability of coal–sludge–slurry and petroleum coke–sludge–slurry / R. Wang, Z. Zhao, Q. Yin, Y. Xiang, Z. Wang // *Applied Thermal Engineering*. – 2018. – V. 128. – P. 1555–1564.
109. Madanayake, B.N. Biomass as an energy source in coal co-firing and its feasibility enhancement via pre-treatment techniques (Review) / B.N. Madanayake, S. Gan, C. Eastwick, H.K. Ng // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – V. 159. – P. 287–305.
110. Nunes, L.J.R. Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes / L.J.R. Nunes, J.C.O. Matias, J.P.S. Catalão // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – V. 53. – P. 235–242.
111. Niu, Y. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures / Y. Niu, H. Tana, S. Hui // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2016. – V. 52. – P.1–61.
112. Baxter, L. Biomass–coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy / L. Baxter // *Fuel*. – 2005. – V. 84. – P. 1295–1302.
113. Moghtaderi, B. An overview of the Australian biomass resources and the utilization technologies / B. Moghtaderi, C. Sheng, T.F. Wall // *Bioresources*. – 2006. – V. 1, № 1. – P. 93–115.
114. Liu, G. Combustion characteristics and kinetics of anthracite blending with pine sawdust / G. Liu, Q. Liu, X. Wang, F. Meng, S. Ren, Z. Ji // *Journal of Iron and Steel Research, International*. – 2015. – V. 22, № 9. – P. 812–817.

115. Gani, A. Characteristics of co-combustion of low-rank coal with biomass / A. Gani, K. Morishita, K. Nishikawa, I. Naruse // *Energy Fuels*. – 2005. – V.19, №. 4. – P. 1652–1659.
116. Wils, A. Reduction of fuel side costs due to biomass co-combustion / A. Wils, W. Calmano, P. Dettmann, M. Kaltschmitt, H. Ecke // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012. – V. 207–208. – P. 147–151.
117. Хзмалян, Д.М. Теория горения и топочные устройства. Учебное пособие для студентов высших учебных заведений / Д.М. Хзмалян, Я.А. Каган – Москва: Энергия, 1976. – 488 с.
118. Померанцев, В.В. Основы практической теории горения: Учебное пособие для студентов высших учебных заведений / В.В. Померанцев, К.М. Арефьев, Д.Б. Ахметов. – Москва: Энергия, 1973. – 262 с.
119. Баскаков, А.П. Котлы и топки с кипящим слоем / А.П. Баскаков, В.В. Мацнев, И.В. Распопов. – Москва: Энергоатомиздат, 1996. – 352 с.
120. Тумановский, А.Г. Котлы с циркулирующим кипящим слоем / А.Г. Тумановский, А.Н. Тугов, П.В. Росляков. – Москва: Издательство МЭИ, 2014. – 112 с.
121. Duan, F. Combustion behavior and pollutant emissions of batch fluidized bed combustion / F. Duan, C. Chyang, S. Hsu, J. Tso // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2013. – V. 44, № 6. – P. 1034–1038.
122. Man, C. Experimental study on combustion characteristics of pulverized coal preheated in a circulating fluidized bed / C. Man, J. Zhu, Z. Ouyang, J. Liu, Q. Lyu // *Fuel Processing Technology*. – 2018. – V. 172. – P. 72–78.
123. Areeprasert, C. Fluidized bed co-combustion of hydrothermally treated paper sludge with two coals of different rank / C. Areeprasert, F. Scala, A. Coppola, M. Urciuolo, R. Chironed, P. Chanyavanich, K. Yoshikawa // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – V. 144. – P. 230–238.
124. Власова, Ю.Ю. Анализ факторов, влияющих на организацию и особенности сжигания твердого топлива в промышленных условиях / Ю.Ю. Власова, Л.Н.

- Козина, А.М. Дзюбан, П.П. Касьяев // Вестник НГИЭИ. – 2015. – Т. 6, № 49. – С. 34–38.
125. Архипов, А.М., Путилов В.Я. Ступенчатое факельное сжигание кузнецких углей на ТЭС / А.М. Архипов, В.Я. Путилов // Теплоэнергетика. – 2009. – № 8. – С. 52–57.
126. Журавлева, Н.В. Вихревая технология сжигания суспензионного водоугольного топлива / Н.В. Журавлева, В.И. Мурко, В.И. Федяев, Д.А. Дзюба, Ю.А. Сенчурова, А.Н. Заостровский // Экологические аспекты. Экология и промышленность России. – 2009. – №1. – С. 6–9.
127. Sung, Y. Generation mechanisms of tube vortex in methane-assisted pulverized coal swirling flames / Y. Sung, M. Choi, S. Lee, G. Lee, M. Shin, G. Choi, D. Kim // Fuel Processing Technology. – 2017. – V. 156. – P. 228–234.
128. Красинский, Д.В., Моделирование топочных процессов при сжигании распыленного угля в вихревой топке усовершенствованной конструкции / Д.В. Красинский, В.В. Саломатов, И.С. Ануфриев, О.В. Шарыпов, Е.Ю. Шадрин, Ю.А. Аникин // Теплоэнергетика. – 2015. – № 2 – С. 41–46.
129. Алексеенко, С.В. Энергетические проблемы экопоселения / С.В. Алексеенко, Л.И. Мальцев, И.В. Кравченко // Тезисы докладов научно-практической конференции «Энерго-и ресурсоэффективность малоэтажных жилых зданий». – Новосибирск: Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, 2013. – С. 92–95.
130. Цепенюк, А.И. Исследование процессов горения искусственного композитного жидкого топлива в циклонном предтопке / А.И. Цепенюк, Ю.В. Овчинников, Ю.В. Стрижко, С.В. Луценко // Энергетик №7, НТФ «Энергопрогресс», Москва, – 2011. – С. 45–47.
131. Мурко, В.И. Исследования технологии сжигания суспензионного угольного топлива в вихревой камере / В.И. Мурко, Ю. А. Сенчурова, В.И. Федяев, В.И. Карпенюк // Вестник Кузбасского ГТУ. – 2013. – № 2. – С. 103–105.
132. Mitchell, E.J.S. The impact of fuel properties on the emissions from the combustion of biomass and other solid fuels in a fixed bed domestic stove / E.J.S.

- Mitchell, A.R. Lea-Langton, J.M. Jones, A. Williams, P. Layden, R. Johnson // Fuel Processing. Technology. – 2016. – V. 142. – P. 115–123.
133. Jiang, X.M. Progress and recent utilization trends in combustion of Chinese oil shale / X.M. Jiang, X.X. Han, Z.G. Cui // Progress in Energy and Combustion Science. – 2007. – V. 33. – P. 552–579.
134. Няшина, Г.С. Снижение выбросов при сжигании углей, водоугольных и органоводоугольных топлив / Г.С., Няшина, Н.Е. Шлегель, С.Ю. Лырщиков // Химия твердого топлива. – 2017. – № 6. – С. 26–32.
135. Nyashina, G.S. Energy efficiency and environmental aspects of the combustion of coal-water slurries with and without petrochemicals / G.S. Nyashina, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak // Journal of Cleaner Production. – 2018. – V. 172. – P. 1730–1738.
136. Dmitrienko, M.A. Environmental benefits and drawbacks of composite fuels based on industrial wastes and different ranks of coal / M.A. Dmitrienko, G.S. Nyashina, K.Yu. Vershinina, P.A. Strizhak // Journal of Hazardous Materials. – 2018. – V. 347. – P. 359–370.
137. Wei, J. Study on reactivity characteristics and synergy behaviours of rice straw and bituminous coal co-gasification / J. Wei, Q. Guo, H. Chen, X. Chen, G.Yu // Bioresource Technology. – 2016. – V. 220. – P. 509–515.
138. Duan, F. Bed agglomeration characteristics of rice straw combustion in a vortexing fluidized-bed combustor / F. Duan, C. Chyang, L. Zhang, S. Yin // Bioresource Technology. – 2015. – V. 183. – P. 195–202.
139. Duman, G. Hydrogen production from algal biomass via steam gasification / G. Duman, A. Uddin, J. Yanik // Bioresource Technology. – 2014. – V. 166. – P. 24–30.
140. Liu, P. An Experimental study of the rheological properties and stability characteristics of biochar-algae-water slurry fuels / P. Liu, M. Zhu, Y. Leong // Energy Procedia. – 2017. – V. 105. – P. 125–130.
141. Kirtania, K. Pyrolysis kinetics and reactivity of algae-coal blends / K. Kirtania, S. Bhattacharya // Biomass and bioenergy. – 2013. – V. 55. – P. 291–298.

142. Kułazyński, M. Technological aspects of sunflower biomass and brown coal co-firing / M. Kułazyński, S. Jabłoński, J. Kaczmarczyk, Ł. Świątek, K. Pstrowska, M. Łukaszewicz // Journal of the Energy Institute. Available online 15 June 2017.
143. Raclavska, H. Energy utilisation of biowaste – Sunflower-seed hulls for co-firing with coal / H. Raclavska, D. Juchelkova, V. Roubicek, D. Matysek // Fuel Processing Technology. – 2011. – V. 92. – P. 13–20.
144. Tokarski, S. Comparative assessment of the energy effects of biomass combustion and co-firing in selected technologies / S. Tokarski, K. Glod, M. Sciazko, J. Zuwała // Energy. – 2015. – V. 92. – P. 24–32.
145. Mei, Y. Zhang, Influence of industrial alcohol and additive combination on the physicochemical characteristics of bio-oil from fast pyrolysis of pine sawdust in a fluidized bed reactor with hot vapor filter / Y. Mei, R. Liu, L. Zhang // Journal of the Energy Institute. – 2017. – V. 90, № 6. – P. 923–932.
146. Ruiz-Aquino, F. Chemical characterization and fuel properties of wood and bark of two oaks from Oaxaca, Mexico / F. Ruiz-Aquino, M.M. González-Pena, J.I. Valdez-Hernández, U.S. Revilla, A. Romero-Manzanares // Industrial Crops and Products. – 2015. – V. 65. – P. 90–95.
147. Тараканов, В.В. Элементный состав хвои в разных клонах сосны обыкновенной / В.В. Тараканов, Л.И. Милютин, К.П. Куценогий, Г.А. Ковальская, Л.А. Игнатьев, А.Е. Самсонова // Лесоведение. – 2007. – № 1. – С. 28–35.
148. Михайлова, Т.А. Тренды содержания химических элементов в хвое сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) в разных условиях произрастания и при техногенной нагрузке / Т.А. Михайлова, О.В. Калугина, Л.В. Афанасьева, О.И. Нестеренко // Сибирский экологический журнал. – 2010. – № 2. – С. 239–247.
149. Гришин, А.М. Математическое моделирование лесных пожаров и новые способы борьбы с ними / А.М. Гришин. – Новосибирск: Наука, 1992. – 408 с.

150. Кузнецов, Г.В. Прогноз возникновения лесных пожаров и их экологических последствий / Г.В. Кузнецов, Н.В. Барановский. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. – 301 с.
151. Ханина, М.А. Влияние экологических факторов на элементный состав листьев березы / М.А. Ханина, А.П. Родин, Е.Н. Гусельникова // Медицина и образование в Сибири. – 2015. – № 6. – С. 1–11.
152. Pňakovič, L. Combustion Characteristics of Fallen Fall Leaves from Ornamental Trees in City and Forest Parks / L. Pňakovič, L. Dzurenda // BioResources. – 2015. – V. 10, № 3. – 5563–5572.
153. Чибанда, Э.К. Анализ возможностей использования пальмового масла как возобновляемого энергоресурса в качестве топлива для дизелей / Э.К. Чибанда, В.М. Славущий, А.В. Курапин, Е.А. Шкумат, Н.К. Иконников, Е.Д. Тершуков // Энерго- и ресурсосбережение: промышленность и транспорт. – 2016. – Т.5, № 17. – С. 51–56.
154. Alonso, J.S.J. Romero. Combustion of rapeseed oil and diesel oil mixtures for use in the production of heat energy / J.S.J. Alonso, J.A.L. Sastre, C. Romero-Ávila, E.J.L. Romero // Fuel Processing Technology. – 2006. – V. 87, № 2. – P. 97–102.
155. Rakopoulos, C.D. Comparative performance and emissions study of a direct injection Diesel engine using blends of Diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins / C.D. Rakopoulos, K.A. Antonopoulos, D.C. Rakopoulos, D.T. Hountalas, E.G. Giakoumis // Energy Conversion and Management. – 2006. – V. 47, № 18–19. – P. 3272–3287.
156. Price Policy for the 2016 Season Copra. Commission for agricultural costs and prices. New Delhi: India. Ministry of Agriculture of India, 2015.
157. Llamas, A. Biokerosene from coconut and palm kernel oils: production and properties of their blends with fossil kerosene / A. Llamas, M.J. García-Martínez, A.M. Al-Lal, L. Canoira, M. Lapuerta // Fuel. – 2012. – V. 102. – P. 483–490.

158. Prussi, M. Straight vegetable oil use in Micro-Gas Turbines: System adaptation and testing / M. Prussi, D. Chiaramonti, G. Riccio, F. Martelli, L. Pari // *Applied Energy*. – 2012. – V. 89, № 1. – P. 287–295.
159. Yilmaz, N. Analysis of operating a diesel engine on biodiesel-ethanol and biodiesel-methanol blend / N. Yilmaz, T.M. Sanchez // *Energy*. – 2012. – V. 46. – P. 126–129.
160. Zhu, L. Combustion, performance and emission characteristics of a DI diesel engine fueled with ethanol–biodiesel blends / L. Zhu, C.S. Cheung, W.G. Zhang, Z. Huang // *Fuel*. – 2011. – V. 90, № 5. – P. 1743–1750.
161. Quispe, C.A.G. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion / C.A.G. Quispe, C.J.R. Coronado, J.A. Carvalho Jr // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2013. – V. 27. – P. 475–493.
162. Striūgas, N. Processing of the glycerol fraction from biodiesel production plants to provide new fuels for heat generation / N. Striūgas, A. Šlančiauskas, V. Makarevičienė, M. Gumbytė, P. Janulis // *Energetika*. – 2008. – T. 54, № 3. – P. 5–12.
163. Dubey, P. Influences of dual bio-fuel (Jatropha biodiesel and turpentine oil) on single cylinder variable compression ratio diesel engine / P. Dubey, R. Gupta // *Renewable Energy*. – 2018. – V. 115. – P. 1294–1302.
164. Karthikeyan, R. Performance and emission characteristics of a turpentine–diesel dual fuel engine / R. Karthikeyan, N.V. Mahalakshmi // *Energy*. – 2007. – V. 32, № 7. – P. 1202–1209.
165. Горлов, Е.Г. Композиционные водосодержащие топлива из углей и нефтепродуктов / Е.Г. Горлов // *Химия твердого топлива*. – 2004. – № 6. – С. 50–61.
166. Делягин, Г.Н. Вопросы теории горения водоугольной суспензии в потоке воздуха / Г.Н. Делягин // *Сжигание высокообводненного топлива в виде водоугольных суспензий*. – Москва: «Наука». – 1967. – С. 45–55.

167. Cliffe, K.R. Co-combustion of waste from olive oil production with coal in a fluidised bed / K.R. Cliffe, S. Patumsawad // *Waste Management*. – 2001. – V.21, № 1. – P. 49–53.
168. Kopczyński, M., The co-combustion of hard coal with raw and torrefied biomasses (willow (*Salix viminalis*), olive oil residue and waste wood from furniture manufacturing) / M. Kopczyński, J.A. Lasek, A. Iluk, J. Zuwała // *Energy*. – 2017. – V. 140. – P. 1316–1325.
169. Singh, S. An experimental study of ash behaviour and the potential fate of ZnO/Zn in the co-combustion of pulverised South African coal and waste tyre rubber / S. Singh, W. Nimmo, P.T. Williams // *Fuel*. – 2013. – V. 111. – P. 269–279.
170. Otero, M. Effects of sewage sludge blending on the coal combustion: A thermogravimetric assessment / M. Otero, X. Gómez, A.I. García, A. Morán // *Chemosphere*. – 2007. – V. 69, № 11. – P. 1740–1750.
171. Staron, A. Analysis of the useable properties of coal-water fuel modified with chemical compounds / A. Staron, Z. Kowalski, P. Staron, M. Banach // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – V. 152. – P. 183–191.
172. Zhu, M. An experimental study of the ignition and combustion characteristics of single droplets of biochar-glycerol-water slurry fuels / M. Zhu, Z. Zhang, Y. Zhang, H. Setyawan, P. Liu, D. Zhang // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2017. – V. 36, № 2. – P. 2475–82.
173. Saito, M. Single droplet combustion of coal-oil/methanol/water mixtures / M. Saito, M. Sadakata, T. Sakai // *Fuel*. – 1983. – V. 62, № 12. – P.1481–1486.
174. Glushkov, D.O. Burning properties of slurry based on coal and oil processing waste / D.O. Glushkov, S.Yu. Lyrschikov, S.A. Shevyrev, P.A. Strizhak // *Energy Fuels*. – 2016. – V. 30, № 4. – P. 3441–3450.
175. Ходаков, Г.С. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование / Г.С. Ходаков // *Российский химический журнал*. – 2003. – Т. XLVII, № 2. – С. 33–44.



176. Хилько, С.Л. Особенности реологического поведения коллоидных топлив / С.Л. Хилько // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. – 2011. – № 1(6). – С. 47–51.
177. Dincer, H. The effect of chemicals on the viscosity and stability of coal water slurries / H. Dincer, F. Boylu, A.A. Sirkeci, G. Atesok // International Journal of Mineral Processing. – 2003. – V. 70. – P. 41–51.
178. Li, W. Influence of sewage sludge on the slurry ability of coal–water slurry / W. Li, W. Li, H. Liu, Z. Yu // Fuel. – 2009. – V. 88, №11. – P. 2241–2246.
179. Li, P. Study on the stability of coal water slurry using dispersion-stability analyzer / P. Li, D. Yang, H. Lou, X. Qiu // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2008. – V. 36, № 5. – P. 524–529.
180. Mengual, O. Characterisation of instability of concentrated dispersions by a new optical analyser: the TURBISCAN MA 1000 / O. Mengual, G. Meunier, I. Cayre, K. Puech, P. Snabre // Colloids and Surfaces A. – 1999. – V. 152, № 1. – P. 111–123.
181. Li, Y.X. Effect of the polymerization degree of polyoxyethylene nonyl phenyl Ether on the properties of coal water slurry / Y.X. Li, Y.J. Ding, X.Q. Chen // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2005. – V. 33, № 4. – P. 421–425.
182. Qiu, X.Q. Performance study on coal water mixture additives with modified lignosulphonate / X.Q. Qiu, M.S. Zhou, W.X. Wang // Coal Science and Technology. – 2004. – V. 32, № 11. – P. 44–50.
183. Liu, P. An experimental study of rheological properties and stability characteristics of biochar-glycerol-water slurry fuels / P. Liu, M. Zhu, Z. Zhang, Y. Leong, Y. Zhang, D. Zhang // Fuel Processing Technology. – 2016. – V. 153. – P. 37–42.
184. Shou, C.Q. Study of polymer surfactant as a coal water mixture additive / C.Q. Shou, C.B. Zhao, H.B. Ji, S.X. Yang, Z.L. Zhang, L.Q. Zheng, G.B. Li, L.R. Chen // China Surfactant Detergent & Cosmetics. – 2003. – V. 33, № 2. – P. 120–123.
185. Yi, F. Characterization of coal water slurry prepared for PRB coal / F. Yi, A. Gopan, R.L. Axelbaum // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2014. – V. 42, № 10. – P. 1167–1171.

186. Nyashina, G.S. Integral characteristics of stability of coal-water slurries and coal-water slurries containing petrochemicals by evaluation of separation into layers / M.A. Dmitrienko, G.S. Nyashina, K.Yu. Vershinina, S.Yu. Lyrschikov // *Matec Web of Conferences*. – 2016. – V. 72. – № 01123. – P. 1–6.
187. Nyashina, G.S. Determination of sectional constancy of organic coal-water fuel compositions / M.A. Dmitrienko, G.S. Nyashina, P.A. Strizhak, G.S. Nyashina // *EPJ Web of Conferences*. – 2016. – V. 110. – № 010016. – P. 1–6.
188. Сурков, В.Г. Сравнительная оценка эффективности механоактивационного и кавитационного способа получения органоводоугольных топлив / В.Г. Сурков, А.К. Головки // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2016. – №6–2. – С. 206–208.
189. Nyashina, G.S. Environmental benefits and drawbacks of composite fuels based on industrial wastes and different ranks of coal / G.S. Nyashina, K.Yu. Vershinina, M.A. Dmitrienko, P.A. Strizhak // *Journal of Hazardous Materials*. – 2018. – V. 347. – P. 359–370.
190. Dmitrienko, M.A. Environmental indicators of the combustion of prospective coal waterslurry containing petrochemicals / M.A. Dmitrienko, G.S. Nyashina, P.A. Strizhak // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – V. 338. – P. 148–159.
191. Лазарсон, Э.В. Теория и методы решения многовариантных неформализованных задач выбора / Лазарсон Э.В. – Пермь: ПГТУ, 2018. – 240 с.
192. Glushkov, D.O. Minimum temperatures for sustainable ignition of coal water slurry containing petrochemicals / D.O. Glushkov, P.A. Strizhak, K.Yu. Vershinina // *Applied Thermal Engineering*. – 2016. – V. 96. – P. 534–546.
193. Hu, Y. CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> emissions from the combustion of coal with high oxygen concentration gases / Y. Hu, S. Naito, N. Kobayashi, M. Hasatani // *Fuel*. – 2000. – V. 79. – P. 1925–1932.
194. Hodzic, N. Influence of multiple air staging and reburning on NO<sub>x</sub> emissions during co-firing of low rank / N. Hodzic, A. Kazagic, I. Smajevic // *Applied Energy*. – 2016. – V. 168. – P. 38–47.

195. Зельдович, Я.Б. Окисление азота при горении / Я.Б. Зельдович, П.Я. Садовников, Д.А. Франк-Каменецкий – Москва: Изд-во Академии наук СССР, 1947. – 147 с.
196. Бабий, В.И. Механизм образования и способы подавления оксидов азота в пылеугольных котлах / В.И. Бабий, В.Р. Котлер, Э.Х. Вербовецкий // Энергетик. – 1996. – № 6. – С. 8–12.
197. Leckner, B. Gaseous emissions from co-combustion of sewage sludge and coal/wood in a fluidized bed / B. Leckner, L.-E. Åmand, K. Lücke, J. Werther // Fuel. – 2004. – V. 83, № 4–5. – P. 477–486.
198. Няшина, Г.С. Анализ антропогенных выбросов при сжигании угольных топлив и отходов углепереработки / Г.С., Няшина, Н.Е. Шлегель, П.А. Стрижак // Кокс и химия. – 2017. – № 4. – С. 40–46.
199. Орлов, С.В. Повышение эффективности сжигания твердого топлива / С.В. Орлов // Тезисы докладов VII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, посвященной 50-летию первого полета человека в космос «Молодёжь и наука». Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2011. – С. 1–4.
200. Efstathiou, A.M. Industrial NO<sub>x</sub> control via H<sub>2</sub>-SCR on a novel supported-pt nanocatalyst / A.M. Efstathiou, G.G. Olympiou // Chemical Engineering Journal – 2017. – V. 170, № 2–3. – P. 424–432.
201. Daood, S.S. Fuel additive technology – NO<sub>x</sub> reduction, combustion efficiency and fly ash improvement for coal fired power stations / S.S. Daood, G. Ord, T. Wilkinson, W. Nimmo // Fuel. – 2014. – V. 134. – P. 293–306.
202. Lee, B.-H. Effect of coal blending methods with different excess oxygen on unburned carbon and NO<sub>x</sub> emissions in an entrained flow reactor / B.-H. Lee, E.G. Eddings, C.-H. Jeon // Energy Fuels. – 2016. – V. 26. – P. 6803–6814.
203. Feng, T. Reduction of SO<sub>2</sub> to elemental sulfur with H<sub>2</sub> and mixed H<sub>2</sub>/CO gas in an activated carbon bed / T. Feng, M. Huo, X. Zhao, T. Wang, X. Xia, C. Ma // Chemical Engineering Research and Design. – 2017. – V. 121. – P. 191–199.

204. Bacskay, G.B. Oxidation of CO by SO<sub>2</sub>: a theoretical study / G.B. Bacskay, J.C. Mackie // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2005. – V. 109, № 9. – P. 2019–2025.
205. Дмитриенко, М.А. Снижение антропогенных выбросов при сжигании углей и отходов их переработки в качестве компонентов органоводоугольных суспензий / М.А. Дмитриенко, Г.С. Няшина, Н.Е. Шлегель, С.А. Шевырев // *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*. – 2017. – Т. 19, № 3–4. – С. 41–52.
206. Вершинина, К.Ю. Низкотемпературное зажигание отходов переработки угля в виде органоводоугольных топливных композиций: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.17 / Вершинина Ксения Юрьевна. Томск, – 2016. – 191 с.
207. Junginger, M. International Bioenergy Trade: History, status & outlook on securing sustainable bioenergy supply, demand and markets / M. Junginger, C.S. Goh, A. Faaij. – Berlin: Springer Science+Business Media Dordrecht, 2014. – 224 с.
208. Ratajczak, E. Resources of post-consumer wood waste originating from the construction sector in Poland / E. Ratajczak, G. Bidzińska, A. Szostak, M. Herbec // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2015. – V. 97. – P. 93–99.
209. Eddings, E.G. Co-firing of pulverized coal with Pinion Pine/Juniper wood in raw, torrefied and pyrolyzed forms / E.G. Eddings, D. McAvoy, R.L. Coates // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – V. 161 – P. 273–282.
210. Vassilev, S.V. An overview of the chemical composition of biomass / S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva // *Fuel*. – 2010. – V. 89, № 5. – P. 913–933.
211. 2016 Global Forest Products Facts and Figures. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nation, 2017. 20 p. <http://www.fao.org>
212. Badour, C. Combustion and air emissions from co-firing a wood biomass, a canadian peat and a Canadian lignite coal in a bubbling fluidised bed combustor /

- C. Badour, A. Gilbert, C. Xu, H. Li, Y. Shao, G. Tourigny, F. Preto // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2012. – V. 90, № 5. – P. 1170–1177.
213. Fitzpatrick, E.M. The mechanism of the formation of soot and other pollutants during the co-firing of coal and pine wood in a fixed bed combustor / E.M. Fitzpatrick, K.D. Bartle, M.L. Kubacki, J.M. Jones, M. Pourkashanian, A.B. Ross, A. Williams, K. Kubica // *Fuel*. – 2009. – V. 88, № 12. – P. 2409–2417.
214. Kuback, M.L. Small-scale co-utilisation of coal and biomass / M.L. Kuback, A.B. Ross, J.M. Jones, A. Williams // *Fuel*. – 2012. – V.101. – P.84–89.
215. Huron, M. An extensive characterization of various treated waste wood for assessment of suitability with combustion process / M. Huron, S. Oukala, J. Lardière, N. Giraud, C. Dupont // *Fuel*. – 2017. – V. 202. – P.118–128.
216. Puy, N. Environmental assessment of post-consumer wood and forest residues gasification: The case study of Barcelona metropolitan area / N. Puy, J. Rieradevall, J. Bartrolí // *Biomass and Bioenergy*. – 2010. – V. 34. – P. 1457–1466.
217. Bergeron, F.C. Energy and climate impact assessment of waste wood recovery in Switzerland / F.C. Bergeron // *Biomass and Bioenergy*. – 2016. – V. 94. – P.245–257.
218. Няшина, Г.С. Оценка экологических индикаторов сжигание суспензионных угольных топлив с примесью перспективных древесных компонентов / Г.С. Няшина, Н.Е. Шлегель // Тезисы докладов V Международного молодёжного форума «Интеллектуальные энергосистемы». Томск: НИ ТПУ, 2017. – С. 102–106.
219. Vershinina, K.Yu. Sawdust as ignition intensifier of coal water slurries containing petrochemicals / K.Yu. Vershinina, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak // *Energy*. – 2017. – V. 140. – P. 69–77.
220. Rokni, E. Curtailing the generation of sulfur dioxide and nitrogen oxide emissions by blending and oxy-combustion of coals / E. Rokni, A. Panahi, X. Ren, Y.A. Levendis // *Fuel*. – 2016. – V. 181. – P. 772–784.

221. Няшина, Г.С. Оценка экологических индикаторов сжигания суспензионных угольных топлив с примесью перспективных растительных компонентов / Г.С. Няшина // Тезисы докладов XXII Международного научного симпозиума студентов, аспирантов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: НИ ТПУ, 2018.
222. Zhao, B. SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> emissions and ash formation from algae biomass combustion: Process characteristics and mechanisms / B. Zhao, Y. Su, D. Liu, H. Zhang, W. Liu, G. Cui // *Energy*. – 2016. – V. 113. – P. 821–830.
223. Zhou, H. Formation and reduction of nitric oxide in fixed-bed combustion of straw / H. Zhou, A.D. Jensen, P. Glarborg, A. Kavaliauskas // *Fuel*. – 2006. – V. 85. – P. 705–716.
224. Vallinayagam, R. Pine oil–biodiesel blends: A double biofuel strategy to completely eliminate the use of diesel in a diesel engine / R. Vallinayagam, S. Vedharaj, W.M. Yang, P.S. Lee, K.J.E. Chua, S.K. Chou // *Applied Energy*. – 2014. – V. 130 – P. 466–473.
225. Khan, T.M.Y. Effects of engine variables and heat transfer on the performance of biodiesel fueled IC engines / T.M.Y. Khan, I.A. Badruddin, A. Badarudin, N.J.S. Ahmed, G.A. Quadir, A.A.A.A. AlRashed // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – V. 44. – P. 682–691.
226. Naik, S.N. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review / S.N. Naik, Vaibhav V. Goud, Prasant K. Rout, Ajay K. Dalai // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2010. – V.14. – P. 578–597.
227. Sustainability of liquid biofuels. London: Royal Academy of Engineering, 2017. 96 p. <http://www.raeng.org.uk>
228. Rakopoulos, D.C. Influence of properties of various common bio-fuels on the combustion and emission characteristics of high-speed DI (direct injection) diesel engine: vegetable oil, bio-diesel, ethanol, n-butanol, diethyl ether / D.C. Rakopoulos, C.D. Rakopoulos, E.G. Giakoumis, R.G. Papagiannakis, D.C. Kyritsis // *Energy*. – 2014. – V. 73. – P. 354–366.

229. UFOP Report on Global Market Supply 2017/2018. Berlin: Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen E.V., 2017. 27 p. <https://www.ufop.de>
230. Lee, B.-H. Combustion behavior of low-rank coal impregnated with glycerol / B.-H. Lee, L. Sh, J.-S. Bae, Y.-C. Choi, C.-H. Jeon // *Biomass and Bioenergy*. – 2016. – V. 87. – P. 122–130.
231. Lee, W.-J. Assessment of energy performance and air pollutant emissions in a diesel engine generator fueled with water-containing ethanol–biodiesel–diesel blend of fuels / W.-J. Lee, Y.-C. Liu, F.K. Mwangi, W.-H. Chen, S.-L. Lin, Y. Fukushima, C.-N. Liao, L.-C. Wang // *Energy*. – 2011. – V. 36, № 9. – P. 5591–5599.
232. Lu, C. New frontiers in oilseed biotechnology: meeting the global demand for vegetable oils for food, feed, biofuel, and industrial applications / C. Lu, J.A. Napier, T.E. Clemente, E.B. Cahoon // *Current Opinion in Biotechnology*. – 2011. – V. 22, №. 2. – P. 252–259.
233. Barnwal, B.K. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India / B.K. Barnwal, M.P. Sharma // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2005. – V. 9. – P. 363–378.
234. Campbell. M.C. Food, fuel and fatty acids / M.C. Campbell // *World Congress on Oils and Fats & 28<sup>th</sup> ISF Congress*. Australia, Sydney, 2009. – P. 1–6.
235. Uusitalo, V. Carbon footprint of renewable diesel from palm oil, jatropha oil and rapeseed oil / V. Uusitalo, S. Väisänen, J. Havukainen, M. Havukainen, R. Soukka, M. Luoranen // *Renewable Energy*. – 2014. – V. 69. – P. 103–113.
236. Hu, Q. Rapeseed research and production in China / Q. Hu, W. Hua, Y. Yin, X. Zhang, H. Wang. // *The Crop Journal*. 2017. – V. 5, №. 2. – P.127–135.
237. Malik, M.S.A. Combustion and emission characteristics of coconut-based biodiesel in a liquid fuel burner / M.S.A. Malik, A.I.M. Shaiful, M.S.M. Ismail, M.N.M. Jaafar, A.M. Sahar // *Energies*. – 2017. – V. 10, № 4. – P. 458.
238. Production of major vegetable oils worldwide from 2012/13 to 2017/2018, by type (in million metric tons). New York: The Statistics Portal. <https://www.statista.com>

239. Oilseeds: World Markets and Trade. New York: United States Department of Agriculture. Foreign Agricultural Service, 2017. p. 39.  
<http://usda.mannlib.cornell.edu>
240. Zhao, P. Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing hydrothermal treatment / P. Zhao, Y. Shen, S. Ge, Z. Chen, K. Yoshikawa // *Applied energy*. – 2014. – V. 131. – P. 345–367.
241. Castro, R.P.V. Fluidized bed treatment of residues of semi-dry flue gas desulfurization units of coal-fired power plants for conversion of sulfites to sulfates / R.P.V. Castro, J.L. Medeiros, O.Q.F. Araújo, M.A. Cruz, G.T. Ribeiro, V.R. Oliveira // *Energy Conversion and Management*. – 2017. – V. 143. – P. 173–187.
242. Shang, J. The role of small probability measure in the analysis about desulfurization limestone particles multi-fractal surface structure / J. Shang, Z. Liu, S. Wang, C. Wang, Y. Feng // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 263. – P. 143–148.
243. Nyashina, G.S. Environmental Potential of Using Coal-Processing Waste as the Primary and Secondary Fuel for Energy Providers / G.S. Nyashina, J.C. Legros, P.A. Strizhak // *Energies*. – 2017. – V.10, № 3. – P. 405.
244. Ansys Fluent Theory Guide. Southpointe: Ansys Inc., 2013. p. 814.
245. Launder, B.E. Lectures in Mathematical Models of Turbulence / B.E. Launder, D.B. Spalding. – London: Academic Press, 1972. p. 169.
246. Magnussen, B.F. On mathematical models of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion / B.F. Magnussen, B.H. Hjertager // *Symposium (International) on Combustion*. – 1977. – V. 16, № 1. – P. 719–729.
247. Spalding, D.B. Mixing and chemical reaction in steady confined turbulent flames / D.B. Spalding // *Symposium (International) on Combustion*. – 1971. – V. 13, № 1. – P. 649–657.
248. Ribeirete, A. Impact of the air staging on the performance of a pulverized coal fired furnace / A. Ribeirete, M. Costa // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2009. – V. 32, № 2. – P. 2667–2673.



249. Вершинина, К.Ю. Отличия характеристик зажигания водоугольных суспензий и композиционного жидкого топлива / К.Ю. Вершинина, Д.О. Глушков, Г.В. Кузнецов, П.А. Стрижак // Химия твердого топлива. – 2016. – № 2. – С. 21–33.
250. Валиуллин, Т.Р. Особенности зажигания витающих капель органоводоугольных топлив, приготовленных из типичных отходов угле- и нефтепереработки / Т.Р. Валиуллин, К.Ю. Вершинина, Д.О. Глушков, С.А. Шевырев // Кокс и химия. – 2017. – № 5. – С. 40–48.
251. Валиуллин, Т.Р. Повышение эффективности сжигания композиционного жидкого топлива на тепловых электрических станциях по условиям его зажигания: диссертация на соискание ученой степени технических наук: 05.14.14, 01.04.14 / Валиуллин Тимур Радисович. Томск, – 2017. – 170 с.
252. Psomopoulos, C.S. Waste-to-energy: a review of the status and benefits in USA / C.S. Psomopoulos, A. Bourka, N.J. Themelis // Waste Manage. – 2009. – V. 29. – P. 1718–1724.