

УДК 662.611

ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ КАРТОНА В СМЕСИ С КАМЕННЫМ УГЛЕМ

Жуйков Андрей Владимирович^{1,2},
azhuikov@sfu-kras.ru

Фетисова Ольга Юрьевна²,
fou1978@mail.ru

Чичерин Станислав Викторович^{3,4},
stanislav.chicherin@vub.be

Кузнецов Петр Николаевич^{2,1},
kpn@icct.ru

¹ Сибирский федеральный университет,
Россия, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79;

² Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
Россия, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24.

³ Брюссельский свободный университет (нидерландскоязычный),
Бельгия, 1050, Брюссель, ул. Пляйнлаан, 2.

⁴ Свободный университет Брюсселя (франкоязычный)
и Брюссельский свободный университет (нидерландскоязычный),
Бельгия, 1050, Брюссель, ул. Пляйнлаан, 2.

Актуальность исследования обуславливается поиском новых твердых топлив для расширения топливно-энергетического комплекса и совершенствования ресурсосберегающей и экологически безопасной энергетики.

Цель: комплексное исследование процесса горения картона и каменного угля, включающее определение основных характеристик горения твердоотопливных смесей, определение основных кинетических параметров и установление роли компонентов при горении смеси.

Объект: твердоотопливная смесь на основе каа-хемского каменного угля и картона.

Методы. Теплотехнические характеристики топлив определены согласно: влага аналитическая ГОСТ Р 33503-2015; зольность ГОСТ Р 55661-2013; выход летучих компонентов ГОСТ Р 55660-2013; теплота сгорания ГОСТ Р 147-2013; содержание углерода, водорода, азота ГОСТ Р 32979-2014; кислород ГОСТ Р 27313-2015; сера ГОСТ 8606-2015. Исследование процесса горения топлив осуществлено с помощью дифференциального-термического анализатора SDT Q600 (TA Instruments-Waters LLC, США). Температуры, при которых происходит воспламенение коксового остатка топлива и завершается процесс горения, были определены по методу пересечения кривых. Для определения кинетических характеристик индивидуальных топлив и топливных смесей применялся метод на основе модели Коутса-Редферна.

Результаты. Теплота сгорания каа-хемского угля в два раза выше, чем у картона, при этом содержание летучих у картона в 1,8 раза выше, чем у угля, что делает картон перспективным добавочным топливом. Увеличение массовой доли картона в смеси не влияет на температуру воспламенения смеси и находится около 300 °С. Добавление 25 % картона к углю положительно влияет на горение углеродного остатка угля, увеличивая максимальную скорость реакции на 30 % по сравнению с расчетными данными. Энергия активации при этом снижается на 39 %, индекс горения снижается в 2,5 раза. Результаты данного исследования могут быть применены при проектировании нового теплоэнергетического оборудования либо быть учтены при переводе котлов, сжигающих каменный уголь, на сжигание твердоотопливных смесей.

Ключевые слова:

Каменный уголь, картон, биомасса, синхронный термический анализ, кинетика, Коутс–Редферн, совместное горение.

Введение

Твердое ископаемое топливо остается основным энергетическим топливом при выработке тепловой и электрической энергии, поэтому переход к ресурсосберегающей и экологически безопасной теплоэнергетике – одна из основных задач для ученых всего мира [1]. Снизить потребление угля на объектах теплоэнергетики можно путем поиска новых перспективных топлив, как индивидуальных, так и комбинированных, состоящих из нескольких видов топлив, различающихся между собой по теплотехническим и физико-химическим свойствам. Индивидуальными топливами могут быть новые непроектные угли [2, 3],

разные виды биомассы, карбонизаты, отходы разных видов промышленных производств с высокой теплотой сгорания и низкой зольностью. Комбинированные топлива могут быть получены на основе углей, торфа, биомассы, твердых бытовых отходов (ТБО), иловых остатков сточных вод, гидролизного лигнина [4–6]. Как правило, ТБО состоят из отходов, таких как макулатура, пластик, текстиль. Наиболее распространенным компонентом, входящим в состав ТБО, является макулатура, которая не вся поддается переработке из-за своего химического состава, и способ для ее утилизации – это сжигание [7]. Состав ТБО в каждой стране имеет различия по компонентам, вхо-

дящим в него. Количество содержания бумажных отходов (в том числе и картона) в каждой стране может существенно различаться, например, в Австралии бумажные отходы составили 25 % от общего количества образовавшихся отходов за 2020 г.; в Пакистане всего 2,18 % за 2020 г.; в Китае за 2019 г. 16,13 %; в США за 2018 г. 18,1 % [8]. Эти данные свидетельствуют о внушительном количестве образующихся бумажных отходов в мире.

Исследовать процесс сжигания разных видов топлива можно несколькими способами. Одним из наиболее приближенных к практическому применению является способ проведения исследований непосредственно в рабочем котле, но в этом случае полученные данные будут привязаны непосредственно к данной марке котла [9–11]. Следующий способ исследования процесса горения осуществляют на экспериментальной установке или стенде, максимально приближенных к внутритопочным условиям, это позволяет установить некоторые характеристики процесса горения, например, время зажигания топливных частиц [12–15]. Широкое распространение в мировой практике исследования процессов горения разных видов твердых топлив получил термогравиметрический анализ (ТГА) [16–18]. С помощью ТГА можно разложить весь процесс горения топлива на основные его стадии, начиная с сушки топлива, выделения и горения летучих веществ и заканчивая горением коксового остатка. Условия, протекающие при горении топлива, в этом случае отличны от внутритопочных условий, но полученные результаты, такие как температуры, при которых происходит воспламенение углерода или завершается горение топлива, максимальная скорость реакции, изменение массы образца, тепловые эффекты, необходимы для определения основных кинетических характеристик топлива, для расширения научной теоретической базы, а также для проектирования новых энергетических установок.

Кинетические параметры, такие как энергия активации и предэкспоненциальный множитель, могут быть определены количественными методами по кривым ТГА. Кинетические параметры зависят от условий проведения эксперимента, величины и дисперсного состава навески, содержания влаги и скорости нагрева и других факторов, поэтому в литературе кинетические параметры одних и тех же топлив могут различаться, что затрудняет их сравнение. Одной из самых распространенных моделей по определению кинетических параметров является модель Коутса–Редферна [19–21], позволяющая определять параметры при одной скорости нагрева.

I. Voumanchar и др. [22] исследовали горение картона с высшей теплотой сгорания 13,81 МДж/кг с биомассой в массовом отношении 50/50 %, используя термогравиметрический анализ. Установлено, что картон при горении реагировал аналогично лигноцеллюлозным материалам. Температурные области, соответствующие разным стадиям горения топливной смеси, состоящей из картона и биомассы, были идентичны тем же температурным областям, что и при горении отдельных компонентов. Температурный этап

горения картона составил от 270 до 440 °С. S.D. Gunasee и др. [23] установили, что пиковая температура при горении картона составила 340 °С, температура зажигания – 327 °С. При исследовании горения картона в смеси с опилками и водой на специальном стенде, оснащенный высокоскоростной видеокамерой, установлено, что за счет низкой зольности компонентов и высокого содержания летучих веществ время задержки зажигания минимальное по сравнению с другими смесями [24].

Таким образом, можно сделать вывод, что картон является перспективной топливной добавкой к разным видам топлива за счет высокого содержания летучих веществ. Цель данной работы – комплексное исследование процесса горения картона и каменного угля, определение основных показателей и кинетики горения смесей, установление роли компонентов при горении смесей.

Методика исследования

Объект исследования. В работе исследуются каменный уголь Каа-Хемского угольного разреза (Республика Тыва, Россия), упаковочный картон и их смеси. Каа-Хемский каменный уголь используется как основное энергетическое топливо на Кызыльской ТЭЦ. Картон является распространенным представителем бытовых отходов. Изображения объектов исследования представлены на рис. 1. Для удобства обозначения каа-хемский уголь обозначили «100 % КН», картон – «100 % К». Смеси готовили в следующей массовой пропорции 75 % КН + 25 % К; 50 % КН + 50 % К и 25 % КН + 75 % К. Измерение массы при смешении компонентов топливной смеси, производили с помощью MS105du (Mettler Toledo, Швейцария).

Подготовка топлив. Топлива изучались после достижения ими воздушно-сухого состояния. Уголь и картон по отдельности измельчались в Retsch DM200 (Германия), далее с помощью Retsch AS200 (Германия) получена дисперсность топливных частиц 53–200 мкм.

Теплотехнические характеристики топлив. Для определения теплоты сгорания использовался калориметр С6000 (ИКА, Германия); для определения содержания углерода, водорода, азота – прибор Vario MACRO cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия); для определения влажности – анализатор влажности MA-150 (Sartorius, Германия); для определения выхода летучих веществ и зольности – муфельная печь Snol 7.2/1300 (АВ «Umega», Литва); сера определялась по ГОСТ 8606-2015; кислород рассчитывался по разности согласно ГОСТ Р 27313-2015.

Синхронный термический анализ. Исследование процесса горения топлив осуществлялось с применением синхронного термического анализатора SDT Q600 (США). Эксперименты проводились в потоке воздуха с расходом 50 мл/мин при скорости нагрева 20 °С/мин, масса навески составляла от 5 до 6 мг. Для обработки результатов термогравиметрии (ТГ), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) применялась программа Universal Analysis 2000 (США).



a/a



б/б

Рис. 1. Изображения топлив: а) каа-хемский уголь; б) картон
Fig. 1. Images of fuels: a) kaa-khem coal; b) cardboard

Методика обработки результатов термогравиметрии. Результаты ТГ использовались для определения основных характеристик горения, в том числе и индекса горения топлива (S) [25–27], который определялся по формуле (1). Данная количественная характеристика применяется при анализе горючести разных видов топлив и учитывает температуру, при которой происходит воспламенение, скорости убыли массы и температуру выгорания. Высокое значение индекса горения свидетельствует о том, что топливо загорается в области более низких температур и обладает более высокой скоростью горения, что в свою очередь влияет на условия завершения процесса горения в области более низких температур. При расчете индекса горения применялись значения температуры, при которых воспламеняется углерод (T_{ing}), и значения температуры, при которой завершается горение углерода (T_{bo}). Температуры, при которых происходит воспламенение топлива и завершается процесс горения, определялись с помощью метода пересечения кривых [28–30].

Индекс горения рассчитывается по формуле:

$$S = \frac{R_{DTG} \cdot R_{mean}}{T_{ing}^2 \cdot T_{bo}}, \quad (1)$$

где R_{DTG} – максимальная скорость убыли массы топлива, %/мин; R_{mean} – средняя скорость убыли массы топлива от воспламенения до полного выгорания его углеродного остатка, %/мин; T_{ing} и T_{bo} – температуры, соответствующие воспламенению и выгоранию углерода, °C, S – индекс горения, $\text{мин}^{-2} \text{°C}^{-3}$.

Анализ влияния компонентов в процессе горения смеси. Для проведения анализа влияния компонентов при горении смеси сравниваются экспериментальные (exp) и расчетные (est) данные. Расчетные данные получали с применением формулы (2) [31, 32]:

$$DTG_{расч} = x_1 DTG_1 + x_2 DTG_2, \quad (2)$$

где DTG_1 и DTG_2 – значения максимальной скорости убыли массы для каждого топлива (DTG_1 – уголь; DTG_2 – картон), %/мин; x_1 и x_2 – значения содержания топлив в смеси, их сумма должна быть равна единице.

Методика определения энергии активации и предэкспоненциального множителя. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель при горении угля, картона и их смесей были определены методом Коутса-Редферна [19–21] используя уравнение (3):

$$\ln \left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\beta E_A} \right) - \frac{E_A}{RT}. \quad (3)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, с^{-1} ; β – скорость нагрева, град/мин; E_A – энергия активации, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К. Степень превращения вещества $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f}$, где m_0 и m_f – исходная и конечная масса вещества, мг; m – масса вещества в точке измерения, мг.

Достоверность выбранного метода при определении кинетических характеристик оценивалась с помощью коэффициента корреляции (R^2), который определяет степень линейной взаимосвязи выбранных параметров. Его значение должно быть максимально приближено к единице.

Результаты исследования

Каа-хемский каменный уголь имеет высокое содержание летучих ($V^{daf} = 46\%$) и высокую теплоту сгорания ($Q^r = 29,5$ МДж/кг), у картона теплота сгорания вдвое меньше, а содержание летучих веществ выше в 1,8 раз (табл. 1).

Таблица 1. Результаты технического и элементного анализа угля и картона

Table 1. Results of technical and elemental analysis of coal and cardboard

| Топлива Fuels | W^r | A^d | V^{daf} | Элементный состав, мас. % на daf Elemental composition, wt. % on daf | | | | | Q^r , МДж/кг MJ/kg |
|------------------|-------|-------|-----------|-------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|------|----------------------------|
| | | | | C | H | N | S | O | |
| | | | | % | | | | | |
| КХ | 1,5 | 7,1 | 46,2 | 81,0 | 5,8 | 1,5 | 0,3 | 11,4 | 29,5 |
| К | 2,1 | 11,0 | 83,2 | 45,3 | 5,5 | – | 0,2 | 49,0 | 14,3 |

На рис. 2 представлены ТГ/ДТГ/ДСК – профили горения топлив.

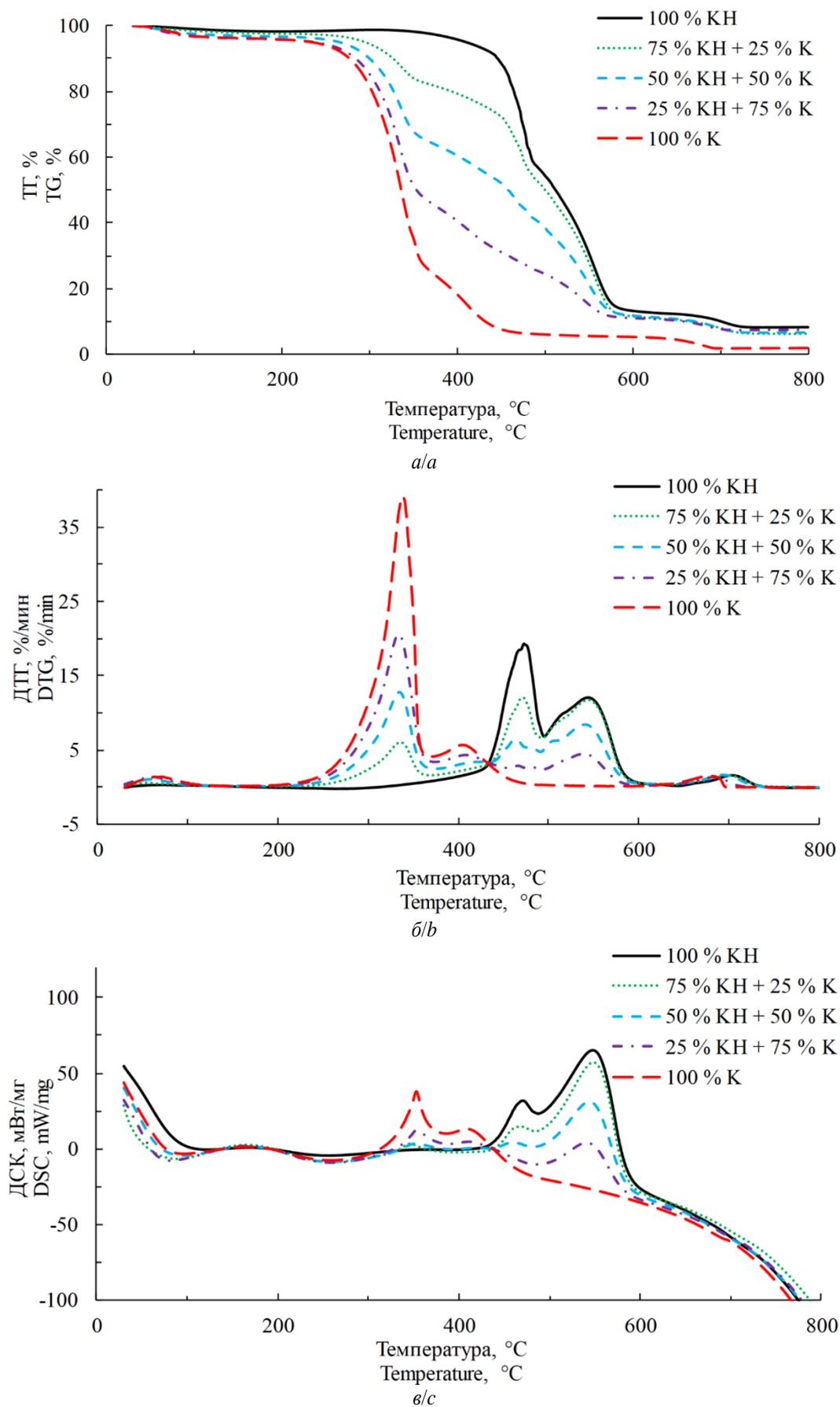


Рис. 2. Горение угля, картона и их смесей: а) ТГ; б) ДТГ; в) ДСК

Fig. 2. Combustion of coal, cardboard and their mixtures: a) TG; b) DTG; c) DSC

Горение угля. В процессе нагрева угля в интервале температур 30–110 °С происходит удаление влаги, сопровождаемое небольшим эндотермическим эффектом (рис. 2, в), при этом масса топлива снижается всего на 1,5 % (рис. 2, а) из-за низкого содержания влаги в угле (табл. 1). При дальнейшем нагреве до 300 °С начинается реакция окисления, при этом происходит увеличение массы угля на 0,3 % что может быть связано с сорбцией кислорода либо с химическим связыванием с образованием кислородсодержащих соединений. Этот эффект характерен для каменных углей [33]. Выделение летучих веществ начинается в интервале температур 300–430 °С, при этом происходит увеличение скорости убыли массы (рис. 2, б). Убыль массы на данном этапе горения равна 6 % (рис. 2, а). Дальнейший нагрев угля сопровождается воспламенением и горением летучих веществ, убыль массы при этом достигает 33 %. Воспламенение углерода начинается при температуре 450 °С. Максимальная скорость убыли массы составила 19,3 %/мин при температуре 470 °С (рис. 2, б), а максимальная интенсивность теплового потока 32 мВт/мг (рис. 2, в). Наибольшее снижение массы топлива происходит при сгорании углерода и составляет 46 % (рис. 2, а), при этом максимальная скорость выгорания составила 12,1 %/мин при температуре 545 °С (рис. 2, б) совместно с экзотермическим эффектом при максимальной интенсивности теплового потока 65 мВт/мг (рис. 2, в). Горение угля заканчивается догоранием особо плотного углеродистого остатка при температуре 723 °С (рис. 2, б).

Горение картона. При нагреве картона удаление влаги происходит с небольшим эндотермическим эффектом в том же температурном интервале, что и у угля, убыль массы составила 3,5 % (рис. 2, а, в). Горение целлюлозы, гемицеллюлозы и части лигнина при дальнейшем нагреве картона начинается при 260 °С и продолжается до 360 °С. Этот этап горения сопровождается интенсивным снижением топливной массы за счет высокого содержания летучих веществ у картона (табл. 1) и достигает 67 %. Максимальная скорость горения составила 39,1 %/мин при температуре 340 °С (рис. 2, б), а максимальная интенсивность теплового потока – 38 мВт/мг (рис. 2, в). Воспламенение углеродистого остатка у картона, происходит при температуре 300 °С. Максимальная скорость убыли массы на этапе горения углеродного остатка составила 5,6 %/мин при температуре 405 °С (рис. 2, б), убыль массы при этом составила 22,5 %. В процессе горения углеродного остатка картона максимальная интенсивность теплового потока при экзотермическом эффекте составила 13 мВт/мг (рис. 2, в). Завершение горения картона зафиксировано при температуре 692 °С.

Горение топливных смесей. Кривые горения топливных смесей представлены на рис. 2. Этап удаления влаги у всех трех смесей практически идентичен из-за низкой влажности компонентов смеси убыль массы при этом минимальна (рис. 2, а). Процесс горения смесей состоит из двух основных стадий. Пер-

вая стадия проходит в температурном интервале 200–420 °С, при этом сгорает целлюлоза, гемицеллюлоза и часть лигнина. Вторая стадия, связанная с горением летучих веществ и коксового остатка, проходит в широком температурном интервале – 420–720 °С (рис. 2, б). Температура воспламенения смесей примерно соответствует температуре воспламенения углеродного остатка картона (около 300 °С).

При добавлении 25 % картона к углю появляется небольшой пик с максимальной скоростью убыли массы, равной 6 %/мин, при температуре 336 °С, соответствующий горению целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина (рис. 2, б). Максимальная скорость убыли массы, соответствующая горению летучих веществ угля, снижается на 58 % по сравнению с максимумом при индивидуальном горении угля (рис. 2, б). В третьем пике ДТГ, соответствующем горению коксового остатка угля при температуре 544 °С, максимальная скорость убыли массы снизилась всего на 2,5 %. При увеличении доли картона в смеси происходит увеличение максимальной скорости убыли массы на первой стадии, а максимальная скорость убыли массы при горении коксового остатка угля снижается, также происходит снижение температуры выгорания.

Максимальное тепловыделение при горении смеси происходит в области более высоких температур в процессе горения углеродного остатка угля при температуре около 545 °С (рис. 2, в). Увеличение массовой доли картона в смеси влияет на перераспределение экзотермических эффектов, тепловыделение при горении углерода снижается с 57 до 4 мВт/мг, а тепловыделение при горении целлюлозы, гемицеллюлозы и части лигнина увеличивается с 3 до 12 мВт/мг.

Взаимосвязь показателей горения компонентов топливной смеси. На рис. 3. представлено сравнение экспериментальных и расчетных значений при горении смесей. Для удобного восприятия экспериментальные значения смесей обозначались *exp*, расчетные значения смесей обозначались *est*. Сравнение экспериментальных и расчетных значений проводится с целью анализа взаимосвязи двух топлив, отличающихся друг от друга по химическому и теплотехническому составу. В случае если кривые *exp* и *est* совпадают, процесс совместного горения двух разных топлив подчиняется принципу аддитивности. Аддитивную взаимосвязь можно наблюдать в области низких температур от 30 до 200 °С (рис. 3), в этом температурном интервале профили кривых ДТГ у всех трех смесевых пропорций совпадают. Расхождение профилей кривых ДТГ *exp* и *est* свидетельствует о сложных взаимосвязях или синергетическом эффекте при горении двух разных топлив. Сложные взаимосвязи влияют в первую очередь на изменение максимальной убыли массы и температуры, соответствующих экстремумов ДТГ. Максимальная скорость убыли массы является одним из основных показателей, определяющих реакционную способность топлива, при уменьшении максимальной скорости убыли массы происходит снижение реакционной способности топлива [34].

При добавлении картона к углю (рис. 3, а) происходит снижение значений максимальной скорости убыли массы на 66 % по сравнению с расчетными в интервале температур 260–360 °С, это свидетельствует о сложных взаимосвязях летучих веществ картона и угля в процессе их совместного горения. У второго максимума ДТГ, в интервале температур 430–495 °С, также произошло снижение на 22 % по сравнению с расчетными данными (рис. 3, а). При расчетных значениях реакционная способность смеси 75 % КН + 25 % К была бы выше, чем получилось в эксперименте.

Добавление картона положительно сказывается на горении углеродного остатка угля, увеличивая экспе-

риментальные значения максимальной скорости убыли массы с 9 до 12 %/мин (рис. 3, а) при температуре 544 °С, по сравнению с расчетными. При добавлении 50 % картона в смесь этот же эффект повторяется при температуре 541 °С, увеличивая экспериментальные значения максимальной скорости убыли массы при горении углеродного остатка угля с 5,5 до 8,5 %/мин (рис. 3, б). Добавление 25 % угля к 75 % картона положительно влияет на горение углеродистого остатка угля, увеличивая экспериментальные значения максимальной скорости убыли массы с 3 до 4,5 %/мин (рис. 3, в) за счет синергетических эффектов.

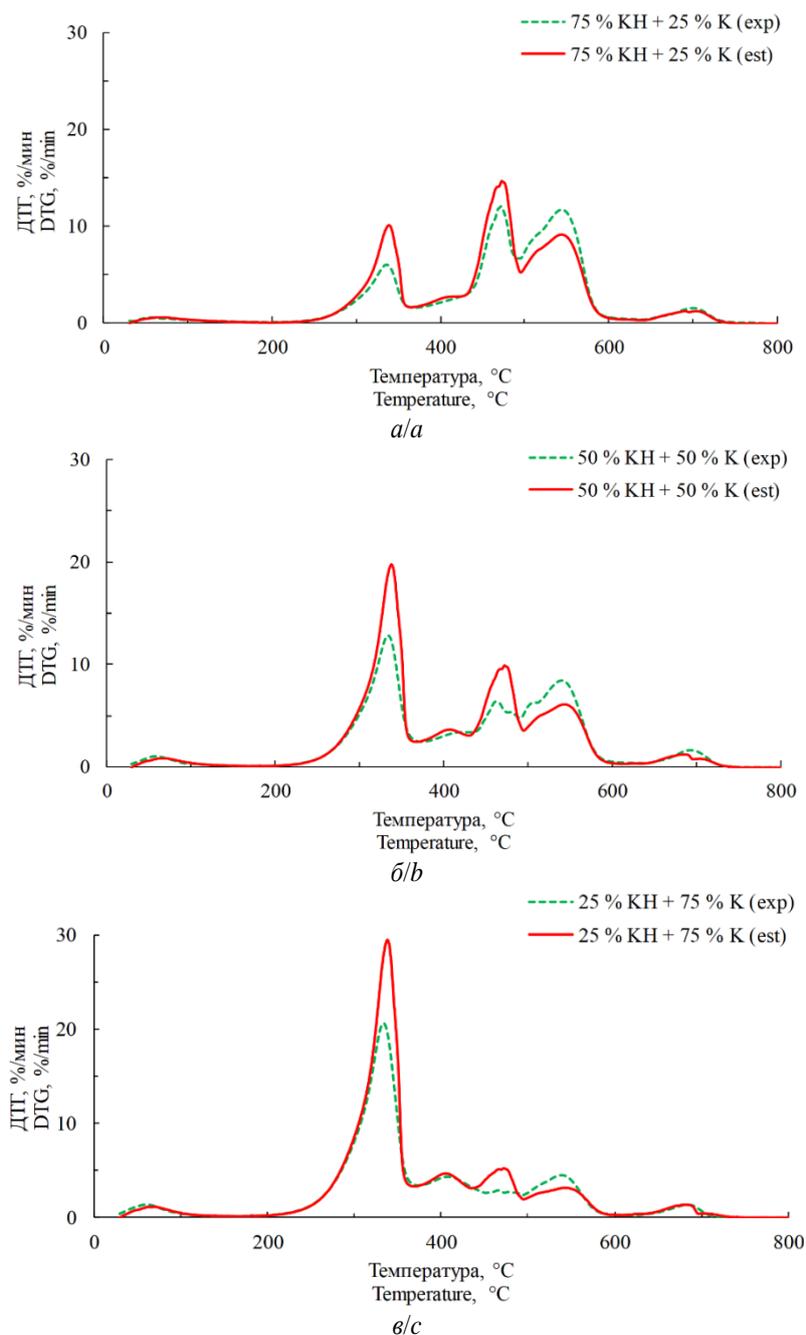


Рис. 3. Сравнение экспериментальных и расчетных значений при горении смесей: а) 75 % КН + 25 % К; б) 50 % КН + 50 % К; в) 25 % КН + 75 % К

Fig. 3. Comparison of experimental and calculated values during combustion of mixtures: а) 75 % КН + 25 % К; б) 50 % КН + 50 % К; в) 25 % КН + 75 % К

Кинетические параметры. Значения энергии активации и предэкспоненциального множителя на этапе начала воспламенения углеродного остатка представлены в табл. 2. Судя по данным таблицы, при горении картона энергия активации достигает самого высокого значения, по сравнению с другими топливами, – 73 кДж/моль, уголь имеет энергию активации равную 61 кДж/моль. Добавка 25 % картона к углю снижает энергию активации возгорания смеси до 44 кДж/моль. Дальнейшее увеличение количества картона в смеси приводит к увеличению энергии активации до 60 кДж/моль.

Таблица 2. Кинетический анализ горения топлив и их смесей

Table 2. Kinetic analysis of combustion of fuels and their mixtures

| Топливо Fuels | Расчетный интервал Estimated interval, °C | E_A , кДж/моль kJ/mol | A , c^{-1}/s^{-1} | R^2 |
|------------------|----------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------|--------|
| 100 % КН | 400–441 | 61 | $14 \cdot 10^6$ | 0,9990 |
| 75 % КН + 25 % К | 250–370 | 44 | $27 \cdot 10^6$ | 0,9722 |
| 50 % КН + 50 % К | 250–370 | 54 | $2 \cdot 10^6$ | 0,9782 |
| 25 % КН + 75 % К | 250–345 | 60 | $4 \cdot 10^5$ | 0,9681 |
| 100 % К | 250–360 | 73 | $3 \cdot 10^5$ | 0,9820 |

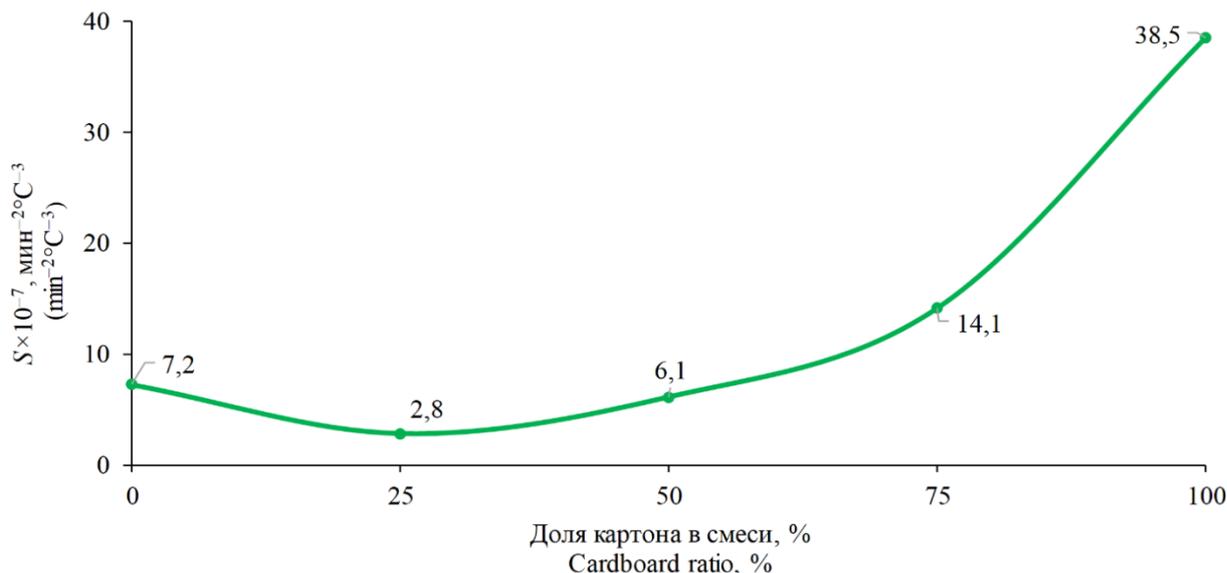


Рис. 4. Зависимость индекса горения от доли картона в топливной смеси

Fig. 4. Dependence of the combustion index on the proportion of cardboard in the fuel mixture

Индекс горения. Зависимость индекса горения от процентного содержания картона в топливной смеси представлена на рис. 4.

Расчет количественного показателя (индекса горения) позволяет оценить интенсивность процесса горения топлива или топливной смеси. Высокое значение индекса горения свидетельствует о воспламенении топлива в области более низких температур, о высокой максимальной скорости убыли массы, которая отображает реакционные свойства топлива, и выгорании топлива в области более низких температур. Индекс горения угля равен $7,2 \cdot 10^{-7} \text{ мин}^{-2} \text{ °C}^{-3}$, индекс горения картона более чем в 5 раз выше, чем у угля (рис. 4), при этом максимальная скорость убыли массы у угля в два раза меньше, чем у картона, температура воспламенения углеродистого остатка у картона на 50 % меньше, чем у угля. Высокий индекс горения картона и основные характеристики горения свидетельствуют о более интенсивном горении в области более низких температур по сравнению с углем. При добавлении до 50 % картона к углю происходит снижение индекса горения за счет снижения максимальной скорости реакции. Происходит перераспределение экстремумов ДТГ, это говорит о том, что интенсивность горения смеси ухудшится по сравнению с

углем, но в случае, если необходимо понизить температуру, при которой происходит воспламенение угля, это можно сделать путем добавления не более 25 % картона, так как последующее увеличение массовой доли картона в смеси не влияет на снижение температуры воспламенения. Добавление 25 % угля к картону снижает индекс горения по сравнению с картоном почти в 3 раза, но при этом повышает теплоту сгорания смеси на 27 % (рис. 4, табл. 1), что может быть необходимым при определенных условиях.

Заключение

В работе исследован процесс горения каахемского угля, картона и их смесей с применением термогравиметрического анализа в окислительной среде со скоростью нагрева 20 °C/мин. Температура воспламенения углеродного остатка угля составила 450 °C, у картона – 300 °C. Температура воспламенения топливных смесей находилась в районе 300 °C и не зависела от доли картона в смеси. При этом по мере увеличения доли картона повышался индекс горения и энергия активации и снижалась температура выгорания смеси (с 720 до 700 °C). Добавление картона к углю оказывает положительное влияние на горение коксового остатка угля.

По результатам проведенного исследования сделан вывод, что картон целесообразно применять в виде энергетического топлива в смеси с углем на объектах теплоэнергетики, например, для снижения температу

ратуры воспламенения угля достаточно добавлять до 25 % картона.

Работа выполнена с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. An innovative low-NO_x combustion technology for industrial pulverized coal boiler: gas-particle flow characteristics with different radial-air-staged levels / Z. Yuan, Z. Chen, X. Wu, N. Zhang, L. Bian, Y. Qiao, J. Li, Z. Li // *Energy*. – 2022. – V. 260. – 125142.
2. Топливные ресурсы томской области для альтернативного энергетического использования / А.С. Заворин, Т.С. Тайлашева, К.В. Буваков, А.Ю. Долгих, Е.С. Воронцова // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Т. 333. – № 6. – С. 55–65.
3. Flour-milling waste as a potential energy source. The study of the mineral part / K. Ibraeva, R. Tabakaev, N. Yazykov, M. Rudmin, Y. Dubinin, A. Zavorin // *Fuel*. – 2021. – V. 285. – 119240.
4. Isaac K., Bada S.O. The co-combustion performance and reaction kinetics of refuse derived fuels with South African high ash coal // *Heliyon*. – 2020. – V. 6 (1). – e03309.
5. Vekemans O., Laviolette J.-P., Chaouki J. Co-combustion of coal and waste in pulverized coal boiler // *Energy*. – 2016. – V. 94. – P. 742–754.
6. Advances in biomass co-combustion with fossil fuels in the European context: a review / M. Variny, A. Varga, M. Rimar, J. Janosovský, J. Kizek, L. Lukac, G. Jablonsky, O. Mierka // *Processes*. – 2021. – V. 9 (1). – P. 1–34.
7. Malat'ak J., Velevic J., Bradna J. Specialty types of waste paper as an energetic commodity // *Agronomy Research*. – 2018. – V. 16 (2). – P. 534–542.
8. Gasification of municipal solid waste: progress, challenges, and prospects / M. Sajid, A. Raheem, N. Ullah, M. Asim, M.S. Ur Rehman, N. Ali // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2022. – V. 168. – 112815.
9. Hlavacek O. Co-combustion of sewage sludge in the coal-fired heating plant // *Paliva*. – 2022. – V. 14 (2). – P. 74–78.
10. Stable and clean co-combustion of municipal sewage sludge with solid wastes in a grate boiler: a modeling-based feasibility study / T. Gu, W. Ma, Z. Guo, T. Berning, C. Yin // *Fuel*. – 2022. – V. 328. – 125237.
11. NO formation during co-combustion of coal with two thermally treated biomasses / T. Allguren, K. Andersson, A. Fry, E.G. Eddings // *Fuel Processing Technology*. – 2022. – V. 235. – 107365.
12. Ashraf A., Sattar H., Munir S. A comparative performance evaluation of co-combustion of coal and biomass in drop tube furnace // *Journal of the Energy Institute*. – 2022. – V. 100. – P. 55–65.
13. Impregnation of different coals and biomass with rapeseed oil for intensifying their ignition in a heated air stream during oil-free boiler start-up / D.V. Feoktistov, D.O. Glushkov, A.E. Nurpeis, E.G. Orlova, A.S. Samoilo, A.M. Zhizhaev, A.V. Zhuikov // *Fuel Processing Technology*. – 2022. – V. 236. – 107422.
14. Experimental investigation for co-combustion characteristics of semi-coke and bituminous coal in a 3 MWth tangential combustion facility / J. Guan, Q. Yu, R. Sun, T. Shen, M. Wang, Y. Yan, X. Song // *Journal of Thermal Science*. – 2020. – V. 29 (6). – P. 1655–1662.
15. An experimental investigation into the fuel oil-free start-up of a coal-fired boiler by the main solid fossil fuel with additives of brown coal, biomass and charcoal for ignition enhancement / D.O. Glushkov, A.I. Matiushenko, A.E. Nurpeis, A.V. Zhuikov // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – V. 223. – 106986.
16. Experimental study of the processes of reducing the formation of sulfur oxides during the co-combustion of particles of metaluminous coal and wood processing waste / S.A. Yankovsky, G.V. Kuznetsov, A.A. Tolokolnikov, I.V. Cherednik, A.A. Ivanov // *Fuel*. – 2021. – V. 291. – 120233.
17. Experimental investigation on combustion characteristics and kinetics during Co-Firing bituminous coal with ultra-low volatile carbon-based solid fuels / C. Wang, C. Wang, X. Jia, X. Gao, P. Wang, Q. Feng, D. Che // *Journal of the Energy Institute*. – 2021. – V. 95. – P. 87–100.
18. Evaluation of the structural changes of a char produced by slow pyrolysis of biomass and of a high-ash coal during its combustion and their role in the reactivity and flue gas emissions / D.M. Hillig, J.G. Pohlmann, C. Manera, D. Perondi, F.M. Pereira, C.R. Altafini, M. Godinho // *Energy*. – 2020. – V. 202. – 117793.
19. Coats A.W., Redfern J.P. Kinetic parameters from thermogravimetric data // *Nature*. – 1964. – V. 201. – P. 68–69.
20. Thermogravimetric analysis on the co-combustion of biomass pellets with lignite and bituminous coal / F. Guo, Y. He, A. Hossainpour, J. Gardy, Z. Zhong // *Energy*. – 2020. – V. 197. – 117147.
21. Жуйков А.В., Фетисова О.Ю., Глушков Д.О. Термический анализ процесса горения бурого угля, сосновых опилок, картона и их смесей // *Химия твердого топлива*. – 2022. – № 4. – С. 54–61.
22. Investigation of (co)-combustion kinetics of biomass, coal and municipal solid wastes / I. Boumanchar, Y. Chhiti, F.E. Mhamdi Alaoui, M. Elkhouchi, A. Sahibed-dine, F. Bentiss, C. Jama, M. Bensitel // *Waste Management*. – 2019. – V. 97. – P. 10–18.
23. Pyrolysis and combustion of municipal solid wastes: Evaluation of synergistic effects using TGA-MS / S.D. Gunasee, M. Carrier, J.F. Gorgens, R. Mohee // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2016. – V. 121. – P. 50–61.
24. Combustion of coal flotation wastes and woodworking wastes in blends and suspensions / K.Y. Vershinina, V.V. Dorokhov, V.V. Medvedev, D.S. Romanov // *Coke and Chemistry*. – 2019. – V. 62 (5). – P. 202–209.
25. Evaluating the impact of wood sawdust and peanut shell mixing ratio on co-combustion performance / Y. Nie, M. Deng, M. Shan, X. Yang // *Fuel*. – 2022. – V. 324. – 124667.
26. Garcia E., Ejim I.F., Liu H. Thermogravimetric analysis of co-combustion of a bituminous coal and coffee industry by-products // *Thermochimica Acta*. – 2022. – V. 715. – 179296.
27. Experimental investigation on ignition and burnout characteristics of semi-coke and bituminous coal blends / S. Zheng, Y. Hu, Z. Wang, X. Cheng // *Journal of the Energy Institute*. – 2020. – V. 93. – P. 1373–1381.
28. Assessment of Flammulina velutipes residue as potential fuels for co-combustion with pine sawdust from characteristics of combustion process, flue gases and ashes / W. Li, Y. Huang, J. Xie, L. Lang, W. Bu, Y. Jiang, Y. Wang, X. Yin // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2021. – V. 158. – 105156.
29. Thermogravimetric investigation on co-combustion characteristics of tobacco residue and high-ash anthracite coal / X.G. Li, Y. Lv, B.G. Ma, S.W. Jian, H.B. Tan // *Bioresource Technology*. – 2011. – V. 102 (20). – P. 9783–9787.
30. Thermogravimetric investigation of hydrochar-lignite co-combustion / Z. Liu, A. Quek, S. Kent Hoekman, M.P. Srinivasan, R. Balasubramanian // *Bioresource Technology*. – 2012. – V. 123. – P. 646–652.
31. Ларина О.М., Синельщиков В.А., Сычев Г.А. Термогравиметрический анализ топливных смесей из биомассы и высокозольных углесодержащих отходов // *Теплофизика высоких температур*. – 2020. – № 5 (58). – С. 782–788.
32. Co-combustion characteristics of electrolytic aluminum waste and coal / L. Deng, Y. Qiu, J. Jiang, Z. Zhu, D. Che // *Fuel*. – 2022. – V. 325. – 124890.
33. Богомолов А.Р., Петров И.Я., Жалмагамбетова У.К. Термический анализ углей Казахстанских месторождений // *Теплоэнергетика*. – 2020. – № 3. – С. 24–32.
34. Ларина О.М., Синельщиков В.А., Сычев Г.А. Термогравиметрический анализ топливных смесей из биомассы и высокозольных углесодержащих отходов // *Теплофизика высоких температур*. – 2020. – Т.58. – № 5. – С. 782–788.

Поступила: 16.10.2022 г.

Дата рецензирования: 21.11.2022 г.

Информация об авторах

Жуйков А.В., кандидат технических наук, заведующий учебно-научной лабораторией кафедры теплотехники и гидрогазодинамики Политехнического института Сибирского федерального университета; научный сотрудник Института химии и химической технологии Сибирского отделения РАН.

Фетисова О.Ю., кандидат химических наук, научный сотрудник Института химии и химической технологии Сибирского отделения РАН.

Чичерин С.В., аспирант кафедры термо- и гидродинамики Технического факультета Брюссельского свободного университета (нидерландскоязычный); аспирант, Брюссельский институт гидротермических систем и чистой энергии Свободного университета Брюсселя (франкоязычный) и Брюссельского свободного университета (нидерландскоязычный).

Кузнецов П.Н., доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института химии и химической технологии Сибирского отделения РАН; профессор Сибирского федерального университета.

UDC 662.611

ENERGY APPLICATION OF CARDBOARD IN MIXTURE WITH COAL

Andrey V. Zhuykov^{1,2},
azhuikov@sfu-kras.ru

Olga Yu. Fetisova²,
fou1978@mail.ru

Stanislav V. Chicherin^{3,4},
stanislav.chicherin@vub.be

Petr N. Kuznetsov^{2,1},
kpn@icct.ru

¹ Siberian Federal University,
79, Svobodny avenue, Krasnoyarsk, 660041, Russia.

² Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
50, bld. 24, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia.

³ Vrije Universiteit Brussel (VUB),
2, Pleinlaan, Brussels, 1050, Belgium.

⁴ Vrije Universiteit Brussel (VUB) and Université Libre de Bruxelles (ULB),
2, Pleinlaan, Brussels, 1050 Brussels, Belgium.

The relevance of the study is determined by the search for new solid fuels to expand the fuel and energy complex and improve resource-saving and environmentally friendly energy.

The main aim: a comprehensive study of cardboard and coal combustion, including the determination of the main characteristics of the combustion of solid fuel mixtures, the determination of the main kinetic parameters and the establishment of the role of the components in the mixture combustion.

Object: solid fuel mixture based on Kaa-Khem coal and cardboard.

Methods. Thermal characteristics of fuels are determined according to: analytical moisture – SS R 33503-2015; ash content – SS R 55661-2013; yield of volatile components – SS R 55660-2013; calorific value – SS R 147-2013; content of carbon, hydrogen, nitrogen – SS R 32979-2014; oxygen – SS R 27313-2015; sulfur – SS 8606-2015. The fuel combustion was studied using an SDT Q600 differential thermal analyzer (TA Instruments-Waters LLC, USA). Ignition and burnout temperatures were determined using the curve crossing method. To determine the kinetic characteristics of individual fuels and fuel mixtures, a method based on the Coates–Redfern model was used.

Results. The heat of combustion of Kaa-Khem coal is twice that of cardboard, while the volatile content of cardboard is 1,8 times higher than that of coal, which makes cardboard a promising additional fuel. An increase in the mass fraction of cardboard in the mixture does not affect the ignition temperature of the mixture and is about 300 °C. The addition of 25 % cardboard to coal has a positive effect on coal carbon residue combustion, increasing the maximum reaction rate by 30 % compared to the calculated data. The activation energy in this case is reduced by 3,9 %, the combustion index is reduced by 2,5 times. The results of this study can be applied in the design of new heat and power equipment, or be taken into account when converting coal-burning boilers to burning solid fuel mixtures.

Key words:

Hard coal, cardboard, biomass, thermogravimetric analysis, kinetics, Coates–Redfern, co-combustion.

The research was carried out using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the Krasnoyarsk Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

REFERENCES

1. Yuan Z., Chen Z., Wu X., Zhang N., Bian L., Qiao Y., Li J., Li Z. An innovative low-NO_x combustion technology for industrial pulverized coal boiler: gas-particle flow characteristics with different radial-air-staged levels. *Energy*, 2022, vol. 260, 125142.
2. Zavorin A.S., Tailasheva T.S., Buvakov K.V., Dolgikh A.Yu., Vorontsova E.S. Fuel resources of the Tomsk region for alternative energy use. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 6. pp. 55–65. In Rus.
3. Ibraeva K., Tabakaev R., Yazykov N., Rudmin M., Dubinin Y., Zavorin A. Flour-milling waste as a potential energy source. The study of the mineral part. *Fuel*, 2021, vol. 285, 119240.
4. Isaac K., Bada S.O. The co-combustion performance and reaction kinetics of refuse derived fuels with South African high ash coal. *Heliyon*, 2020, vol. 6, no. 1, e03309
5. Vekemans O., Laviolette J.-P., Chaouki J. Co-combustion of coal and waste in pulverized coal boiler. *Energy*, 2016, vol. 94, pp. 742–754.
6. Variny M., Varga A., Rimar M., Janosovsky J., Kizek J., Lukac L., Jablonsky, G., Mierka, O. Advances in biomass co-combustion with fossil fuels in the European context: a review. *Processes*, 2021, vol. 9, no. 1, pp. 1–34.
7. Malat'ak J., Velebil J., Bradna J. Specialty types of waste paper as an energetic commodity. *Agronomy Research*, 2018, vol. 16, no. 2, pp. 534–542.
8. Sajid M., Raheem A., Ullah N., Asim M., Ur Rehman M.S., Ali N. Gasification of municipal solid waste: progress, challenges, and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, vol. 168, 112815.
9. Hlavacek O. Co-combustion of sewage sludge in the coal-fired heating plant. *Paliva*, 2022, vol. 14, no. 2, pp. 74–78.

10. Gu T., Ma W., Guo Z., Berning T., Yin C. Stable and clean co-combustion of municipal sewage sludge with solid wastes in a grate boiler: a modeling-based feasibility study. *Fuel*, 2022, vol. 328, 125237.
11. Allguren T., Andersson K., Fry A., Eddings E.G. NO formation during co-combustion of coal with two thermally treated biomasses. *Fuel Processing Technology*, 2022, vol. 235, 107365.
12. Ashraf A., Sattar H., Munir S. A comparative performance evaluation of co-combustion of coal and biomass in drop tube furnace. *Journal of the Energy Institute*, 2022, vol. 100, pp. 55–65.
13. Feoktistov D.V., Glushkov D.O., Nurpeis A.E., Orlova E.G., Samoilo A.S., Zhizhaev A.M., Zhuikov A.V. Impregnation of different coals and biomass with rapeseed oil for intensifying their ignition in a heated air stream during oil-free boiler start-up. *Fuel Processing Technology*, 2022, vol. 236, 107422.
14. Guan J., Yu Q., Sun R., Shen T., Wang M., Yan Y., Song X. Experimental investigation for co-combustion characteristics of semi-coke and bituminous coal in a 3 MWth tangential combustion facility. *Journal of Thermal Science*, 2020, vol. 29, no. 6, pp. 1655–1662.
15. Glushkov D.O., Matiushenko A.I., Nurpeis A.E., Zhuikov A.V. An experimental investigation into the fuel oil-free start-up of a coal-fired boiler by the main solid fossil fuel with additives of brown coal, biomass and charcoal for ignition enhancement. *Fuel Processing Technology*, 2021, vol. 223, 106986.
16. Yankovsky S.A., Kuznetsov G.V., Tolokolnikov A.A., Cherednik I.V., Ivanov A.A. Experimental study of the processes of reducing the formation of sulfur oxides during the co-combustion of particles of metalliferous coal and wood processing waste. *Fuel*, 2021, vol. 291, 120233.
17. Wang C., Wang C., Jia X., Gao X., Wang P., Feng Q., Che D. Experimental investigation on combustion characteristics and kinetics during Co-Firing bituminous coal with ultra-low volatile carbon-based solid fuels. *Journal of the Energy Institute*, 2021, vol. 95, pp. 87–100.
18. Hillig D.M., Pohlmann J.G., Manera C., Perondi D., Pereira F.M., Altafini C.R., Godinho M. Evaluation of the structural changes of a char produced by slow pyrolysis of biomass and of a high-ash coal during its combustion and their role in the reactivity and flue gas emissions. *Energy*, 2020, vol. 202, 117793.
19. Coats A.W., Redfern J.P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 1964, vol. 201, pp. 68–69.
20. Guo F., He Y., Hassanpour A., Gardy J., Zhong Z. Thermogravimetric analysis on the co-combustion of biomass pellets with lignite and bituminous coal. *Energy*, 2020, vol. 197, 117147.
21. Zhuikov A.V., Fetisova O.Y., Glushkov D.O. Thermal analysis of the combustion processes of brown coal, pine sawdust, cardboard, and their mixtures. *Solid Fuel Chemistry*, 2022, vol. 56, no. 4, pp. 285–292.
22. Boumanchar I., Chhiti Y., M'hamdi Alaoui F.E., Elkhouchi M., Sahibed-dine A., Bentiss F., Jama C., Bensitel M. Investigation of (co)-combustion kinetics of biomass, coal and municipal solid wastes. *Waste Management*, 2019, vol. 97, pp. 10–18.
23. Gunasee S.D., Carrier M., Gorgens J.F., Mohee R. Pyrolysis and combustion of municipal solid wastes: Evaluation of synergistic effects using TGA-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, vol. 121, pp. 50–61.
24. Vershinina K.Y., Dorokhov V.V., Medvedev V.V., Romanov D.S. Combustion of Coal Flotation Wastes and Woodworking Wastes in Blends and Suspensions. *Coke and Chemistry*, 2019, vol. 62, no. 5, pp. 202–209.
25. Nie Y., Deng M., Shan M., Yang X. Evaluating the impact of wood sawdust and peanut shell mixing ratio on co-combustion performance. *Fuel*, 2022, vol. 324, 124667.
26. Garcia E., Ejim I.F., Liu H. Thermogravimetric analysis of co-combustion of a bituminous coal and coffee industry by-products. *Thermochimica Acta*, 2022, vol. 715, 179296.
27. Zheng S., Hu Y., Wang Z., Cheng X. Experimental investigation on ignition and burnout characteristics of semi-coke and bituminous coal blends. *Journal of the Energy Institute*, 2020, vol. 93, pp. 1373–1381.
28. Li W., Huang Y., Xie J., Lang L., Bu W., Jiang Y., Wang Y., Yin X. Assessment of Flammulina velutipes residue as potential fuels for co-combustion with pine sawdust from characteristics of combustion process, flue gases and ashes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, vol. 158, 105156.
29. Li X.G., Lv Y., Ma B.G., Jian S.W., Tan H.B. Thermogravimetric investigation on co-combustion characteristics of tobacco residue and high-ash anthracite coal. *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102, no. 20, pp. 9783–9787.
30. Liu Z., Quek A., Kent Hoekman S., Srinivasan M.P., Balasubramanian R. Thermogravimetric investigation of hydrochar-lignite co-combustion. *Bioresource Technology*, 2012, vol. 123, pp. 646–652.
31. Larina O.M., Sinelshchikov V.A., Sychev G.A. Thermogravimetric analysis of fuel mixtures from biomass and high-ash coal-containing wastes. *Thermophysics of High Temperatures*, 2020, vol. 5, no. 58, pp. 782–788. In Rus.
32. Deng L., Qiu Y., Jiang J., Zhu Z., Che D. Co-combustion characteristics of electrolytic aluminum waste and coal. *Fuel*, 2022, vol. 325, 124890.
33. Bogomolov A.R., Petrov I.Ya., Zhalmagambetova U.K. Thermal analysis of coals from Kazakhstan deposits. *Teploenergetika*, 2020, vol. 3, pp. 24–32.
34. Larina O.M., Sinelshchikov V.A., Sychev G.A. Thermogravimetric analysis of fuel blends of biomass and high-ash coal-containing waste. *High Temperature*, 2020, vol. 58 (5), pp. 710–715.

Received: 16 October 2022.

Reviewed: 21 November 2022.

Information about the authors

Andrey V. Zhuykov, Cand. Sc., head of the Educational and Scientific Laboratory, Siberian Federal University; researcher, Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

Olga Yu. Fetisova, Cand. Sc., researcher, Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

Stanislav V. Chicherin, postgraduate student, Thermo and Fluid Dynamics (FLOW), Vrije Universiteit Brussel (VUB); postgraduate student, Vrije Universiteit Brussel (VUB) and Université Libre de Bruxelles (ULB)

Petr N. Kuznetsov, Dr. Sc., leading researcher, Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences; professor, Siberian Federal University.