

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования



**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

Белоногов Максим Владимирович

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПИРОЛИЗ ТОПЛИВНЫХ СМЕСЕЙ,
ПРИГОТОВЛЕННЫХ ИЗ НИЗКОКАЛОРИЙНЫХ ИСКОПАЕМЫХ ТОПЛИВ
И МАСЕЛ**

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук
Егоров Роман Игоревич

Томск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ПРОГРЕСС ПРОМЫШЛЕННЫХ ТОПЛИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ	14
1.1. Основные виды промышленных топлив	19
1.2. Традиционные методы получения тепловой энергии из ископаемых топлив.....	27
1.3. Газификация топлива с помощью светового нагрева.....	34
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	38
2.1. Концепция частично-возобновляемой топливной смеси	38
2.2. Методика приготовления образцов топлива.....	42
2.3. Методика измерения температуры поверхности образцов топлива, нагреваемых световым потоком	43
2.4. Методика измерения элементного состава синтез-газа газа используемых смесевых топлив.....	47
2.5. Методика определения динамики изменения масс топлива.....	50
2.6. Методика исследования химической кинетики процесса пиролиза топлива	51
2.7. Методика исследования теплоты сгорания топлива.....	54
2.8. Выводы по второй главе	55
ГЛАВА 3. ПИРОЛИЗ ТОПЛИВНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ТОРФА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СФОКУСИРОВАННОГО ПОТОКА СВЕТА	57
3.1. Приготовление топливной смеси.....	58
3.2. Анализ термохимической кинетики торфа, масла и топливной смеси на их основе	59
3.3. Изменение температуры поверхности топлива при воздействии сфокусированного светового потока	64
3.4. Масса генераторного газа, получаемого при пиролизе топливных смесей с различным содержанием масла	69

3.5. Химический состав продуктов пиролиза торфа и композиционного топлива	72
3.6. Затраты энергии на пиролиз смесей на основе торфа	77
3.7. Выводы по третьей главе	81
ГЛАВА 4. ПИРОЛИЗ ТОПЛИВНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ БУРОГО УГЛЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СФОКУСИРОВАННОГО ПОТОКА СВЕТА	83
4.1. Приготовление топливной смеси	84
4.2. Анализ термодинамических свойств торфа, масла и топливной смеси на их основе	85
4.3. Температура поверхности смеси бурого угля и масла при воздействии сфокусированного светового потока	89
4.4. Масса генераторного газа, получаемого при пиролизе топливных смесей в различном содержанием масла	94
4.5. Химический состав продуктов пиролиза бурого угля и масло-буроугольных смесей	96
4.6. Затраты энергии на пиролиз смесей на основе бурого угля	100
4.7. Выводы по четвертой главе	103
ГЛАВА 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	104
5.1. Применение предложенного подхода для гелиотермального пиролиза смесевых топлив	104
5.2. Выводы по пятой главе	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	110
СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	111
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	112

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом человечество потребляет все большее количество энергии [1, 2, 3]. С одной стороны, это ведет к развитию государств, промышленности [4], инфраструктуры и экономическому росту [5]. С другой стороны, рост потребления энергии влечет за собой ухудшение экологической ситуации по всему миру [6]. К росту потребления электроэнергии ведут несколько факторов: постоянно растущее население планеты, увеличение производственных мощностей и др. [7, 8, 9]. По данным [10] человечество с 1990 по 2008 года стало потреблять на 10 % больше электроэнергии на душу населения. А расход электроэнергии по регионам увеличился на 170 % на Ближнем Востоке, в Китае на 146 %, в Индии на 91 %, в Африке на 70 %, США на 20 %, Европейский Союз на 7 %, а мир в целом вырос на 39 % [10]. В России так же наблюдается существенный рост потребления энергии, в связи с растущим промышленным сектором, транспортной инфраструктурой и населением [1].

Самым востребованным источником электроэнергии является уголь [2]. Электростанции потребляют большое количество угля, в следствии чего происходит рост отходов производства электроэнергии и увеличение количества выбросов CO₂ в атмосферу [11]. Еще одним негативным фактором сжигания угля является постоянно увеличивающиеся скопления золы и шламов [12]. Большой объем твердых отходов ежегодно попадает в биосферу, что наносит непоправимый урон экологии. Это может привести к глобальному изменению баланса в атмосфере планеты. В связи с этим по всему миру ведутся исследования по внедрению новых, экологически чистых технологий производства электроэнергии [13].

Одним из способов производить электроэнергию являются новые, экологически чистые технологии, основанные на ядерном синтезе [14] или возобновляемых источников энергии [13]. Доля атомной энергетики занимает 17 % в мировой энергетике [15]. На данный момент ядерная энергетика используется в 31 стране мира. Большая часть атомных станций находятся на территории стран Европы, Северной Америки, Китая и России. Мировым лидером по доле атомной

энергетике в энергетической генерации страны является Франция. На атомных станциях Франции производится 72 % от общей генерации страны. В России доля атомной энергетике составляет около 19 %. В общей сложности в РФ введены в эксплуатацию 11 АЭС общей мощностью 30,3 ГВт. Серьезные аварии (Чернобыльская АЭС, АЭС Фокусима-1), а также дороговизна постройки станции заставили некоторые страны остановить свои ядерные программы [16].

В настоящий момент многие страны мира используют природный газ в качестве топлива на электростанциях. Строительство и модернизация имеющихся электростанций для работы на природном газе требует относительно не больших затрат. Также КПД станций, работающих на газе, составляет 55-60 %, в отличие от 32-34 % КПД станций, работающих на угле [17]. Газ является более чистым топливом, чем твердые топлива. При сгорании газа выделяется заметно меньшее количество углекислого газа. На современных электростанциях, работающих на газе количество CO_2 попадающего в атмосферу сведено к минимуму. Следовательно, они оказывают значительно меньшее влияние на окружающую среду. Также газ обладает большей теплотой сгорания, по сравнению с углем. В конечном счете переход электростанций на газообразное топливо помогает снизить количество вредных выбросов в атмосферу на 50-70 %.

Однако, природный газ в недрах земли когда-нибудь закончится. По прогнозам запасов природного газа, разрабатываемых на данный момент, хватит приблизительно на 130 лет [18]. Также происходит постоянный рост технологий, что позволяет добывать газ, в ранее недоступных местах и находить новые, неизвестные ранее месторождения. Новые технологии позволили расширить область поиска новых месторождений, что дало возможность обновить текущие прогнозы. По ним запасов природного газа хватит примерно еще на 250 лет.

Параллельно с переходом на безуглеродное топливо идет разработка новых технологий возобновляемых источников энергии [19, 20]. В настоящий момент существуют солнечная энергетика, ветровая энергетика, геотермальная энергетика, биоэнергетика, гидроэнергетика и др. [21]. К росту доли возобновляемой энергетике привели масштабные программы в странах Европы, США, Китае,

Японии и Австралии. Однако, альтернативная энергетика обладает рядом недостатков. Главным недостатком является зависимость от природных источников ВИЭ. Также затраты на передачу электроэнергии в сеть от источников генерации намного превышают затраты при передаче от традиционных источников электроэнергии.

Однако, самым популярным источником энергии остается сжигание угля [22]. В последние несколько десятилетий около 40 % электроэнергии вырабатываются на угольных электростанциях. Максимальная генерация электричества на угольных электростанциях была достигнута в 2014 году, а дальше началось снижение. Но вместе с большим производством электроэнергии последовало и огромное количество выбросов парниковых газов в атмосферу [23]. Международное сообщество приняло программы по сокращению вредных выбросов. В рамках этих программ ЕС и США стали закрывать часть своих электростанций и переходить на альтернативную энергетiku [24]. Также, сокращение объемов добычи в Китае повлекло за собой рост цен на уголь.

Для удовлетворения растущего спроса на электроэнергию в энергетический цикл предлагается ввести новые виды топлива [25]. Мало востребованные и низкосортные топлива (бурый уголь, торф) становятся все более популярными энергетическими ресурсами [26]. Государства стараются развивать энергетiku с опорой на местные ресурсы [27]. Поэтому огромные залежи торфа на территории России [28], а также малоиспользуемые бурые угли позволяют перекрыть потребности энергетики в ряде регионов [29]. Однако, введение в промышленность технологий сжигания таких топлив требует сильной модернизации действующего оборудования [30]. Проведение исследования для поиска иных механизмов и наилучших характеристик позволит осуществить широкую интеграцию таких топлив.

В данном исследовании проведен анализ научных публикаций за последние десять лет, который позволяет сделать вывод о разработке нескольких технологий для горения, газификации и пиролиза торфа и бурого угля [31, 32]. Прежде всего, акцент делается на разработке методов приготовления топлива и его последующего

сжигания в котле с использованием композиционного топлива на основе торфа и угля, включающего различные виды масел в качестве жидкого компонента. [33]. Кроме того, были разработаны математические модели оценки различных характеристик процессов горения, газификации и пиролиза, включая их конверсию в генераторный газ с высокой теплотой сгорания [34]. В ряде работ предлагается добавлять к исходным топливам катализаторы [35], для увеличения скорости нагрева и продолжительности высокотемпературного окисления. Использование бурого угля и торфа в составе смеси с компонентом, позволяющим улучшить характеристики горения, позволяет расширить сферу применения таких топлив. Однако внедрение таких топлив требует серьезной модернизации действующих котлов. Для перестройки котлов потребуются существенные затраты, а для окупаемости может потребоваться достаточно длительное время [30]. В России достаточно популярным энергоресурсом является природный газ, следовательно, прямое сжигание торфа и бурого угля не выглядит привлекательным в текущих условиях.

Добавление в топливную смесь возобновляемых компонентов, таких как отработанные моторные масла и смеси растительных масел, позволяет сократить расход исчерпаемых ресурсов и повысить энергетические показатели смеси за счет высокой энергетики масел.

Достаточно удобным способом применения смесей на основе торфа и бурого угля в энергетике является их переработка в генераторный газ [36]. Такой подход позволяет получить газ, с достаточно высокой теплотой сгорания [37]. В дальнейшем этот газ может применяться в топках имеющихся газовых котлов. Наиболее популярными методами пиролиза твердых топлив на данный момент являются автотермические [38] методы, в которых за счет частичного сжигания топлива выделяется тепло, необходимое для пиролиза основной массы [39]. Однако, для повышения производительности процесса пиролиза при работе с низкокалорийными топливами могут применяться и аллотермические технологии, когда для нагрева топлива используется тепло от внешнего источника. Самым распространенным в мире источником относительно дешевого тепла, пригодного

для подогрева топлива, является излучение Солнца, для использования которого можно применять солнечные концентраторы различной конструкции. Однако, процессы пиролиза смесей из низкокалорийных ископаемых топлив и различных масел под действием интенсивного стороннего нагрева исследованы недостаточно, как с точки зрения выбора оптимальных составов, так и в плане наиболее удобных режимов нагрева [40].

Цель диссертационной работы – выявление основных закономерностей физико-химических процессов при пиролизе топливных смесей, состоящих из горючего масла и низкокалорийных ископаемых топлив (торфа или бурого угля), под действием мощного светового потока с определением компонентного состава смеси и условий её пиролиза при которых обеспечивается максимальное соотношение между концентрациями горючих и негорючих газообразных продуктов пиролиза.

Достижение поставленной цели требовало решения **задач**:

1. Разработка экспериментальной методики пиролиза топливных смесей, на основе торфа или бурого угля с добавлением масла. Создание экспериментального стенда, планирование и проведение экспериментальных исследований.

2. Анализ закономерностей протекания процесса термического разложения топливных смесей, на основе торфа или бурого угля с добавлением масла, под действием мощного светового потока, определение минимальных значений интенсивности светового потока, при которых возможен пиролиз, оценка влияния интенсивности излучения на состав газовой смеси.

3. Установление составов топливных смесей, на основе торфа или бурого угля с добавлением масла, обеспечивающих наибольшее соотношение горючих и негорючих компонентов полученной смеси пиролизных газов.

4. Исследование термических свойств компонентов топливных смесей, а также готовых смесей, обеспечивающих максимальное производство горючих пиролизных газов.

5. Оценка удельных затрат энергии на пиролиз масло-торфяных и масло-буроугольных смесей под действием мощного светового потока.

Научная новизна диссертационной работы состоит в выявлении основных закономерностей физико-химических процессов, протекающих при пиролизе композиционных топлив на основе торфа и бурого угля с добавлением масла под воздействием светового потока высокой интенсивности.

Теоретическая значимость работы. Полученные результаты экспериментальных исследований процессов пиролиза топливных смесей, состоящих из низкокалорийного твердого компонента и возобновляемого растительного масла, представляют новые знания об условиях и характеристиках процессов термического разложения топливных смесей. Установлены закономерности процессов термохимической конверсии в ходе аллотермического нагрева поверхности топливной смеси. Показаны основные закономерности процессов образования генераторного газа. Показаны условия для проведения эффективного пиролиза.

Практическая значимость работы. Предложенные в работе подходы и методики позволяют сформировать основные принципы для практической реализации процесса переработки низкосортных топлив с добавлением растительного компонента под действием светового потока высокой интенсивности. В работе выяснен уровень затрат энергии на пиролиз таких топлив, определены соотношения компонентов смесевых топлив, которые обеспечивают наибольшее соотношение горючей и негорючей части полученной газовой смеси. А также проведена общая оценка энергетической эффективности процесса гелио-термального пиролиза масло-торфяных и масло-буроугольных смесей.

Методология и методы исследования. Для определения удельной теплоты сгорания использовался метод бомбовой калориметрии. Оценка характерных температур процесса пиролиза производилась при помощи тепловизоров РІМ и Testo 885-2. Оценка производительности процесса по массе использовались аналитические весы Vibra AF 225DRCE. Для анализа состава газообразных

продуктов пиролиза использовались оптические и электрохимические датчики газоанализатора.

Положения, выносимые на защиту:

1. Смеси торфа и масла, а также смеси бурого угля и масла, содержащие более 30 мас. % низкокалорийного ископаемого топлива, обладают удельной теплотой сгорания, превышающей суммарную теплоту сгорания компонентов.
2. Наибольшее производство горючих газов происходит при пиролизе смесей из торфа и масла, а также смесей из бурого угля и масла, когда доля масла достигает 65 мас. % и 40 мас. % соответственно.
3. Пиролиз топливных смесей, содержащих 35 мас. % торфа и 65 мас. % масла, а также 60 мас. % бурого угля и 40 мас. % масла, возможен только в условиях нагрева высокой интенсивности (более 300 Вт/см²).

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность полученных результатов подтверждается сравнением результатов исследований с известными результатами, опубликованными другими авторами. Использованием в процессе исследований современных высокоточных средств измерений. Оценкой систематических и случайных погрешностей проведенных измерений.

Связь работы с научными грантами. Диссертационные исследования выполнены в рамках исследовательской программы госзадания «Наука» проект № 2.0001.ГЗБ.2023, гранта Российского фонда фундаментальных исследований «Оценка жизненного цикла снижения выбросов CO₂ путем энергоэффективного пиролиза и газификации композиционной биомассы» (№ 19-53-80019), программы повышения конкурентоспособности Национального исследовательского Томского политехнического университета Приоритет-2030, № Приоритет-2030-ЭБ-018-202-2024 (соглашение № 075-15-2024-202 от 06.02.2024) «Мультитопливные технологии замкнутого цикла для энергоустановок и двигателей» (номер госрегистрации ЕГИСУ НИОКТР ЦИТиС: 124071600016-2), «Разработка оптимизированных методик конверсии горючих промышленных от-ходов для создания альтернативных топлив» (ВИУ-ИШФВП-299/2018), «Разработка экологически выгодных аллотермических методик утилизации горючих от-ходов

углеобогащения с попутной выработкой тепловой энергии» (ВИУ-ИШФВП-197/2019).

Личный вклад заключается в планировании, подготовке и проведении экспериментальных исследований; обработки экспериментальных данных, построение зависимостей и анализ полученных результатов; оценке систематических и случайных погрешностей; формулировании практических рекомендаций; апробации результатов на научных конференциях и их опубликовании в рецензируемых периодических научных изданиях; формулировке основных защищаемых положений и выводов.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационных исследований докладывались и обсуждались на Восемнадцатой всероссийской (десятой международной) научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Энергия-2023» (г. Иваново); XXVII Международном молодежном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова, посвященного 160-летию со дня рождения академика В.А. Обручева и 140-летию академика М.А. Усова, основателям Сибирской горно-геологической школы (г. Томск); Семнадцатой всероссийской (девятой международной) научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Энергия-2022» (г. Иваново); XI Всероссийской конференции с международным участием Горение топлив: теория, эксперимент, приложения (г. Новосибирск); XXV Международном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященной 120-летию горно-геологического образования в Сибири, 125-летию со дня основания Томского политехнического университета (г. Томск).

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 5 научных трудах, включая 1 работу в рецензируемом журнале, рекомендованном ВАК РФ (Химия твердого топлива), 4 статьи в международных журналах, индексируемых в SCOPUS (Applied Sciences, Chemical Engineering and Processing, Ugol).

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация изложена на 124 страницах, состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов,

списка литературы, включающего 127 наименований, содержит 9 таблиц, 30 рисунков.

Содержание работы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, а также практическая и теоретическая значимость работы, научная новизна, достоверность результатов и личный вклад автора.

В первой главе Рассмотрена динамика энергопотребления в мире, ее причины и ближайшие перспективы. Проанализированы наиболее популярные виды топлива, а также дана оценка их потребления и запасов в России и в мире. Приведены положительные стороны и недостатки наиболее популярных методик переработки различных видов топлива в энергию. Проведен анализ литературы по тематике диссертации, рассмотрены работы отечественных и зарубежных авторов.

Во второй главе описаны разработанные экспериментальные методики и конструкции лабораторных стендов для проведения исследований по тематике диссертации. Приведено описание методов оценки погрешностей результатов измерений.

В третьей главе приведены результаты исследований процесса пиролиза смесевое топлива на основе торфа. Исследования проводились для смесей с различным содержанием масла в составе смесевое топлива и с различной интенсивностью нагрева. Проведено исследование термических свойств исходных компонентов топлива и оптимального состава смеси. Были определены основные характерные температуры протекания процесса, производительность газогенерации и состав полученной газовой смеси в зависимости от концентрации масла и интенсивности светового потока.

В четвертой главе рассмотрены особенности процесса пиролиза смесевое топлива на основе бурого угля. В ходе исследования варьировалось содержание масла в составе смеси, а также интенсивности подводимого теплового потока галогенной лампы. Представлены и проанализированы результаты исследований термодинамических характеристик исходных топлив, а также оптимального

состава. Были определены основные характерные температуры протекания процесса, производительность газогенерации и состав полученной газовой смеси в зависимости от концентрации масла и интенсивности светового потока.

В пятой главе предложен способ практического применения методики пиролиза, описанной в диссертационной работе. Приведена оценка энергетического баланса пиролиза композиционных топлив, используемых в работе, а также экономического эффекта.

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

ГЛАВА 1. ПРОГРЕСС ПРОМЫШЛЕННЫХ ТОПЛИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Использование огня стало первым и одним из основополагающих факторов, обусловивших прогресс энергетики для человечества. Люди на протяжении истории применяли энергию сгорания древесного топлива и биомассы для отопления жилищ и приготовления пищи [41, 42, 43]. После освоения огня началось использование ветровой энергии через парусные конструкции и ветряные мельницы. Водяные мельницы, подобно ветряным, которые функционировали на основе преобразования энергии природных аэрогидродинамических потоков во вращательное движение, были следующим типом устройств, с помощью которых человек освоил гидроэнергию [41]. Попытки использования металлов для создания инструментов и оружия, привели к зарождению примитивных методов металлообработки [44], требующих более значительных затрат тепловой энергии в единицу времени. В результате, быстро стало ясно, что теплотворная способность древесного топлива является недостаточной [43]. Т.е. человечество нуждалось в более калорийном виде топлива, коим и выступил каменный уголь. На территории России активная добыча каменного угля началась в XVIII веке, и со временем он стал использоваться в промышленности практически повсеместно. Т.е. началась эпоха ископаемого топлива, которое формировалось и запасалось в литосфере Земли в течении миллионов лет [45].

Эра жидкого топлива (нефти и нефтепродуктов) наступает по мере понимания промышленного потенциала использования высокомолекулярных органических ископаемых и, соответственно, развития процессов их добычи и переработки. Так как нефтепродукты сейчас используются преимущественно как моторное топливо, то уголь до настоящего времени все еще служит одним из основных видов топлива для энергетики и промышленности.

Стоит отметить, что эра прогресса в механизации труда привела к существенному ускорению динамики потребления энергии [46]. За последние полвека можно четко проследить ряд промышленно-экономических кризисов, сопровождавшимися глобальными флуктуациями уровня потребления

энергоресурсов. Несмотря на это, долговременная тенденция свидетельствует о постоянном росте энергопотребления в мировом масштабе [46, 47]. Это обуславливает дальнейшее расширение разработки недр нашей планеты.

Быстрое увеличение численности населения стран Азии, их экономический подъем [48], а также высокая энергоемкость их экономик ведут к резкому росту потребления энергоресурсов. В странах Африки и Латинской Америки потребление энергоресурсов происходит гораздо быстрее, чем в прогнозах темпа роста [49]. Из всего этого можно сделать вывод о новом увеличении энергоемкости мирового потребления и увеличение скорости темпа роста, несмотря на внедрение энергосберегающих технологий.

Несмотря на большое количество попыток замены ископаемого топлива, структура энергопотребления в последние годы меняется мало [50]. В мировом энергобалансе основными источниками энергии все так же остаются углеводороды и уголь несмотря на многочисленные попытки использовать другие виды генерации, такие как атомная энергетика и альтернативные источники энергии. С конца 1980-х годов интерес к атомной энергетике значительно уменьшился, что было вызвано авариями на атомных электростанциях. Даже несмотря на текущий ренессанс в этой области, массовое использование углеводородов продолжается, сопровождаясь высокими выбросами углерода и оксидов серы [51]. За последние 10 лет добыча нефти заметно выросла во всем мире. В ряде стран (США, Россия, Китай, Бразилия) зарегистрированы рекордные темпы потребления нефти [52].

Помимо уже названных источников энергии, увеличился спрос и на такие источники энергии, как природный газ и гидроэнергия. Газ пока востребован меньше, чем нефть, однако доля потребления газа растет и в скором времени может превысить объем потребления нефти. Повышению доли газа в энергетике способствовали аварии на атомных станциях. Серьезные последствия для экологии после аварий на АЭС Фукусима, Чернобыльской АЭС заставляет некоторые страны отказываться от атома в пользу газа и углеводородов. Однако, в России, Франции и США не планируется значимое сокращение доли ядерной энергетики.

Параллельно идет процесс постоянного роста доли возобновляемых источников энергии в мировом энергобалансе. Постоянное совершенствование существующих технологий позволяет увеличить эффективность ВИЭ, что способствует более широкому их внедрению.

Самым популярным типом ВИЭ на данный момент является ветроэнергетика. За 2020 г количество ветрогенераторов увеличилось на 75 %, а общая установленная мощность составила 743 ГВт. Этому способствовало активное развитие в таких странах как Китай и США [53]. В России в последнее время также растет установленная мощность ветряной генерации, в основном, за счет строительства крупных ветропарков в Оренбургской области и на Чукотке.

Потенциал биотоплива и солнечной энергетики пока в полной мере не раскрыт. Использование этих источников энергии происходит в малом количестве стран. Солнечная энергетика имеет очень большой потенциал, но для его реализации необходимо совершенствовать технологии преобразования солнечной энергии в электрическую.

Многие эксперты сходятся во мнении, что в начале XXI века стартовала постепенная, глубокая модернизация мировой энергетики, строится фундамент для энергетической революции постиндустриального типа. Происходящие процессы в мировой энергетике обусловлены тем, что самые популярные месторождения легко извлекаемых ископаемых топлив на данный момент уже истощены или находятся на грани истощения [54]. Это привело к значительному росту стоимости таких топлив.

По мере дальнейшего истощения месторождений энергетический кризис будет развиваться и становиться все более острой проблемой, а ископаемое топливо продолжит становиться все более дорогим. Это обусловит медленный, но постоянный рост значимости возобновляемых источников энергии, и, соответственный рост их доли в мировом энергетическом балансе энергопотребления. На рисунке 1.1 представлена диаграмма, показывающая глобальный прогноз потребления различных видов энергии к 2040 г [1], из нее следует, что в мировом энергобалансе прогнозируется сокращение доли нефти до

27 %. Помимо нефти, также ожидается сокращение потребления угля и газа. При этом, предполагается активное развитие возобновляемых источников энергии, которые займут значительную долю выработки электроэнергии.

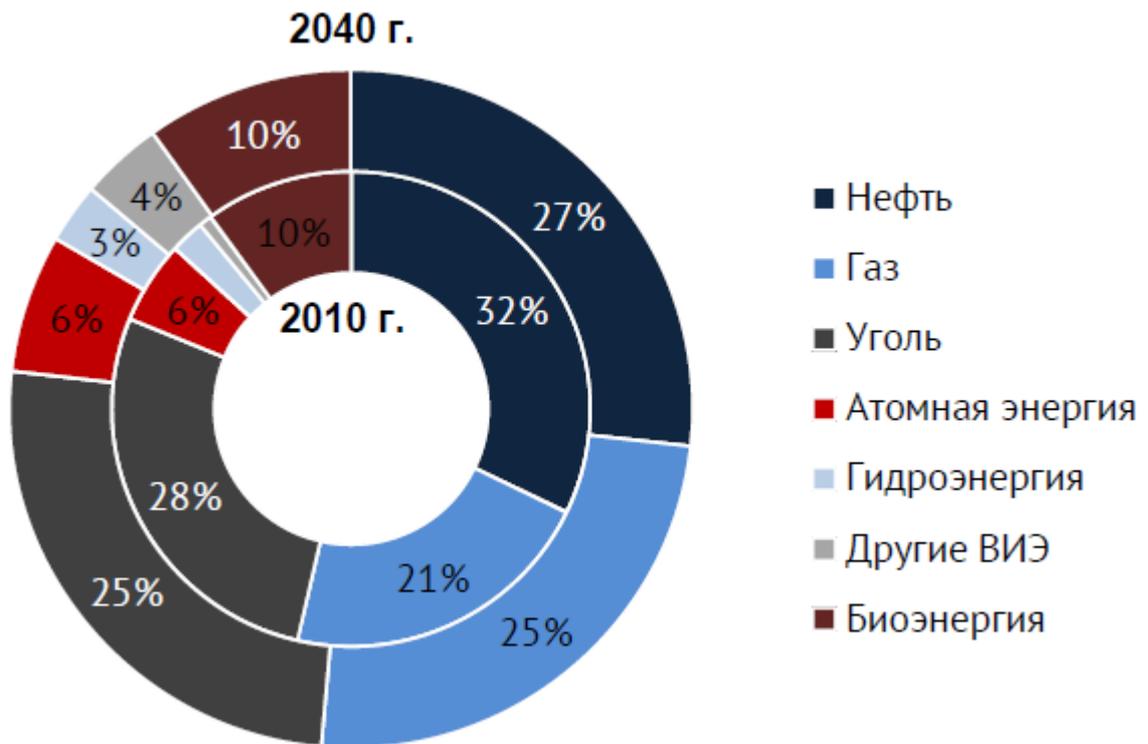


Рисунок 1.1 – Структура потребления электроэнергии в мире к 2040 году

По оценкам ООН в середине XXI века начнется активная модернизация современной энергетики. В прогнозе говорится, что произойдет сильное изменение структуры первичных источников энергии, на первые роли выйдут ядерная энергетика и ВИЭ. Доля нефти, а также других ископаемых источников, будет постоянно сокращаться [55]. В итоге, появится возможность сильно снизить антропогенную нагрузку на атмосферу Земли, за счет сокращения производства продуктов сгорания ископаемых топлив.

Стратегия уменьшения спроса на ископаемые топлива подразумевает развитие и внедрение новых технологий, а также улучшение текущих. Большую пользу может принести технологические инновации для предоставления чистого и доступного энергетического решения для транспортной отрасли, и развития

водородной экономики. Однако, широкое внедрение водородной энергетики требует развития технологий эффективного производства водорода (которое является дорогостоящим даже при использовании методов пиролиза природного газа). С другой стороны, развитие перспективных технологий управляемого термоядерного синтеза [56] может стать еще одним драйвером роста спроса на производство водорода. В основе технологии термоядерного синтеза лежит процесс слияния легких атомных ядер (изотопы водорода), происходящий с выделением энергии при высоких температурах в регулируемых, управляемых условиях. Обеспечение сколько-то значимого экономического эффекта от использования термоядерного синтеза потребует использования значительного количества водорода.

В последние годы набирает популярность принцип использования в энергетике местных и относительно мало востребованных ресурсов (таких как торф, древесина или бурый уголь). Это вызвано не прекращающимся ростом цен на традиционные топлива, а также сокращением доступности легко извлекаемых залежей. Запасы торфа в мире очень велики и находятся в относительно доступных местах. По различным оценкам мировые запасы торфа составляют примерно 250-500 млрд. тонн [57]. Около 60 % из мировых запасов владеет Россия. Значительные залежи торфа находятся на территории Московской, Рязанской, Владимирской областей. В Томской области примерно 32 % территории занято торфяными болотами, в Волгоградской 12 %. Количество торфа, доступного на территории России, растет примерно на 250 млн. тонн каждый год. С таким количеством местного ресурса Россия обладает существенным потенциалом для решения проблем местной энергетики.

По сравнению с углем топливные продукты, приготовленные из торфа, имеют ряд преимуществ: энергоемкость торфяных брикетов однородна, тогда как теплота сгорания кусков угля может значительно отличаться. Также торф намного дешевле угля с учетом транспортных расходов. С точки зрения экологической безопасности, торф имеет преимущество перед углем вследствие отсутствия значительных количеств сернистой кислоты. Еще одним следствием

промышленного освоения торфа является возможность уберечь от пожаров огромные территории в результате осушения торфяных болот.

С удорожанием традиционных топлив в течение последнего десятилетия, популярность торфа в энергетике начала вновь расти [58]. Что, в частности, привело к созданию новых проектов котельных малой и средней мощности, использующих торф в качестве топлива.

Другим альтернативным топливом, набирающим популярность в современном мире можно считать опилки и другие отходы деревоперерабатывающей промышленности [59]. Преимуществом опилок является их химический состав, обеспечивающий их интенсивное горение. Однако из-за низкой плотности опилки быстро расходуются. Для увеличения продолжительности теплоотдачи применяют технологию прессования опилок в брикеты. Это позволяет увеличить общий выход тепла и уменьшить производство побочных продуктов сгорания. Для производства брикетов в промышленности используются отходы деревообрабатывающих предприятий и сельского хозяйства.

1.1. Основные виды промышленных топлив

Уголь является самым давним и популярным источником топлива для производства тепла в промышленности [60]. Он используется для выработки электроэнергии, в металлургии, химической промышленности и др.

Образование угля происходит в два этапа: торфообразование и углефикация. На первом этапе происходит накопление торфа за счет разложения органических растительных остатков в толще торфяных болот, под воздействием гидроокисления и процессов жизнедеятельности микроорганизмов. Таким образом из органики получается гумус. В дальнейшем, в толще горных пород происходит его битумизация при высоком давлении и температуре без доступа воздуха, с включением минеральных веществ, и различных природных соединений. Таким образом, в течении миллионов лет, образовывался уголь.

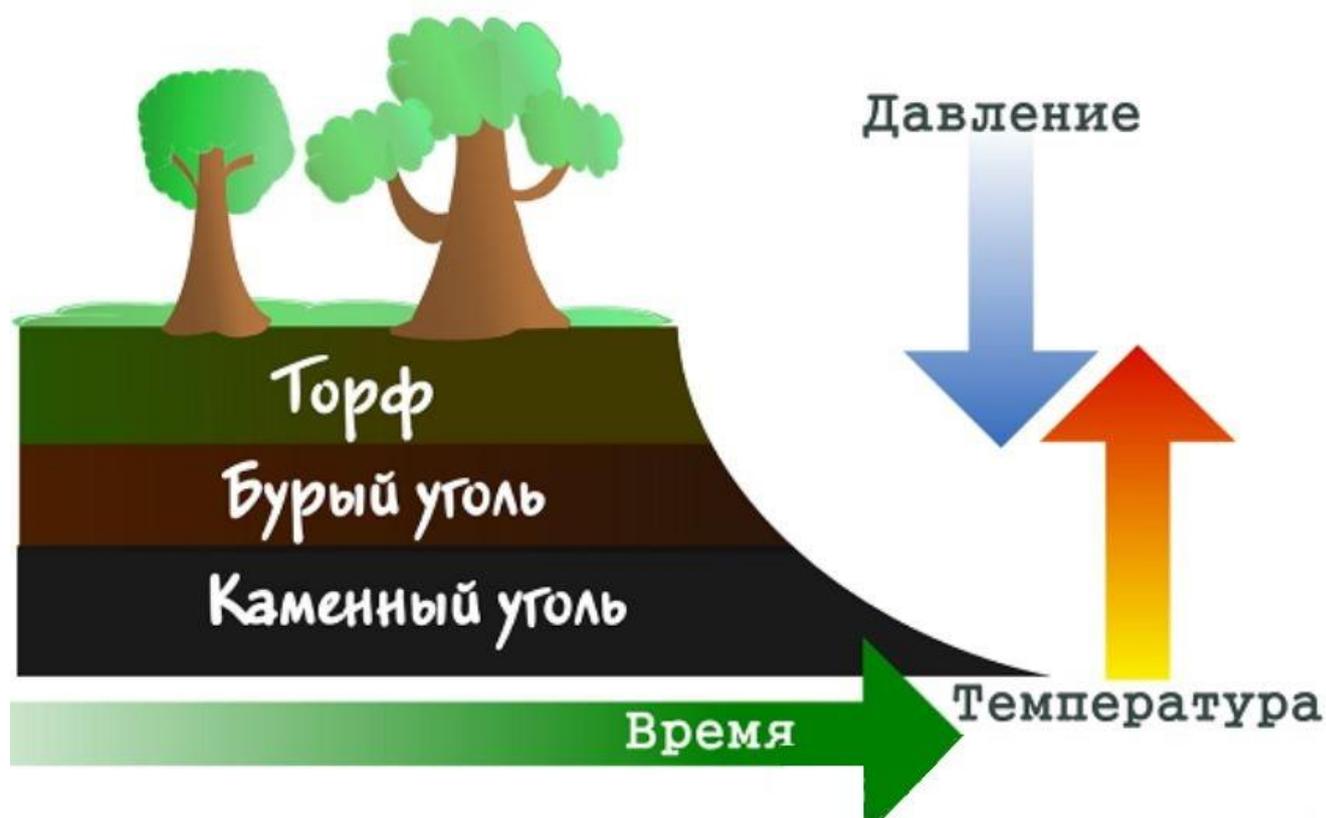


Рисунок 1.2 – Механизм образования угля

В настоящее время уголь является вторым по востребованности энергоносителем в мире [61]. Однако, по объему выбросов вредных газов в атмосферу занимает первую позицию. По этой причине в настоящее время идет планомерное снижение доли угля в мировой энергетике с повышением доли более «зеленой» энергетики. В общем энергобалансе Российской Федерации уголь занимает третье место, уступая лишь газу и нефти. По прогнозам, уровень добычи угля к 2035 году составит примерно 500 - 650 млн. т. Классификация углей проводится согласно их теплотворной способности. Наиболее высокой удельной теплотой сгорания обладают антрациты, самой низкой - бурые угли.

Бурый уголь является наиболее молодым из всех известных видов углей. Он представляет из себя однородную массу, сформировавшуюся из торфа на начальных этапах углефикации. Большая часть бурого угля образовалась в условиях, когда растительные остатки не успевали полностью разложиться, оказываясь погребенными под более молодыми отложениями. В дальнейшем эти

растительные остатки были спрессованы на небольшой глубине и превратились в бурый уголь. На территории СНГ находится около 35 % от общего количества мировых залежей углей.

В составе бурого угля содержится 60-80 мас. % горючих веществ [62]. По элементному составу в нем содержится около 5 мас. % водорода, а также кислород и азот, суммарно занимающие примерно 15-30 мас. %. Влажность типичных образцов бурого угля находится в пределах 15-25 мас. % (иногда достигает до 40 мас. %). Кроме того, в составе бурого угля имеется большое количество минеральных примесей, снижающих его удельную теплоту сгорания. На территории РФ бурый уголь классифицируют по трем категориям, в зависимости от содержания влаги. Марка бурого угля Б1 имеет влажность более 40 мас. %. Марка Б2 содержит от 30 мас. % до 40 мас. % влаги. Марка Б3 содержит менее 30 % влаги.

Из-за высокой влажности бурый уголь не нашел широкого применения на крупных производствах. Еще одним негативным моментом для бурого угля является высокая зольность, которая может достигать 20 мас. % и более. Из-за своей низкой стоимости и широкой распространенности бурый уголь довольно широко применяется в небольших котельных и ТЭЦ местного значения. Кроме того, некоторые бурые угли нашли применение и в металлургической промышленности. Получаемый из бурого угля кокс способен заменить каменноугольный кокс.

Самым распространенным в мире энергетическим углем является каменный уголь. Каменный уголь образуется за более длительный промежуток времени (для образования каменного угля необходимо от нескольких сотен тысяч лет до пяти миллионов) на глубине значительно большей, чем глубина образования бурого угля (глубина добычи каменного угля может достигать до 100 метров) [63]. Он содержит до 75-90 % углерода. Внешне он выглядит как неровный, черный, матовый камень. Также в каменном угле содержатся такие негорючие компоненты, как сера, оксиды кремния, кальция и алюминия. Зольность каменных углей может сильно отличаться от месторождения к месторождению. Наиболее

распространенный метод добычи каменного угля – добыча в шахтах, глубина которых может достигать до полутора километров [64]. В среднем, каменные угли имеют теплоту сгорания около 27 МДж/кг.

В России каменные угли разделяются на длиннопламенные, газовые, жирные, коксовые, слабоспекающиеся, тощие, полуантрациты и антрациты. Антрацит является углем с самой высокой степенью углефикации. В его составе содержится 92-98 мас. % углерода на сухую беззольную массу, что является наивысшим показателем среди всех углей [65]. Зольность антрацита находится на уровне 12-20 % при типичной влажности 1-3 %. В большинстве случаев антрацит используется в качестве топлива на ТЭЦ, но также может применяться и в домашних котлах. Также антрацит используют в металлургии, для производства полупроводников и сорбционных фильтров.

Большинство добываемого каменного угля в России (75 %) используется в энергетической сфере. Оставшаяся часть угля может использоваться в технологической сфере на промышленных предприятиях. В мире более 40 % электроэнергии производится также с использованием каменного угля [66]. В середине XX века более половины электроэнергии производилось с помощью угля, что приводило к образованию многочисленных твердых отходов, а также большого количества выбросов CO/CO₂, и оксидов серы. В результате доля угля постепенно сокращается, уступая место более экологически чистому и удобному в транспортировке природному газу.

Одним из наиболее привлекательных преимуществ каменного угля является его низкая стоимость относительно других видов энергетических топлив. В конце XX века вновь начался интенсивный рост потребления угля вследствие подорожания нефти и газа. Таким образом, уголь вышел на лидирующие позиции в мировой энергетике.

Россия является одной из крупнейших угледобывающих держав. Ей принадлежит более трети мировых запасов угля. По данным [67] в недрах России запасы угля составляют примерно 4 трлн. т. По прогнозам, при текущем потреблении угля (440 млн. т. в год) запасов хватит на 370 лет. Большая часть

запасов состоит из энергетических углей - 89 %, остальное – коксующийся уголь. Запасы угля в России распределены неравномерно. Большая часть обнаруженных запасов приходится на Сибирь и около 10 % - на Дальний Восток. Наиболее важными угольными бассейнами являются Кузнецкий и Канско-Ачинский. Кроме того, значительные запасы каменного угля все еще содержатся в недрах Донбасса несмотря на двухвековой период интенсивной добычи.

Каменный уголь с кузбасских месторождений в среднем обладает довольно высоким качеством [68]. Он обладает высокой теплотой сгорания, малой зольностью и влажностью. Благодаря своим свойствам уголь, добываемый в Кузбассе, зачастую идет на коксование и экспорт.

Преимущественно бурые угли, добываемые в Канско-Ачинском бассейне, в основном принадлежат к марке Б2. Из-за невысокого качества этих углей их востребованность значительно ниже. При сжигании бурого угля происходит процесс интенсивного шлакообразования, что вместе с низкой теплотой сгорания угля ведет к снижению КПД котельного агрегата и усложнению его обслуживания [69]. Уголь с этого бассейна в основном используется для местных нужд, что позволяет снизить цену его транспортировки и, соответственно, общую стоимость топлива.

Помимо традиционного сжигания, угли могут быть использованы в альтернативных термохимических процессах. Эти процессы позволяют получать горючий газ, пригодный для использования в качестве топлива в газовых турбинах [70], а также сырьё для различных химических производств. Преимуществом синтез-газа является его стабильный химический состав, благодаря чему снижается номенклатура газообразных выбросов.

В конце XVIII века человечество освоило еще один ископаемый источник тепловой энергии – *нефть*. Она представляет собой маслянистую жидкость, которая состоит из сложной смеси различных углеводородов, содержащей некоторое количество водорода, серы, азота и кислорода. На сегодняшний день нефть занимает лидирующее место как топливно-энергетический ресурс мировой

экономики [71]. В год потребление нефти составляет 3,5 млрд. т., преимущественно в виде моторного топлива.

Из сырой нефти производят такие виды топлива, как бензин, керосин, дизельное топливо, мазут, смазочные материалы (масла, парафин). В химической отрасли продукты нефтепереработки активно используются для производства пластмассы, полимеров, красителей, асфальта, стройматериалов и чистящих средств.

По данным IEA [72], мировые запасы нефти составляют 1779685 млн. баррелей. Россия занимает восьмое место по количеству разведанных запасов нефти, которые достигают 80000 млн. баррелей.

Самым востребованным ресурсом в последние годы является *газообразное топливо*. Природный газ состоит в основном из метана (до 98 %), различных предельных углеводородов (этан, пропан и бутан), а также небольшого количества благородных газов и прочих примесей. При использовании горючие газы отлично смешиваются с кислородом, за счет этого горение газа достигает максимальной эффективности, а выделяемая на единицу массы энергия является максимально возможной. Другой причиной популярности газа является его безотходное горение, после сгорания всего объема газа практически не остается золы, а загрязнение окружающей среды сводится к минимуму за счет образования оксидов углерода и воды.

Самым удобным способом транспортировки значительных количеств природного газа является использование магистральных трубопроводов высокого давления. Вложения в строительство такой инфраструктуры достаточно быстро окупаются за счет низких эксплуатационных издержек. Также газ перевозят на танкерах-газовозах в сжиженном виде. При низких температурах, повышение давления приводит к переходу природного газа в жидкое состояние. Такая жидкость занимает в 600 раз меньший объем на единицу массы, однако, после транспортировки для практического использования газа требуется проведение процесса его регазификации.

Согласно данным ОПЕК на Земле имеется приблизительно 190000 млрд м³ разведанных запасов [73] природного газа. Из них 2/3 принадлежит странам, входящим в группу ОПЕК. Лидером по запасам природного газа является Россия. Ей принадлежит 48938 млрд. кубометров. Также, в топ 5 стран по запасам природного газа входят Иран (34077 млрд. м³), Катар (23832 млрд. м³), Туркменистан (15365 млрд. м³) и США (12958 млрд. м³).

Природный газ имеет наилучшие энергетические характеристики в сравнении с остальными видами топлива. В процессе горения природного газа выделяется наименьшее количество углекислого газа, а также не остается после сгорания отходов в виде золы, сажи и пепла. С другой стороны, стоит отметить безопасность хранения природного газа. Обычно газ хранится в подземных газохранилищах, достаточно защищенных от природных и техносферных воздействий [74]. Температура воспламенения природного газа составляет 650-720 °С. В зависимости от концентрации метана в составе природного газа его теплота сгорания может варьироваться в диапазоне 28-46 МДж/м³. Газ, добываемый в России, имеет в основном теплоту сгорания около 33 МДж/м³ [75]. Стабильное пламя при горении газа обеспечивается при температурах около 850 °С.

По мере увеличения объемов добычи и использования классических топлив в энергетике, скорость истощения легкодоступных запасов пропорционально растет. Это означает, что в какой-то момент запасы традиционных топлив иссякнут. Поэтому в последнее время набирает популярность использование возобновляемых видов топлива в энергетике. Одним из самых популярных видов таких энергоресурсов является *биотопливо*. Оно представляет из себя смесь горючих органических веществ растительного или животного происхождения (древесина, солома, торф, растительные и животные жиры, а также горючие газы, отходы сельскохозяйственного производства и др.) [76].

На сегодняшний день горючая биомасса занимает четвертое место по объему потребления в мире. Она дает 14 % от общемирового потребления энергоресурсов (в некоторых странах до 60 %) [77]. Тренд потребления биомассы имеет тенденцию

на увеличение объемов, которая возникла еще во время нефтяного кризиса в конце XX столетия. Использование горючей биомассы является одним из основных путей перехода на возобновляемые источники энергии. Большинство стран ЕС и США заявляют о планах по увеличению использования горючей биомассы в энергобалансе своих стран.

На данный момент, установки по производству тепловой энергии, основанные на использовании биомассы, способны выдать мощности, сопоставимые с атомными станциями [78]. Рост добычи и применения такого топлива, а также его смесевых модификаций, позволит повысить энергообеспеченность сельских предприятий, а также снизить их зависимость от закупок традиционного ископаемого топлива.

Для более грамотного использования биотоплива, необходима стратегия, учитывающая местные особенности, а также особенности самого биотоплива. Производство такого топлива возможно (и местами уже существует) в большинстве регионов России [79]. Оно представлено продуктами переработки отходов древесины, использования торфов, биоэтанола и ряда др. сельхозпродуктов. Такое использование местных ресурсов помогает разгрузить местные бюджеты за счет уменьшения растрат средств на закупку и доставку энергоносителей. Также внедрение нового топлива создает новые рабочие места, что увеличивает занятость в регионах. С другой стороны, использование биомассы позволяет утилизировать отходы ряда других производств с извлечением выгоды для регионов.

На данный момент в России производство тепловой энергии за счет использования биомассы достигает 13 % в общем энергобалансе [80]. В некоторых странах доля первичной энергии, получаемой из биомассы, доходит до 20 %. Стоит отметить, что доля биомассы в энергобалансе с каждым годом увеличивается вследствие стремления перейти к возобновляемым видам топлива и безотходным производствам, позволяющим сократить общее количество вредных выбросов.

В России потенциально находится огромное количество запасов биомассы. Торфяники васюганских болот, огромные свободные территории, пригодные для

выращивания сельхозпродуктов, пригодных для приготовления биодизеля, а также крупнотоннажное производство отходов деревоперерабатывающей промышленности и сельского хозяйства позволяют вовлечь в оборот новые энергетические ресурсы, а также улучшить экологическую обстановку, за счет уменьшения использования угля и мазута. Все это также поможет сохранить ископаемые ресурсы на более длительный срок.

Комбинированные технологии применения различных типов биомассы совместно с различными типами ископаемого топлива набрали популярность относительно недавно [81, 82]. В основном, это различные методики совместного сжигания растительных отходов и низкокалорийных ископаемых топлив (торф, бурый уголь) или отходов переработки каменных углей. Технологии термохимической переработки различных смесей, приготовленных из биомассы растительного или животного происхождения, а также горючих промышленных отходов, низкосортных углей и торфов являются предметом многочисленных исследований по всему миру в течение последних лет и демонстрируют очевидные перспективы данного направления. Факт растущего интереса к данной тематике подтверждает высокий потенциал ее практического применения, а также позволяет заключить, что технологии применения комбинированных топлив на основе ископаемых и возобновляемых компонентов обладают очевидной научной новизной.

1.2. Традиционные методы получения тепловой энергии из ископаемых топлив

Для получения и использования тепловой энергии при сжигании твердых топлив наибольшую популярность приобрели различные топочные агрегаты. Конструкция топки определяется видом топлива, которое будет использоваться, а также требуемыми экономическими и экологическими показателями. В настоящее время идет тенденция на ухудшение удельных параметров топлива. В связи с этим идет поиск способов улучшения эффективности работы котлов. На 2024 год

разработаны несколько способов термической обработки топлива [83]: слоевой сжигание, сжигание в кипящем и псевдоожиженном слое, факельное и цокольное.

Технология слоевого сжигания топлива разработана наиболее давно. Данная технология используется в основном для сжигания кускового топлива [84]. Данный способ получил наибольшую востребованность в Российской Федерации. Он характеризуется простотой использования и конструкции топок. Установки, основанные на данном способе, имеют относительно невысокую стоимость, а также имеют самое низкое время активации горения.

К недостаткам этой технологии можно отнести невозможность его использования при сжигании спекающихся углей и углей с легкоплавкой золой [85]. Повышенный расход топлива из-за довольно существенного недожога также стоит отнести к существенным недостаткам технологии.

Технология сжигания в кипящем слое. При использовании данной технологии твердое топливо (обычно уголь) подвешивается на струях воздуха во время процесса сгорания. Это позволяет более эффективно смешивать газ и твердые частицы и приводит к более эффективной передаче тепла. Одним из основных преимуществ технологии является то, что реакция горения может происходить при более низких температурах, что снижает образование токсичной закиси азота. Кроме того, диоксид серы может быть более дешевым и простым способом удален во время сгорания [86].

Преимуществами технологии кипящего слоя является возможность сжигать помимо угля различные отходы [87]. Котел позволяет использовать различные марки топлива при одновременном сжигании. Также, очевидным преимуществом является возможность использования различных сорбентов в слое частиц, что позволяет уменьшить выход серы и азота.

К недостаткам технологии стоит отнести сложную технологическую конструкцию топки. Это приводит к высоким издержкам в ходе работы, ремонта и обслуживания агрегата [88]. Установки, работающие на данной технологии, имеют очень жесткие требования к фракционному составу топлива.

Факельное сжигание происходит в камере, со специальными пылевыми горелками, на которые поступает смесь из воздуха и измельченного пылевидного топлива. Одним из важнейших элементов при факельном горении являются горелки [89]. Они должны реализовать хорошее смешивание топлива с воздухом, надежное воспламенение, а также гибко регулироваться для управления мощностью котла в необходимых диапазонах. На скорость зажигания топлива влияют такие его характеристики, как влажность и зольность.

Для снижения уровня выбросов оксидов азота развивается технология двухступенчатого факельного зажигания. Метод основан на подаче воздуха в промежуточную часть факела, где расход окислителя самый высокий.

Преимуществом метода является возможность использовать большую часть марок угля достаточно эффективно и экономично [90]. Хорошее перемешивание окислителя с топливом позволяет получить невысокий уровень избытка воздуха, а регулирование процесса подачи воздуха позволяет повысить качество работы котла.

Основным минусом этой технологии являются высокие требования к качеству топлива, а также к достаточно сложным процедурам его подготовки. Этот фактор существенно удорожает процесс.

Вихревое сжигание является одним из наиболее современных методов термической обработки, преимущественно применяемым для переработки мелкодисперсных и пылевидных топлив. Данная технология основана на вращении основной массы топлива в вихревом потоке дутьевого воздуха [91]. Использование вихревого сжигания обеспечивает максимально возможную степень окисления частиц угля и высокую эффективность улавливания золы непосредственно в топке. Направляя нагретые частицы угля в основание факела, достигается стабильное воспламенение и поддержание процесса горения при сравнительно невысоких температурах.

Тангенциальная подача угля в камеру сгорания способствует созданию вихревого потока, который оптимизирует процесс сжигания летучих компонентов и продуктов горения. Это достигается за счет интенсивного перемешивания, что, в

свою очередь, приводит к подавлению выбросов вредных веществ. Кроме того, такая подача угля увеличивает время пребывания твердых частиц в зоне горения, что способствует снижению количества вредных эмиссий [92].

К недостаткам данной технологии можно отнести затруднения при работе с топливами, обладающими низкой температурой плавления золы. А относительно небольшое изменение параметров топлива может привести к нарушению нормального режима горения.

В конце XX века стали активно развиваться технологии *газификации* (пиролиза) твердого топлива. Повышение интереса к технологиям термохимической переработки объясняется несколькими причинами [93]. С одной стороны, в силу особенностей процесса станции газификации производят меньше вредных газообразных выбросов, по сравнению с ТЭЦ на угле, с другой стороны, КПД процесса возрастает в силу лучшей оптимизации температурного режима, что позволяет экономить топливо.

Современные газогенераторы, широко применяемые в химической промышленности и энергетике, обладают производительностью по переработке угля до 100 тонн в час. Наиболее востребованными типами газогенераторов являются:

— Газогенератор "Винклера" с кипящим слоем, который послужил основой для современных процессов HTW (Hoch-Temperatur Winkler) и KRW (Kellogg-Rust-Westinghouse);

— Слоевой газогенератор "Лурги", функционирующий при повышенном давлении для ускорения процесса газификации, что находит широкое применение в большинстве промышленных газогенераторов [94];

— Газогенератор "Копперса-Тотцека"

— технология газификации по принципу жидкого шлакоудаления была разработана в сороковых годах XX века. Технология получила развитие в таких газогенераторах, как Destec, Shell, Prenflo [95];

— В середине XX века, а именно в 1950-х годах, компания Техасо разработала установку для газификации, функционирующую на основе тяжелых остатков нефти. В 1970х годах, данная установка была адаптирована для использования водоугольных суспензий.

В ходе пиролиза твердых топлив основными параметрами, которые характеризуют процесс, являются:

- тип газифицирующего агента;
- давление и температура;
- способ подачи агента в реактор;
- способ подвода тепловой энергии в реакционную зону;
- особенности образования минерального остатка и его удаление из реактора.

Все указанные характеристики газогенерации напрямую зависят от используемой конструкции газогенератора и тесно взаимосвязаны. В качестве окислителя в процессе газификации могут быть использованы чистый кислород, перегретый водяной пар или воздух. Температуры, достигаемые в ходе пиролиза, варьируются в пределах 800-2000 °С [96] и определяются конструктивными особенностями газогенератора. Аналогично, давление в процессе может изменяться в диапазоне 0,1-10,0 МПа.

В зависимости от способа подачи газообразующего агента и конфигурации топливной порции, газогенераторы классифицируются на подтипы, реализующие слоевые и объемные процессы окисления. При реализации слоевого процесса непрерывный поток кускового топлива продувается газообразующим агентом в противоточной схеме. В случае объемного процесса основная масса топливной пыли непосредственно взаимодействует с соответствующим дутьем по прямоточной схеме.

В результате процесса газификации угля создается газовая смесь, в основном состоящую из CO, CH₄, CO₂, H₂O и N₂ [97]. Такая газовая смесь является более удобной формой энергии, чем тепло, и также может использоваться в качестве

сырья для химического производства. Кроме того, ее можно использовать в двигателях внутреннего сгорания или газовых турбинах, преобразовывать в жидкое топливо или реструктурировать в богатый водородом газ.

Большинство газогенераторов, использующих твердое топливо, функционируют на основе прямого процесса газификации угля в движущемся слое. При этом методе топливо и дутье движутся навстречу друг другу. Дутье, обогащенное кислородом, поступает снизу в зону окисления топлива, предварительно пройдя через шлаковую зону для подогрева. Топливо подается сверху и под воздействием гравитации постепенно перемещается вниз. В результате реакций взаимодействия кислорода с углеродом образуются оксиды CO и CO₂, проходящие вверх, сквозь слой топлива.

Схема Винклера создана на основе технологии кипящего слоя топлива, работающий в режимах продувки воздухом или кислородом [98]. Ключевым преимуществом технологии является возможность газификации различных видов сырья, включая различные формы биомассы, топливо из отходов и твердые бытовые отходы. Все сорта более реакционноспособных низкосортных углей с более высокой температурой размягчения золы (например, бурый уголь) нашли коммерческое применение.

В Соединённых Штатах Америки был разработан технологический процесс, получивший название «процесс-V», направленный на производство низкокалорийного газа из угля с последующей его агломерацией. Получаемый газ может быть использован как сырье для синтеза ценных химических соединений, таких как аммиак, водород и этанол, а также в качестве топлива. Процесс пиролиза угля осуществляется под давлением 5,7-7,0 МПа с добавлением кислорода и водяного пара в среде псевдооживленного слоя. Температура процесса достигает около 1100 °C и позволяет использовать угли всех марок, в том числе и спекающиеся. К минусам данного процесса можно отнести невысокое рабочее давление, высокий расход кислорода, а также необходимость мелкодисперсного помола топлива.

В области пиролиза угольной пыли были разработаны два типа газогенераторов: вертикальные и с горизонтальной камерой сгорания. Оба типа функционируют по принципу удаления шлака в жидком состоянии. Компания «Тексако» занимается разработкой таких газогенераторов и активно исследует возможность использования водо-угольных суспензий в качестве топлива для них. В состав смеси, подаваемой в газогенератор, входят вода и уголь в соотношении 30:70 по массе. В 1987 году в Японии была введена в эксплуатацию первая установка, способная обрабатывать более 5 тонн водо-угольной суспензии в сутки по процессу Тексако. Давление при газификации составляло 1,9-2,9 МПа, температура процесса была на уровне 1400 °С. Степень конверсии углерода достигала 100 %. Однако, данная технология газификации потребляет большой объем кислорода (400-450 м³) на 1000 м³ генераторного газа.

Характеристики основных технологий представлены в таблице 1.1

Таблица 1.1 – Технические характеристики технологий газификации

Установка	Технология сжигания топлива	Давление, МПа	Температура, °С	Газовый состав, об. %			
				CO	H ₂	CO ₂	CH ₄
Винклера	Кипящем слое	5	1100	48,20	35,20	13,80	1,80
Лурги	Слоевое сжигание	2,80-3,00	1100	17-25	40-42	25-31	9-10
Копперса-Тотцека	Пылевого потока	0,10	1500-1700	50-60	29-34	10-18	0,10
Тексако	Пылевого потока	3-4	1260-1430	40,90	39,20	15,62	-
Destec	Пылевого потока	2,75	1370	45,30	34,30	15,80	1,90
Shell	Пылевого потока	3,10	1500	62,10	31	1	0,05
Prenflo	Пылевого потока	4	до 2000	62,50	25,60	1,40	0,20

Из таблицы 1.1 видно, что наибольшей популярностью пользуются технологии, основанные на газификации углей в пылевом потоке. Температуры, достигаемые в процессе сжигания, составляют до 2000 °С. За счет высоких

температур на данных установках генерируется наибольший объемный процент СО. Давление на различных методах варьируется от 0,1 до 5,0 МПа.

1.3. Газификация топлива с помощью светового нагрева

Процессы термохимической переработки органических топлив делятся на аллотермические и автотермические в зависимости от того, используется ли в них тепло от стороннего источника нагрева, или же оно производится в ходе самого процесса пиролиза. Автотермическими процессами называют процессы, у которых тепло, необходимое для нагрева топлива до реакционно-пригодного состояния, получают за счет сжигания части топлива [99]. Сжигание части топлива и пиролиз его основной массы обычно протекают параллельно в различных областях одной камеры (при различных температурах и различной концентрации окислителя).

Одной из интересных аллотермических методик является использование пучка мощного лазера для подвода энергии к топливу. Для нагрева топлива лазерным пучком могут быть использованы как импульсный, так и непрерывный режимы генерации, причем, в первом случае реализуется абляционный механизм пиролиза, а во втором – подобный традиционному, с преимущественно поверхностным нагревом [100, 101].

Аллотермический процесс основан на подводе тепла в зону газификации твердого углистого остатка потоком разогретого газифицирующего агента (например, перегретого водяного пара) или через твердую стенку газогенератора [102]. Также, к аллотермической технологии относится газификация с помощью плазмохимических процессов, когда теплоту к топливу подводят потоком ионизированного агента, прошедшего через рабочий объем электроплазменного нагревателя [103, 104].

Различные подходы к сжиганию угля или другого ископаемого топлива под действием мощного светового потока применялись с 1970-х годов. Условия, подходящие для воспламенения каменноугольных частиц [105, 106, 107], создавались с помощью излучения непрерывного лазера с интенсивностью около 5

МВт/см². Очевидно, что для воспламенения древесных отходов или углей с более низким уровнем метаморфизма требуются значительно меньшие мощности.

Более детальные исследования лазерного воспламенения углей были проведены в последнее десятилетие группой профессора Б. П. Адуева. В работах анализировали закономерности воспламенения частиц углей разного типа с помощью импульсных лазеров [108, 109]. Определен диапазон пороговых энергий лазерного импульса, характеризующих разные стадии воспламенения и горения угольной частицы субмиллиметрового размера.

Для запуска окисления ископаемых топлив с меньшей степенью углефикации, таких как древесные отходы и т.п., обычно не требуется столь высокой интенсивности светового потока. Они могут зажигаться лазером непрерывного действия или с помощью сфокусированного света некогерентных источников [19, 110, 111]. Типичная температура, необходимая для протекания термического разложения биомассы, не превышает 500 °С. С учетом коэффициента поглощения углей, торфов и растительных отходов, сфокусированный свет с интенсивностью около 50-250 Вт/см² индуцирует такие температуры на поверхности большинства топливных смесей. Большая часть биомассы с низким содержанием влаги поддерживает самоподдерживающееся горение. Таким образом, теплота реакции окисления способствует повышению температуры топлива. Однако типичная скорость сгорания относительно низкая из-за низкой плотности отходов. Это справедливо для различных видов топлива от древесных опилок до торфа. Эти топлива имеют относительно низкую объемную плотность выработки тепла [112]. Их горение без внешнего нагрева идет в квази-тлеющем режиме, создавая маломощный внутренний нагрев. Одним из популярных подходов, повышающих мощность теплоотдачи такого топлива, является приготовление пеллет путем прессования биомассы (опилки, отходы соломы и т.д.).

Применение солнечного света для улучшения нагрева различных веществ предложено в работах [113, 114]. Некоторые конструкции, перечисленные в [114], допускают рабочую температуру более 600 °С. Это означает, что такие системы

могут поддерживать воспламенение и дальнейшее сжигание широкого спектра растительных отходов, торфа или даже низкосортных углей. Использование солнечного света для тепловой накачки горелок позволяет повысить эффективность сжигания без дополнительных эксплуатационных затрат.

Использование светового и, в частности, солнечного нагрева для термохимической переработки смесей горючей биомассы и ископаемых топлив потенциально открывает путь к существенному удешевлению таких процессов, а также к применению таких компонентов, которые не могут быть газифицированы с помощью большинства традиционных подходов в силу низкой теплоты сгорания или высокого уровня сопутствующих нагреву теплопотерь.

Достаточно популярным становится применение смесевых органических топлив, приготовленных из различных горючих твердых и жидких компонентов, для дальнейшей газификации [115]. Различные комбинации составов композиционных топлив позволяют при нагреве выше температуры пиролиза получить газовую смесь с достаточно высоким содержанием горючих компонентов (CO , H_2 , CH_4 и др.) [100]. Организация совместной термохимической переработки таких топлив и растительных масел позволяет производить синтез-газ с высокой теплотворной способностью, а также с низким выходом золы. Варьирование соотношения компонентов топлива позволяет подстраивать химический состав исходной смеси под доступный режим нагрева в ходе газификации [116].

В качестве твердого компонента в смесевых топливах предпочитают использовать низкосортные угли, отходы и др. виды топлив. Однако, иногда встречаются и высококалорийные топлива. Свойства наиболее популярных компонентов представлены в таблице 1.2.

В качестве жидкого компонента в композиционных топливах используются различные отработанные масла либо другие горючие жидкости. Также достаточно популярно использование воды. Свойства жидких компонентов суспензионного топлива представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.2 – Свойства твердых компонентов, используемых в смесевых топливах

Топливо	W^a , %	A^d , %	V^{daf} , %	Q , МДж/кг	C^{daf} , %	H^{daf} , %	N^{daf} , %	S_t^d , %	O^{daf} , %
Бурый уголь марки Б2	14,11	4,12	47,63	22,91	73,25	6,52	0,79	0,44	18,99
Каменный уголь марки Д	5,17	13,90	41,59	25,79	77,11	5,76	2,62	0,39	14,11
Антрацит	5,50	5,50	2,60	32,90	95	1,50	1,20	1	1,30
Опилки	6,05	1,50	72,35	18,25	49,56	5,91	0,19	0,64	42,54
Угольный шлам	–	26,46	23,08	24,83	87,20	5,09	2,05	1,02	4,46

Таблица 1.3 – Свойства жидких компонентов, используемых в смесевых топливах

Жидкий компонент топлива	ρ при 293 К, кг/м ³	W^a , %	A^d , %	T_f , К	T_{ign} , К	$Q_{s,v}^a$, МДж/кг	$T_{кипения}$, К	Теплота испарения (парообразования)
Моторное масло отработанное Total 9000	871	0,28	0,78	405	491	44	Полусинтетика ≈ 673 Синтетика ≈ 873	Для масел 0,17-0,21
Турбинное масло отработанное (марка Тп-22с по ТУ 38.101.821-2001)	869	–	0,03	490	518	45,10	588	
Трансформаторное масло отработанное (марка ТСП по ГОСТ-76)	877	–	–	421	442	44,98	593-603	
Мазут	1000	6,12	4,06	438	513	39,40	700	0,17-0,21
Компрессорное масло	887	–	0,02	458	502	45,20	-	-
Рапсовое масло	897	-	-	-	-	36,99	650	-

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Концепция частично-возобновляемой топливной смеси

Применение различных низкокалорийных ископаемых видов топлива, таких как торф, бурый уголь, в сравнении с наиболее распространенными марками каменных углей, требуют существенно отличных условий для эффективного сжигания. Т.е. для их применения требуются существенные и достаточно затратные по времени и ресурсам модификации топочных систем, делающие невозможным оперативный обратный переход на традиционные виды топлива. При этом более высокая теплотворная способность таких видов топлива делает их более привлекательными для промышленного использования, чем древесные отходы даже в виде пеллет. Однако, при этом экологические показатели (уровень выбросов оксидов серы и азота, сернистого газа и др. газов, а также уровень производства золы) таких топлив зачастую сопоставимы с каменными углями при значительно меньшей энергетике. Использование низкокалорийных ископаемых топлив в составе водо-угольных смесей позволяет нивелировать некоторые их негативные особенности.

Так, применение бурого угля в составе шламового топлива позволяет несколько снизить выбросы по сравнению со сжиганием бурого угля, а добавление отходов нефтехимии позволяет ускорить воспламенение смеси. Вдув горячих пиролизных газов в топочный объем интенсифицирует воспламенение и горение твердого топлива. С другой стороны, достаточно высокая зольность низкокалорийных ископаемых, а также специфический химический состав промышленных отходов снижает практическую применимость этих веществ. Для их эффективного сжигания требуется специальная конструкция горелок, включающая дополнительный подсвет факела за счет использования дополнительных форсунок, работающих на мазуте или природном газе.

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны смеси, приготовленные на основе торфа или бурого угля с добавлением рапсового масла. В отличие от достаточно проработанных водо-угольных смесей, такие смеси обладают рядом важных позитивных особенностей:

- использование значительных количеств масла позволяет сделать топливную смесь частично возобновляемой, что сокращает расход ископаемого топлива;
- добавление масла (при достижении оптимальных условий его сгорания) позволяет значительно повысить удельную теплоту сгорания топливной смеси;
- уровень выбросов оксида серы снижается пропорционально снижению доли ископаемого топлива в составе смеси.

Таким образом, значительная зольность, а также относительно низкая теплота сгорания торфа и бурого угля компенсируются при их использовании в составе частично-возобновляемых топлив. Правильный подбор состава смеси позволяет оптимизировать состав выбросов, а также условия, при которых смесевое топливо позволяет получить максимальную теплоотдачу.

С другой стороны, имеет смысл перейти от сжигания таких топлив к их термохимической переработке в генераторный газ, сжигание которого возможно в унифицированных топочных агрегатах за счет его достаточно однородного химического состава. Такой подход позволяет реализовать различные температурные режимы на различных этапах окисления топливной смеси, получая максимальный синергетический эффект от совместного пиролиза компонентов масла и ископаемых топлив. Тривиальное сгорание смесей, как правило, протекает при температурах близких к температуре горения наиболее легко воспламеняемого компонента, что иногда приводит к испарению значительной части летучих компонентов без участия в горении. В частности, мононенасыщенные кислоты алифатические кислоты, преобладающие в составе масла, обуславливают его устойчивость к окислению (в том числе и при нагреве). Т.е. при прочих равных, нагрев компонентов РМ до температур пиролиза приведет разложению части его

компонентов без значительного теплового эффекта, который может быть ощутимым только при значительно больших температурах. Использование композиций на основе торфа, бурых углей и масла позволяет получить топливные смеси, которые могут быть эффективно преобразованы в горючий газ только при высоких температурах.

Рапсовое масло получило широкое распространение в настоящее время, как сырье для производства биодизельного топлива [20]. Однако, типичные процессы этерификации высших алифатических кислот, составляющих масло, требуют большого расхода метилового спирта [117], что вместе с затратами на выращивание рапса обуславливает его достаточно высокую себестоимость. При этом, получаемые эфиры (в первую очередь, этиловый) обладают гораздо лучшей горючестью, чем само масло.

С другой стороны, смеси, содержащие рапсовое масло, выступают в качестве удобной модели широкого класса топливных смесей, приготовленных с использованием отработанных синтетических масел и прочих горючих масел, содержащих значительное количество олеиновой, пальмитиновой и линолевой кислот. С использованием рапсового масла можно выявить основные закономерности пиролиза смесей низкокалорийных топлив и различных синтетических масел.

Использование РМ в качестве компонента промышленного топлива практически не нашло применения во многом именно в силу особенностей его термохимической кинетики.

Используемый в работе торф был привезен с месторождения «Суховское» в Томской области. Бурый уголь марки Б2 с разреза Бородинский Красноярского края.

В процессе подготовки бурого угля к проведению экспериментов, ископаемые топлива измельчались до размеров частиц около 100-120 мкм. После чего производилась их сушка до уровня общей влажности не более 15 %. В зависимости от концентрации масла в смеси менялся и внешний вид смесевоего топлива. При низких концентрациях оно представляет собой плотную массу,

похожую на мокрый песок, при больших концентрациях вязкую жидкость или сильно влажную глину.

Измельченный твердый компонент в составе смеси обеспечивает достаточно высокое (до 70 %) поглощение видимого света слоем толщиной в 1 мм. С другой стороны, масло, используемое в составе смеси, является достаточно прозрачным компонентом, а значит эффективность его нагрева световым потоком в видимом спектре низкая. Высокая прозрачность масла может являться одной из причин снижения скорости оптического нагрева на смесях, с большим содержанием масла. Главным фактором, который останавливает использование масла, можно назвать достаточно большие потери подводимого тепла во время нагрева в печи (следовательно, медленном нагреве), что обуславливает испарение летучих компонентов. Нагрев смеси, до температур около 600-800 °С за минимальный промежуток времени, способен наиболее эффективно использовать теплоту, выделяемую в ходе процессов окисления топлива. При интенсивностях нагрева, характерных во время горения типичных промышленных топлив (50-100 Вт/см²) очень трудно достигнуть таких температур. Нагрев высокой интенсивности (>500 Вт/см²) позволяет использовать тепло, выделяемое в ходе реакций окисления топлива, наиболее эффективно.

Таблица 2.1 – Свойства бурого угля и торфа

	Бурый уголь	Торф
Влажность на рабочую массу, %	14,11	9,90
A^d , %	14,50	22,80
V, % на <i>daf</i>	47,63	74,80
$Q_{s,v}^a$, МДж/кг	22,91	11,80
Элементный состав, % на <i>daf</i> :		
C	73,25	52,06
H	6,52	6,31
N	0,79	3,58
S	0,44	0,20
O	18,99	37,85
Физические свойства:		
λ , Вт/(м·К)	0,15	0,26
C_p , кДж/(кг·К)	2,09	1,88
a , см ² /с	0,007	0,0036

Использование торфа и бурого угля (огромные и мало востребованные залежи которого имеются в России) позволяет предполагать, как низкую стоимость, так и длительный жизненный цикл технологий, основанных на использовании предложенных топливных смесей.

Таблица 2.2 – Свойства рапсового масла

Элементный состав, % на <i>daf</i> :	
С	78
Н	10
О	12
Физические свойства	
Плотность при 15°C ρ , кг/м ³	897
Кинетическая вязкость при 40°C ν , мм ² /с	40,7
Динамическая вязкость при 20°C η , Па с	$68,7 \cdot 10^{-3}$
Поверхностное натяжение σ , Н/м	$33,2 \cdot 10^{-3}$
Низшая теплота сгорания Q^P , МДж/м ³	36,99
Цетановое число	41
Температура вспышки определяемая в закрытом тигле не ниже, °С	109
Температура застывания, °С	-16
Содержание серы, %	<0,01
Кислотность, мг КОН/100 л топлива	4,66
Коксуемость 10 %-ного остатка, %, не более	0,40

2.2. Методика приготовления образцов топлива

Первым этапом для приготовления топлива, является измельчение исходного твердого топлива до однородного порошка. Первоначальный вид топлив представляет собой небольшие куски (характерный размер которых от пары миллиметров до нескольких сантиметров). Первым шагом во время размельчения твердого компонента до состояния порошка, являлось измельчение больших кусков до размеров, необходимых для дробления в шаровой мельнице. На втором шаге использовалась быстроходная роторной мельница Pulverisette 14 (конечная степень измельчения 0,08-6,00 мм в зависимости от измельчающего кольца; частота оборотов ротора 6000-20000 об/мин). На третьем шаге происходил просев в вибрационном грохоте ANALYSETTE 3 SPARTAN (время просева составляло от

3 до 20 минут, размер частиц варьируется в диапазоне 45-150 мкм и зависит от выбранного сита). Окончательная дисперсность топлива составляла менее 120 мкм.

Вторым этапом было приготовление топливной смеси из твердого (торф или бурый уголь) и жидкого компонентов (масла) с заданными пропорциями. Соотношение компонентов варьировалось от 0 мас. % жидкого компонента до 90 мас. %. Композиционное топливо, состоящее из двух компонентов, смешивалось непосредственно перед экспериментом и затем перемешивалось. Перемешивание производилось с помощью низкоскоростного миксера и продолжалось в течении 15 минут. Такой подход обеспечивает получение смеси с высокой степенью однородности даже в ситуациях, когда доля одного из компонентов довольно мала. Порция топлива представляла собой квази-цилиндрический слой массой около 0,5-1,0 г. Для каждой новой серии экспериментов готовилась новая порция топлива. Такой подход способен обеспечить отсутствие воздействия внешних факторов на образец и результаты.

Последний этап заключался в наборе порции топлива, необходимого для проведения одного эксперимента. Контроль массы топлива осуществлялся на аналитических весах ViBRA AF 225DRCE (погрешность измерения массы $\sim 10^{-5}$ г, максимальная измеряемая масса — до 90 г). Масса одной порции композиционного топлива на основе торфа составляла 2-3 г, а масса порции топлива на основе бурого угля 3-4 г в силу разницы плотности твердых компонентов.

2.3. Методика измерения температуры поверхности образцов топлива, нагреваемых световым потоком

Для проведения лабораторных исследований пиролиза смесевых топлив под действием сфокусированного светового излучения был собран стенд, в состав которого входят источник некогерентного излучения видимого диапазона, фокусирующее зеркало, камера-реактор и измерительное оборудование. Разработанный экспериментальный стенд предназначен для работы с малыми порциями топлива, масса которых не превышает 3 г. Это позволяет проводить

эксперименты с соблюдением всех мер пожарной безопасности, но при этом работа с малыми порциями топлива позволяет выявить основные закономерности и особенности процесса пиролиза, выбрать наилучшие условия его протекания. Полученные результаты затем могут быть масштабированы на установки промышленных масштабов с учетом факторов потерь, закономерностей теплообмена и термохимических реакций в слое топлива.

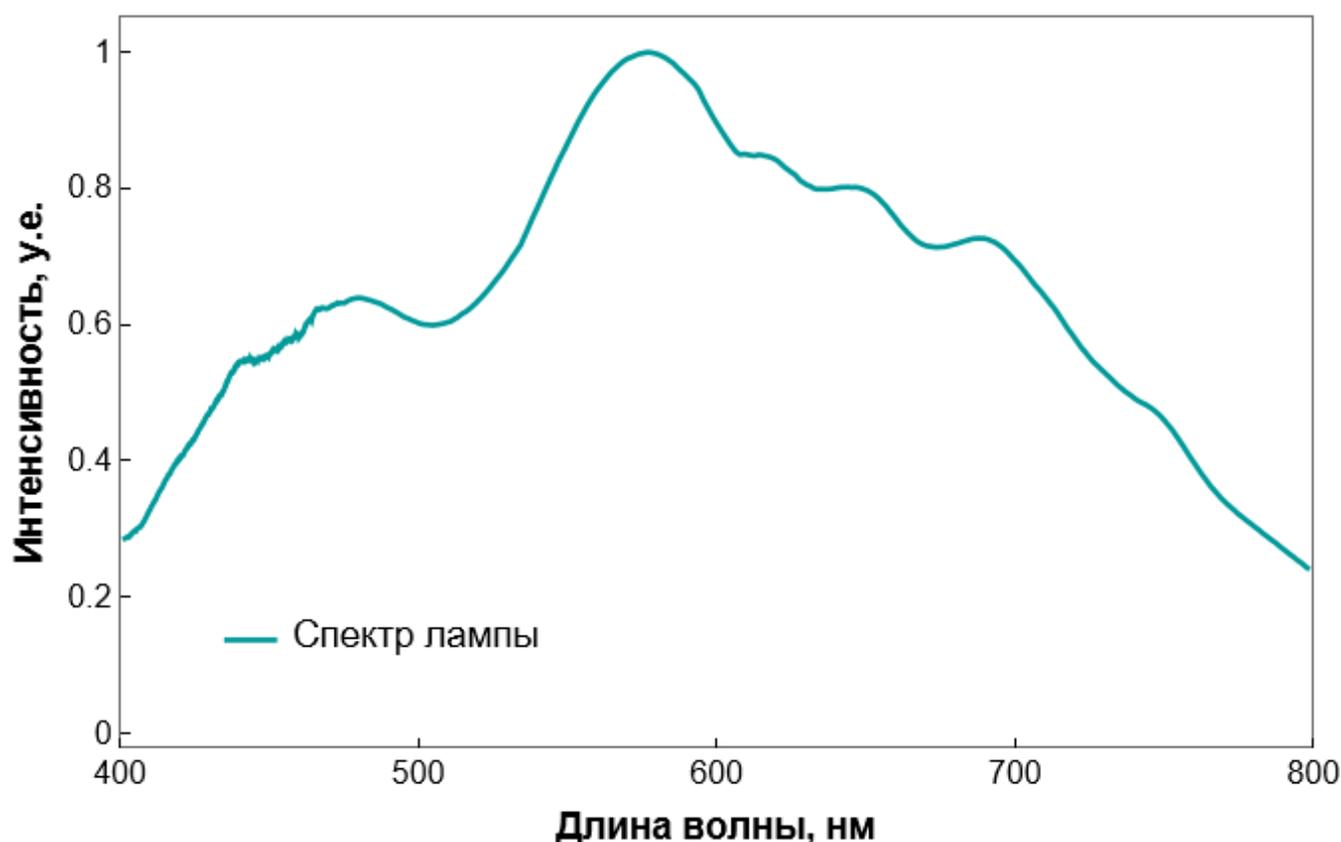


Рисунок 2.1 – Спектр излучения лампы

В качестве источника излучения была выбрана галогенная лампа, полной мощностью 0,5 кВт. При этом, мощность, излучаемая в видимом и ближнем тепловом спектральном диапазоне, превышает 12 Вт. Спектр излучения лампы представлен на рисунке 2.1. Из рисунка видно, что основная часть энергии светового излучения приходится на полосу от 550 нм до 750 нм. Еще одна мощная спектральная полоса излучения расположена в ИК диапазоне ($\lambda \sim 2$ мкм). Галогенная лампа ориентирована таким образом, чтобы большая часть

выдаваемого ею излучения попадало на сферическое зеркало, расположенное над источником освещения (см. рисунок 2.1). Свет, попадая на сферическое зеркало, отражается вниз, где вблизи фокальной плоскости располагается камера-реактор, с окном в верхней части, и фокусируется на поверхности топлива. Конструкция ячейки с топливом подбиралась таким образом, чтобы на поверхность топлива попадал сфокусированный поток света с минимальным количеством потерь. Диаметр пятна сфокусированного пучка света составлял около 1,5 мм. Интенсивность светового потока регулировалась с помощью управления током лампы, определяющим ее полную мощность. Мощность светового потока в рассмотренном диапазоне регулирования оставалась пропорциональна полной мощности.

Измерение температуры поверхности топливной смеси во время процесса пиролиза производилось с помощью тепловизора. Для проведения исследований было задействовано два тепловизора, которые работают на разных диапазонах излучения. При проведении экспериментов пиролиза смесей на основе торфа использовался тепловизор Testo-885-2 (6-8 мкм), т.к. температуры процесса не превышали 800 °С. Разрешение Testo-885-2 составляет 640x480 пикселей с частотой кадров 8 Гц. Такая скорость записи позволяет достаточно детально запечатлеть динамику нагрева.

Измерение высоких температур поверхности образца топлив (более 1200 °С), которые достигались в ходе пиролиза ряда рецептур топливных смесей, происходило с помощью тепловизора PI 1M фирмы Optris. Данный тепловизор работает на длине волны 1 мкм и имеет разрешение съемки 764x480 пикселей. Частота кадров может достигать 1 кГц. Фокусное расстояние составляет 25 см. Диапазон измерения температуры составляет 450-1800 °С. В связи с тем, что рабочая полоса тепловизора близка к полосе светового излучения, используемого для нагрева топлива, приходилось использовать дополнительные конструктивные решения, чтоб в объектив не попадал поток отраженного излучения лампы.

На рисунке 2.2 представлена схема экспериментального стенда для измерения температуры поверхности топлива. Для повышения точности измерений

и уменьшения систематических погрешностей измерений, измерение температуры нагреваемой поверхности топлива производилось тепловизором в открытой сверху кювете.

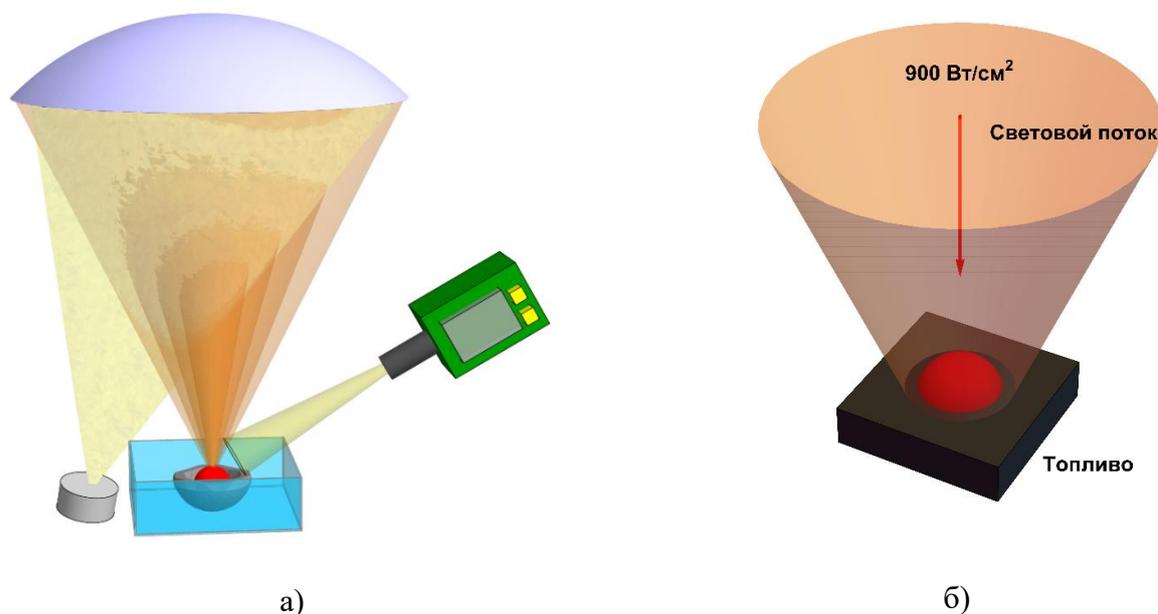


Рисунок 2.2 – Схема экспериментальной установки для измерения поверхности топлива при нагреве световым потоком (а) и схема нагрева топлива световым потоком(б)

В ходе эксперимента порция топлива загружалась в камеру-реактор, включалась галогенная лампа и тепловизор записывал термограмму нагрева топливной смеси. Продолжительность эксперимента составляла ~15 мин для экспериментов со смесью на основе бурого угля и ~5 минут для смесей на основе торфа. Данные, записанные на тепловизор Testo обрабатывались с использованием лицензионного программного обеспечения Testo IRSoft. Данная программа позволяет получить из термограммы распределения температуры по видимой поверхности топлива и их изменение со временем. Обработка термограммы, записанной на тепловизор Optris PI 1M, происходило с помощью программного обеспечения Optris PIX Connect, позволяющего получить аналогичные зависимости. Во время обработки результатов эксперимента применялась функция, позволяющая определить максимальную температуру в заданной области. Область

выбиралась таким образом, чтобы в нее попадал весь образец топлива. Пример обработки результатов экспериментов по определению температуры поверхности топлива при нагреве световым потоком представлен на рисунке 2.3.

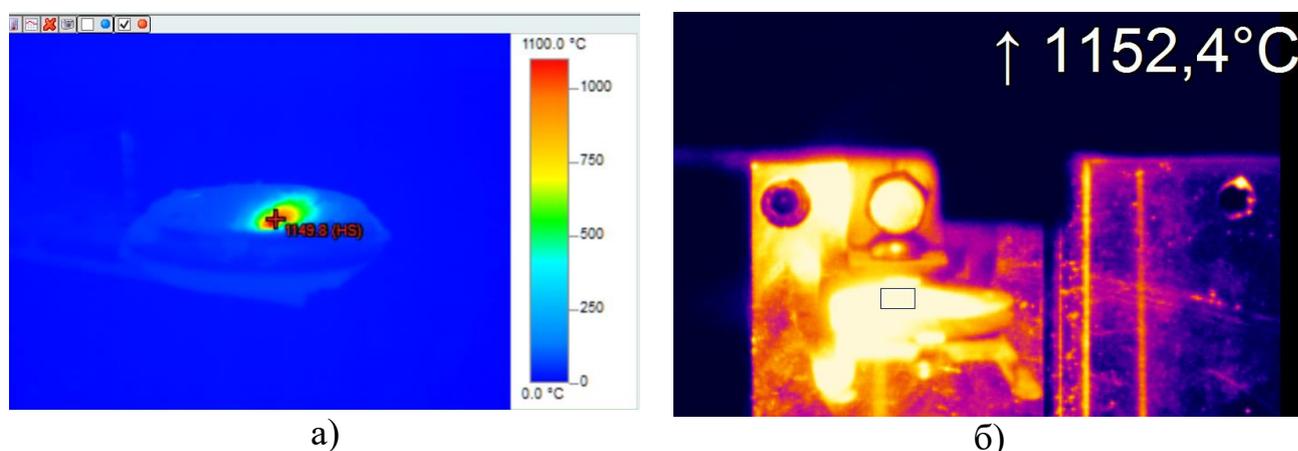


Рисунок 2.3 – Кадры из видеogramм, записанных на тепловизоры Testo-885-2 (а) и PI 1M (б)

Для определения степени черноты образцов топлива и установления правильного коэффициента серости, было проведено сопоставление результатов измерения температуры с помощью малоинерционной термопары и показаний тепловизора. Было установлено, что оптимальным значением коэффициента серости является 0,84. Данное значение позволяет с высокой точностью сопоставлять показания термопары и тепловизора при температурах более 500 °С. С другой стороны, значение коэффициента серости может меняться в зависимости от концентрации масла в составе смеси при превышении масла значения 40 мас. %. Значение коэффициента выбиралось таким образом, чтобы обеспечивалось минимальное расхождение показаний между тепловизором и термопарой.

2.4. Методика измерения элементного состава синтез-газа газа используемых смесевых топлив

Для исследования химического состава синтез-газа был использован стенд, описанный в разделе 2.3. К камере-реактора подключается трубка газового тракта,

подводящая газ из камеры к фильтр-системе, осуществлявшей удаление аэрозоля и пыли, системе осушения газов и далее к газоанализатору. Каскадная система фильтрации, состоящая из порошкового угольного и мембранного PTFE фильтров (размер поры 0,45 мкм), а также охлаждаемого сборника конденсата, позволяла исключить попадание мелкодисперсной пыли и капель жидких продуктов пиролиза в датчики газоанализатора. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2.4. Верхнее окно камеры-реактора было закрыто стеклом. Навеска помещалась в камеру, частично заполненную воздухом, щель в корпусе камеры (на грани, противоположной штуцеру газового тракта) позволяла реализовать подсос воздуха с производительностью около половины расхода насоса газоанализатора.

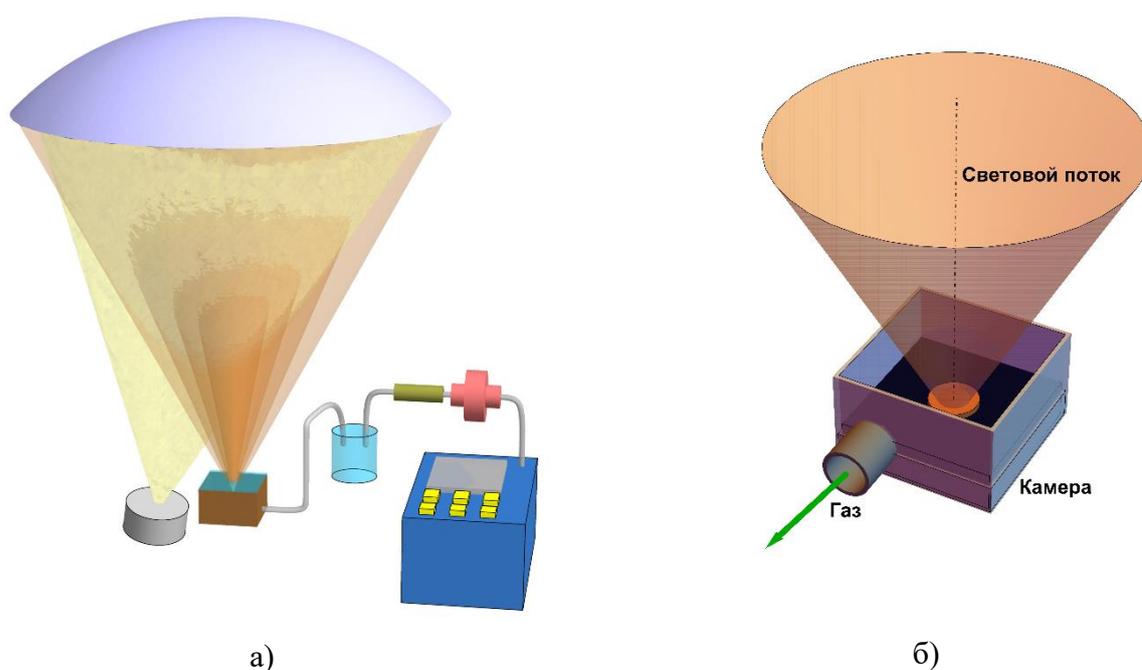


Рисунок 2.4 – Схемы экспериментальной установки для измерения газового состава образцов топлива (а) и камеры с топливом (б) нагреваемым световым потоком

Сфокусированный световой поток галогенной лампы дает возможность за время менее 2 секунд достигнуть температуры на поверхности топлива порядка 500 °С и поддерживать эту температуру до отключения источника света.

Отбор полученной газовой смеси происходит с помощью насоса газоанализатора (средняя производительность 4 см³/с). Наличие значительного количества летучих компонентов в составе масла приводило к тому, что при использовании только PTFE-фильтров оседающие продукты пиролиза загрязняли газовый тракт и мембранный фильтр, существенно снижая его проницаемость со временем. Для обеспечения достоверности полученных результатов был добавлен предварительный угольный фильтр, а также периодически проверялось состояние фильтров. Было выявлено, что угольный фильтр необходимо менять после проведения 3 циклов экспериментов, чтоб избежать искажения показаний за счет засора фильтров. Замена мембранного фильтра производилась после каждого эксперимента.

Генераторный газ, который прошел через систему очистки, оказывается в газоанализаторе ТЕСТ-1, внутри которого находятся датчики, для анализа элементного состава полученной газовой смеси. Набор датчиков мерит такие газы, как CO, CO₂, CH (калиброван по метану), H₂, SO₂, NO. В таблице 2.3 представлены технические характеристики используемого газоанализатора.

Таблица 2.3 – Технические характеристики газоанализатора «Тест-1»

Измеряемый компонент	Диапазон измерений	Пределы допускаемой основной погрешности		Выход отклика
		Абсолютной	Относительной	
O ₂	0-21 % об.	±0,20 % об.	-	≤ 15 с
H ₂	0-40 % об.	±0,30 % об.	-	≤ 30 с
H ₂	0-5 % об.	±0,30 % об.	-	≤ 30 с
CH ₄	0-15 % об.	±0,05 % об.	±10 % (до 5 % об.)	≤ 15 с
CO ₂	0-30 % об.	±0,50 % об.	±10 % (до 30 % об.)	≤ 15 с
CO	0-20 % об.	±0,20 % об.	±5 % (до 20 % об.)	≤ 15 с
CO	0-20000 ppm	±50 ppm (>400 ppm)	±5 % (до 20000 ppm)	≤ 30 с
SO ₂	0-2000 ppm	±7 мг/м ³ (>200 ppm)	±5 % (до 2000 ppm)	≤ 35 с
NO	0-1000 ppm	±5 ppm (>150 ppm)	±5 % (до 1000 ppm)	≤ 30 с

Для контроля хода процесса в режиме онлайн, вместе с газоанализатором поставляется специальное программное обеспечение. Газоанализатор передает данные на компьютер через интерфейс RS-232. Полученные данные можно

сохранять в удобном формате для дальнейшей обработки. Частота обновления показаний сенсоров составляет 1 Гц. Для минимизации случайных ошибок измерений проводилась серия из 5 экспериментов. Затем производилось усреднение результатов и определение доверительных интервалов. При оценке результатов эксперимента учитывались данные, у которых отклонение не превышало 10 % от среднего.

Для выведения средней величины концентрации газа, полученной в ходе всего процесса, проводилось интегрирование всего тренда показаний каждого из датчиков, и вычислялось интегральное среднее значение концентрации.

2.5. Методика определения динамики изменения масс топлива

Для анализа динамики изменения массы топлива, представленная ранее установка был переделана (рисунок 2.5). Камера-реактор помещалась на платформу электронных аналитических весов. На аналитических весах открывалась верхнее стекло. Это необходимо для того, чтобы световой поток мог быть подведен к образцу топлива, а также для выхода получаемых газов. Для передачи показателей аналитических весов на персональный компьютер использовался интерфейс RS-232.

Показания весов отражают текущую массу навески топлива и камеры. Для получения достаточно точных измерений необходимо отсоединить газовый тракт от камеры. Перед началом эксперимента взвешивается пустая камера, затем в камеру помещается порция топлива и происходит повторное взвешивание камеры. Для определения массы газов, вышедших в процессе газификации, использовалась формула:

$$m_{\text{г}} = m_0 - m_t, \quad (2.1)$$

где $m_{\text{г}}$ — масса газа, произведенного с начал эксперимента к моменту времени t ; m_0 — исходная масса камеры с топливом; m_t — текущая масса камеры с топливом в момент времени t .

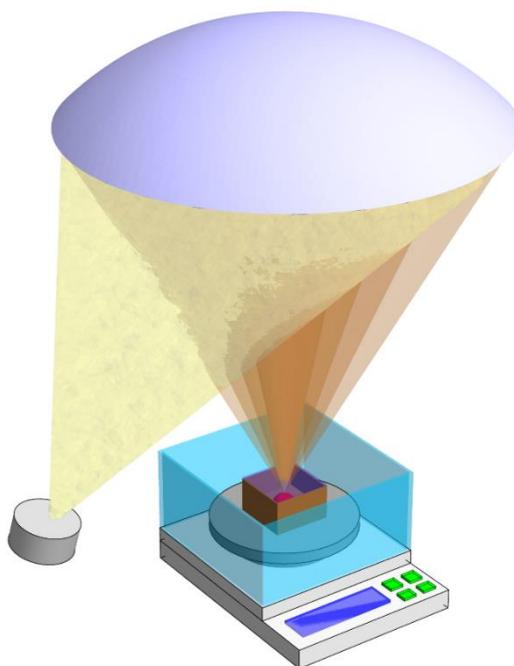


Рисунок 2.5 – Схема экспериментальной установки для определения динамики изменения масс образцов топлива под действием сфокусированного солнечного излучения

Для минимизации ошибок при экспериментальном исследовании весовой динамики выхода газа проводились серии по 4-5 экспериментов. Аналитические весы, производящие измерения с частотой 1 Гц, позволяют достаточно детально визуализировать зависимость газогенерации от времени.

2.6. Методика исследования химической кинетики процесса пиролиза топлива

В основе исследования особенностей термохимических процессов пиролиза топлива лежит наблюдение за его физическими свойствами в зависимости от температуры и времени. При этом, температура может контролируемо меняться методом равномерного нагрева, упрощая мониторинг интегральной скорости пиролиза, наблюдаемой с течением времени. Существует два вида термического анализа: прямой термический анализ и метод дифференциальной сканирующей калориметрии. В результате прямого термического анализа получается кривая

зависимости изменения веса в зависимости от температуры в ходе постепенного нагрева тары с топливом. Главным свойством, которое исследуется при ДСК анализе, является тепловой поток, который может выделяться или поглощаться образцом топлива в зависимости от температуры. Построенная по результатам эксперимента кривая зависимости массы образца топлива от времени и температуры позволяет определить скорость химических реакций при пиролизе топлива при известной скорости нагрева, в подаваемой газовой среде.

Термогравиметрический анализ (ТГА) – это метод исследования, который основан на представлении динамики массы образца как функции температуры или времени. Нагрев образца с топливом происходит либо с постоянной скоростью роста температуры, либо при фиксированной температуре, однако в некоторых случаях используют также и нелинейный по времени нагрев. Выбор принципа нагрева происходит исходя из поставленных задач. Во время проведения эксперимента атмосфера в приборе может быть реактивной, окисляющей или инертной. Результаты исследований при использовании ТГА представляются в виде кривой, на которой показана динамика изменения массы в зависимости от температуры или времени.

Другим способом представление кривой ТГА является применение его первой производной по температуре или времени. Производная показывает скорость изменения массы образца топлива. Такую кривую принято называть дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ). Значительные изменения возникают, когда образец топлива теряет массу в ходе процесса нагрева. Это приводит к появлению экстремумов на кривой ДТГ или ступенек на кривой ТГА.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – методика, в которой измеряется разница количества теплоты, требуемая для эквивалентного роста температуры пробы и эталонного объекта, которая интерпретируется как функция температуры. При наличии термохимических превращений пробы, происходящих либо с поглощением, либо с выделением тепла, для поддержания ее температуры на уровне эталона тепловой поток, подводимый к пробе и эталону должен

различаться. Эта разница, измеряемая дифференциальным сканирующим калориметром, и определяет удельное количество теплоты, характеризующее исследуемый термохимический процесс.

Основным параметром, который измеряется с помощью ДСК, является тепловой поток, протекающий в/из образца в зависимости от температуры или времени, что обычно оказывается на уровне считанных милливатт. В отличие от ДСК, при использовании ТГА измеряется разница температур пробы и эталона при постоянном подводе теплоты.

Для изучения стадий и характеристик горения компонентов и приготовленных топливных суспензий использовался TGA анализатор METTLER-TOLEDO TGA/DSC 3+. Схема экспериментального стенда представлена на рисунке 2.6. Характеристики прибора представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Технические характеристики анализатор METTLER-TOLEDO TGA/DSC 3+

Характеристики	TGA/DSC 3+ (LF)
Температурный диапазон	До 1100 °С
Скорость нагрева	0,02-150 °С/мин
Объем тигля	900 мкл
Динамический диапазон взвешивания	1 г
Разрешение весов	1 мг
Погрешность взвешивания	0,005 %
Точность взвешивания	0,0025 %

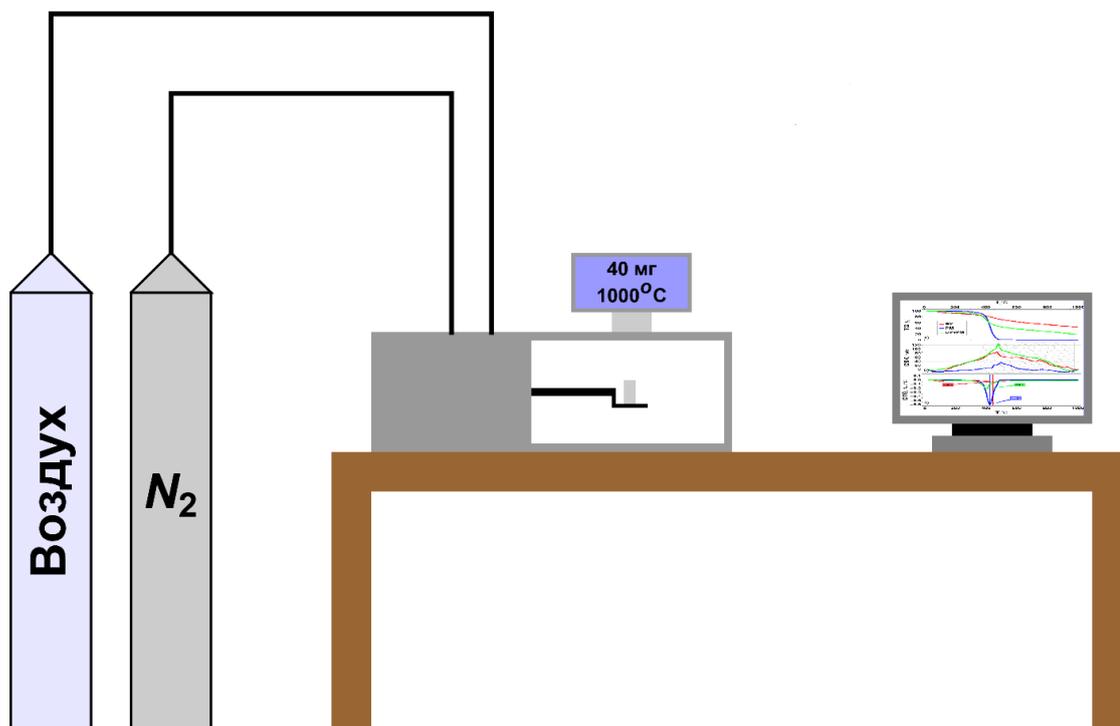


Рисунок 2.6 – Схема экспериментального стенда для исследования стадий и характеристик горения

Образец топлива массой 40 мг помещался в алюминиевый тигель и нагревался от 25 до 1000 °С с постоянной скоростью нагрева 10 °С/мин (см. рисунок 2.6). В тигель подавался воздух при с постоянной производительностью 2 мл/мин. Систематическая погрешность измерения температуры составляла $\pm 0,5$ °С, систематическая погрешность измерения массы равнялась 5 мкг. Для управления прибором было произведено его подключение к ПК и использовалось программное обеспечение, поставляемое производителем. В ходе проведения исследования были проведены измерения уменьшения массы образца во время термического воздействия и величина теплового потока

2.7. Методика исследования теплоты сгорания топлива

Для определения удельной энергии сгорания топлива использовался адиабатический бомбовый калориметр АБК-1В (Русские энергетические

технологии, Россия), устройство заправки кислородом УЗК-30м (Русские энергетические технологии, Россия), аналитические высокоточные весы Vibra AF 225DRCE, ПК с предустановленным ПО. Характеристики калориметра представлены в таблице 2.5.

При помощи высокоточных весов определялись массы тигля, помещаемого в калориметрическую бомбу, топливного образца и запальной х/б нити. Масса топлива, помещаемого в тигель, может варьироваться в диапазоне 0,6-1,7 г. Для поглощения продуктов сгорания на дно калориметрической бомбы добавлялся 1 см³ дистиллированной воды. После помещения тигля с топливом в калориметрическую бомбу, в нее закачивался кислород при помощи УЗК-30м. Подача кислорода автоматически прекращалась при достижении давления в бомбе 30 бар. После закачки кислорода калориметрическая бомба устанавливалась в калориметр и начинался эксперимент.

Таблица 2.5 – Характеристики калориметра АБК-1В

Наименование характеристики	Диапазон измерений
Диапазон измерений энергии сгорания, кДж	8...40
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности калориметра, %	0,05
Пределы допускаемой относительной погрешности калориметра, %	±0,1
Время измерения, мин	14
Разрешающая способность при измерении температуры, °С	0,00001
Вместимость калориметрического сосуда, дм ³	1,6
Вместимость калориметрической бомбы, см ³	320
диапазон температуры окружающей среды, °С	+18...+28
диапазон относительной влажности окружающего воздуха, %	20...80

2.8. Выводы по второй главе

1. Во второй главе описаны методы, которые использованы для изучения процесса высокотемпературного пиролиза композиционных топлив на основе

торфа и бурого угля с добавлением масла. Для изучения особенностей пиролиза был сконструирован и собран лабораторный стенд, который модифицируется в зависимости от поставленной задачи. Также, в ходе исследования, применяется прибор ТГА.

2. Для рассмотрения особенностей процесса нагрева топлива применялась модификация стенда с установкой тепловизора. Данная модификация позволяет рассмотреть процесс пиролиза со стороны эффективности нагрева смесей с различным содержанием масла в составе, а также со стороны эффективности нагрева при изменении интенсивности. Это позволяет оценить наиболее оптимальную комбинацию топливной смеси и выявить минимальный уровень интенсивности нагрева.

3. Для рассмотрения эффективности газогенерации использовалась модификация стенда с применением аналитических весов. Данный вариант стенда позволяет оценить наиболее эффективную, с точки зрения массы образовавшихся газов, комбинацию композиционного топлива, а также эффективность газогенерации при различных режимах нагрева.

4. Для оценки наилучшей комбинации топливной смеси, а также минимального порога запуска газогенерации использовалась модификация стенда с газоанализатором.

5. Применение ТГА анализатора позволяет оценить температуру запуска различных процессов химических реакций. Благодаря этому, можно сделать заключение, о минимальной температуре, необходимой для одновременного запуска процессов пиролиза, и преодолении температурного порога испарения паров масла с поверхности топливной смеси.

ГЛАВА 3. ПИРОЛИЗ ТОПЛИВНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ТОРФА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СФОКУСИРОВАННОГО ПОТОКА СВЕТА

Использование торфа в промышленных цепочках электрогенерации обычно требует существенных переделок топочных агрегатов уже существующих и будущих котельных, оптимизированных под сжигание углей разных марок, мазута или природного газа. При этом торф обладает меньшей удельной теплотворной способностью [118], в сравнении с каменным углем или антрацитом при существенной зольности, а также высокой гигроскопичности, что ведет к снижению эффективности его применения в качестве печного топлива

На текущий момент времени одним из самых популярных способов получения тепла из торфа является конверсия его в генераторный газ [119]. Этот метод используется как сам по себе, так и в качестве первичного этапа сжигания торфа в двузонных топках. Так, в предтопке реализуется неполное сгорание торфа на воздушном дутье ($T \sim 800$ °С, избыток воздуха $\alpha \sim 0,4$), а поток полученных газов вместе с частичками торфяного кокса попадает в топку, где и дожигается [120]. Использование газификации в качестве популярного этапа на пути извлечения тепла из низкокалорийных топлив обоснованно их низкой теплотой сгорания, сильным разбросом химического состава и, зачастую, высокой влажностью.

Наиболее популярные методики использования растительных масел в энергетике связаны с преобразованием их основных компонентов (алифатических кислот) в смесь эфиров при высокотемпературном взаимодействии с различными спиртами. Растительные масла преимущественно содержат олеиновую кислоту, пальмитиновую кислоту и линолевую кислоту, а также небольшие количества других жирных кислот. В процессе этерификации они превращаются в бензиноподобную смесь с преобладанием диметилового эфира.

Отработанные синтетические масла, способные выступать в качестве компонентов смесевых топлив, обычно не подвергаются какой-либо предварительной переработке. Такой подход значительно удешевляет производство топливных смесей, сокращая их стоимость. Исходя из существенного

подобия химического состава синтетических и растительных масел возможно расширение области применения растительных масел на смесевые промышленные топлива, а также поиск общих закономерностей их совместного горения с низкокалорийными ископаемыми.

3.1. Приготовление топливной смеси

Фрезерный торф внешне представляет собой рыхлую и неоднородную мелкодисперсную массу. Для повышения повторяемости результатов экспериментальных исследований используемый торф необходимо предварительно просушить от избыточной влаги и измельчить на роторной мельнице. Природная влажность торфа при его добыче с месторождения составляет около 30 %. Для удаления влаги из состава топлива производилась его сушка. Для проведения осушения торф на 7 дней помещался в сухое помещение, в котором температура воздуха составляла менее до 50 °С. После проведение сушки влажность торфа составляла менее 10 %. Затем проводилось измельчение высушенного торфа на роторной мельнице и отсев через сито, в котором размер пор составляет 120 мкм.

Для приготовления топливных смесей с заданным содержанием масла в составе композиционного топлива производилась навеска необходимой порции подготовленного торфа и с помощью шприца добавлялось необходимое количество жидкого компонента. Во время всего процесса емкость с топливной смесью располагается на аналитических весах, для контроля массы компонентов и финальной массы топливной смеси. Внешний вид образца топлива зависит от концентрации масла в составе смеси. При малой доли масла, смесь похожа на рыхлый порошок или мокрый песок. При увеличении доли масла она начинает становиться похожей на глину. При превышении доли масла 50 мас. % топливная смесь представляет собой густую смесь, по консистенции похожую на сметану.

Приготовленная топливная смесь помещалась в камеру-реактор, с оптическим окном на верхней грани. Поток света от галогенной лампы был

сфокусирован на поверхности топливной смеси, диаметр пятна фокусировки обычно был равен 1,5 мм. Масло является достаточно прозрачным для светового потока, поэтому существенное поглощение света образцом топлива обеспечивается наличием торфа. Поверхность слоя топлива при высоких концентрациях содержания масла обычно выравнивается под действием капиллярных сил. При низких концентрациях масла поверхность образца обладает мелким случайным рельефом. Толщина слоя топлива в камере реактора составляет 3 мм.



а)



б)

Рисунок 3.1 – Внешний вид измельченного торфа и шприц, для добавления масла (а) и камера-реактор с закрытым сверху оптическим стеклом (б)

3.2. Анализ термохимической кинетики торфа, масла и топливной смеси на их основе

Для исследования термохимической кинетики высокотемпературного разложения органических топлив использовались методы ТГА и ДСК. Они показывают изотермические изменения веса образца (вместе с соответствующими тепловыми эффектами) при достаточно медленном росте температуры. Такой режим нагрева топлива достаточно далек от подхода, используемого в основном подходе, применяемом в этой работе (с очень быстрым нагревом до температур

более 500 °С). Однако, он позволяет сопоставить кинетику процесса термического разложения смесевое топлива по сравнению с аналогичными трендами термического разложения компонентов смеси по отдельности.

На рисунке 3.2 показаны результаты ТГА для торфа, масла и оптимального по основным параметрам варианта смеси (торф с 65 мас. % масла), выбранного по результатам исследований, описанных в следующих разделах. Исходя из представленных результатов, можно сделать вывод, что максимальная скорость разложения торфа наблюдается при температуре около 293 °С, тогда как масло имеет максимальную скорость изменения массы пробы при 426 °С (рисунок 3.2). Для торфа также наблюдается пик кривой DTG, соответствующий процессу его сушки, т.е. быстрой потери массы пробы при низких температурах. Ускорение разложения торфа при температурах около 800 °С соответствует процессу разложения различных карбонатов.

Для масла кривая TG выглядит куда более плавной. Начало изменения массы при температуре менее 300 °С соответствует началу испарения летучих компонентов масла (олеиновой и линолевой кислот) и их частичного пиролиза. Возникновение значительного теплового эффекта коррелирует с участком максимальной скорости изменения массы пробы (максимум испарения с учетом вклада пальмитиновой кислоты), т.е. вероятно описывает пик окисления газообразных компонентов. Испаряющаяся пальмитиновая кислота, как наиболее горючий компонент масла, видимо и обуславливает возникновение положительного теплового эффекта. Зона интенсивного тепловыделения тянется до 600 °С, т.е. в область медленного изменения массы. Судя по всему, самые летучие компоненты масла горят с малым тепловым эффектом при температурах ~450-500 °С, а более «горячие» реакции протекают с относительно немногочисленными по массе компонентами при температурах до 600 °С. При температурах свыше 800 °С наблюдается отрицательный тепловой эффект при пренебрежимо малых изменениях массы пробы, т.е. тут, по-видимому, протекают реакции разложения немногочисленных неорганических компонентов масла.

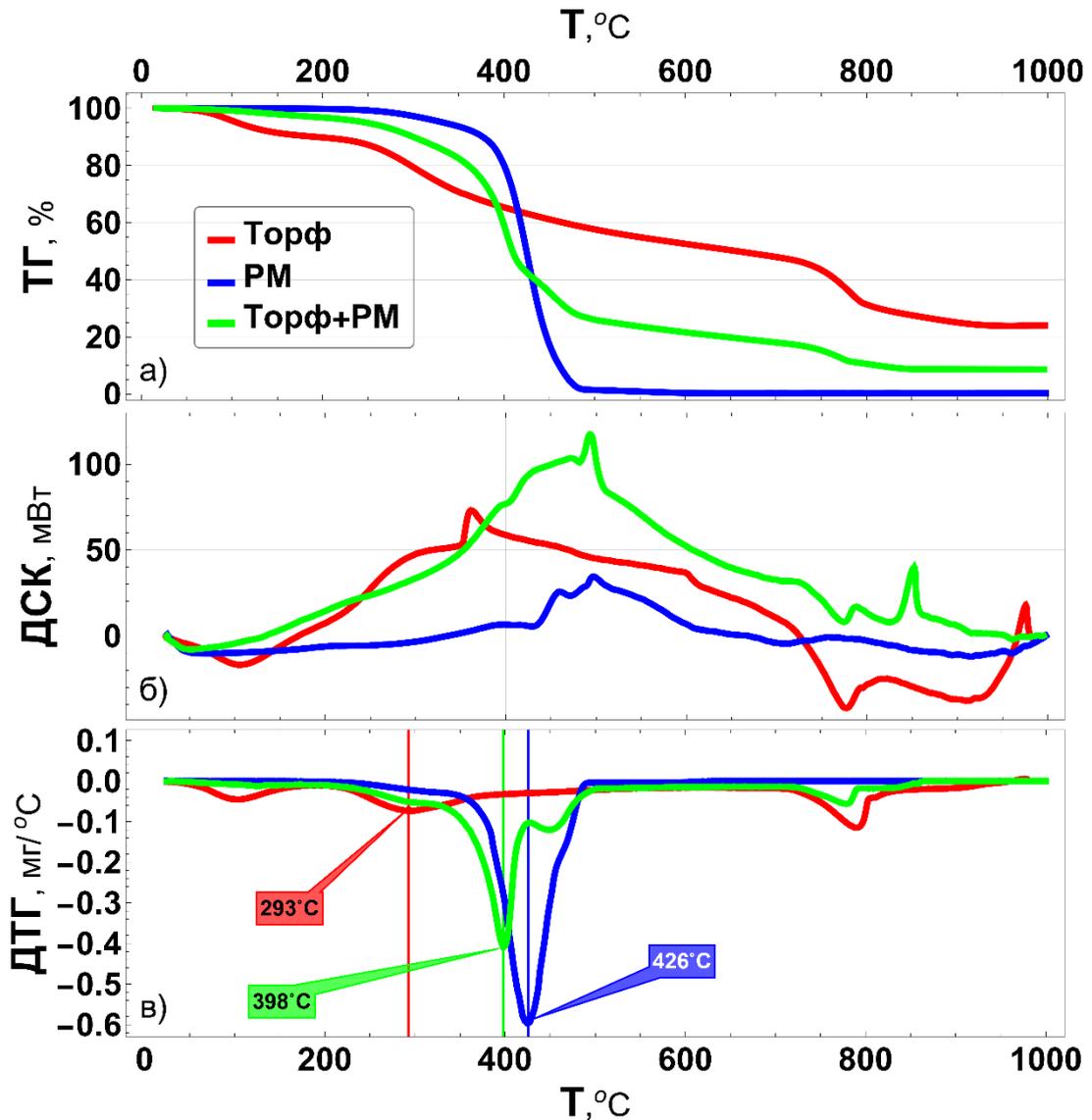


Рисунок 3.2 – Результаты ТГА исследования для торфа, масла и смеси (65 мас. % масла)

Таким образом, максимальное тепловыделение при термическом разложении масла наблюдается при температурах выше $500\text{ }^\circ\text{C}$. Как правило, к этому моменту большая часть торфа уже сгорает.

Композитное топливо, содержащее 65 мас. % масла, показывает заметно иную кинетику термического разложения. Максимальная реакционная способность наблюдается при температуре около $398\text{ }^\circ\text{C}$, но пик тепловыделения приходится на температуру, близкую к $500\text{ }^\circ\text{C}$. Это означает, что такое топливо

практически не способно к самоподдерживающемуся горению с максимальным тепловыделением. Тем не менее, его можно эффективно конвертировать при определенном внешнем нагреве, позволяющем поддерживать температуры на необходимом для максимального тепловыделения уровне.

Предложенный в данной работе подход для пиролиза смесевых топлив позволяет за несколько секунд довести температуру на поверхности образца топлива до достаточно высоких значений (около 800 °С). Это позволяет быстро достичь условий, подходящих для эффективного термического разложения жирных кислот, а также для эффективного разложения карбонатного остатка торфа и получить максимальный тепловой эффект за счет синергетического сложения энергетики процессов разложения компонентов смеси. Без стороннего подогрева высокотемпературные реакции окисления масла запустятся только после того, как значительная часть торфа уже сгорит, а значительная часть летучих компонентов масла испарятся без существенного тепловыделения. Т.е. при свободном горении без подогрева смесь будет гореть по частям, а значительная часть алифатических кислот в реакцию вообще не вступит.

Из общих соображений высшая теплота сгорания смесевоего топлива может быть оценена с помощью аддитивного подхода, когда энергетические свойства каждого компонента хорошо известны. Можно оценить, что композиция на основе торфа (11,6 МДж/кг) с добавлением 65 мас. % масла (38,5 МДж/кг) будет давать как минимум около 29,1 МДж тепла на килограмм без учета синергетического эффекта совместного горения. Реальные измеренные значения превосходят эту оценку.

На рисунке 3.3 приведены измеренные на бомбовом калориметре значения теплотворной способности для компонентов и для топливной смеси с 65 мас. % масла. Как видно, фактическая теплотворная способность композитного топлива (37,4 МДж/кг) значительно выше, чем это было оценено с использованием аддитивных соотношений. Этот факт отражает наличие сильного термохимического взаимодействия между компонентами топлива при окислении в условиях сильного светового нагрева. Т.е. наблюдается существенный

синергетический эффект от смешения компонентов смеси, выражающийся в росте фактической теплоты сгорания композиционного топлива. В начальный период нагрева при воспламенении частиц торфа наряду со сторонним нагревом появляется дополнительный приток тепла, который позволяет вовлекать в процесс больше масла. Далее, уже за счет горения масла в течение достаточно длительного времени обеспечиваются температуры, которые при горении торфа без примесей возможны только кратковременно. Однако, когда композиция содержит 70 мас. % и более масла, тепловыделение тлеющего торфа является уже недостаточным.

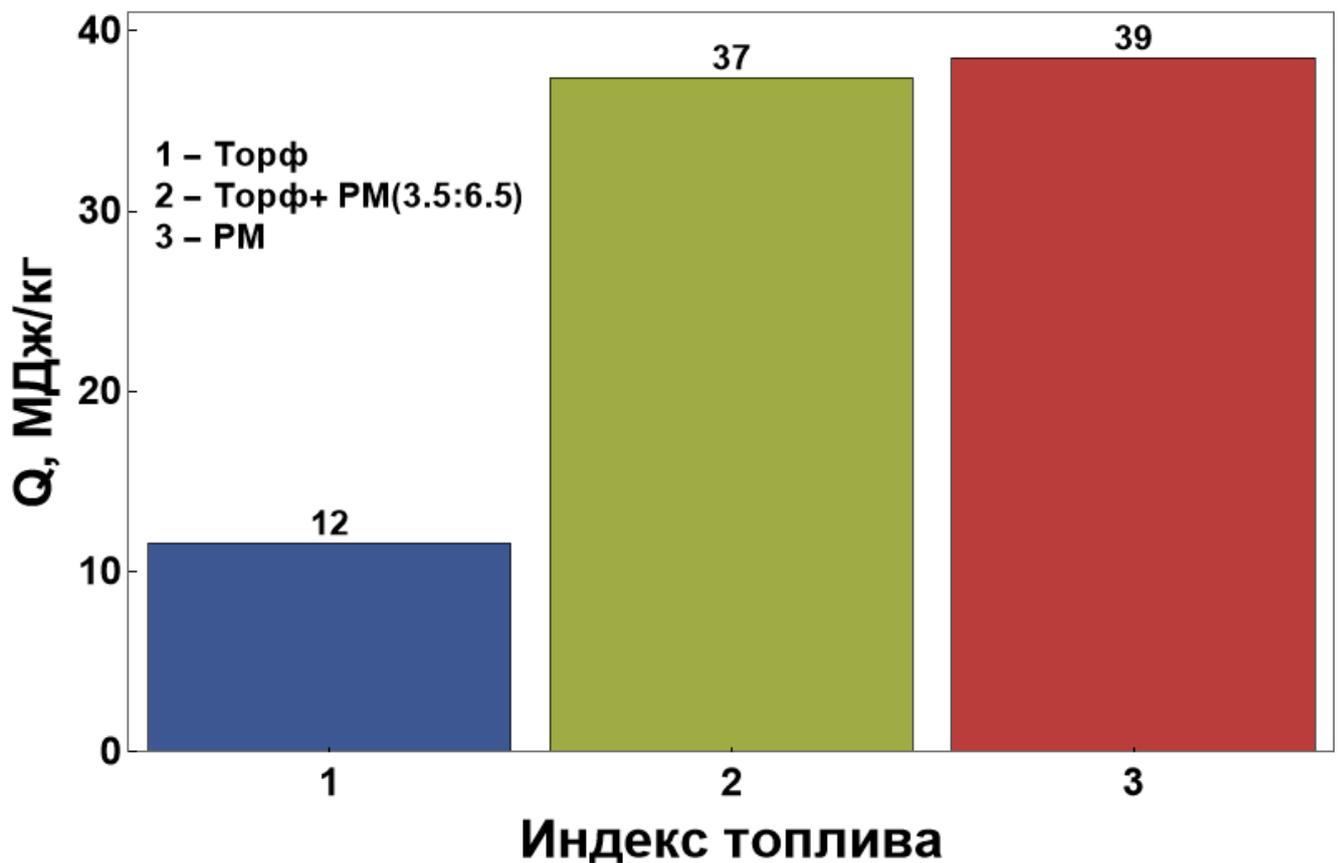


Рисунок 3.3 – Теплотворная способность компонентов топлива и их смеси

Стоит отметить, что измеренные значения удельной теплоты сгорания представляют собой высшую теплоту, которую можно получить при сжигании данных топлив. В условиях, соответствующих предлагаемому процессу пиролиза, горение топливных смесей будет давать меньше тепла в силу возникновения эффектов недожога и т.п. Однако, синергетический эффект, наблюдающийся при

горении смесей торфа и масла в соотношениях близких к оптимальному, позволит получить максимальное тепловыделение в промышленных системах.

3.3. Изменение температуры поверхности топлива при воздействии сфокусированного светового потока

Процесс пиролиза топливных смесей под действием сфокусированного светового потока высокой интенсивности типично протекает как за счет подвода тепла от внешнего источника (световой поток), так и за счет тепла химических реакций окисления горючего. Для достижения максимальной интенсивности термического разложения топлива, а также выработки газовой смеси с максимальной теплотой сгорания, требуется максимальное задействование теплоты химических реакций. Варьируя соотношение компонентов топливной смеси можно подобрать такое, которое обеспечивает наибольшие температуры в ходе процесса при фиксированной интенсивности подвода стороннего тепла.

Температура поверхности топлива в освещенной зоне очень быстро возрастает после включения светового нагрева. Поверхность торфа достигает температуры в более, чем $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ за пару секунд при интенсивности входящего светового потока около 800 Вт/см^2 . Коэффициент поглощения торфа, в видимом диапазоне спектра, составляет в среднем около 0,5-0,6 и, таким образом, соответствующий тепловой поток составляет около $400\text{-}500\text{ Вт/см}^2$. В дальнейшем используется именно интенсивность светового потока, так как эта величина намного проще для измерения. Как следует из показаний тепловизора, только внутри освещенной области топливо достигает достаточно высокой температуры для эффективной термохимической конверсии в генераторный газ. Температура не освещенной поверхности топлива не превышает $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ даже после нескольких минут нагрева и соответствующего перераспределения тепла из нагреваемой зоны.

Торф, даже при влажности около 40-50 мас. % можно эффективно пиролизовать при относительно низких интенсивностях светового потока (около 100 Вт/см^2) [121]. Однако добавление масла значительно снижает реакцию

способность смеси и для достижения температурного порога ее пиролиза требуются куда большие интенсивности нагрева. При этом теплоемкость масла выше, чем у торфа (2,06 кДж/(кг·К) и 1,88 кДж/(кг·К)), а коэффициент теплопроводности масла ниже (0,16 Вт/(м·К)) соответствующего значения для торфа (0,26 Вт/(м·К)).

На рисунке 3.4 представлены характерные температуры нагреваемой поверхности, измеренные при пиролизе смесей с различной концентрацией масла.

Из рисунка видно, что добавление масла приводит к изменению динамики нагрева топлива. В композициях с небольшим количеством масла (торф и смесь, содержащая до 30 мас. % масла) наблюдается быстрый скачок температуры с последующим некоторым снижением по мере выгорания торфа. По мере увеличения концентрации масла продолжительность высокотемпературной зоны растет. Наибольшая продолжительность высокотемпературной части соответствует топливу с 65 мас. % масла (синяя кривая). Дальнейшее увеличение концентрации масла в смеси приводит к принципиальным изменениям динамики ее нагрева. Значительно меньшие пиковые температуры с медленным ростом в течение нескольких минут прогрева наблюдаются для топливной композиции с 75 мас. % масла. Этот тренд достигает максимальной температуры за более, чем 300 с.

На рисунке 3.4 видно, что топливные смеси с низкой концентрацией масла достигают максимальных температур в начале прогрева. Увеличивая содержание масла, можно максимально увеличить продолжительность высокотемпературной части пиролиза. Видно, что конечные значения красной или синей кривой соответствуют влиянию только внешнего нагрева, когда тепловыделение самого топлива в основном закончилось. Повышение температуры выше этого значения, очевидно, происходит за счет теплоты реакции окисления. Следовательно, максимальное задействование теплоты экзотермических реакций при пиролизе смеси под действием светового потока происходит при содержании масла в топливе на уровне 65 мас. %.

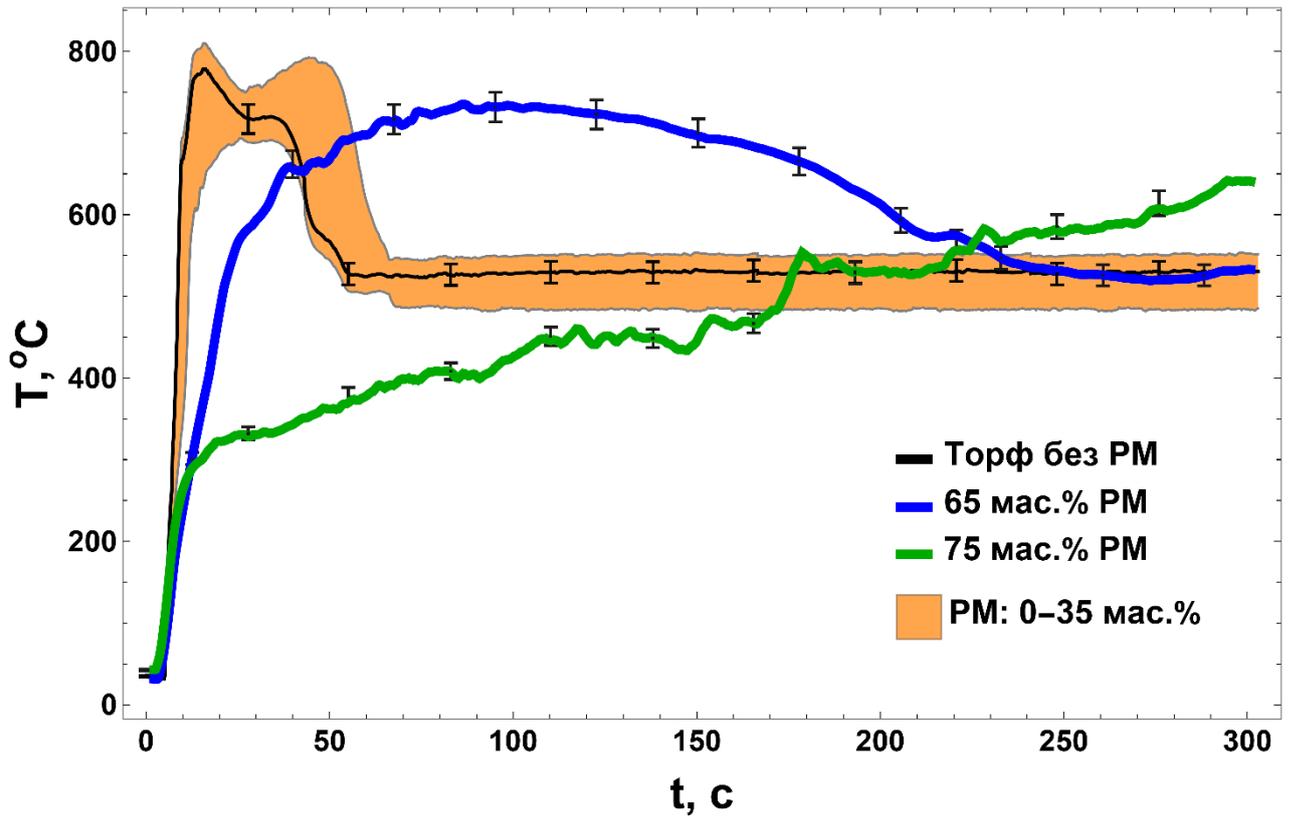


Рисунок 3.4 – Изменение температуры поверхности топливной смеси со временем в процессе пиролиза топливной смеси на основе торфа и масла (до 75 мас. %) под действием сфокусированного света

С дальнейшим ростом концентрации масла уменьшается количество торфа, приходящееся на единицу массы смеси (который является важным источником тепла, используемого при пиролизе топлива). Кроме того, испарение летучих компонентов масла уносит из зоны нагрева много тепла, снижая рост температуры поверхности. Оптимальный баланс потерь и стартового тепловыделения смеси, по-видимому, имеет место при концентрации масла около 65 мас. %. Более высокая доля масла явно не позволяет процессу достичь высокотемпературного режима и поддерживать его до того момента, когда существенная часть топлива перейдет в газ. Следовательно, не имеет смысла готовить композиции с содержанием возобновляемого компонента более 65 мас. %.

Исходя из закона Аррениуса, повышение температуры реакции смеси означает, как правило, интенсификацию химических реакций. Таким образом,

более длительная высокотемпературная часть (на рисунке 3.4) процесса пиролиза приводит к увеличению скорости некоторых реакций на порядок (при высокой энергии активации). Такая интенсификация процесса конверсии топлива при фиксированной мощности внешнего нагрева означает заметное снижение затрат тепла на единицу массы образующихся газов.

Влияние интенсивности светового нагрева на температуру поверхности топлива, которая достаточно полно характеризует протекание процесса пиролиза, показано на рисунке 3.5. Как видно из рисунка, при фиксированной интенсивности светового потока торф (черная кривая) прогревается до максимальной температуры значительно быстрее, чем торфо-масляная композиция (красная кривая). Данный факт демонстрирует влияние процессов испарения компонентов летучих масла, обуславливающих сильные потери тепла при нагреве малой интенсивности.

Минимальный уровень интенсивности светового потока, обеспечивающий эффективный пиролиз смесового топлива (в высокотемпературном диапазоне), составляет около 600 Вт/см^2 . Меньшая интенсивность светового потока приводит к доминированию испарения летучих компонентов масла, в результате чего общая производительность процесса пиролиза оказывается низкой.

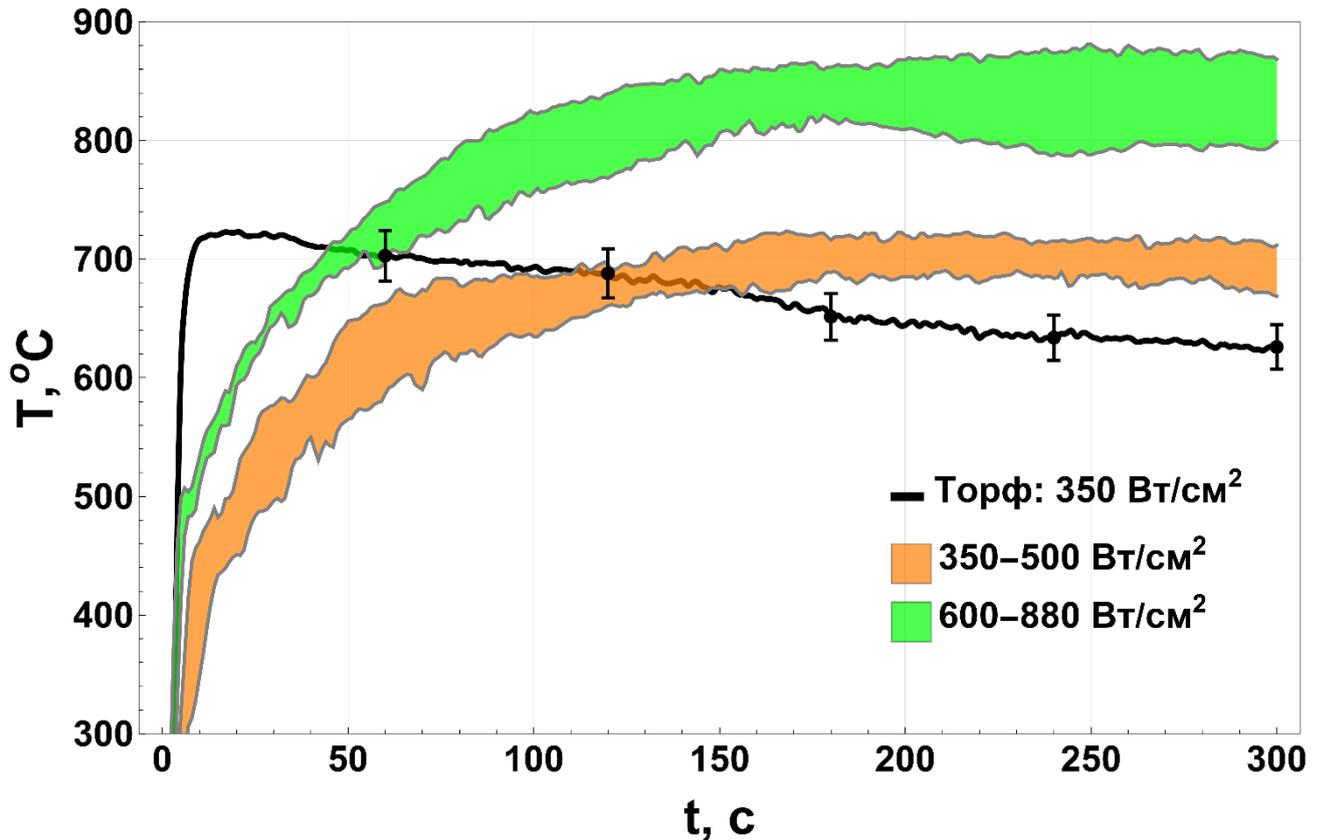


Рисунок 3.5 – Изменение температуры поверхности топливной смеси со временем в процессе пиролиза топливной смеси на основе торфа и масла под действием сфокусированного света

Выявленный порог интенсивности (около 600 Вт/см^2) соответствует температуре поверхности топлива выше $800 \text{ }^\circ\text{C}$, что, по-видимому, и является температурным порогом газификации торфо-масляной смеси. Эта величина явно выше пиковых уровней реакционной способности торфа (выше $300 \text{ }^\circ\text{C}$) и масла (около $400 \text{ }^\circ\text{C}$), выявленных в ходе ТГА-исследования. При этом температура не освещенной поверхности слоя топлива оказывается значительно ниже температуры освещенной поверхности даже по истечении нескольких минут нагрева. Простые оценки показывают, что она достигает значений ненамного выше 400°C , т.е. процессы теплопереноса в слое топлива не позволяют вовлечь в процесс термического разложения сколько-то значительную массу вовне освещенной зоны.

3.4. Масса генераторного газа, получаемого при пиролизе топливных смесей с различным содержанием масла

Исходя из представленной в предыдущем разделе зависимости рабочих температур пиролиза от состава топливной смеси, можно предположить значительные различия производительности процесса их пиролиза. Этот факт очевидно следует из закона Аррениуса, связывающего скорости химических реакций с температурой. На рисунке 3.6 показано измеренная зависимость массы газов, образующихся на единице площади облучаемого топлива, от времени при различной концентрации масла в составе топливной смеси. Эти значения были получены как разность исходной массы порции топлива и ее текущего значения (при фиксированном размере светового пятна и интенсивности нагрева). Массы измерялись с интервалом в одну секунду с помощью электронных аналитических весов, подключенных к компьютеру. При этом, образующиеся газы могли свободно выходить из рабочего объема весов через отверстие в верхней его части, постоянно поддерживая давление в рабочем объеме на уровне атмосферного.

На рисунке 3.6 представлены три группы кривых, соответствующих разным режимам пиролиза. Торф показывает самую быструю потерю массы топлива при пиролизе, а масса образующихся пиролизных газов получается самой высокой (синяя кривая). Это происходит из-за относительно высокой реакционной способности торфа по сравнению с композиционным топливом. Быстрое повышение температуры до 600-800 °С инициирует интенсивное газообразование, но эти газы состоят в основном из CO₂.

Второй режим пиролиза (зеленая область на рисунке 3.6) наблюдается для композиций с концентрацией масла около 30-65 мас. %. Максимальная масса образующихся газов здесь составляет около 80 % от полученного для торфа.

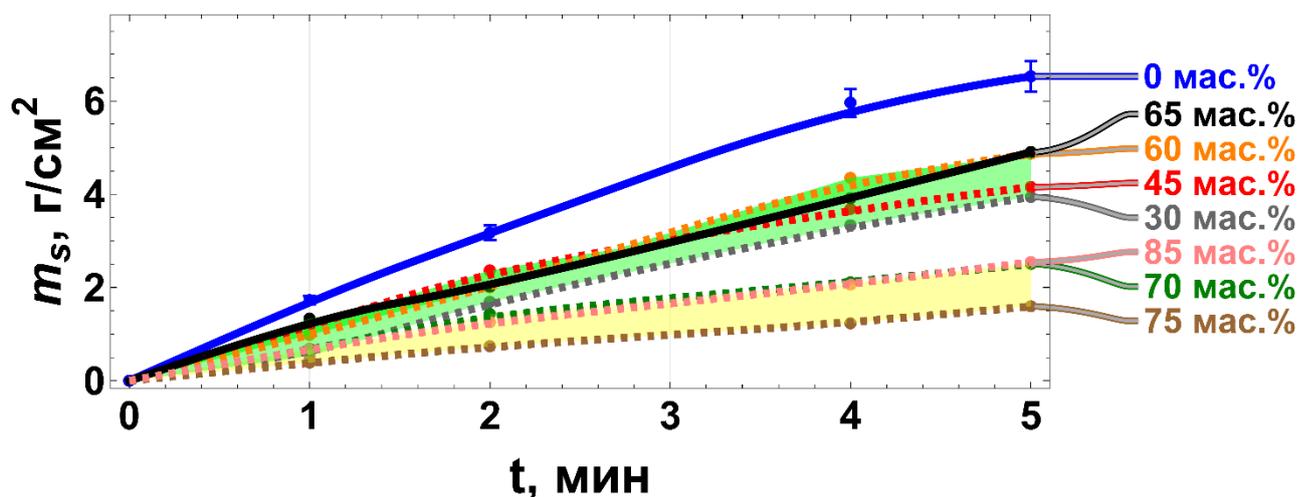


Рисунок 3.6 – Выход массы газовой смеси топлива со временем в процессе пиролиза топливной смеси на основе торфа при разных концентрациях масла под действием сфокусированного света

Третий режим (желтая область на рисунке. 3.6) характерен для составов с большим содержанием масла. Средняя производительность производства генераторного газа здесь в три раза ниже, чем при пиролизе торфа.

Показанные на рисунке 3.6 группы кривых, имеют схожие тенденции с кривыми, представленными на рисунке 3.4. Нижнее семейство кривых описывает преимущественное испарение летучих компонентов масла, когда температуры не превышают 500-600 °С. Группа кривых, соответствующих концентрациям масла в диапазоне 30-65 мас. %, описывает наиболее эффективную термохимическую конверсию топливной смеси при температурах около 800 °С.

Повышение доли масла свыше 65 мас. % делает концентрацию торфа слишком низкой для эффективного дополнительного нагрева смеси и, следовательно, рабочая температура не превышает порог газификации в первые пять минут нагрева. При длительном времени нагрева (более 5 минут) температура поверхности топлива может достигать 600-650 °С после того, как испаряется достаточно большая часть летучих компонентов масла. Однако к этому моменту остаточная концентрация не окисленного торфа в смеси слишком мала для эффективного подогрева и пиролиз практически не наблюдается.

Топливные смеси с содержанием масла 60-65 мас. % по массе показывают наилучшую скорость газогенерации, наблюдавшуюся при пиролизе торфо-маслянных смесей.

Изменение интенсивности светового потока приводит к соответствующим изменениям динамики пиролиза за счет соответствующего изменения температуры и обусловленного ею изменения скорости химических реакций. На рисунке 3.7 представлены зависимости массы генераторного газа от времени его пиролиза при различных интенсивностях входящего светового потока. Видно, что зависимости в основном линейные, т.е. массы газов пропорциональны подведенной энергии. Из рисунка следует, что кривые очевидно делятся на два семейства. При интенсивностях светового потока до 600 Вт/см^2 температура топлива очевидно не достигает порога пиролиза. Нижнее семейство кривых описывает испарение летучих компонентов масла. При интенсивностях светового потока свыше $600-650 \text{ Вт/см}^2$ (верхнее семейство кривых) производство генераторного газа скачкообразно возрастает. Типичный уровень ошибок измерений показан для одной кривой в семействе (доверительные интервалы для остальных кривых опущены для облегчения восприятия рисунка).

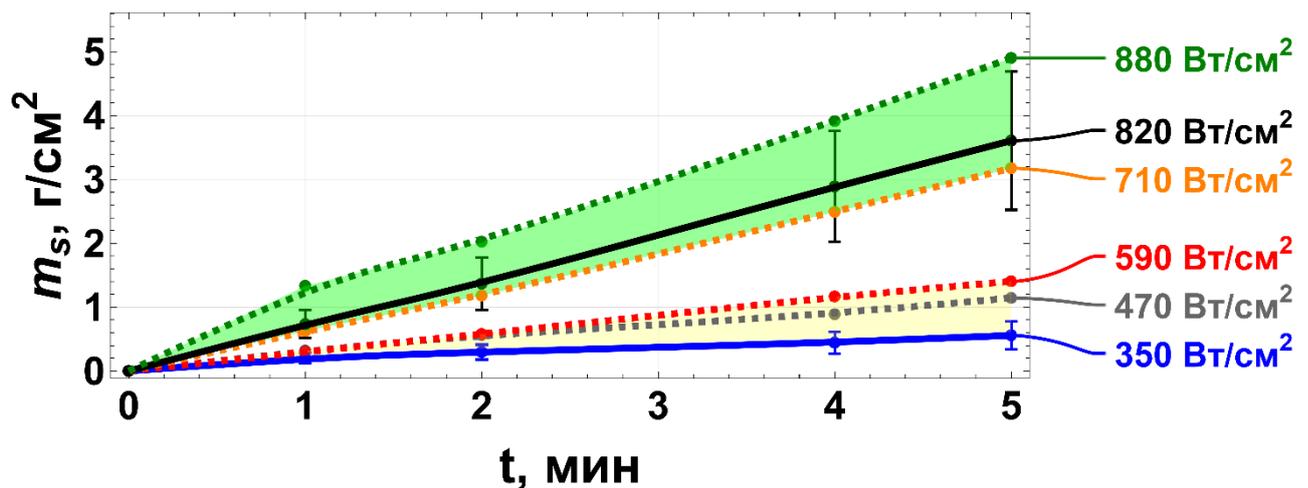


Рисунок 3.7 – Выход массы газовой смеси топлива со временем в процессе пиролиза топливной смеси на основе торфа при разных интенсивностях под действием сфокусированного света

Сохранение линейности зависимостей с ростом интенсивности нагрева показывает, что в рассмотренном диапазоне интенсивностей светового потока рост потерь тепла происходит параллельно росту газогенерации без существенных скачков.

3.5. Химический состав продуктов пиролиза торфа и композиционного топлива

Основной задачей технологий промышленной газификации твердого топлива является превращение исходного топлива в желаемую смесь преимущественно горючих газов. Энергетическое применение генераторного газа требует наличия в его составе высокой доли горючих газов, тогда как химическая промышленность часто имеет особые потребности по части соотношения CO и H₂O. Изменение соотношения торфа и масла в составе смеси очевидно вносит изменения в соотношение горючей и негорючей составляющих образующихся пиролизных газов. На рисунке 3.8 представлены зависимости концентраций основных пиролизных газов, полученных в процессе термохимической конверсии топлива, от концентрации масла. Эти значения были получены путем интегрального усреднения измеренных концентраций газов за время конверсии топлива.

Низкие абсолютные значения концентрации газов отражают малое количество пиролизованного топлива (около 2 г) и тот факт, что пиролиз проводился в воздушной атмосфере (азот не идентифицируется используемым газоанализатором, однако расчет концентрации газов идет с учетом доли азота в воздухе).

Эксперимент был организован так, что конденсируемые смолы не оказывали существенного влияния на измеряемые значения концентрации газов или их массы. Большая часть жидкости оставалась в конденсатосборнике или улавливалась угольным фильтром, встроенным в газовый тракт газоанализатора.

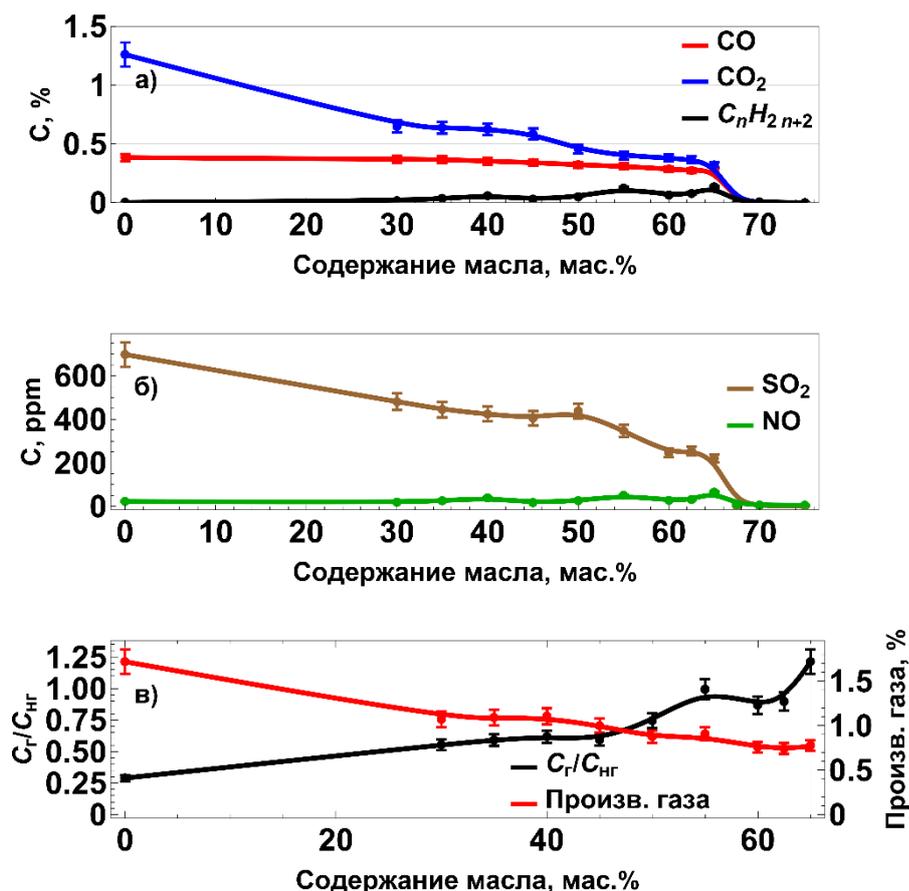


Рисунок 3.8 – Изменение концентрации компонентов газовой смеси в процессе пиролиза топлива на основе торфа с маслом при разных концентрациях под действием сфокусированного света.

Как правило, компонентами топливной смеси с наивысшей концентрацией являются CO, CO₂, предельные углеводороды (в основном метан и этан) и водяной пар. Также образуются оксиды серы и азота, представляющие продукт пиролиза ископаемого компонента топливной смеси. Термическая конверсия торфа дает выход большого количества метана [122]. Жирные кислоты масла в основном разлагаются до этана и его производных. Этот факт достаточно хорошо освещен в ряде исследований [123, 124].

Используемый газоанализатор имеет электрохимический датчик, чувствительный к простейшим предельным углеводородам. Он был откалиброван для измерения концентрации метана, и данные, представленные на рисунке 3.8, были получены в соответствии с этой калибровкой. Дополнительные измерения,

проведенные с помощью FTIR-анализатора, показали, что пиролиз торфа дает на выходе преимущественно метан. Однако, смесь с 60 мас. % масла производит при пиролизе достаточно высокое количество этана (до 50 % от всей смеси предельных углеводородов, отмеченных при газоанализе). С увеличением концентрации масла, количество торфа (который является основным источником образования метана) уменьшается с соответствующим уменьшением образования CH_4 . Из рисунка 3.8 (а) видно, что скорость образования предельных углеводородов становится существенной именно тогда, когда количество масла достаточно велико. Таким образом, правая часть представленных кривых показывает концентрацию смеси предельных углеводородов, содержащую относительно большое количество этана. И метан, и этан горючи, но точная теплотворная способность полученной газовой смеси требует дополнительных измерений.

В ходе экспериментов практически никогда не наблюдалось образование значимого количества водорода. Этому могут быть несколько причин: температура в ходе пиролиза достаточно высока для запуска процесса синтеза метана, а также достаточно высокая вероятность того, что получаемый водород дожигается сразу после возникновения. Применение торфа в различных топливных смесях очень часто дает уменьшение выхода водорода при существенном увеличении выхода метана, по сравнению с топливными смесями на основе каменных углей. Этот факт, как правило, означает, что содержащиеся в торфе высокомолекулярные летучие вещества преимущественно разлагаются на предельные углеводороды и оксиды. Водород же, в основном, массово возникает при гидрогазификации чистого углерода, которого в используемых в данной работе составах содержится очень мало.

Глядя на концентрации оксидов углерода, можно увидеть, что соотношение горючего CO и негорючего CO_2 приближается к 1:1 с увеличением концентрации масла в составе топливной смеси. Этот факт можно объяснить увеличением средней температуры процесса пиролиза, а также падением парциального давления кислорода над поверхностью топлива за счет разбавления его большим количеством испаряющихся компонентов масла.

Увеличение доли масла в составе смеси приводит к общему снижению газогенерации (более чем в три раза при содержании масла выше 60 мас. %). Однако соотношение горючего и негорючего компонентов газовой смеси при этом возрастает (рисунок 3.8 (в)), т.е. спад газогенерации происходит преимущественно за счет резкого сокращения выработки CO_2 . Горючие компоненты становятся преобладающими в составе пиролизных газов, когда соотношение масло-торф приближается к 2:1.

Дальнейшее увеличение концентрации масла приводит к падению температуры, резкому снижению производства оксидов углерода и, следовательно, термохимическая конверсия топливной смеси практически прекращается. Т.е. в данном случае происходит преимущественно испарение летучих компонентов смеси.

Образование вредных оксидов (NO_x , SO_2) вначале имеет достаточно стабильный уровень с последующим явным снижением по мере роста концентрации масла до 65 мас. %. Этот факт обусловлен двумя причинами: уменьшением изначального количества серы в составе топливной смеси при росте доли масла и снижением парциального давления кислорода над поверхностью топлива по мере испарения компонентов масла. Несмотря на рост характерной температуры процесса, в конечном итоге достигается уровень в 300-400 ppm диоксида серы и около 50-60 ppm оксидов азота при концентрации масла около 65 мас. %.

Изменение интенсивности светового потока, также оказывает сильное влияние на состав получаемых пиролизных газов. На рисунке 3.9 представлены зависимости концентраций основных продуктов газификации от интенсивности потока света, нагревающего топливо. Эти значения также были получены путем интегрального усреднения измеренных концентраций газов за время пиролиза топлива.

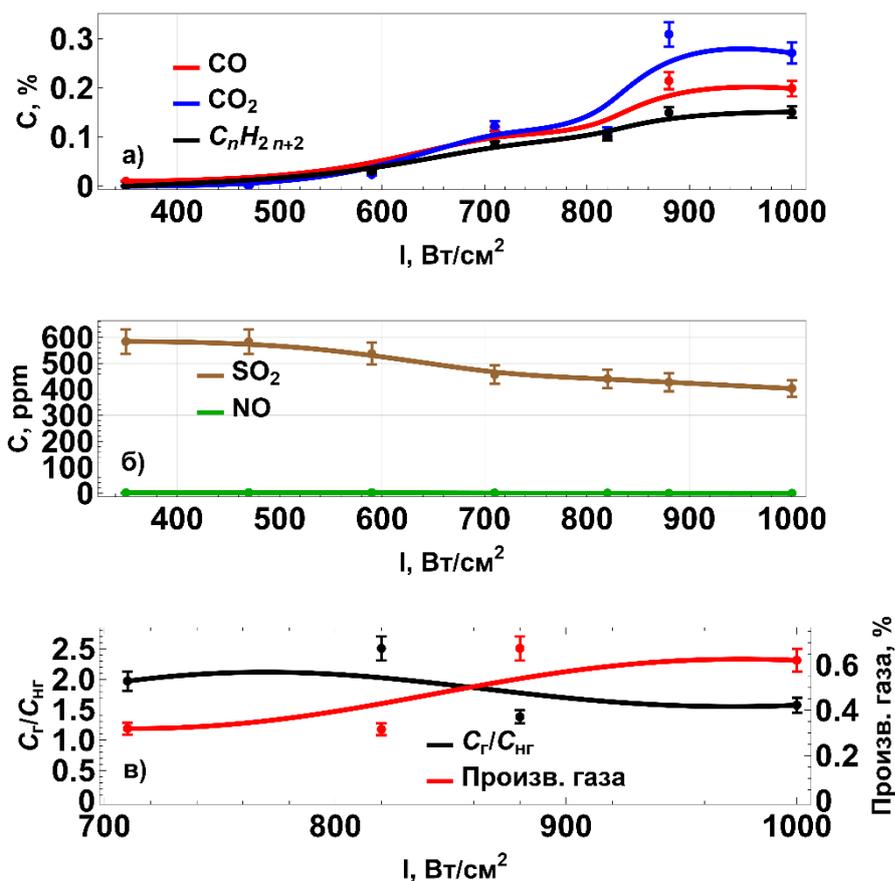


Рисунок 3.9 – Изменение концентрации компонентов газовой смеси в процессе пиролиза топлива на основе торфа с маслом при разных интенсивностях под действием сфокусированного света

С увеличением интенсивности стороннего нагрева интенсивность газогенерации в целом монотонно растет. Производительность образования газов становится существенной при интенсивности светового пучка на уровне 600 Вт/см^2 и более. Концентрации всех углеродсодержащих газов постепенно возрастают при увеличении интенсивности светового потока. Данный факт отражает рост температуры поверхности топлива с ростом интенсивности нагрева. Стоит также отметить, что при интенсивностях светового потока около 450 Вт/см^2 уровень потерь тепла, обусловленных преимущественно испарением летучих, становится меньше суммы теплового эффекта экзотермических реакций и тепла, полученного за счет внешнего источника. Обусловленный этим рост температуры приводит к запуску интенсивного термического разложения топливной смеси.

Образование SO_2 с увеличением интенсивности несколько снижается. Это связано преимущественно с падением парциального давления кислорода над поверхностью топливной смеси вследствие его разбавления испаряющимися летучими компонентами масла. Оксиды азота находятся на уровне, близком к нулю вне зависимости от температуры процесса, что обусловлено, по-видимому, той же причиной.

С ростом интенсивности светового потока в рассмотренных пределах соотношение горючих и негорючих компонентов пиролизных газов остается приблизительно на одном уровне (рисунок 3.9 (в)).

3.6. Затраты энергии на пиролиз смесей на основе торфа

Обобщая представленные данные, можно сделать вывод, что максимальное образование горючих газов при совместной термохимической конверсии торфа и масла происходит при соотношении компонентов топлива около 1:2. Такой состав позволяет производить пиролизные газы с общей производительностью газогенерации на уровне около 80 % от максимально возможной для эквивалентной исходной массы торфа. С увеличением доли масла в смеси процесс замедляется, температура растет медленнее, но все же достигает достаточно высоких значений по прошествии некоторого времени (что и позволяет в итоге осуществлять пиролиз топлива).

Различные составы топливной смеси имеют в ходе пиролиза разные соотношения тепла, получаемого от внешнего и внутреннего нагрева. Даже принимая во внимание, что тепло химических реакций вносит достаточно существенный вклад в достижение рабочей температуры, общая эффективность преобразования топлива требует значительного подвода тепла от внешнего источника. Процессы термохимического разложения топливных смесей, содержащих много масла (или аналогичных составов жирных кислот), невозможно запустить без интенсивного внешнего нагрева.

Интенсивность теплового потока должна быть достаточно высокой, чтобы быстро достичь температуры около 800-1000 °С, преодолев потери тепла, происходящие в ходе процесса преимущественно за счет испарения летучих компонентов масла. Эффективность использования энергии внешнего источника нагрева можно оценить путем расчета расхода энергии на единицу массы образующихся газов (рисунок 3.10) на различных стадиях процесса пиролиза. Затраты тепла на производство единицы массы пиролизных газов можно оценить с использованием следующего соотношения:

$$E = \frac{P \cdot t}{m(t)} \quad (3.1)$$

где P — мощность светового потока, t — длительность процесса, $m(t)$ — масса газов, произведенных к моменту t .

Энергия светового потока, поглощаемая топливом, примерно в два раза меньше полной энергии светового потока, но для оценки общих энергетических затрат стороннего источника тепла имеет смысл использовать полный входящий поток энергии.

Из рисунка 3.10 видно, что значения удельных затрат энергии на пиролиз топлива достаточно стабильны в широком диапазоне соотношения компонентов в составе топливной смеси. Вместе с тем они относительно мало изменяются на различных этапах протекания процесса пиролиза (черная, красная и зеленая кривые близки друг к другу). И только на начальном этапе (синяя кривая) видно некоторое отличие удельных затрат энергии, когда в составе смеси содержится относительно немного масла. Что связано, скорее всего с особенностями взаимодействия масла с поверхностью торфа. Когда масла в составе смеси много, то детали его растекания по частицам торфа уже не играют особой роли.

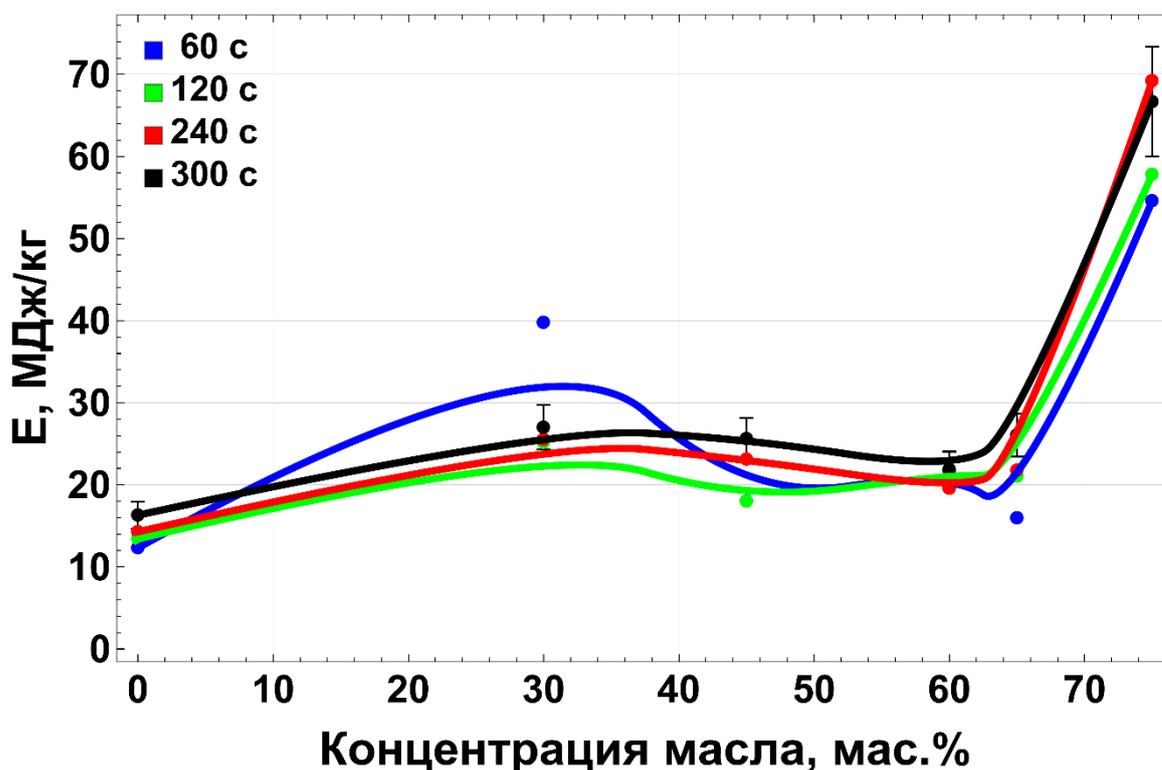


Рисунок 3.10 – Затраты энергии на пиролиз топливной смеси на основе торфа при разных концентрациях под действием сфокусированного света

Быстрый скачок удельных энергозатрат при содержании масла более 65 мас. % происходит за счет значительного снижения газообразования для составов с избытком масла. Т.е. эффективность стороннего нагрева становится слишком низкой вследствие падения поглощения света смесью, состоящей преимущественно из масла. Следовательно, топливные композиции с содержанием масла более 65 мас. % бесполезны при выбранной технологии нагрева.

Торф требует гораздо меньших потоков тепла от стороннего источника для начала окисления и, следовательно, для пиролиза единицы массы. Огромный вклад в дальнейший нагрев топлива вносит теплота реакций окисления такого высокорекреационного топлива, когда процесс горения становится самоподдерживающимся и сторонний подогрев уже не требуется.

Однако смесь торфа и масла требует гораздо большей интенсивности нагрева для прохождения температурного порога пиролиза вследствие присутствия потерь тепла на испарение летучих компонентов масла. Требуемая интенсивность

светового потока в этом случае близка к уровню, необходимому для пиролиза каменного угля. Преимущественно это обусловлено тем, что:

- для термохимической конверсии масла требуются более высокие температуры, чем для торфа (около 400-450 °С по данным ТГА в сравнении с ~300 °С);
- испарение летучих компонентов масла приводит к рассеиванию большого количества тепла, что делает нагрев значительно менее эффективным при его низкой интенсивности (и, следовательно, медленном росте температуры);
- максимальное выделение теплоты при окислении масла происходит при гораздо более высоких температурах в сравнении с пиком термического торфа (выше 550 °С).

Мощный поток сфокусированного света за секунду нагревает приповерхностные слои сухого топлива примерно до 500 °С. Однако подогрев топлива с большим количеством масла происходит с гораздо меньшей скоростью роста температуры (см. рисунок. 3.4). Таким образом, для поддержания температуры выше порога пиролиза необходимы более высокие интенсивности нагрева, которые могут быть обеспечены только за счет стороннего источника тепла.

Низкорреакционные топливные композиции с высоким содержанием летучих не могут быть сколько-то успешно пиролизированы при нормальном атмосферном давлении, когда интенсивность нагрева сравнима с тепловыми потерями. Как показано на рисунке 3.11, при малой интенсивности светового потока может быть относительно эффективно газифицирована только топливная смесь с небольшой долей масла (до 40 мас. %). При больших концентрация масла газогенерация падает вследствие того, что потери тепла превышают его приток, и процесс останавливается несмотря на закачиваемое в топливо тепло.

При большей интенсивности входящего теплового потока (880 Вт/см²) потери тепла (обусловленные как испарением, так и падением коэффициента поглощения света) превышают нагрев только тогда, когда доля масла в составе смеси превосходит 65 мас. %.

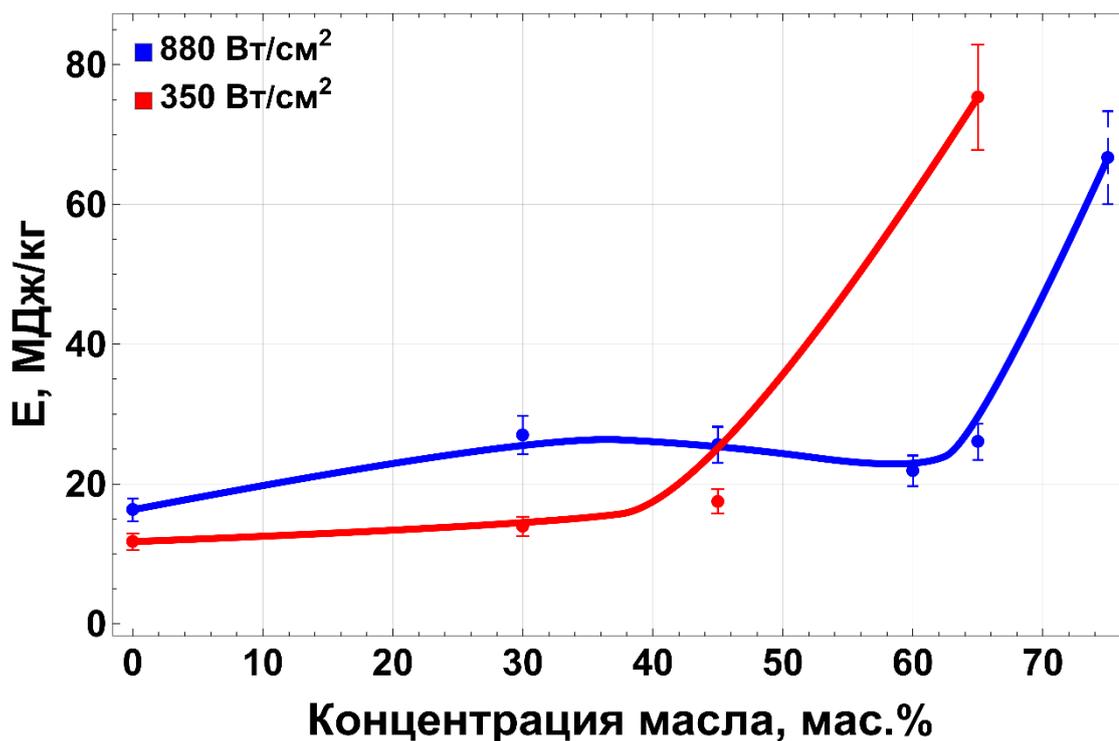


Рисунок 3.11 – Удельные затраты энергии на пиролиз топлива при различной интенсивности внешнего светового потока

Видно, что меньшая интенсивность внешнего нагрева означает меньшую пороговую долю масла в составе смеси, ниже которой возможен пиролиз, инициированный световым нагревом. Применение низких интенсивностей теплового потока от стороннего источника, характерных для обычного сжигания торфа (около 50 Вт/см²), либо для горения энергетических углей (70-100 Вт/см²) делает пиролиз торфо-маслянных композиций слишком энергозатратным или даже практически невозможным даже при очень небольшом количестве масла в составе топливной смеси.

3.7. Выводы по третьей главе

1. В ходе проведенных исследований было показано, что композиционное топливо, состоящее из торфа и масла, может быть эффективно преобразовано в генераторный газ с использованием высокоинтенсивного внешнего нагрева (более

300 Вт/см²). Более низкая интенсивность нагрева ограничивает возможное соотношение масла и торфа в смеси, которая может быть успешно преобразована в генераторный газ.

2. Температура поверхности топлива превышает 800 °С в течение всего процесса пиролиза при внешнем тепловом потоке около 400-450 Вт/см², если соотношение масла и торфа в составе смеси достигает 2:1.

3. Топливная смесь с содержанием масла 65 мас. % требует минимального количества ископаемого топлива, и при этом позволяет максимально использовать тепловые эффекты экзотермических химических реакций, вследствие чего достигается максимальная производительность пиролиза.

4. Такая смесь позволяет получать генераторный газ с преобладанием горючих компонентов (суммарная объемная доля СО и СН₄ превышают долю СО₂ в 1,2 раза).

5. Высшая удельная теплота сгорания топливной композиции с 65 мас. % масла очень близка к показателю масла. Торф служит высокорекреационным наполнителем, окисление которого позволяет снизить температурный порог пиролиза смеси.

6. Представленные результаты практически не зависят от природы внешнего источника света. Использование солнечных концентраторов, аналогичных используемым в солнечных тепловых станциях, позволяет относительно дешево пиролизовать смеси торфа с растительными маслами. Тепло, вырабатываемое в ходе пиролиза может быть рекуперировано, а полученные газы можно легко хранить в течение длительного времени с помощью коммерчески доступных технологий.

7. Затраты энергии стороннего источника на пиролиз смеси, содержащей 65 мас. % масла составляют около 20 МДж/кг при интенсивности светового потока свыше 800 Вт/см².

ГЛАВА 4. ПИРОЛИЗ ТОПЛИВНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ БУРОГО УГЛЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СФОКУСИРОВАННОГО ПОТОКА СВЕТА

Постоянно растущие темпы наращивания производственных возможностей влекут за собой рост потребления ископаемого топлива. В этой связи становятся более привлекательными эффективные методы использования бурых углей, по залежам которых Россия является одним из мировых лидеров [125, 126].

Во второй половине XX в. промышленное использование бурых углей постоянно сокращалось вследствие широкого ввода в эксплуатацию газовых месторождений и расширения промышленного использования природного газа. Однако, в настоящее время цены на энергоносители подталкивают крупных потребителей ископаемого топлива искать новые методы использования дешевых и широко распространенных видов топлива. При этом влажность бурого угля варьируется в диапазоне 38-68 %, зольность 6-35 %, углеродная часть составляет 54-65 %, количество летучих соединений 54-62 %, что очевидно усложняет технологии их использования. Развитие методов термохимической переработки низкокалорийных топлив потенциально позволяет унифицировать подходы при работе с бурыми углями, чей химический состав достаточно сильно варьируется от месторождения к месторождению.

Использование таких ископаемых в качестве компонента смешанного топлива вместе с биомассами позволяет сократить выбросы вредных газов (SO_2), а также поднять энергетические показатели смеси до уровня сопоставимого с большинством энергетических углей. При этом автоматически сокращается расход ископаемого топлива пропорционально сокращению его доли в составе смеси.

Особенности условий газификации смешанного топлива под действием светового нагрева, оценка энергетических показателей такого топлива, а также характеристик генераторного газа получаемого при пиролизе смеси бурого угля и масла являются предметом исследования в этом разделе.

4.1. Приготовление топливной смеси

При приготовлении смесевое топлива бурый уголь был предварительно измельчен на роторной мельнице для обеспечения большей однородности смеси, что позволяет добиться высокой повторяемости результатов экспериментов. Средний размер частиц бурого угля не превышал 140 мкм.

Топливная смесь приготавливалась непосредственно перед экспериментом. Концентрация масла варьировалась от 20 до 60 масс. %. Смесь перемешивалась до однородного состояния в течении 5 мин. Порция топлива представляла собой плоский слой толщиной 2 мм и объемом около 0,5 см³. Масса порции топлива составляет 0,8-1,0 г. В зависимости от концентрации масла смесь представляет собой либо плотную массу наподобие мокрого песка (при малых концентрациях масла), либо вязкую жидкость (при концентрациях масла от 55 мас. % и выше).

Измельченный бурый уголь в составе смеси обеспечивает достаточно высокое (около 60 %) поглощение света, падающего извне на слой топлива. В то же время, само масло является достаточно прозрачным и не может быть эффективно нагрето потоком видимого света. При высоких концентрациях масла, прозрачность смеси растет, а поглощение ею света смесью уменьшается, что является одной из причин замедления скорости нагрева топлива. Однако, как было отмечено в предыдущем разделе, основным фактором, ограничивающим применение масла, является тот факт, что испарение его летучих компонентов при относительно медленном нагреве обеспечивает высокий уровень потерь тепла с уходящими парами. Для эффективного задействования теплоты реакций окисления топлива необходимо быстро увеличить температуру топливной смеси до 600-800 °С. Достичь этого возможно только при интенсивностях нагрева более 500 Вт/см², в результате чего можно максимально задействовать тепловые эффекты экзотермических реакций.

4.2. Анализ термодинамических свойств торфа, масла и топливной смеси на их основе

Подобно описанному в предыдущем разделе зависимость реакционной способности топлива от температуры оценивалась методом ТГА. Полученные в результате эксперимента, зависимости скорости термического разложения для бурого угля и масла сравнивали с кривой, описывающей термическое разложение смеси бурый уголь-масло (60 мас. % и 40 мас. %). Этот состав смеси был выбран в результате исследований, детально описанных в разделах 4.3-4.5.

На рисунке 4.1 показаны результаты ТГА-исследования, проведенного в диапазоне температур до 1000 °С. При заданном расходе кислорода для заданной массы навески топлива можно оценить интервалы температур, соответствующие наиболее эффективному разложению органической части топлива. Исходя из химического состава компонентов используемого смесового топлива, минимальное количество необходимого воздуха для полного окисления топливных композиций (для навесок, используемых для ТГА) составляет 45-50 мл. С учетом скорости нарастания температуры окисления топлива, при выбранном режиме подачи воздуха (2 мл/мин) средний коэффициент избытка воздуха составляет менее 1,5. Таким образом, условия окисления достаточно хорошо подходят для типового процесса газификации. Данный режим окисления был выбран так, чтоб максимально соответствовать условиям, которые реализуются в камере экспериментального стенда, показанного на рис 2.3 при интенсивности входящего светового потока около 800-1000 Вт/см².

Из рисунка 4.1 следует, что кривая потери массы (ТГ) для топливной смеси лежит между кривыми для отдельных компонентов, отражая более плавное протекание процесса термического разложения смеси в сравнении с маслом. При этом дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) показывает достаточно близкое положение пиков экстенсивного тепловыделения для смесового топлива и, собственно, компонентов топлива по-отдельности. В то же время наклон кривой ТГ для смеси бурого угля с маслом является более крутым,

чем у бурого угля, в области температур, где происходит наиболее эффективное его разложение (350-450 °С).

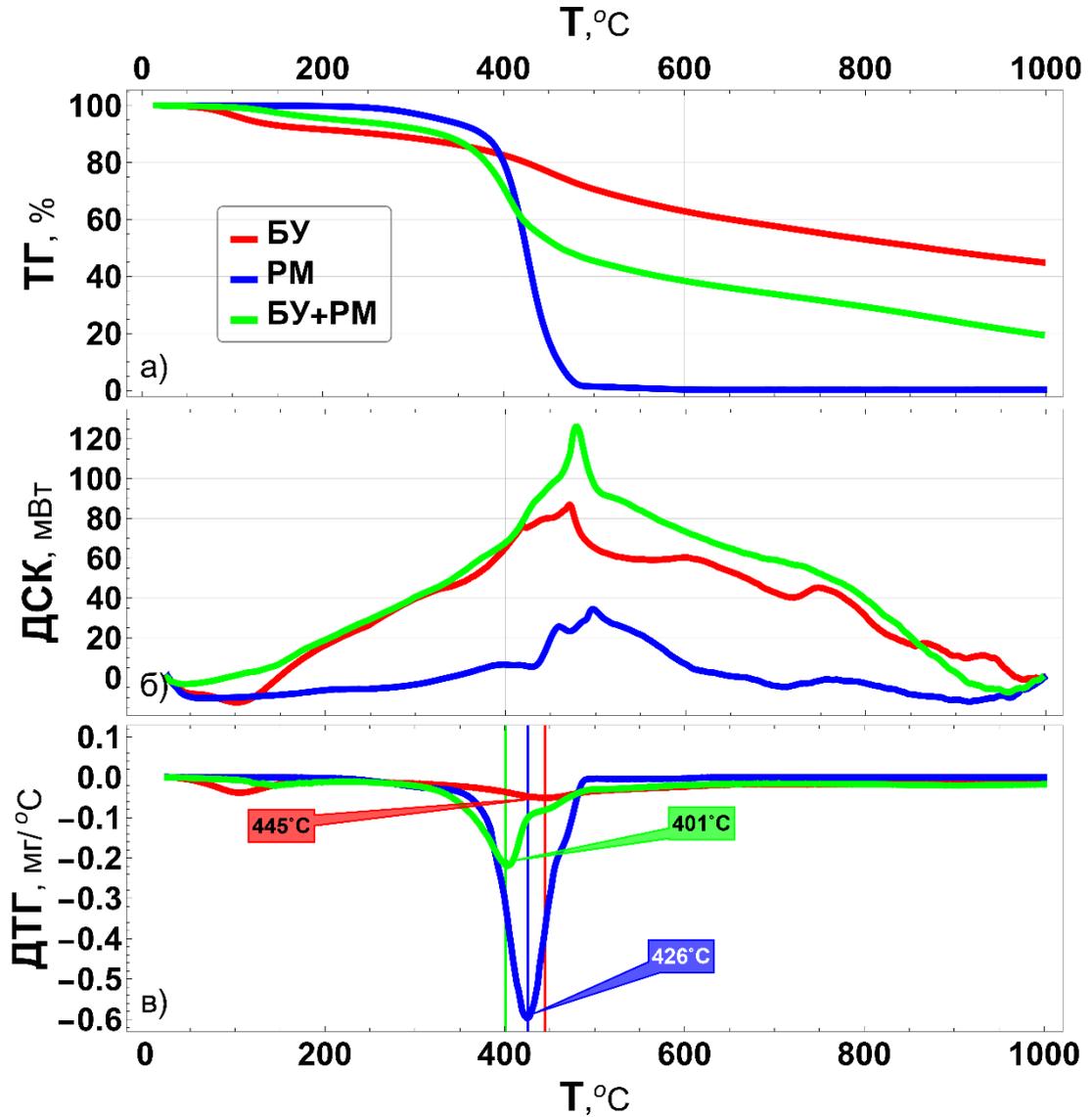


Рисунок 4.1 – Результаты ТГА исследования для бурого угля, масла и смеси (40 мас. % масла)

Пики реакционной способности бурого угля и масла приходятся на 445 °С и 426 °С соответственно. Максимальное изменение массы топливной смеси наблюдается при температуре 400 °С. Таким образом, эта температура является самым низким порогом термохимического преобразования для таких смесей.

Очевидно, что конверсия топливной смеси в генераторный газ протекает наиболее производительно при более высоких температурах.

В рассматриваемом случае пиролиза под действием сфокусированного светового потока температура в ходе основной части процесса превосходит 700-800 °С, причем достигается она быстро (в течение нескольких секунд). При этом химические реакции разложения компонентов топливной смеси и другие процессы (например, испарение воды), которые при медленном нагреве (в ходе ТГА-исследования) протекали раздельно каждый при своей температуре, при быстром нагреве до высоких температур стартуют практически одновременно.

Анализ тепловых эффектов реакции (рисунок 4.1 (б)) показывает, что пики тепловыделения возникают в ходе термического разложения композитного топлива при более высоких температурах, чем это происходило для бурого угля или масла по отдельности. Видно, что максимум кривой ДСК для смеси приходится на температуру около 600 °С. При этом, наличие небольшого спада на синей кривой около 450 °С отражает эффект испарения летучих из масла.

Из вышеизложенного следует, что стабильное самоподдерживающееся горение смеси, содержащей большое количество масла, практически невозможно (для достижения интенсивного тепловыделения требуются температуры топлива свыше 600 °С, не обеспечиваемые теплотой экзотермических реакций). Для поддержания стабильного разложения смеси нужен очень интенсивный внешний подогрев. При низкой интенсивности нагрева рост температуры тормозится из-за того, что масло долго испаряется. Таким образом, синергетический эффект одновременного окисления разных компонентов топлива практически отсутствует при отсутствии стороннего подогрева.

Мощный внешний источник света позволяет нагреть топливную смесь до температур около 550-600 °С за 2-3 с и, таким образом, эффективно задействует практически все каналы реакций, обеспечивающих тепловыделение смеси, максимально увеличивая скорость роста температуры топлива в процессе пиролиза.

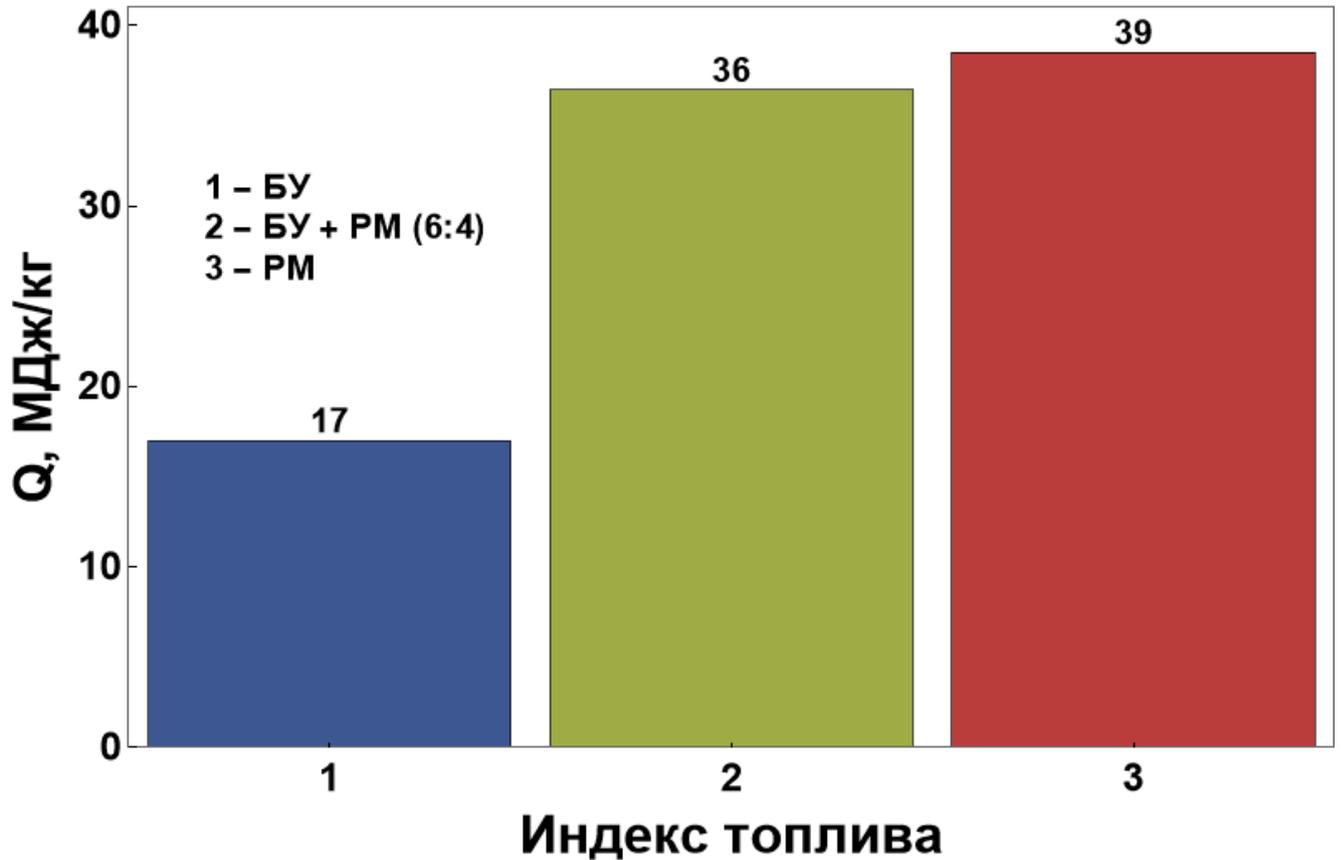


Рисунок 4.2 – Теплотворная способность компонентов топлива и их смеси

На рисунке 4.2 представлены результаты измерения удельной теплоты сгорания топливной смеси и ее компонентов по отдельности, с помощью бомбовой калориметрии. Для масла высшая удельная теплота сгорания в ходе измерения оказалась равной 39 МДж/кг. Для композиционного топлива, в котором содержится существенная доля масла, высшая удельная теплота сгорания составила около 36 МДж/кг.

При измерении высшей удельной теплоты сгорания бурого угля были получены результаты, значительно ниже, чем для масла и смеси. Меньшая теплота сгорания связана с содержанием в его составе пассивной минеральной части, а также определенного количества воды. Стоит отметить, что достаточно высокая теплота сгорания, полученная для композиционного топлива, сильно отличается от оценок, полученных с использованием аддитивных соотношений ($0,6 \cdot Q_{\text{бурого угля}} + 0,4 \cdot Q_{\text{масла}}$). В бомбовом калориметре реализуется высокотемпературное (около 1000 °С) сгорание топлива, т.е. факт высокой теплоты

сгорания обозначает присутствие достаточно сильного взаимодействия компонентов топливной смеси при высоких температурах, обеспечивающего повышение полноты их горения. Для обеспечения столь же эффективного термического разложения топливной смеси в промышленных установках требуется обеспечить поддержание сопоставимых температур на всей протяженности процесса ее окисления.

4.3. Температура поверхности смеси бурого угля и масла при воздействии сфокусированного светового потока

Как уже отмечалось ранее, температура является одним из самых весомых факторов, определяющих протекание пиролиза топлива. Сфокусированный световой поток может быстро довести температуру освещенной поверхности топлива до достаточно высокого установившегося значения, определяемого балансом тепловых потоков от внешнего источника, тепловых эффектов химических реакций и потерь тепла, обусловленных разными механизмами.

При нагреве смеси бурого угля и масла наблюдается рост температуры поверхности образца топлива до куда больших значений, чем те, что были отмечены для масло-торфяных смесей. Максимальные температуры, отмеченные в ходе экспериментов, достигали 1450 °С. На рисунке 4.3 представлены типичные зависимости температуры нагреваемой поверхности слоя топливной смеси от времени для различных соотношений компонентов.

Бурый уголь, находящийся на более высокой стадии углефикации, чем торф, обладает другой структуры поверхности, что приводит к заметно меньшему проникновению масла в поры, и, следовательно, густота смеси быстро падает с ростом концентрации масла. Световой нагрев такой более текучей смеси протекает менее предсказуемо, в результате чего зависимости температуры от времени для различных дискретных концентраций не имеет смысла рассматривать по отдельности – они содержат достаточно много флуктуаций. При этом при включении светового нагрева практически все рассмотренные смеси быстро

греются до 900-950 °С. А вот при дальнейшем нагреве поведение смесей с различным содержанием масла начинает сильно отличаться.

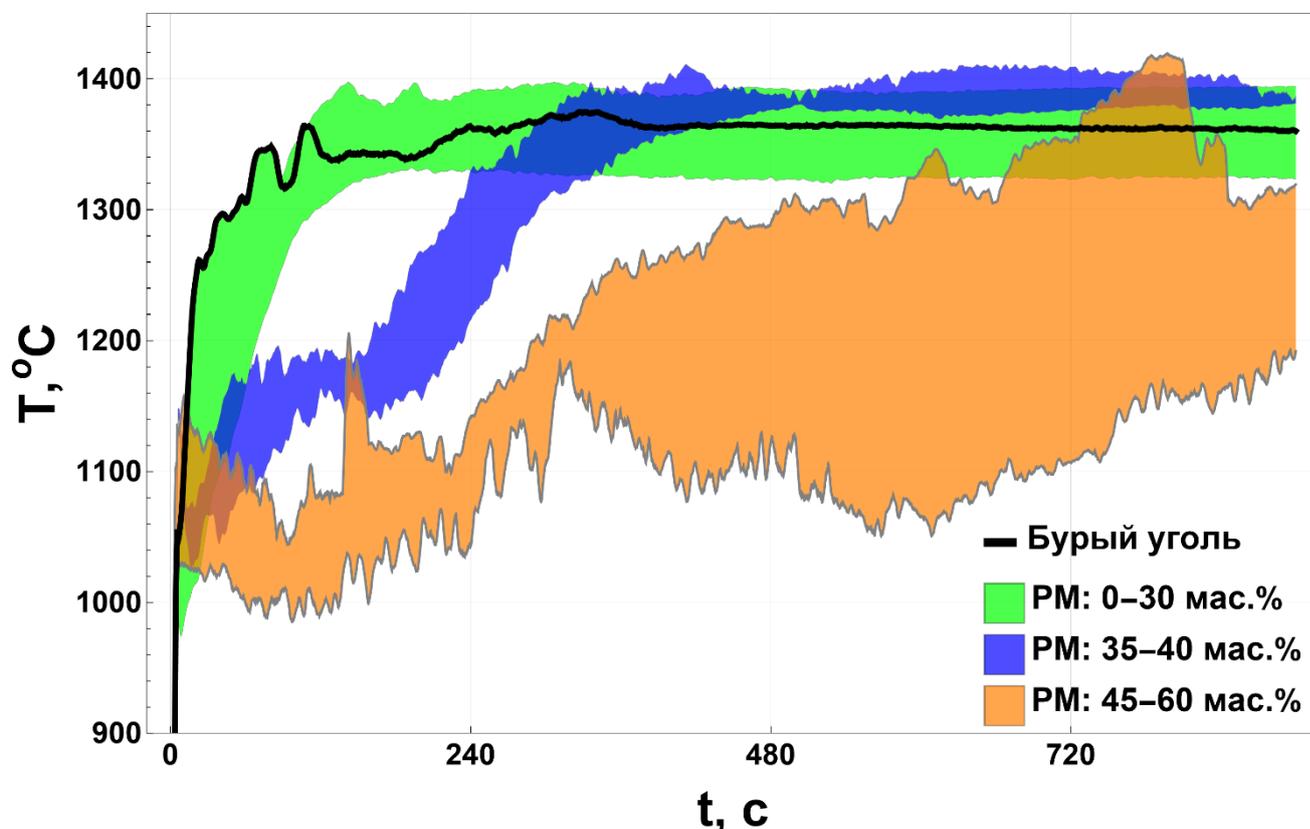


Рисунок 4.3 – Изменение температуры поверхности топливной смеси со временем в процессе пиролиза топливной смеси на основе бурого угля и масла (до 60 мас. %) под действием сфокусированного света

В ходе проведения исследований по определению температуры поверхности топливной смеси на основе бурого угля были отмечены три различных режима (рисунок 4.3). В первом режиме нагрева наблюдается быстрый рост температуры на поверхности композиционного топлива и выход на устойчивое значение при температурах на уровне 1300-1400 °С. Данный режим нагрева характерен для бурого угля и смесей с долей масла до 30 мас. %. Первый режим нагрева обозначен зеленой областью.

Второй режим нагрева представлен на рисунке 4.3 синей областью. Он наблюдается при пиролизе смесей, в которых содержание масла составляет 35-

40 мас. %. Для них характерен более медленный рост температуры после достижения 1000 °С, однако, после выхода на стационарное состояние, температуры достигают больших значений, около 1400-1450 °С. Более медленный нагрев связан с тем, что тепловой поток от галогенной лампы в течении первых минут затрачивается на процесс испарения компонентов масла. Такой процесс продолжается до момента, когда температура не станет достаточной для запуска реакций устойчивого окисления при наличии отмеченных путей потери тепла (1200 °С, через 200 секунд нагрева). В момент начала реакций окисления увеличивается скорость роста температуры и достигаются максимальные значения, которые были отмечены в этой серии экспериментов с выходом на установившееся значение.

Третий режим нагрева отмечен оранжевым цветом. Для этого режима характерны смеси, в которых доля масла составляет 45-60 мас. %. Также, для него характерен длительный рост температуры, а также меньшие средние значения. Достижение максимальных значений температуры поверхности композиционного топлива происходит после 700-750 секунд термического воздействия, и температура составляет около 1350 °С. Для третьего режима характерно более плавный выход на максимальные значения, чем для других режимов.

Меньшая скорость роста температуры поверхности композиционного топлива, в данном случае, вызвана ранее отмеченными потерями тепла на испарение летучих вследствие увеличения доли масла. Стоит отметить, что его добавление также изменяет теплофизические параметры топливной смеси (теплоемкость, теплопроводность), что в свою очередь также влияет на динамику нагрева. Однако, данные явления не вносят существенного вклада в соотношение тепловых потоков на фоне тепловых эффектов испарения и пиролиза.

Предельные температуры поверхности композиционного топлива растут с увеличением доли масла в составе смеси. При пиролизе смеси с добавлением 35 мас. % масла наблюдаются самые высокие значения температуры поверхности топливной смеси. При последующем увеличении доли масла отмечается снижение

скорости роста температуры, а также достижения менее высоких максимальных значений.

Самая высокая температура достигается при концентрации масла в 35 мас. %. В дальнейшем, с ростом содержания масла в смеси идет общее снижение характерных температур и резкое их падение при концентрации масла свыше 45 мас. %.

При исследовании изменения температуры в ходе варьирования интенсивности входящего светового потока наблюдаются зависимости, представленные на рисунке 4.4. В данном случае концентрация масла в составе смеси была равна 40 мас. %. Данное соотношение компонентов смеси было выбрано потому, обеспечивает достижение пиковых температур, достигаемых в ходе процесса пиролиза.

Можно заключить, что с увеличением интенсивности светового потока плавно увеличивается температура поверхности топлива в ходе пиролиза. При интенсивностях около 350 Вт/см^2 нет всплеска температуры, характерного зажиганию топлива, и наблюдаемого при больших интенсивностях нагрева. В данном случае тепло в значительной мере расходуется на испарение компонентов масла с поверхности топлива, и его недостаточно для запуска процессов окисления топлива.

С повышением интенсивности нагрева до $500\text{-}600 \text{ Вт/см}^2$ отмечается быстрый рост температуры топлива на начальном этапе нагрева до $1100\text{-}1150 \text{ }^\circ\text{C}$. После чего пиролиз в течение нескольких минут протекает без роста заметного температуры. После того, как значительная часть летучих компонентов покинет смесь, начинается дальнейший рост температуры на $150\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$, при котором и достигаются максимальные значения, отмеченные в ходе пиролиза топливных смесей.

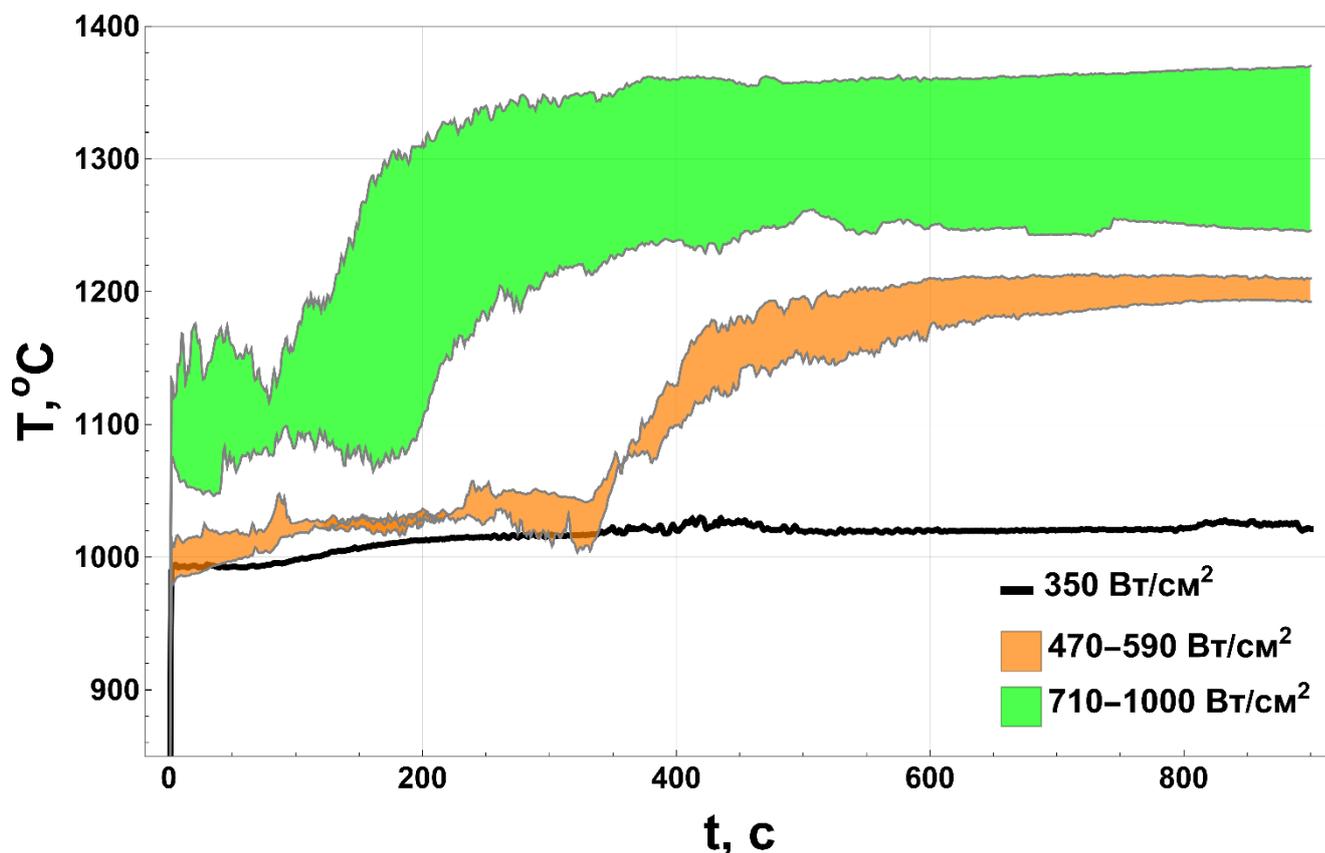


Рисунок 4.4 – Изменение температуры поверхности топливной смеси со временем в процессе пиролиза топливной смеси на основе бурого угля и масла под действием сфокусированного света

Увеличение интенсивности до 1000 Вт/см^2 не дает сильного прироста производительности процесса. Температурный тренд выходит на пиковые температуры за меньший промежуток времени, однако значение пиковых температур сопоставимо с интенсивностью $800\text{--}900 \text{ Вт/см}^2$. Более быстрый выход на пиковые температуры обусловлен более ранним задействованием термических реакций окисления топлива в результате чего сгорает и часть ранее терявшихся летучих компонентов топливной смеси. Время нагрева до максимальных температур при этом уменьшается от 350 до 150 секунд.

4.4. Масса генераторного газа, получаемого при пиролизе топливных смесей в различном содержании масла

На Рисунке 4.5 показано, что пиролиз композиций на основе бурого угля протекает достаточно быстро и обладает высокой общей производительностью. Бурый уголь при пиролизе под действием мощного светового потока может давать до 18 грамм газов на единицу площади (после 5 мин нагрева), что в 3 раза выше, чем при пиролизе топлив на основе торфа.

Добавление масла к бурому углю несколько увеличивает генерацию пиролизных газов. При этом составы с 35-45 мас. % масла допускают квазилинейный рост массы образующихся газов со временем (после 5 мин нагрева). Максимальное производство оксидов углерода и простейших предельных углеводородов в ходе пиролиза смеси составляет до 25 г на единицу площади облучаемого топлива. Общее производство пиролизных газов достигает максимума при доле масла около 40 мас. % и снижается при дальнейшем увеличении его доли. Таким образом, оптимальное соотношение бурого угля и масла в смеси составляет 3:2. Область зеленого цвета на рисунке 4.5 показывает диапазон концентраций масла, обеспечивающий максимально производительную газификацию топливной смеси.

Максимальная производительность при концентрациях масла 0-30 мас. % достигает 70 % от того, что дает смесь с содержанием масла 40 мас. %. Третий режим (выделен желтым цветом на рисунке 4.5) характерен для смесей с большим содержанием масла. При этом происходит преимущественно испарение летучих компонентов масла без сколько-то существенного их окисления.

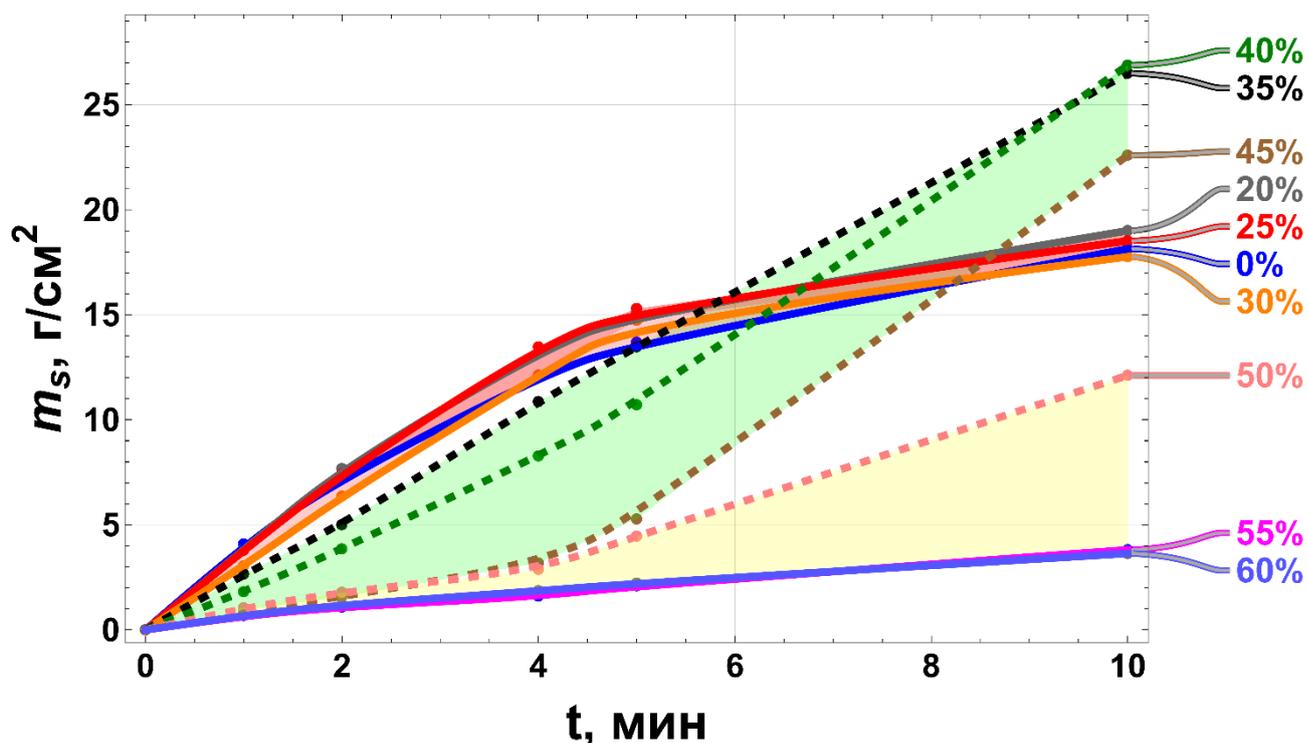


Рисунок 4.5 – Выход массы газовой смеси топлива со временем в процессе пиролиза топливной смеси на основе бурого угля и масла при разных концентрациях под действием сфокусированного света

На Рисунке 4.6 показана динамика производства пиролизных газов в зависимости от интенсивности нагрева топливной смеси (с 40 мас. % масла). Стоит отметить, что зависимости имеют преимущественно линейный характер. Наиболее быстрый режим пиролиза наблюдается при нагреве максимально высокой интенсивности. По истечении 10 минут нагрева топливо теряет с выходящими газами около 25 грамм массы. При понижении интенсивности до 590 Вт/см^2 производительность газогенерации падает в 1,5 раза. Это вызвано понижением характерных температур процесса и, соответственно, замедлением скорости всех химических реакций и фазовых переходов. При понижении интенсивности светового потока ниже 550 Вт/см^2 газогенерация падает до пренебрежимо малого уровня. Изменение массы образца при таком режиме нагрева вызвано в основном испарением летучих. Таким образом, понижение интенсивности светового потока от стороннего источника нагрева ниже порога 550 Вт/см^2 не целесообразно.

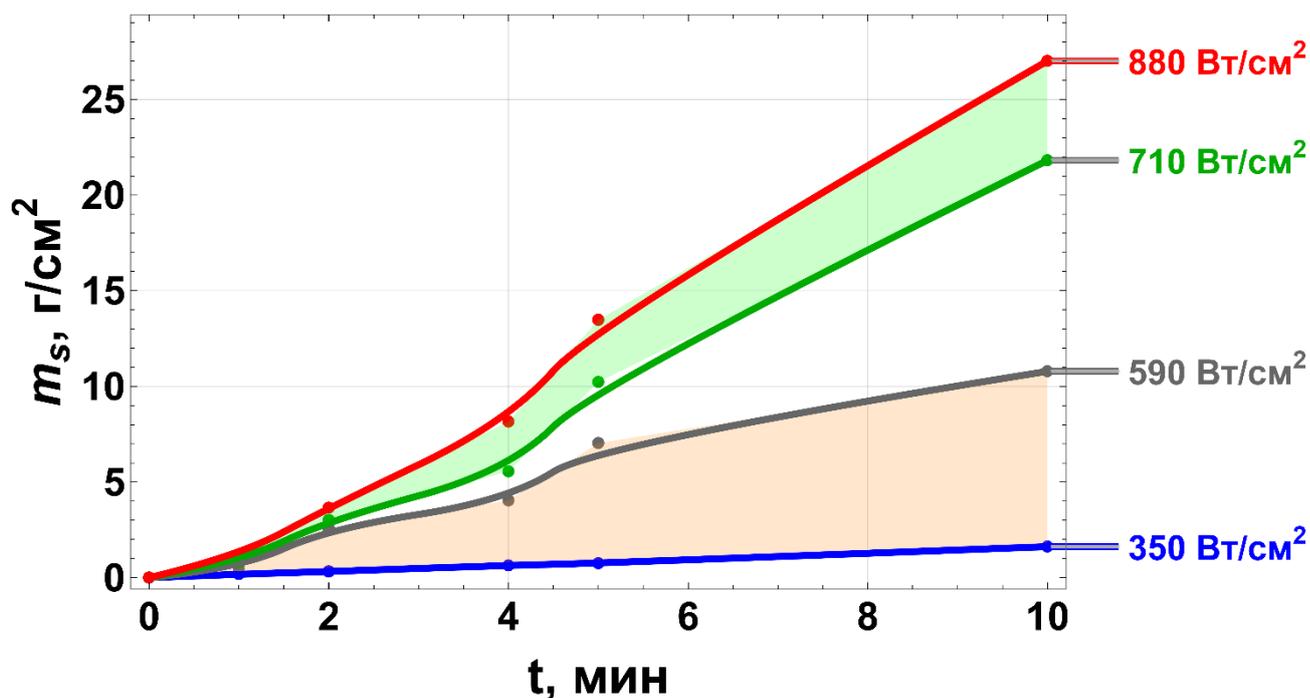


Рисунок 4.6 – Выход массы газовой смеси топлива со временем в процессе пиролиза топливной смеси на основе бурого угля и масла при разной интенсивности под действием сфокусированного света

4.5. Химический состав продуктов пиролиза бурого угля и масло-буроугольных смесей

Исследование состава продуктов пиролиза с помощью газоанализатора позволяет определить основные компоненты получаемой в результате конверсии топлива газовой смеси. Изменения концентрации компонентов газовой смеси в процессе пиролиза топлива на основе бурого угля с маслом при разных концентрациях под действием сфокусированного света показаны на рисунке 4.7. Полученная газовая смесь состоит преимущественно из оксидов углерода (CO_2 и CO) и предельных углеводородов (датчик калиброван по CH_4). Предельные углеводороды имеют пиролитическое происхождение. Атмосферно давление, в камере-реакторе не позволяет начать процессы реакций прямого синтеза, даже несмотря на то, что температуры, достигаемые в ходе пиролиза композиционного топлива достаточны, для запуска реакций.

В ходе термического воздействия светового нагрева на бурый уголь соотношение CO и CO_2 составляет 1:3, а уровень генерации H_2 достаточно низкий из-за отсутствия воды. После того, как концентрация масла стала более 40 мас. %, соотношение оксидов углерода возрастает до 1:2. Помимо производства оксидов углерода, начинается производство предельных углеводородов, состоящих преимущественно из метана и этана, содержание таких продуктов достигает 0,5 %, а также водорода, чье содержание составляет до 600 ppm. В совокупности с высоким содержанием CO , полученный генераторный газ имеет высокую теплоту сгорания. Наивысшей теплотой сгорания обладает газовая смесь, полученная в результате пиролиза композиций, содержащих 40-45 мас. % масла, следовательно, такие составы можно назвать наиболее оптимальными.

После достижения высоких концентраций (>50 мас. %) масла, в составе композиционного топлива, снижается выработка продуктов пиролиза из-за снижения средних температур протекания процесса пиролиза. Бурый уголь является основным главным источником тепла, необходимого для начала экзотермических процессов при пиролизе смеси. Уменьшение его доли в составе смеси ведет к уменьшению средних температур процесса.

Увеличение доли масла в смеси также приводит к росту оксидов серы в составе продуктов пиролиза (см. рис 4.7 (б)). При концентрациях масла на уровне 30-40 мас. % достигается пик производства SO_2 . Последующий рост доли масла ведет к снижению до значений близких к нулю при концентрации масла 60 мас. %. Оксиды азота на всем диапазоне концентраций масла производятся на достаточно низком уровне с максимумом при доле масла равной 40 мас. %.

В ходе процесса пиролиза образуются газы, которые могут быть как горючими, так и не горючими. На рисунке 4.7 (в) отображено соотношение таких газов в составе полученной газовой смеси и общая производительность процесса газогенерации. Рост доли масла в составе смеси приводит к увеличению соотношения горючих и негорючих компонентов. Однако, при росте доли масла в составе смеси снижается общее количество новопроизведенного газа. При

превышении порога 50 мас. % масла газогенерация резко падает. Таким образом, последующее увеличение концентрации масла в составе смеси не целесообразно.

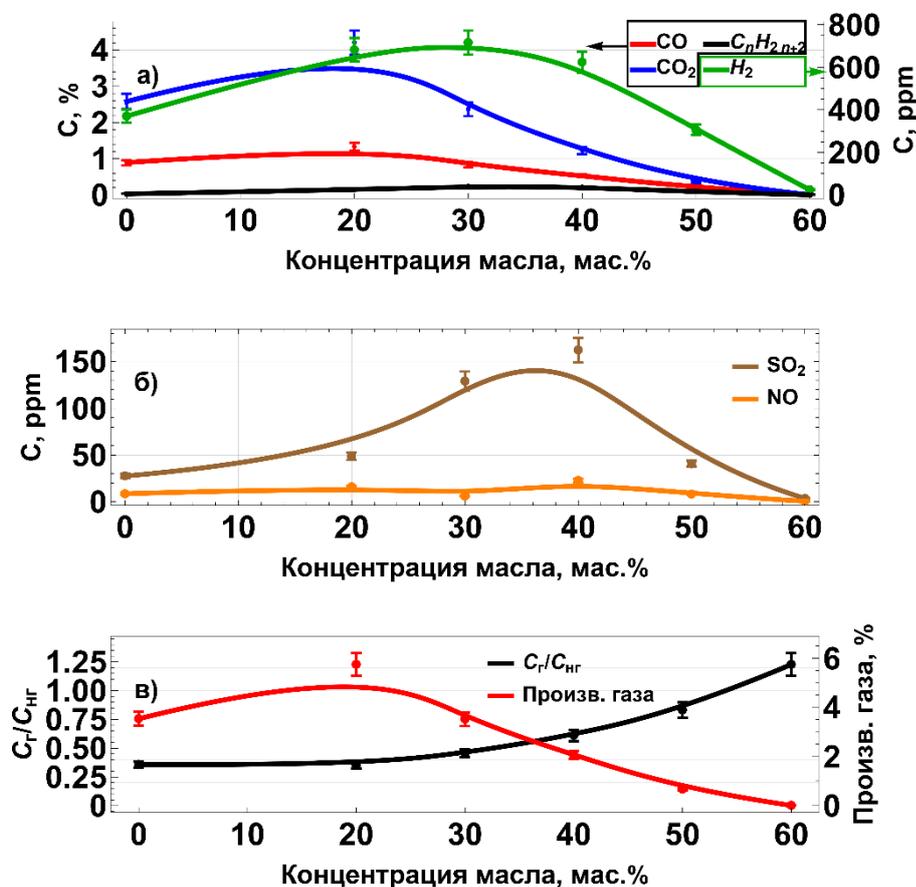


Рисунок 4.7 – Изменение концентрации компонентов газовой смеси в процессе пиролиза топлива на основе бурого угля с маслом при разных концентрациях под действием сфокусированного света

На рисунке 4.8 изображены зависимости газогенерации от интенсивности светового потока. Из рисунка 4.8 (а) можно сделать заключение, что скорость образования большинства газов становится ощутимой в момент, когда интенсивность светового потока достигает значения близкого к 550-600 Вт/см². Однако, запуск генерации предельных углеводородов (преимущественно метана) происходит при интенсивностях, превышающих 700 Вт/см².

Подобно наблюдавшемуся для масло-торфяных смесей, с увеличением интенсивности входящего светового потока постепенно растут концентрации всех

пиролизных газов. При световом потоке до 500 Вт/см^2 соотношение CO и CO_2 достигает приблизительно 1:1. Однако, при прохождении порога в $550\text{-}600 \text{ Вт/см}^2$ рост концентрации углекислого газа начинает превосходить генерацию оксида углерода и достигает соотношения 1:3. Производство предельных углеводородов начинается от интенсивности светового потока $\sim 650 \text{ Вт/см}^2$ и начинает активно возрастать после 750 Вт/см^2 .

Из рисунка 4.8 (б) видно, что с увеличением интенсивности светового потока увеличивается количество NO_x , SO_2 . Производство оксидов серы начинается после того, как интенсивность светового потока превышает 500 Вт/см^2 . Производство оксидов азота начинается при прохождении порога 750 Вт/см^2 .

С увеличением интенсивности светового потока происходит существенное изменение соотношения горючих и негорючих компонентов в составе газовой смеси (рисунок 4.8 (в)). При повышении интенсивности данное соотношение уменьшается. Это связано с тем, что при малых интенсивностях концентрации всех газов находятся на уровне, близком к нулю. При прохождении порога в 600 Вт/см^2 наиболее массовым продуктом пиролиза является CO_2 . Однако, общая генерация CO и CH_4 начинает выходить на один уровень с CO_2 . После достижения интенсивности светового потока на уровне в 600 Вт/см^2 производство горючих компонентов газовой смеси и негорючих компонентов выходит на один уровень

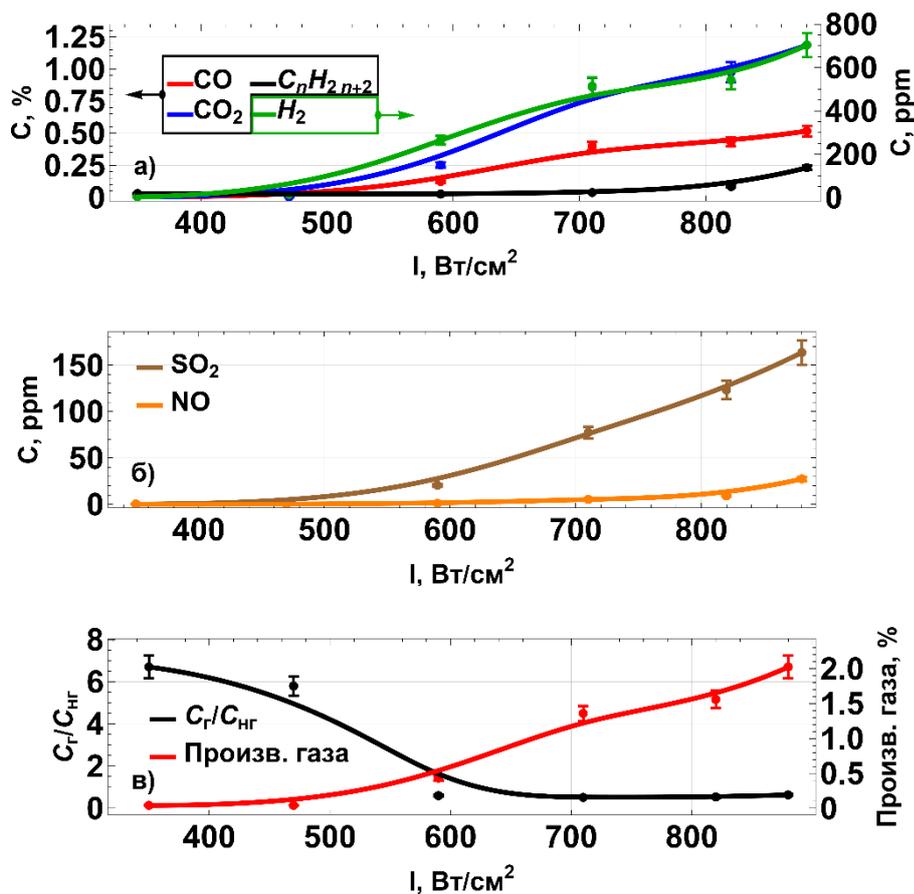


Рисунок 4.8 – Изменение концентрации компонентов газовой смеси в процессе пиролиза топлива на основе бурого угля с маслом при разных интенсивностях под действием сфокусированного света

4.6. Затраты энергии на пиролиз смесей на основе бурого угля

Данные, представленные в предыдущих разделах, позволяют определить затраты энергии, потребляемой от внешнего источника, на газификацию единицы массы топливной композиции. Оценка удельных энергетических затрат проводилась по уравнению (3.1). Эта величина показывает общее потребление тепла от внешних источников, которое включает потери на тепловое излучение, испускаемое при установившейся температуре, а также потери на отражение света от поверхности топлива.

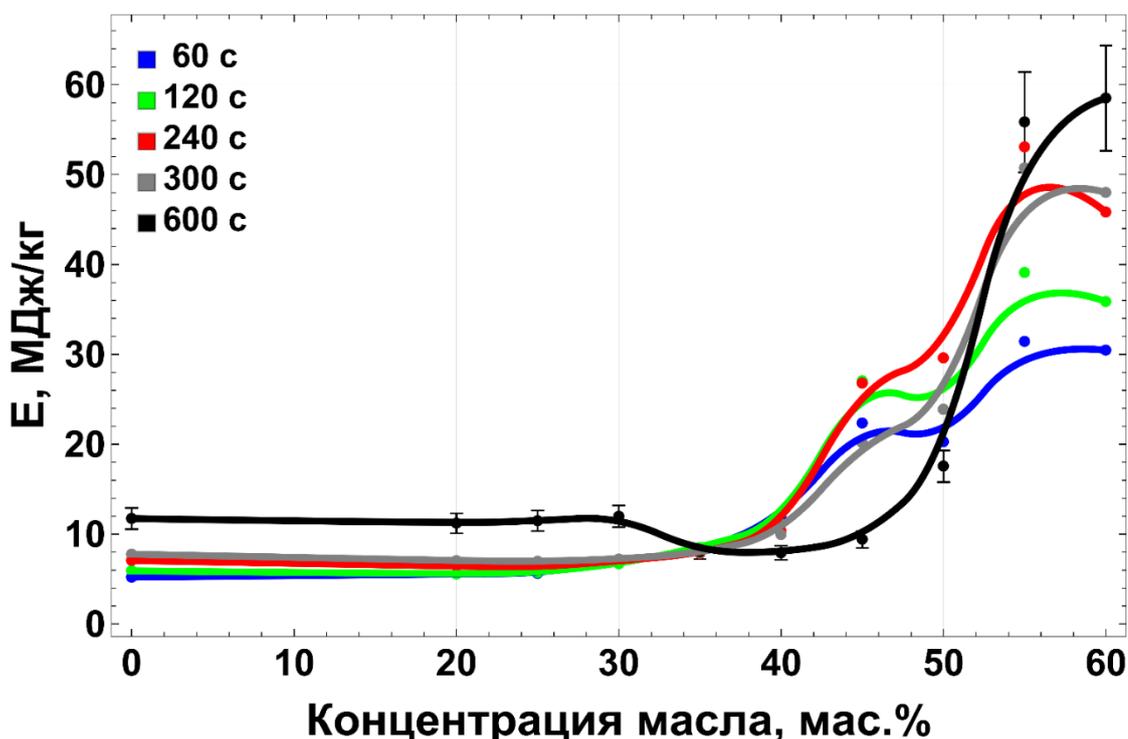


Рисунок 4.9 – Затраты энергии на пиролиз топливной смеси на основе бурого угля при разных концентрациях под действием сфокусированного света

На рисунке 4.9 представлены удельные затраты энергии на пиролиз смесей на основе бурого угля. Из рисунка видно, что в диапазоне 0-30 мас. % масла уровень затрат достаточно близок на всех временных отрезках протекания процесса пиролиза. Скачок затрат энергии при прохождении порога в 50 мас. % происходит резкого падения газогенерации вследствие снижения характерных температур для составов с большим количеством масла. Следовательно, использование смесей с содержанием масла выше 50 мас. % не целесообразно при использованной интенсивности нагрева.

Энергия, необходимая для пиролиза единицы массы топливной смеси, содержащей 60 мас. % бурого угля, составила около 9 МДж/кг.

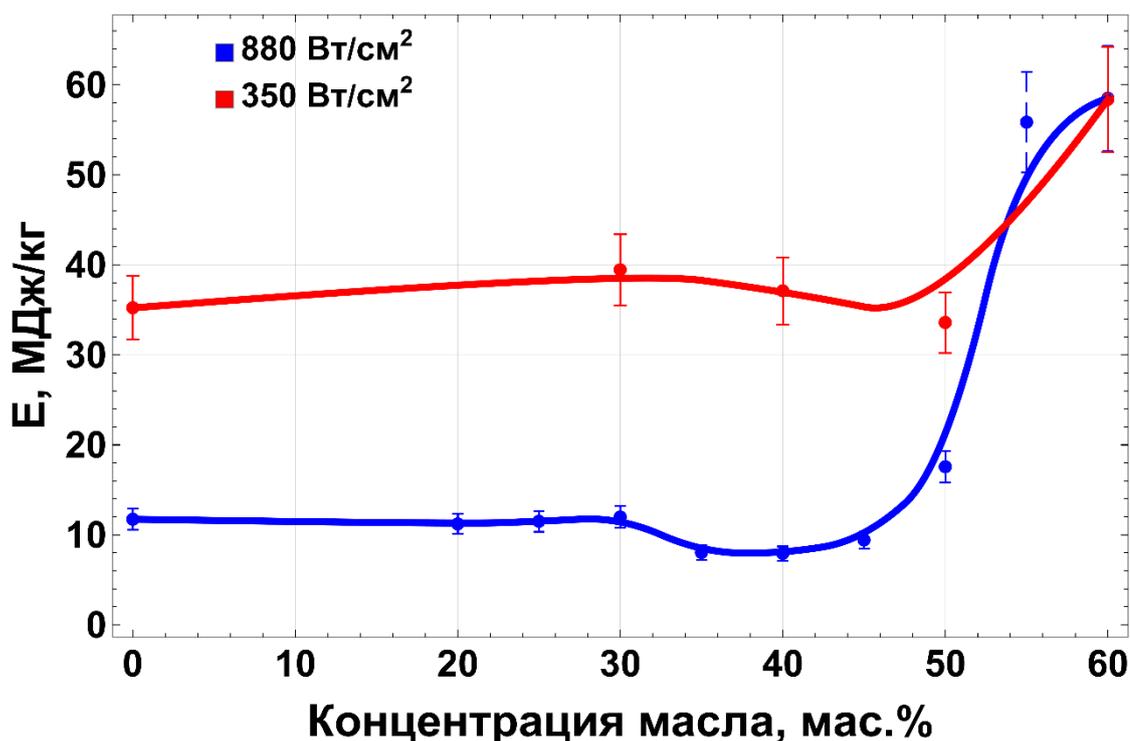


Рисунок 4.10 – Энергия, затрачиваемая на единицу массы образующихся газов к определенному моменту процесса конверсии. Концентрация масла в составе смеси 40 мас. %

Из рисунка 4.10 видно, что энергия, затрачиваемая на пиролиз килограмма смесового топлива при интенсивности светового потока в 350 Вт/см^2 находится приблизительно на одном и том же значении вне зависимости от концентрации масла. Исходя из результатов, представленных в предыдущих разделах, можно заключить, что пиролиз при такой интенсивности практически не протекает, из-за чего и газогенерация мала. Т.е. данная кривая характеризует медленное испарение летучих компонентов масла. Стоит отметить, что скачок затрат происходит при концентрациях масла более 50 мас. %, что характерного и для интенсивности 880 Вт/см^2 . Снижение затрат энергии при пиролизе топливной смеси на интенсивности 880 Вт/см^2 происходит из-за максимальных пиковых температур процесса. При достижении более высоких температур начинают задействоваться тепловые эффекты химических реакций.

4.7. Выводы по четвертой главе

1. Топливные композиции, состоящие из бурого угля и масла, могут быть преобразованы в генераторный газ с высоким содержанием горючих компонентов при использовании светового нагрева с интенсивностью свыше 600 Вт/см^2 .

2. Наиболее оптимальное соотношение бурого угля и масла в составе смеси составляет 60:40 мас. %. Такое соотношение позволяет практически вдвое сократить потребление ископаемого топлива, а также максимально задействовать тепловые эффекты химических реакций в ходе процесса нагрева.

3. Температура поверхности образца топлива в ходе процесса пиролиза может достигать $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ при внешнем нагреве интенсивностью около 900 Вт/см^2 .

4. Использование топливных смесей с концентрацией масла свыше 45 мас. % приводит к замедлению нагрева топливной смеси, а также к понижению общего уровня газогенерации.

5. Добавление масла в состав смеси на основе бурого угля приводит к уменьшению образования CO_2 в ходе пиролиза, а также к повышению производства CH_4 . При этом снижается выработка диоксида серы и сернистого газа в сравнении с пиролизом бурого угля. Для смеси, содержащей 40 мас. % масла соотношение горючих и негорючих компонентов пиролизных газов достигает 1,25.

6. Удельные затраты энергии от источника стороннего нагрева на пиролиз смеси с 40 мас. % масла составляют около 9 МДж/кг .

7. Удельная теплота сгорания топливной композиции с 40 мас. % масла равна 36 МДж/кг и близка к удельной теплоте сгорания масла.

ГЛАВА 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

5.1. Применение предложенного подхода для гелиотермального пиролиза смесевых топлив

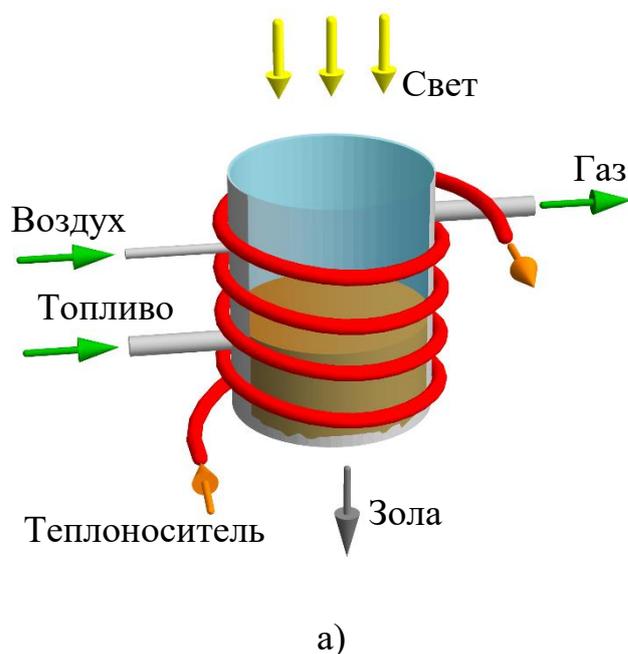
Оценка путей практического применения представленных результатов с точки зрения наиболее простых конструкций подталкивает к адаптации уже освоенных конструктивных решений при создании крупномасштабных установок для пиролиза смесевых топлив под действием солнечного света. Самый простой дизайн станции, производящей тепло в рамках рассматриваемого подхода включает солнечный концентратор (ряд разработчиков предлагают различные проекты [127]), который должен быть дополнен теплообменной системой, спроектированной для использования тепла, выделяющегося в ходе пиролиза смесевого топлива.

На рисунке 5.1 (а) представлен предлагаемый дизайн камеры реактора для пиролиза композиционного топлива под действием сфокусированного потока солнечного света, оборудованной витым теплообменником и каналами подачи/отвода топлива и генераторного газа. На рисунке 5.1 (б, в), представлен общий вид солнечного концентратора, концепция которого была предложена китайскими и швейцарскими инженерами для термохимической переработки твердого топлива. Данное решение отлично подходит для реализации предложенного в работе подхода.

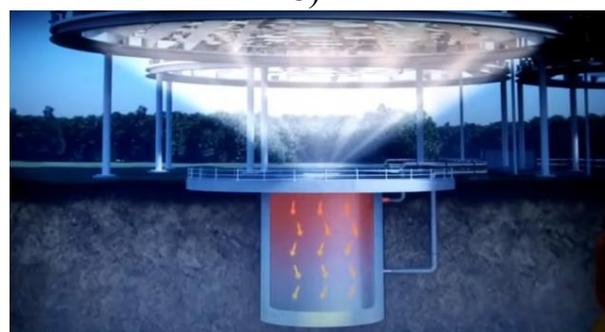
Предлагаемая конструкция представляет собой камеру реактора-газификатора, в нижней части которой подается топливо и воздух, а в верхней части находится патрубок, для отвода полученного газа. На верхней поверхности камеры располагается окно, для подвода потока сфокусированного солнечного света, который нагревает топливо.

Для фокусировки солнечных лучей на топливо, а также обеспечения необходимой интенсивности светового потока, предлагается использовать

солнечный концентратор, состоящий из большого количества плоских зеркал, отражающих солнечный свет в главное гиперболическое зеркало, находящееся над реактором (рисунок 5.1 (б, в)). Солнечные лучи, отраженные от главного зеркала, фокусируются на поверхности топлива и нагревают его [127]. Тепло, выделяемое в ходе пиролиза топлива, нагревает теплоноситель, прокачиваемый через теплообменник. В дальнейшем полученное тепло может быть использовано для нужд различных потребителей, расположенных вблизи станции-пиролизера. Образовавшийся в ходе пиролиза генераторный газ, может транспортироваться на значительные расстояния по трубам, либо собираться для длительного хранения в баллонах.



б)



в)

Рисунок 5.1 – Внешний вид модели теплообменника (а) и проекты солнечной электростанции в Китае (б) и Швейцарии (в)

Простая схема материально-энергетического баланса процесса пиролиза, необходимая для оценки эффективности предлагаемого подхода, представлена на рисунке 5.2 для смесей на основе торфа и бурого угля. Для пиролиза порции масло-торфяной смеси, содержащей 35 грамма торфа и 65 грамма масла, необходимо

затратить энергию светового потока $Q_{\text{св}} \sim 1625$ кДж. За счет реакций окисления углерода в ходе пиролиза производится ~ 112 кДж тепла.

За время процесса горячими поверхностями слоя топлива выделяется $Q_{\text{рад}} \sim 153$ кДж тепловой энергии. Тепловые потери, затраченные на нагрев топлива ($Q_{\text{п}}$), а также испарение различных не учтенных летучих компонентов смеси (эфирь, непредельные углеводороды и т.п.) составляют ~ 1411 кДж. Общая масса испарившегося вещества достигает ~ 60 грамм.

Основной объем полученного генераторного газа состоит из CO (в ходе процесса пиролиза за 5 минут выделяется 7 грамм), CO₂ (12 г) и CH₄ (2 г). Энергия, которую можно получить при сжигании такой газовой смеси составляет 173 кДж. Стоит отметить, что масса полученных оксидов углерода во многом определяется массой затраченного для их получения кислорода.

Часть испаренных в ходе процесса веществ (летучие компоненты масла, вода, а также непредельные углеводороды) не регистрируемых имеющимся газоанализатором) является горючими газами, т.е. приведенная выше оценка теплосодержания газовой смеси представляет собой минимальную теплоту их сгорания.

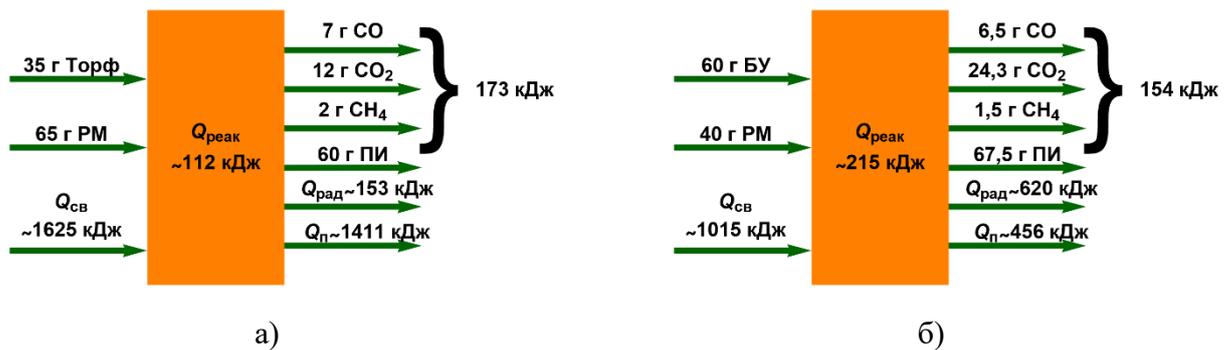


Рисунок 5.2 – Энергетический баланс пиролиза смеси на основе торфа (а) и бурого угля (б)

При пиролизе смесей на основе бурого угля, масса твердой части составляет 242 грамма торфа, а также используется 161 грамм масса масла. Для пиролиза порции масло-буроугольной смеси необходимо затратить энергию светового

потока $Q_{\text{св}} \sim 1051$ кДж. За счет реакций окисления углерода в ходе пиролиза производится 215 кДж энергии. За время процесса горячими поверхностями слоя топлива выделяется $Q_{\text{рад}} \sim 620$ кДж тепла, которое может быть использовано для различных нужд. Тепловые потери, затраченные на нагрев топлива ($Q_{\text{п}}$), а также испарение различных не учтенных летучих компонентов смеси составляют 456 кДж. Общая масса испарившегося вещества достигает $\sim 67,5$ грамм.

Основная часть полученного генераторного газа состоит из CO (в ходе процесса пиролиза за 10 минут выделяется 6,5 грамм), CO₂ (24,3 г) и CH₄ (1,5 г). Тепловая энергия, которую можно получить при сжигании такой газовой смеси составляет ~ 154 кДж.

Простейшая оценка энергетической эффективности процесса солнечного пиролиза смесевое топлива показывает, что пиролиз масло-торфяной смеси позволяет получить полезный выход тепловой энергии на уровне 19 % от затраченного. Аналогично, при пиролизе масло-буроугольной смеси до 60 % теплоты, полученной от Солнца и реакций окисления топлива, может быть получено на выходе из процесса.

Таким образом, предлагаемый дизайн станции гелиотермального пиролиза смесевое топлива при использовании масло-буроугольных смесей может обладать энергетическим КПД на уровне современной ТЭС. При этом, больше половины полезной теплоты выделяется в виде горючего газа, который может быть с минимальными потерями передан на большие расстояния. А рекуперированное теплообменником тепло, выделяемое в ходе пиролиза, может использоваться на нужды близко расположенных потребителей.

Очевидно, что при более детальной проработке конструкции установки, которая будет работать в областях с достаточно высокой инсоляцией (южная часть средних широт) возможно получить более высокие значения КПД процесса гелиотермального пиролиза смесевое топлива.

При подсчете экономического эффекта от использования предлагаемых топливных смесей (таблица 5.1) учитывалась стоимость различных топлив, а также энергия, которую можно получить при сжигании 1 тонны такого топлива (без учета

капитальных затрат на создание инфраструктуры по использованию такого топлива). Наименьшие финансовые затраты на производство 1 МДж тепла получилось у бурого угля. Наибольшие затраты достигаются при использовании рапсового масла из-за его высокой стоимости. При сжигании смесей на основе торфа и рапсового масла, каждый мегаджоуль тепла стоит ~1,24 рубля. При использовании отработанного моторного масла цена снижается до 0,39 руб./МДж. Столь высокие затраты обусловлены высоким содержанием масла в составе смеси. При использовании смеси на основе бурого угля и рапсового масла затраты достигают 0,81 руб./МДж, что уже сопоставимо с затратами на теплогенерацию при использовании в качестве топлива антрацита или мазута. При использовании в составе смеси отработанных моторных масел стоимость мегаджоуля падает до 0,31 рублей. Однако, с учетом того, что масло-буроугольная смесь состоит на 40 % из возобновляемого компонента, смесевые топлива достаточно быстро превзойдут антрациты и мазут в долгосрочной перспективе вследствие исчерпания легко доступных залежей антрацитов и нефти. Кроме того, учитывая географию распространения залежей бурого угля, при использовании смесевых топлив можно ожидать существенной экономии на транспортировке топлива потребителю в сравнении с каменными углями. Потенциальный рост цен на ископаемые топлива вместе с расширением географии выращивания также предполагают снижение цен на масло со временем (что подтверждается историей биржевых котировок).

Технологии использования смесевых топлив с применением солнечного нагрева потенциально открывают путь к существенной экономии ископаемого топлива (более, чем двукратной) за счет использования возобновляемых компонентов. Кроме того, часть вырабатываемой при пиролизе смеси энергии сразу получается в пригодной к длительному хранению форме, что выгодно отличает предложенный подход от современных технологий возобновляемой энергетики.

Таблица 5.1 – Цены на топливо и стоимость МДж энергии

Топливо	Цена, руб./т	Удельная теплота сгорания, МДж/т	Руб./МДж
Бурый уголь	2000	17000	0,11
Торф	1500	12000	0,13
Природный газ	–	–	0,15
Каменный уголь	6000	24000	0,25
Смесь (БУ-60 мас. %, ОММ-40 мас. %)	8800	27800	0,31
Смесь (Торф-35 мас. %, ОММ-65 мас. %)	12875	32800	0,39
Отработанное машинное масло	19000	44000	0,43
Антрацит	19000	30000	0,63
Мазут	28500	40000	0,71
Смесь (БУ-60 мас. %, РМ-40 мас. %)	29200	36000	0,81
Смесь (Торф-35 мас. %, РМ-65 мас. %)	46025	37000	1,24
Рапсовое масло	70000	39000	1,79

5.2. Выводы по пятой главе

1. Использование освоенных промышленностью конструкций солнечных концентраторов вместе с предложенным концептом камеры реактора позволяет сформировать основные контуры проекта установки для гелиотермального пиролиза различных топлив.

2. Согласно консервативной оценке, энергетический КПД установки для гелиотермального пиролиза масло-буроугольных смесей может достигать 60 %, а при пиролизе масло-торфяных смесей – 19 %.

3. Применение масло-буроугольных смесей в качестве промышленного топлива может стать рентабельным для замещения в энергетике антрацитов и мазута при использовании локальных месторождений бурого угля и местного производства рапсового масла, обеспечивающих экономию на транспортных расходах. Рост производства рапсового масла вместе с ростом цен на традиционные топлива может сделать топливные смеси, содержащие возобновляемые компоненты, конкурентоспособными уже в перспективе ближайшего десятилетия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Применение источников видимого светового излучения, в том числе некогерентного, для энергетической накачки процесса пиролиза смесевых топлив, приготовленных из рапсового масла и торфа или бурого угля, позволяет запустить и поддерживать процесс пиролиза при использовании световых потоков с интенсивностью около $600-800 \text{ Вт/см}^2$, невозможных при использовании традиционных методов нагрева.

2. Установлены основные параметры (удельные затраты энергии, характерные температуры, производительность газогенерации и состав газовой смеси) процесса пиролиза для смесевых топлив на основе торфа или бурого угля с добавлением рапсового масла.

3. Для эффективного термического разложения жирных кислот, содержащихся в смесевых топливах на основе торфа и бурого угля с добавлением значительного количества рапсового масла, необходимо в течение нескольких секунд довести температуру топлива до величин, превышающих $600 \text{ }^\circ\text{C}$ за короткий промежуток времени.

4. Смеси, приготовленные на основе торфа, и содержащие $\sim 65 \text{ мас. \%}$ рапсового масла, а также смеси, приготовленные на основе бурого угля, и содержащие $\sim 40 \text{ мас. \%}$ рапсового масла, ходе пиролиза позволяют максимально задействовать тепловой эффект окисления топлива и получить генераторный газ, содержащий высокие концентрации горючих компонентов ($>50 \text{ \%}$).

5. Смеси, приготовленные на основе торфа, и содержащие $\sim 65 \text{ мас. \%}$ рапсового масла, а также смеси, приготовленные на основе бурого угля, и содержащие $\sim 40 \text{ мас. \%}$ рапсового масла, имеют удельную теплоту сгорания сопоставимую с теплотой сгорания масла, заметно превышающую сумму теплот сгорания компонентов смеси по отдельности.

6. Пиролиз одного килограмма смеси торфа и рапсового масла (65 мас. \%) требует подвода $\sim 20 \text{ МДж}$ энергии со стороны источника света. Аналогично, для пиролиза одного килограмма смеси бурого угля и рапсового масла (40 мас. \%) необходимо подвести $\sim 10 \text{ МДж}$ энергии.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БУ – бурый уголь;

ВИЭ – возобновляемые источники энергии;

ДСК – дифференциально сканирующая калориметрия;

ДТГ – дифференциальный термогравиметрический анализ;

ПИ – продукты испарения;

РМ – рапсовое масло;

ТГ – термогравиметрический анализ;

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

C^{daf} – доля углерода в материале, в пересчете на сухое беззольное состояние;

E_a – энергия активации термического разложения материала, Дж/моль;

H^{daf} – доля водорода в материале, в пересчете на сухое беззольное состояние;

m_0 – исходная масса камеры с топливом;

m_r – остаточная газа;

m_t – текущая масса камеры с топливом;

N^{daf} – доля азота в материале, в пересчете на сухое беззольное состояние;

O^{daf} – доля кислорода в материале, в пересчете на сухое беззольное состояние;

Q – теплота сгорания;

$Q_{п}$ – тепловые потери, затраченные на нагрев топлива;

$Q_{рад}$ – тепловая энергия, выделяемая поверхностями слоя топлива;

$Q_{реак}$ – тепловая энергия реакций окисления углерода;

$Q_{св}$ – энергия светового потока;

S_t^d – доля серы в материале, в пересчете на сухое беззольное состояние;

V^{daf} – выход летучих в материалах, в пересчете на сухое беззольное состояние;

W^a – влажность материала в воздушно-сухом состоянии, %;

α – температуропроводность, $см^2/с$;

λ – длина волны светового потока, нм;

λ_i – теплопроводность, $Вт/(м·К)$;

ρ – плотность образца, $кг/м^3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров А.А. Прогноз развития энергетики мира и России до 2040 года / А.А. Макаров, Т.А. Митров, Л.М. Григорьев // Издательство: М ИНЭИ РАН. – 2014. – Р.170.
2. Семикашев В.В. Потребление тепловой энергии населением России / В.В. Семикашев // Проблемы прогнозирования. – 2010. – Р. 73-86.
3. Chen X. Understanding the sustainable consumption of energy resources in global / X. Chen, C. Shuai, Y. Wu, Y. Zhang // Environmental Impact Assessment Review. – 2021. – Vol. 90.
4. Воронцов А.В. Оценка перспектив развития распределенной генерации России в рамках развития энергетики России / А.В. Воронцов // Вестник университета (Государственный университет управления). – 2014. – № 14. – Р. 115-120.
5. Hao Y. Financial development, energy consumption and China's economic growth: New / Y. Hao, L. Wang, L. Chien-Chiang // International Review of Economics & Finance. – 2020. – Vol. 69. – P 1132-1151.
6. Minkina T. Environmental and human health risk assessment of potentially toxic elements in soils around the largest coal-fired power station in Southern Russia / T. Minkina, E. Konstantinova, T. Bauer, S. Mandzhieva, S. Sushkova, V. Chaplygin, M. Burachevskaya, N. Nazarenko, R. Kizilkaya, C. Gulser, A. Maksimov // Environmental and human health risk assessment. – 2021. – Vol. 43. – P. 2285–2300.
7. Anser K.M. The long-run and short-run influence of environmental pollution, energy consumption, and economic activities on health quality in emerging countries / K.M. Anser, I. Hanif, V.X. Vo, M. Alharthi // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – P. 188.
8. Pita P. Analysis of factors affecting energy consumption and CO₂ emissions in Thailand's road passenger transport / P. Pita, P. Winyuchakrit, B. Limmeechokchai // Heliyon. – 2020. – Vol. 6. – No. e05112.

9. Muhammad S. Energy and Environmental Strategies in the Era of Globalization / S. Muhammad, B. Daniel // *Green Energy and Technology*. – 2019 – No. 2143386. – P. 15.
10. Energy efficiency [Электронный ресурс] – URL: <https://www.iea.org/> – дата обращения: 15.07.2023.
11. Yao Y. Human capital and CO2 emissions in the long run / Y. Yao, K. Ivanovski, J. Inekwe, R. Smyth // *Energy Economics*. – 2020 – Vol. 91. – No. 104907.
12. Madzivire G. Cradle to cradle solution to problematic waste materials from mine and coal power station: Acid mine drainage, coal fly ash and carbon dioxide / G. Madzivire, M.R. Maleka, M. Tekere, L.F. Petrik // *Journal of Water Process Engineering*. – 2019. – Vol. 30.
13. Samar S.A. Green finance and renewable energy: A worldwide evidence / S.A. Samar, A.M. Md, B.I. Sabr, K. Syed // *Energy Economics*. – 2023. – Vol. 118.
14. Christopher J.R. Energy from nuclear fusion--realities, prospects and fantasies. / J.R. Christopher // *Science progress*. – 2019. – Vol. 95. – P. 89-98.
15. Атомная энергетика в России [Электронный ресурс] URL: <https://www.rosatom.ru/index.html> – дата обращения: 23.10.2023.
16. Атомная энергетика в мире [Электронный ресурс] URL: <https://aem-group.ru/> – дата обращения: 15.12.2022.
17. Голубчиков В.Б. Повышение энергетического КПД электростанций, работающих на природном газе / В.Б. Голубчиков // *Энергетика. Инновационные направления в энергетике*. – 2014. – №. 1. – P. 95-98.
18. Дьяченко Е.А. Об экономической оценке запасов и ресурсов углеводородов / Е.А. Дьяченко // *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление*. – 2011. – №. 5. – P. 38-46.
19. Zaitsev A.S. Allothermal gasification of peat and lignite by a focused light flow / A.S. Zaitsev, R.I. Taburchinov, I.P. Ozerova, A.O. Pereira, R.I. Egorov // *Applied Sciences (Switzerland)*. – 2020. – Vol. 10. – P. 11.

20. Ridwan I. A new biodiesel production by water addition to supercritical tert-butyl methyl ether using a plug flow reactor / I. Ridwan, C. Chinwanitcharoen, K. Tamura // *Fuel*. – 2021. – Vol. 305. – P. 121512.
21. Возобновляемые источники энергии [Электронный ресурс] – URL: <https://energy.hse.ru> – дата обращения: 25.12.2022.
22. Xia X.H. Coal use for world economy: Provision and transfer network by multi-region input-output analysis / X.H. Xia, B. Chen, X.D. Wu, Y. Hu, D.H. Liu, C.Y. Hu // *Journal of Cleaner Production*. – 2017. – Vol. 143. – P. 125-144.
23. Асланова Э.Г. Распространение выбросов электростанций в атмосфере, их воздействие на состояние окружающей среды и человека / Э.Г. Асланова // *Бюллетень науки и практики*. – Vol. 6. – P. 118-123.
24. Taegan G. Air pollution disparities and equality assessments of US national decarbonization strategies / G. Taegan, N. Destenie // *Nature Communications*. – 2022. – Vol. 13.
25. Ragauskas A.J. The Path Forward for Biofuels and Biomaterials / A.J. Ragauskas, C.K. Williams, B.H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C.A. Eckert, W.J.J. Frederick, J.P. Hallett, D.J. Leak, C.L. Liotta, et al. // *Science*. – 2006. – Vol. 311. – P. 484-489.
26. Yin Z. A comprehensive review on cultivation and harvesting of microalgae for biodiesel production: Environmental pollution control and future directions / Z. Yin, L. Zhu, S. Li, T. Hu, R. Chu, F. Mo, D. Hu, C. Liu, B. Li // *Bioresour technology*. – 2020. – Vol. 301. – P. 122804.
27. Hansen S.T. Renewable energy expansion or the preservation of national energy sovereignty? Norwegian renewable energy policy meets resource nationalism / S.T. Hansen, E. Moe // *Political Geography*. – 2022. – Vol. 99.
28. Синюткина А.А. Оценка современного состояния перспективных для освоения участков торфяных месторождений томской области / А.А. Синюткина, А.А. Малолетко, А.А. Беленко, Л.П. Гашкова, Ю.А. Харанжевская // *Достижение науки и техники АПК*. – 2014. – № 12. – P. 72-75.

29. Егоров Р.И. Высокотемпературная конверсия смесей лигнита и рапсового масла / Р.И. Егоров, М.В. Белоногов // Уголь. – 2023. – Р. 56-61.
30. Алексеенко С.В. Результат опытно-эксплуатационного сжигания водоугольного топлива в водогрейном котле малой мощности / С.В. Алексеенко, Л.И. Мальцев, А.Р. Богомоллов, М.Ю. Чернецкий, И.В. Кравченко, А.И. Кравченко, Д.А. Лапин, С.А. Шевырёв, С.Ю. Лырциков // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг ресурсов. – 2017. – № 328. – Р. 16.
31. Gajewski W. Analysis of cyclic combustion of solid fuels / W. Gajewski, A. Kijo-Kleczkowska, J. Leszczynski // Fuel. – 2009. – Vol. 88. P. 221-234.
32. Афанасьев В.В. Анализ технологий газификации твердого топлива / В.В. Афанасьев, В.Г. Ковалев, В.А. Тарасов // Вестник Чувашияского университета. – 2010. – № 3. – Р. 194-205.
33. Романцов В.П. Технология приготовления водоугольного топлива (вуг) для сжигания его в топках котельных / В.П. Романцов, А.Ю. Петров, В.Л. Ломака, Б.И. Бондаренко, И.Н. Карп, В.А. Великодный, В.С. Пикашов // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. – 2011. – Р. 13-15.
34. Бекмуратова Б.Т. Разработка технологии получения стабильных композиционных топлив из углерода / Б.Т. Бекмуратова // Бюллетень науки и практики. – 2021. – Vol. 7. – Р. 208-212.
35. Гулаков М.Ю. Влияние октогена и металлического горючего на эффективность действия катализаторов на горение топлив с нитратом аммония / М.Ю. Гулаков, А.П. Денисюк, В.О. Шишков // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Vol. 35. – Р. 22-24.
36. Адуев Б.П. Лазерное зажигание смесевых составов бурого угля и тетранитропентаэритрита / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Р.Ю. Ковалев, А.П. Никитин, Н.В. Нелюбина, Г.М. Белокуров // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2015. – № 3. – Р. 225-228.
37. Глазов С.В. Фильтрационное горение углерода в присутствии эндотермических окислителей / С.В. Глазов, Е.В. Полианчик // Физика горения и взрыва. – 2015. – №. 51. – Р. 34-43.

38. Shen Y. CO₂ gasification of woody biomass: Experimental study from a lab-scale reactor to a small-scale autothermal gasifier / Y. Shen, X. Li, Z. Yao, X. Cui, C. Wang // *Energy*. – 2019. – Vol. 170. – P. 197-506.
39. Freda C. Air gasification of digestate and its co-gasification with residual biomass in a pilot scale rotary kiln / C. Freda, F. Nanna, A. Villone, D. Barisano, S. Brandani, G. Cornaccia // *International Journal of Energy and Environmental Engineering*. – 2019. – Vol. 10. – P. 335-346.
40. Cheng N.Y. Thermodynamic analyses of solar thermal gasification of coal for hybrid solar-fossil power and fuel production / N.Y. Cheng, L. Wojciech // *Energy*. – 2012. – Vol. 44. – P. 720-731.
41. Smil V. World history and energy / V. Smil // *Encyclopedia of energy*. – 2004. – Vol. 6. – P. 549-561.
42. Kostas B. Revisiting the Energy-Development Link / B. Kostas, K. Panos // Springer. – 2016.
43. Simone N.S. The Basic Environmental History. 4th ed. / N.S. Simone // Springer. – 2014.
44. Smil V. Energy Transitions: History, Requirements, Prospects. / Smil V. // Praeger. – 2010. – P. 178.
45. Malanima P. Energy in History / P. Malanima // Springer. – 2014. – P. 29.
46. BP Statistical Review of world energy 2018 [Электронный ресурс] – URL: BP.com – дата обращения: 17.10.2022.
47. Global Energy Statistical Yearbook 2018. [Электронный ресурс] – URL: <https://yearbook.enerdata.net/> – дата обращения: 18.10.2022.
48. Sadiq M. How green finance and financial development promote green economic growth: deployment of clean energy sources in South Asia / M. Sadiq, M.A. Amayri, C. Paramaiah, N.H. Mai, T.Q. Ngo, T.T.H. Phan // *Environmental science and pollution research*. – 2022. – P. 65521-65534.
49. Shaohua L. Association between energy consumption preferences and macroeconomic stability: an empirical analysis from developing Asia / L. Shaohua, M.G.

Chaudhary, I. Hanif, // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2022. – Vol. 30. – P. 1-8.

50. Paulo Sérgio P.C.J. Association between energy consumption preferences and macroeconomic stability: an empirical analysis from developing Asia / P.C.J. Paulo Sérgio, Z. Jianan, L. Electo, A. Ruben // *Applied Thermal Engineering*. – 2018. – Vol. 146. – P. 18777-18784.

51. Hayes R. B. Nuclear energy myths versus facts support its expanded use - a review / R.B. Hayes // *Cleaner Energy Systems*. – 2022. – Vol. 2.

52. Александрова В.И. Потребление нефти и ее продуктов / В.И. Александрова // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2009. – P. 17-31.

53. Sun L. Green financing and wind power energy generation: Empirical insights from China / L. Sun, J. Yin, A. Raza // *Renewable Energy*. – 2023. – P. 820-827.

54. Келигов М.Б.С. Анализ и оценка текущих добычных характеристик эксплуатационных скважин по результатам газодинамических исследований / М.Б.С. Келигов // *Международный научно-исследовательский журнал*. – 2022. – Vol. 115. – P. 187-191.

55. Конференция ООН по изменению климата (2021) [Электронный ресурс] – URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Конференция_ООН_по_изменению_климата_\(2021\)](https://ru.wikipedia.org/wiki/Конференция_ООН_по_изменению_климата_(2021)) – дата обращения: 19.01.2023.

56. Alzbutas R. Probabilistic safety assessment and human reliability analysis for the Wendelstein 7-X fusion device / R. Alzbutas, R. Voronov // *Fusion Engineering and Design*. – 2019. – Vol. 149.

57. Чураков А.А. Запасы торфа в России / А.А. Чураков // *Вестник московского государственного университета леса - лесной вестник*. – 2003. – № 3. – P. 22-25.

58. Шегельман И.Р. О региональной стратегии интенсификации вовлечения в переработку древесного топлива и торфа / И.Р. Шегельман, П.О. Щукин // *Наука и бизнес: пути развития*. – 2013. – № 24. – P. 49-51.

59. Ларченко В.М. Перспективы и проблемы использования отходов лесопромышленного сектора и древесного сырья в биоэнергетике красноярского

края / В.М. Ларченко, Т.А. Джафаров // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2010. – № 9. – Р. 71-75.

60. Wang C. Role of coal deformation energy in coal and gas outburst: A review / C. Wang, Y. Cheng // Fuel. – 2023. – Vol. 332. – P. 126019.

61. Григорьев Л. Роль и перспективы угля в современной энергетике / Л. Григорьев, В. Гимади, А. Курдин, Т. Радченко // Энергетический бюллетень. – 2013. № 3.

62. Allard B. A comparative study on the chemical composition of humic acids from forest soil, agricultural soil and lignite deposit: Bound lipid, carbohydrate and amino acid distributions / B.A. Allard // Geoderma. – 2006. – Vol. 130. – P. 77-96.

63. Фандюшкин Г.А. Метаморфизм углей севера-востока России / Г.А. Фандюшкин // Тихоокеанская геология. – 2006. – Vol. 25. – P. 19-28.

64. Лебедев В.И. Современное состояние и перспективы добычи каменного угля на примере кемеровской области / В.И. Лебедев, Д.Ф. Дабиев // Экономический анализ: теория и практика. – 2014. – №. 376. – P. 23-32.

65. Zhang X. Experimental study on conversion characteristics of anthracite and bituminous coal during preheating-gasification / X. Zhang, S. Zhu, W. Song, X. Wang, J. Zhu, R. Chen, H. Ding, J. Hui, Q. Lyu // Fuel. – 2022. – Vol. 324. – P. 124712.

66. Sher F. Torrefied biomass fuels as a renewable alternative to coal in co-firing for power generation / F. Sher, A. Yaqoob, F. Saeed, S. Zhang, Z. Jahan, J.J. Klemes // Energy. – 2020. – Vol. 209.

67. Гарькавый К.А. Энергетические ресурсы России / К.А. Гарькавый, Б.К. Цынагков // Известия высших учебных заведений. СевероКавказский регион. Технические науки. – 2014. – №. 179. – P. 46-52.

68. Фридман Ю.А. Конкуренентоспособность угольного Кузбасса: новые вызовы / Ю.А. Фридман, Е.Ю. Логинова, Г.Н. Речко // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2014. – №. 102. – P. 130-135.

69. Zixiang L. Effects of momentum ratio and velocity difference on combustion performance in lignite-fired pulverized boiler / L. Zixiang, M. Zhengqing, S. Xusheng, L. Jiangtao // Energy. – 2018. – Vol. 165. – P. 825-839.

70. Tuantuan X. Thermodynamic analysis and economic evaluation of a novel coal-based zero emission polygeneration system using solar gasification / X. Tuantuan, X. Cheng, L. Yuhao, Y. Yongping // *Applied Thermal Engineering*. – 2022. – Vol. 201. – P. 101861.
71. Sapnken F.E. Petroleum products consumption forecasting based on a new structural auto-adaptive intelligent grey prediction model / F.E. Sapnken, J.G. Tamba // *Expert Systems with Applications*. – 2022. – Vol. 203. – P. 117579.
72. Petroleum & Other liquids [Электронный ресурс] – URL: <https://www.eia.gov/> – дата обращения: 12.6.2022.
73. Solarin S.A. The relationship between natural gas consumption and economic growth in OPEC members / S.A. Solarin, I. Ozturk // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – Vol. 58. – P. 1348-1356.
74. Акчурина А.М. Примерение СПГ в системе газоснабжения России: опыт и перспективы / А.М. Акчурина, Н.М. Зубаирова // *Экономика и управление: научно-практический журнал*. – 2022. – №. 164. – P. 21-24.
75. Корчагина Е.Н. Калориметрия сгорания топлив / Е.Н. Корчагина, Е.В. Ермакова, В.П. Варганов // *Мир измерений*. – 2012. – P. 32-49.
76. Razm S. A production planning model for biorefineries with biomass perishability and biofuel transformation / S. Razm, N. Brahim, R. Hammami, A. Dolgui // *International Journal of Production Economics*. – 2023. – Vol. 258. – P. 108873.
77. Amerit B. Commercialization of biofuel products: A systematic literature review / B. Amerit, J.M. Ntayi, M. Ngoma, H. Bashir, S. Echegu, M. Nantongo // *Renewable Energy Focus*. – 2023. – Vol. 44. – P. 223-236.
78. Cicia G. Fossil energy versus nuclear, wind, solar and agricultural biomass: Insights from an Italian national survey / G. Cicia, L. Cembalo, T.D. Giudice, A. Palladino // *Energy Policy*. – 2012. – Vol. 42. – P. 59-66.
79. Гревцев Н.В. Эффективность энергетического использования торфяного биотоплива / Н.В. Гревцев, Р.Н. Сороки, А.Г. Шампаров // *Известия высших учебных заведений. Горный журнал*. – 2014. – № 6. – P. 33-39.

80. Альтернативная энергетика в России: состояние и перспективы // Энергоэксперт. – 2018. – Р. 66-74.
81. Осмонов О.М. Научно-технические основы создания автономных биоэнергетических установок для крестьянских хозяйств в горных районах Киргизии / О.М. Осмонов // Технология колесных и гусеничных машин. – 2014. – Р. 23-32.
82. Насирдинова С.М. Комбинированные системы теплоснабжения на основе возобновляемых источников энергии / С.М. Насирдинова // Известия Кыргызского государственного технического университета им. И. Раззакова. – 2018. – Р. 122-128.
83. Hower J.C. Coal-derived unburned carbons in fly ash: A review / J.C. Hower, J.C. GroPo, J.C. Graham // International Journal of Coal Geology. – 2017. – Vol. 179. – Р. 11-27.
84. Пицуха Е.А. Сжигание твердых биотоплив в циклонно-слоевой топочной камере / Е.А. Пицуха, Ю.С. Теплицкий, В.А. Бородуля // Теплоэнергетика. – 2014. – № 7. – Р. 18.
85. Бочкарев В.А. Повышение эффективности слоевого сжигания топлива / В.А. Бочкарев, В.Д. Очиров // Инновации в сельском хозяйстве. – 2015. – № 5. – Р. 85-88.
86. Рябов Г.А. Научное обоснование использования технологии сжигания отечественных твердых топлив в циркулирующем кипящем слое / Рябов Г.А., И.И. Надыров, О.М. Фоломеев, С.Н. Трухачев // Теплоэнергетика. – 2001. – № 6. – Р. 38-43.
87. Шевердяев О.Н. Сжигание в кипящем слое - перспективная технология для низкосортных топлив / О.Н. Шевердяев, В.М. Гвоздев, А.В. Пахомов, В.В. Желтова // Энергосбережение и водоподготовка. – 2010. – № 6. – Р. 39-41.
88. Рябов Г.А. Обзор результатов зарубежных и отечественных исследований в области использования технологии сжигания твердых топлив в циркулирующем кипящем слое / Г.А. Рябов // Теплоэнергетика. – 2021. – № 2. – Р. 41-60.

89. Алехнович А.Н. Совместное факельное сжигание биомасс с углем / А.Н. Алехнович, В.В. Богомолов, Н.В. Артемьева // Теплоэнергетика. – 2001. – № 1. – Р. 26-33.
90. Осинцев К.В. Исследование факельного сжигания водоугольных суспензий в топках энергетических котлов / К.В. Осинцев // Теплоэнергетика. – № 6. – 2012. – Р. 21-27.
91. Багрянцев В.И. Сжигание угольных шламов с применением вихревых технологий / В.И. Багрянцев, С.А. Бровченко, М.В. Темлянцев, А.А. Рыбушкин, С.А. Казимиров // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2015. – № 1. – Р. 153-158.
92. Волковинский В.А. Сжигание низкосортных углей с предварительной термopодготовкой в вихревой горелке / В.А. Волковинский, И.Я. Толмачев // Теплоэнергетика. – 1994. – № 9. – Р. 42-48.
93. Vikram S. Air gasification of high-ash solid waste in a pilot-scale downdraft gasifier: Experimental and numerical analysis / S. Vikram, S.P. Deore, C. De Blasio, S.M. Mahajani, S. Kumar // Energy. – 2023. – Vol. 270.
94. Papole G. Characterization of medium-temperature Sasol–Lurgi gasifier coal tar pitch / Papole G., Focke W.W., Manyala N. // Fuel. – 2012. – Vol. 98. – P. 243-248.
95. Gazzani M. Reduced order modeling of the Shell–Prenflo entrained flow gasifier / M. Gazzani, G. Manzolini, E. Macchi, A.F. Ghoniem // Fuel. – 2013. – Vol. 104. P. 822-837.
96. Su F. Energy recovery evaluation and temperature field research of underground coal gasification under different oxygen concentrations / F. Su, T. Zhang, J.D.Q. Wu, A. Hamanaka, Y. Yu, M. Dai, X. He, J. Yang // Fuel. – 2022. – Vol. 329. – P. 125389
97. Quintero-Coronel D.A. Co-gasification of biomass and coal in a top-lit updraft fixed bed gasifier: Syngas composition and its interchangeability with natural gas for combustion applications / D.A. Quintero-Coronel, Y.A. Lenis-Rodas, L. Corredor, P. Perrault, A. Bula, A. Gonzalez-Quiroga // Fuel. – 2022. – Vol. 316. – P. 822-837

98. Grabner M. Numerical simulation of coal gasification at circulating fluidised bed conditions / M. Grabner, S. Ogriseck, B. Meyer // *Fuel Processing Technology*. – 2007. – Vol. 88. – P. 948-958.
99. Ruya P.M. Sustainable hydrogen production from oil palm derived wastes through autothermal operation of supercritical water gasification system / P.M. Ruya, S.S. Lim, R. Purwadi, M. Zunita // *Energy*. – 2020. – Vol. 208. – P. 118280.
100. Zaitsev A.S. Light-induced gasification of the coal-processing waste: Possible products and regimes / A.S. Zaitsev, R.I. Egorov, P.A. Strizhak // *Fuel*. – 2019. – Vol. 53. – P. 347-352.
101. Egorov R.I. The light-induced gasification of waste-derived fuel / R.I. Egorov, P.A. Strizhak // *Fuel*. – 2017. – Vol. 197. – P. 28-30.
102. Egorov R. Intensity dependent features of the light-induced gasification of the waste-derived coal-water compositions / R. Egorov, A. Zaitsev, H. Li, X. Gao, P. Strizhak // *Renewable Energy*. – 2020. – Vol. 146. – P. 1667-1675.
103. Karellas S. Hydrogen production from allothermal biomass gasification by means of palladium membranes / S. Karellas, E. Kakaras, T. Papadopoulos, C. Schäfer, J. Karl // *Fuel Processing Technology*. – 2008. – Vol. 89. – P. 582-588.
104. Panopoulos K.D. High temperature solid oxide fuel cell integrated with novel allothermal biomass gasification: Part I: Modelling and feasibility study / Panopoulos K.D., Fryda L.E., Karl J., Poulou S., Kakaras E. // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol. 159. – P. 570-585.
105. Afanas'ev Y. Gas dynamics involved in evaporation of solid matter under laser illumination / Y. Afanas'ev, N. Basov, O. Krokhin, N. Morachevskii, G. Sklizkov // *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*. – 1969. – Vol. 39. – P. 894-905.
106. Boiko V. Development of the laser-initiated ignition of coal particles / V. Boiko, P. Volan'skii, V. Klimkin // *Journal of Applied Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 1981. – Vol. 17. – P. 545-549.
107. Joy W. Laser heating of pulverized coal in the source of a time-of-flight mass spectrometer / W. Joy, W. Ladner, E. Pritchard // *Fuel*. – 1981. – Vol. 49. – P. 26-38.

108. Aduev B. Ignition of coals by laser pulses in the free-running mode / B. Aduev, D. Nurmukhametov, G. Belokurov, Y. Kraft, Z. Ismagilov // *Solid fuel chemistry*. – 2021. – Vol. 55. – P. 194-199.
109. Aduev B. Laser ignition and flame temperature for low-density mixtures of lignite coal and pentaerythritol tetranitrate (petn) / B. Aduev, D. Nurmukhametov, Y. Kraft, Z. Ismagilov // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2020. – Vol. 87. – P. 41-45.
110. Wang S. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review / S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo // *Progress in Energy and Combustion Science* – 2017. – Vol. 62. – P. 33-86.
111. Tran H. Pyrolysis and char oxidation of biomass and coal blends: kinetic study using thermogravimetric analysis / H. Tran, L. Van de Steene, D. Le // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* – 2018. – Vol. 159. – P. 012035.
112. Egorov R. The numerical study of allothermal gasification of the peat by the focused light flow / R. Egorov, R. Taburchinov // *Applied Thermal Engineering*. – 2021. – Vol. 195. – P. 117253.
113. Hafez A. Design analysis of solar parabolic trough thermal collectors / A. Hafez, A. Attia, H. Eltwab, A. ElKousy, A. Afifi, A.G. AbdElhamid, I.M. Ismail // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – Vol. 82. – P. 1215-1260.
114. Ummadisingu A. Concentrating solar power - Technology, potential and policy in India / A. Ummadisingu, M. Soni // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2011. – Vol. 15. – P. 5169-5175.
115. Алешина А.С. Газификация твердого топлива. / А.С. Алешина, В.В. Сергеев // ред. Политехнического университета. Спб. – 2010. – P. 202.
116. Åberg K. Syngas production by combined biomass gasification and in situ biogas reforming / K. Åberg, L. Pommer, A. Nordin // *Energy and Fuels*. – 2015. – Vol. 29. – P. 3725-3731.
117. Доржиев А.А. Получение этиловых эфиров рапсового масла сорта "надежный-92" / А.А. Доржиев, С.В. Грищенко // *Проблемы современной аграрной науки*. – 2020. – № 4. – P. 161-165.

118. Belonogov M.V. Optimal allothermal conversion of the quasi-renewable fuel composition / M.V. Belonogov, R.I. Egorov // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2023. – Vol. 183. – P. 1-8.

119. Egorov R.I. Comparative Analysis of Partially Renewable Composite Fuels Based on Peat, Lignite and Plant Oil / R.I. Egorov, D.O. Glushkov, M.V. Belonogov // *Applied Sciences (Switzerland)*. – 2023. – Vol. 13. – P. 2739.

120. Белоногов М.В. Конверсия топливных композиций, состоящих из торфа и рапсового масла, в генераторный газ / М.В. Белоногов, Р.И. Егоров, А.С. Зайцев // *Химия твердого топлива*. – 2021. – P. 14-21.

121. Зайцев А.С. Светоиндуцированная газификация топливных композиций, приготовленных из отходов углепереработки / А.С. Зайцев, П.П. Ткаченко, М.В. Белоногов, Р.И. Егоров // *Кокс и химия*. – 2018. – № 7. – P. 43-51.

122. Henrik T. Fast pyrolysis of coal, peat, and torrefied wood: Mass loss study with a drop-tube reactor, particle geometry analysis, and kinetics modeling / T. Henrik, K. Lauri, R. Risto // *Fuel*. – 2013. – Vol. 111. – P. 148-156.

123. Yun L. Hydrogen production from biomass steam gasification: Experiment and simulation / L. Yun, C. Juan // *Chemical Engineering Science*. – 2024. – Vol. 292. – P. 43-51.

124. Ferreira A.I. Influence of process parameters on biomass gasification: A review of experimental studies in entrained flow reactors and droptube furnaces / A.I. Ferreira, A.F. Ferreira, E.C. Fernandes, P. Coelho // *Biomass and Bioenergy*. – 2024. – Vol. 185. – P. 166.

125. Голицын М.В. Перспективы развития технологического использования углей в России / М.В. Голицын, В.И. Вялов, А.Х. Богомолов, В.Н. Пронина, Е.Ю. Макарова, Д.В. Митронов, Е.В. Кузеванова, В.Д. Макаров // *Георесурсы*. – 2015. – № 61. – № 4. – P. 41-53.

126. Копп Д.Д. Разработка методов переработки бурого угля / Д.Д. Копп, А.В. Портнова, Е.А. Фарберова // *Вестник пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология*. – 2019. – P. 133-146.

127. Основные виды солнечных электростанций известных на 2021 год [Электронный ресурс] – URL: <https://dzen.ru/a/YZxtmXxUUSJRTxqF> – дата обращения: 25.07.2024.