

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ВОДОУГОЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

Ж. Коркембай^{1,2*}, Б.Г. Топанов¹, Е. Жуматаев¹, Б. Кайдар¹, З.А. Мансуров¹

¹Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

В статье рассмотрено современное состояние проблемы по снижению выбросов CO₂ при сжигании угля, используемого в качестве топлива в энергетике. Кратко рассмотрены основные стадии горения угля. Представлены экспериментальные результаты горения водноугольной смеси с содержанием 50% воды. При использовании недорогого угольного порошка в качестве прекурсора получен графеноподобный углеродный (ГПУ) наноматериал по методу активации КОН. Представлены данные электронной микроскопии (СЭМ) и Раман-спектроскопии по получению графеноподобного углерода методом КОН активации угля. Приведены данные экспериментальной горелки по сжиганию водноугольного топлива и характеристики процесса горения, способствующие снижению концентрации CO₂.

Ключевые слова: уголь, вода, смесь, водноугольное топливо, горелка, горение.

1. Введение

При обогащении угля образуется много отходов, а при его сжигании образуются отходы в виде газа, пыли и золы, которые обычно выбрасываются в окружающую среду, загрязняя ее. Наличие таких отходов приводит к необходимости совершенствования технологий переработки и сжигания угля. В Республике Казахстан, как стране, обладающей большими запасами угля, 84% ТЭЦ на ее территории вырабатывают энергию путем сжигания угля.

В структуре глобального энергопотребления основным энергоресурсом является нефть, однако среднегодовые темпы роста ее потребления за последнее десятилетие сократились, а доля угля выросла до самой высокой отметки за последние 40 лет [1, 2]. Запасы угля в мире во много раз превышают запасы других углеводородных топлив. Кроме того, все этапы от добычи угля до сжигания показывают, что это самый «грязный» вид топлива. Отходы, образующиеся в процессе обогащения угля, содержат до 50% углерода. При сжигании в котлах уголь не всегда используется на 100%, а процесс горения сопрово-

ждается вредными выбросами в окружающее пространство. Поэтому технологии сжигания угля должны обеспечивать максимально полное сгорание топлива и минимальное воздействие на природу. Использование технологии сжигания водноугольной смеси (ВУС) позволяет заменить другие более дорогостоящие виды топлива, использовать низкокачественный уголь и отходы. Водноугольные смеси – это искусственное композиционное топливо, представляющий собой дисперсную топливную систему, создаваемую на основе твердых частиц микронных фракций угля и воды, которое может заменить существующее дизельное топливо и бензин [3].

Показано, что технология ВУС имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами сжигания твердого топлива: взрывопожарная безопасность, возможность транспортировки по трубам, возможность сжигания широкой гаммы топлива (угли низкосортные, сланцы, угольные шламы и отходы угольного обогащения), высокая степень сгорания горючей массы (95–97%), высокий КПД котла (82–85%), высокие экологические характеристики (по содержанию угольной пыли, золы,

*Ответственный автор

E-mail: janibek_kk@mail.ru (Ж. Коркембай)

NO_x, С). В частности, отмечено существенное снижение в продуктах сгорания оксидов азота (в 1,5...2 раза), оксида углерода (в 2 раза) и бенз(а)пирена (в 5 раз) [4–6].

Традиционные методы сжигания угля создавали трудности, прежде всего, в связи с ростом цен на энергоносители и требованиями к экологии окружающей среды. В последние годы появление новых технологий сжигания угля вновь пробудило интерес к угольному топливу.

Целью настоящей работы является рассмотрение механизма горения угля и путей снижения выбросов CO₂ на примере горения водоугольных смесей, получение графеноподобного углерода при обработке угля методом КОН активации, их испытание на экспериментальной горелке.

2. Механизм горения угля

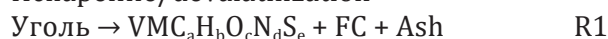
Ю. Варнатц [11] отмечает, что уголь представляет собой не однородное химическое соединение, а смесь большого числа углеводородных соединений, чья структура остается во многом неизвестной. Кроме горючих летучих и нелетучих соединений, уголь также содержит негорючие соединения, которые остаются после горения в твердой фазе, образуя золу. При горении угля можно выделить три различных процесса, взаимодействующих друг с другом: пиролиз угля (в результате которого образуются летучие соединения и богатый углеродом твердый продукт, называемый коксом), горение летучих соединений и горение кокса.

Кокс состоит главным образом из углерода. Он обладает низким давлением насыщающих паров, так что испарение с последующим окислением в газовой фазе не является основным каналом реакции. Вместо этого углерод на поверхности окисляется до CO молекулами CO₂ (и O₂) из газовой фазы, которые сталкиваются и/или прилипают к поверхности. Реакцию углерода с CO₂ можно записать в виде C(s) + CO₂(g) = 2CO(s). Теперь углерод прочно связан с кислородом и слабо связан с поверхностью. Поэтому образующийся оксид углерода (CO) уже имеет высокое давление насыщенных паров и охотно покидает поверхность, переходя в газовую фазу, где молекулы CO окисляются дальше с образованием CO₂.

После испарения летучих составляющих с поверхности угля горение представлено механизмом, указанной Славинской Н.А. [12].

Субмеханизм

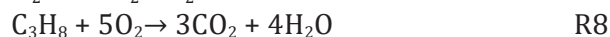
Испарение/devalatilization



Гетерогенные реакции (Char r-s)



Гомогенные реакции



3. Получение графеноподобного углерода

С целью дальнейшего изучения влияния структуры активированного угля различной степени пористости на характеристики горения водоугольной смеси были синтезированы графеноподобные углеродные (ГПУ) наноматериалы.

Для получения графеноподобных веществ образцы, полученные из смеси КОН и угольного порошка (массовое соотношение 4:1), нагревали в потоке аргона при температурах 600 и 850 °C в течение 2 ч. Образцы такого же состава оставляли при комнатной температуре на сутки, двое и пять суток. Были выявлены изменения состава и структуры угля в этих образцах, изготовленные при различных условиях, при использовании сканирующей электронной микроскопии и Рамановской спектроскопии. В таблице 1 приведены результаты определения элементного анализа образцов. По таблице видно, что состав продуктов, полученных при нагревании смеси уголь-калий гидроксида в потоке аргона при температурах 600–850 °C в течение 2 ч (образцы № 2, № 3) изменился по сравнению с составом исходного угля (С, О, Al, Si, S, Ca). Содержание углерода увеличилось с 84,13 до 93,04% в потоке аргона при 850 °C и 92,39% в смеси угле-КОН, обработанной при 600 °C. А процент других элементов О, Al, Si, S, Ca в угле снизился. Это обстоятельство уменьшает распространение загрязняющих веществ, образующихся при сгорании угля, то есть таких газов, как SO₂, в окружающую среду.

По результатам электронно-микроскопического анализа были определены размеры частиц угля в образцах (рис. 1). Из рисунка видно, что при обработке угля с КОН в среде аргона при температурах 600 и 850 °C, а также

Таблица 1. Результаты элементного анализа образцов

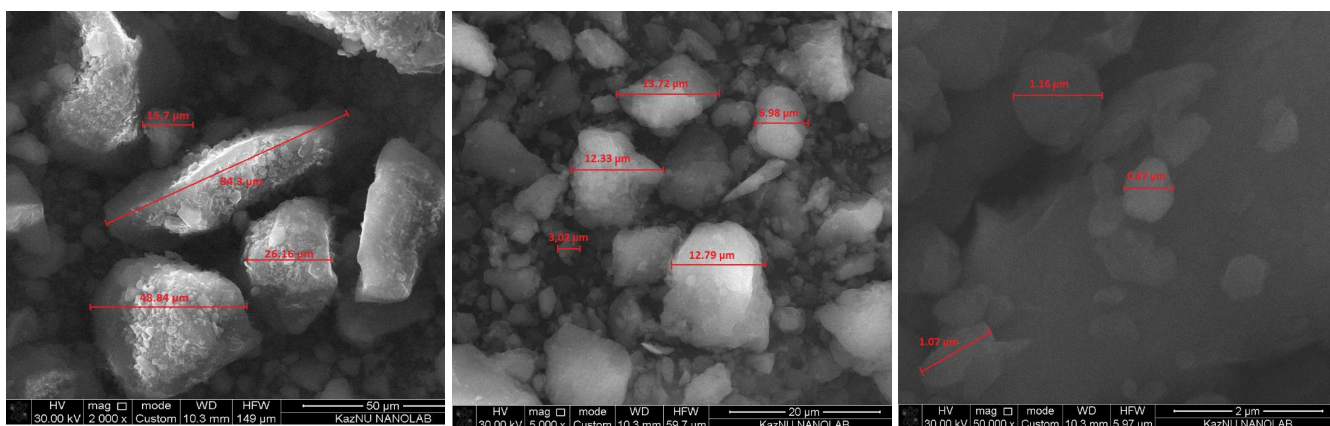
№	Образцы	Элемент, At%						
		СК	ОК	AlK	SiK	SK	CaK	KK
1	Угольный порошок	84.13	14.55	0.52	0.49	0.07	0.24	-
2	С+КОН 850 °С	93.04	6.09	0.04	-	-	-	0.47
3	С+КОН 600 °С	92.39	5.83	0.11	0.05	-	-	0.52
4	1 день	81.82	16.43	0.16	0.08	-	-	1.50
5	2 дня	80.94	17.66	0.28	0.22	-	-	0.62
6	5 дней	83.33	14.60	0.36	0.31	-	-	1.41

в образцах, оставленных на двое и пять суток в воздушной среде, образовались наноразмерные частицы. В таблице 2 приведены средние размеры частиц, которые были получены в результате измерений проведенные при помощи электронного микроскопа.

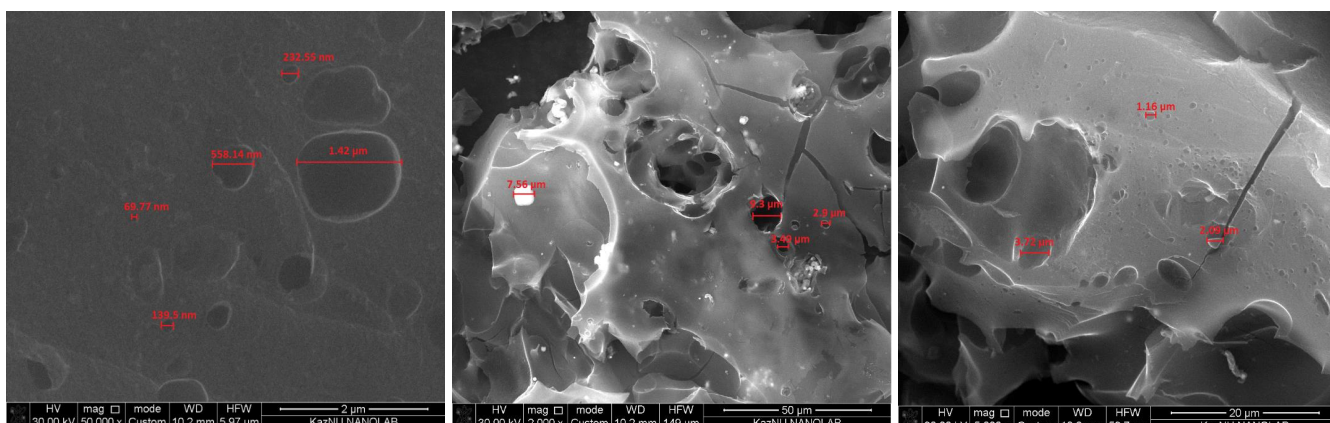
Для улучшения характеристик угля которые влияют на параметры горения уголь обрабатывали КОН для получения графеноподобных веществ аналогично работе [8]. В таблице 3 проведены условия обработки углей.

Таблица 2. Размеры частиц в образцах по результатам анализа на электронном микроскопе

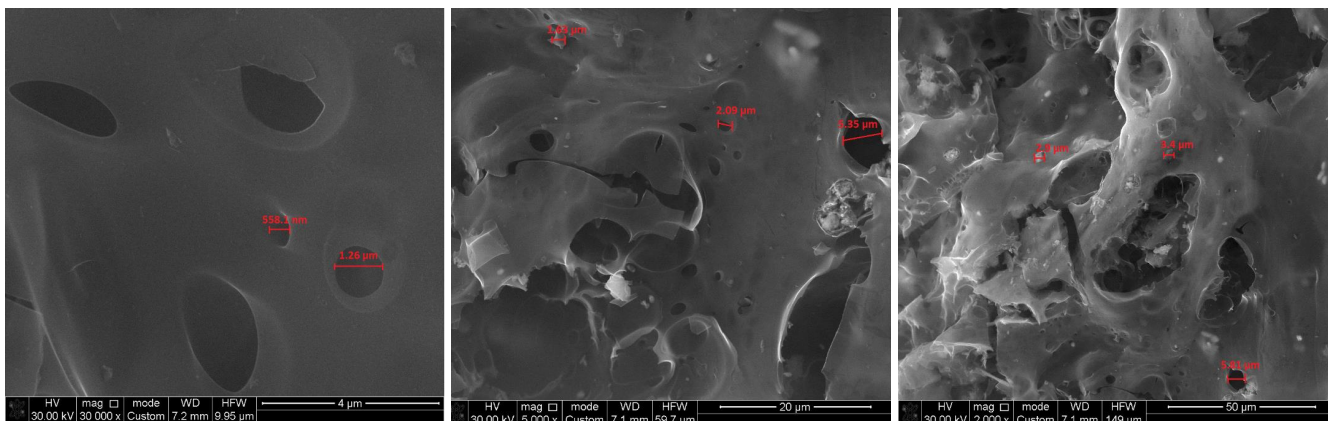
№	Образец	Средний размер частиц в снимках (СЭМ)
1	Угольный порошок	43,75 мкм
2	С+КОН 850 °С	484 нм
3	С+КОН 600 °С	909 нм
4	2 дня	484 нм
5	5 дней	352 нм



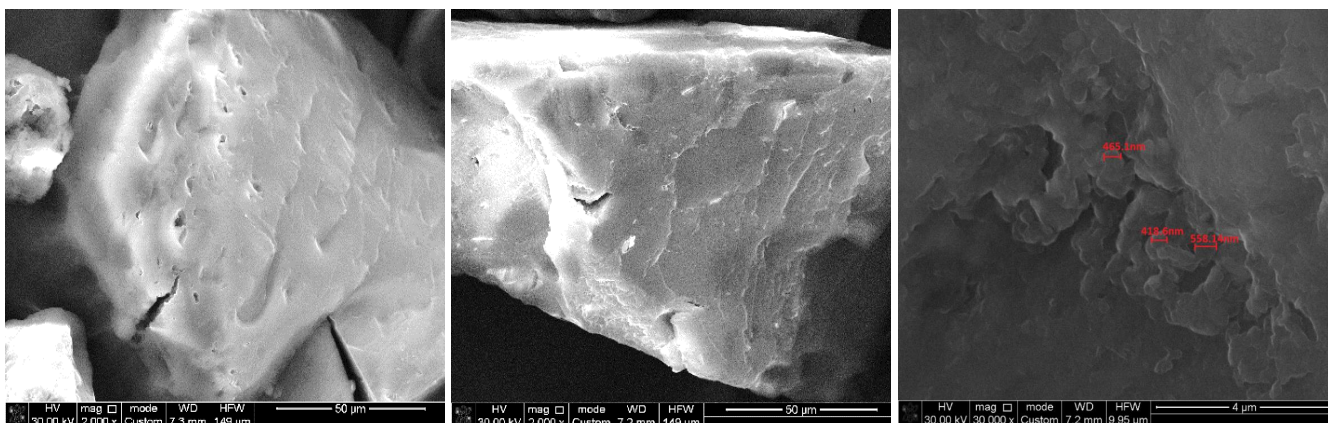
а) угольный порошок



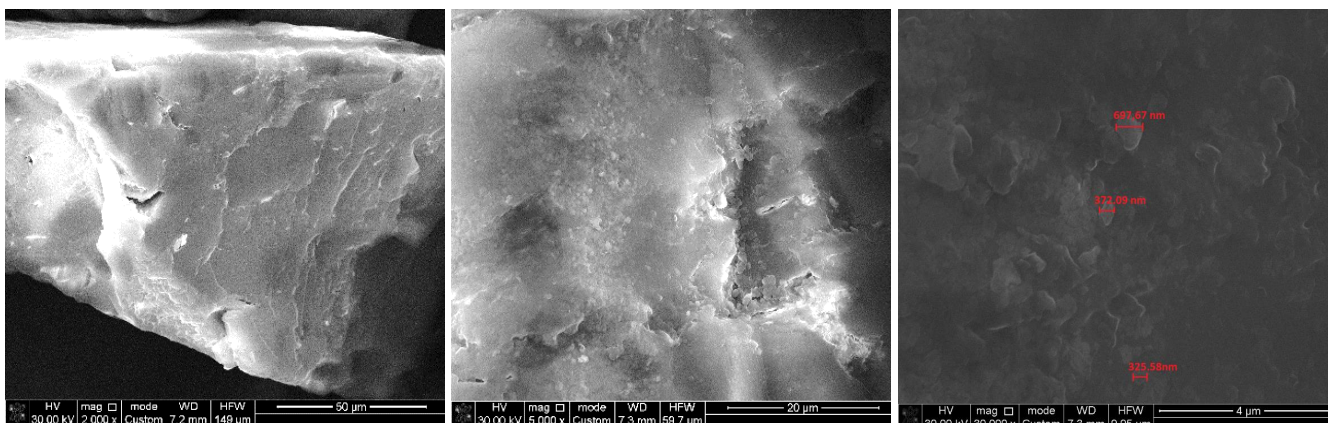
б) нагрев смеси угля и КОН при 850 °С в потоке аргона 850 °С.



в) нагрев смеси угля и КОН при 600 °С в потоке аргона.



г) оставили смесь угля и КОН на двое суток.



д) оставили смесь угля и КОН на пять суток

Рис.1. Размеры частиц в образцах по результатам анализа на электронном микроскопе (а, б, в, г, д,).

Таблица 3. Наличие наноразмерных частиц

№	Образец	Раман	СЭМ
1	Угольный порошок	-	-
2	С+КОН 850 °С	+	+
3	С+КОН 600 °С	-	+
4	1 день	-	-
5	2 дня	-	+
6	5 дней	-	+

На рис. 2 приведен рамановский спектр образца №2, обработанного при 850 °С в течение 2 ч. Соотношение интенсивности пиков D и G показывают размеры дефектов в структуре графена. Диапазон G результат колебания sp^2 атомов углерода в плоскости, а диапазон D связан с колебаниями вне плоскости из-за наличия структурных дефектов.

На рис. 3 приведен рамановский спектр образца №3, обработанного при 600 °С и времени 2 ч.

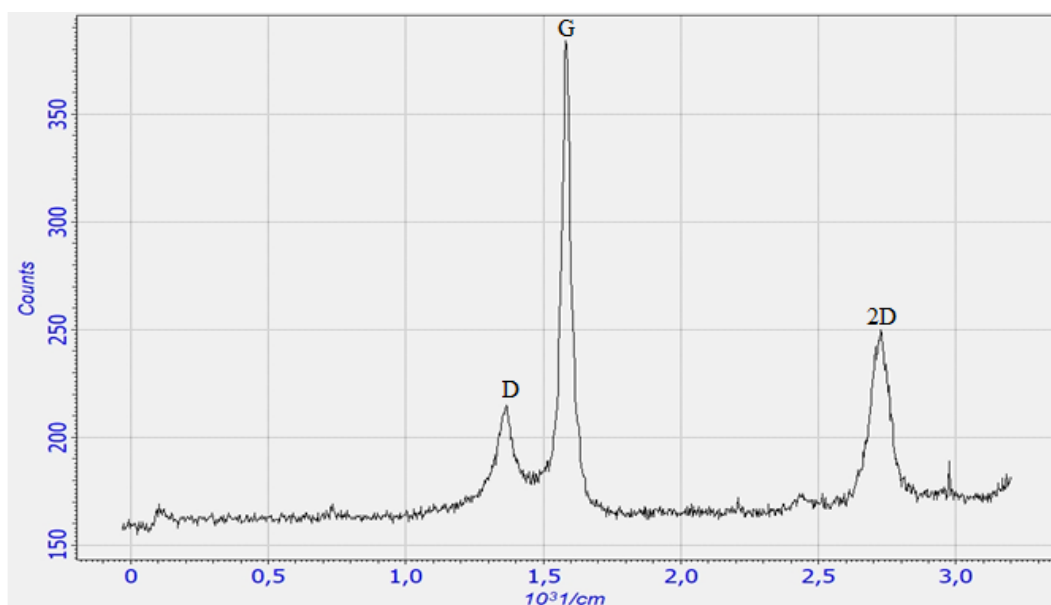


Рис. 2. Рамановский спектр, полученный при двухчасовом нагреве смеси гидроксида калия с углем при температуре 850 °C в потоке аргона.

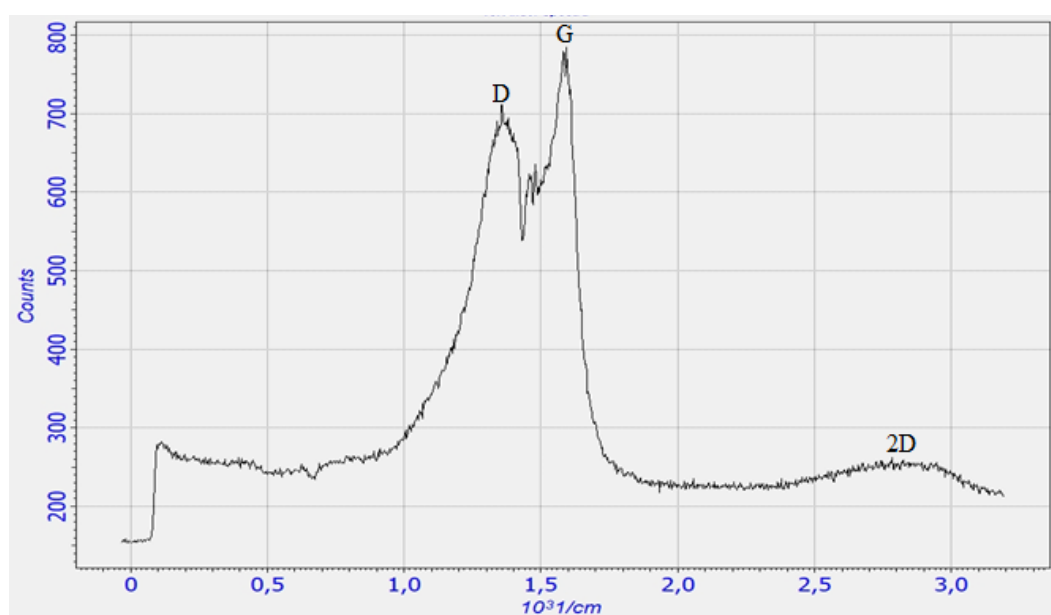


Рис. 3. Рамановский спектр, полученный при двухчасовом нагреве смеси гидроксида калия с углем при температуре 600 °C в потоке аргона.

В соответствии с методом, предложенным UMBER KALSOOM [9], рассчитаем количество графеновых слоев (таблица 4).

Изучение горения ВУТ на основе графеноподобного углерода будет проведено в ближайшее время.

Таблица 4. Схема нанесения пленки

№	Образец	I_D	I_G	I_{2D}	I_D/I_G	I_{2D}/I_G	Количество слоев
1	С+КОН 850 °C	22	71	35	0.31	0.49	Трехслойный графен
2	С+КОН 600 °C	54	63	4	0.86	0.06	Нет образования графена

Работу при сжигании угольно-водной смеси в качестве топлива можно разделить на две части: первая – приготовление водоугольной смеси, вторая – сжигание водоугольной смеси. Ниже мы кратко остановимся на двух этих работах. Основным принцип в приготовлении водоугольного топлива заключается в обеспечении стабильности измельчения для получения угля с заданными параметрами и четкого соблюдения концентраций вспомогательных веществ, что приводит к улучшению реологических свойств и стабильности процесса горения [7].

В настоящее время предлагаются различные способы приготовления водоугольных смесей. В процессе приготовления водоугольной смеси мы учитывали характеристики смеси и влияние размером частиц угля на горение. При приготовлении водоугольной смеси с угольным порошком с размером частиц около 100 мкм, приготовленным шаровыми мельницами, в смесь добавляют 1% пластификатора (поверхностно-активного вещества) для повышения устойчивости системы жидкостно-твердой фазы топлива. А при использовании наноразмерных частиц угля можно поддерживать стабильность системы жидкостно-твердой фазы без какого-либо пластификатора.

Прежде всего, мы рассмотрели подготовку водоугольной смеси с учетом размера частиц угля, влияющих на свойства смеси, и соотношение угля и воды. Смесь готовят таким образом,

чтобы массовая доля воды в топливе составляла 40%, а массовая доля угля – 60%. Здесь использовали предварительно приготовленный порошок угля с размером частиц 100 мкм (добавляется 1% пластификатора) и наночастицы угольного продукта, такие как КОН и обработанный графен при комнатной температуре в течение двух или пяти суток при температурах 600 и 850 °С.

Предварительно перемешанная смесь воздуха и топлива поступает в нагретую камеру сгорания. Горение водоугольной смеси отличается от горения угля. При наличии воды происходит тепловое испарение воды, а уголь проходит процессы газификации и прямого окисления.

На рис. 4 показана схема лабораторной горелки для сжигания угольно-водной смеси. В камере сгорания смесь в течение 10–15 мин воспламеняется за счет горения пропана, после чего воздушным потоком подается водоугольная смесь, а подача пропана снижается.

Результаты данной работы показывают, что стабильность состава водоугольной смеси повышается по мере уменьшения диаметра частиц угля, т.е. замедляется усадка угля в компонентах смеси. А при горении по мере уменьшения диаметра угольных частиц наблюдалось улучшение процесса горения. Сначала большая часть, если не вся вода испаряется, оставляя агломерат частиц угля, который впоследствии нагревается и частично пиролизуется. Форма и размер капли или агломерата остаются практи-

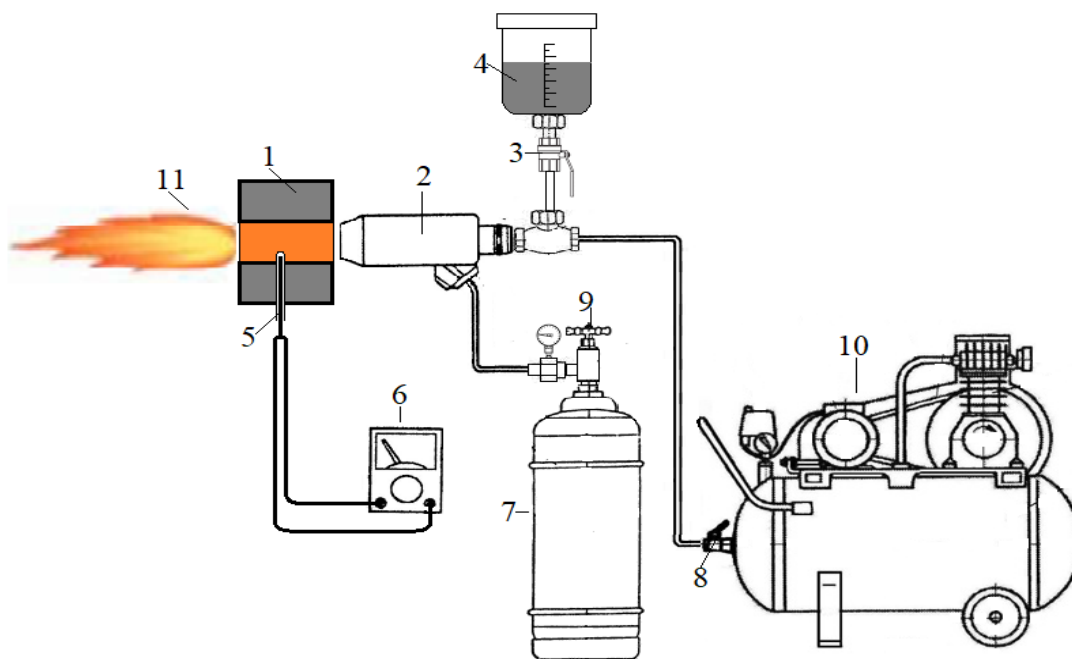


Рис. 4. Схема горелки для сжигания угольно-водной смеси: 1 – камера сгорания; 2 – форсунка; 3 – кран; 4 – топливо; 5 – термомпара; 6 – мультиметр; 7 – пропан; 8 – кран; 9 – кран; 10 – компрессор; 11 – пламя.

чески неизменными в течение этого периода. Далее происходит газофазное горение, приводящее к массовому пиролизу.

Водоугольная смесь поступает в камеру сгорания без смешивания с кислородом в турбулентном воздушном потоке. Там под воздействием высоких температур происходит, прежде всего, термическое разложение веществ, содержащихся в топливной смеси. Процесс термического разложения (пиролиза) органических веществ происходит на поверхности капель ВУС [10].

4. Заключение

В результате проведенных исследований на основе полученных результатов установлено, что присутствие в смеси наночастиц угля положительно влияет на горение водоугольной смеси. Также установлено, что водоугольные смеси являются простым и доступным экологически чистым топливом, перспективным для решения проблем декарбонизации.

Литература

- [1]. Мариничева О. Уголь возвращается в генерацию // Энергетика и промышленность России. – 2012. – Т.11, №199. – С.1–4.
- [2]. Dudley B. BP statistical review of world energy // BP Statistical Review, London, UK, accessed Aug. – 2018. – Vol.6. – P. 00116.
- [3]. Теляков А.Н., Бажин В.Ю., Пятернева А.А., Сергеев В.В. Обработка углей различных месторождений перед использованием в водоугольных смесях // Международный научно-исследовательский журнал. – 2015. – №7-2(38). – С.62–64.
- [4]. Баранова М.П., Кулагин В.А. Физико-химические основы получения топливных водоугольных суспензий: монография // Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2011. – 160 с.
- [5]. Алексеенко С.В., Мальцев Л.И., Богомолов А.Р., Чернецкий М.Ю., Кравченко И.В., Кравченко А.И., Лыршиков С.Ю. Результаты опытно-эксплуатационного сжигания водоугольного топлива в водогрейном котле малой мощности // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т.328, №12. – С.16–28.
- [6]. Долинский А.А., Халатов А.А. Водоугольное топливо: перспективы использования в теплоэнергетике и жилищно-коммунальном секторе // Промышленная теплотехника. – 2007. – Т.29, №5. – С.70–79.

- [7]. Law C.K., Law H.K., Lee C.H. Combustion characteristics of droplets of coal/oil and coal/oil/water mixtures // Energy. – 1979. – Vol.4, №2. – P.329–339.
- [8]. Zhang C., Zhang J., Zhang J., Song M., Huang X., Liu W., Wang D. Tuning Coal into Graphene-Like Nanocarbon for Electrochemical H₂O₂ Production with Nearly 100% Faraday Efficiency // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2021. – Vol.9, №28. – P.9369–9375.
- [9]. Kalsoom U., Rafique M.S., Shahzadi S., Fatima K., Shaheen R. Bi-tri- and few-layer graphene growth by PLD technique using Ni as catalyst // Materials Science-Poland. – 2017. – Vol.35, №4. – P.687–693.
- [10]. Mitianiec W., Pawla II A.J. Combustion process of coal-water mixture in heavy duty diesel engines for power engineering. – CPOTE2018, 18-21 September 2018, Gliwice, Poland.
- [11]. Warnatz J., Maas U., Dibble R.W. Combustion-physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation, 4th Edition, Springer- 1998.
- [12]. Slavinskaya N.A., Riedel U., Messerle V.E., Ustimenko A.B. Chemical kinetic modeling in coal gasification processes: an overview // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2013. – Vol.15, №1. – P.1–18.

References

- [1]. Marincheva O (2012) Energy and industry in Russia [Energetika i promyshlnosti Rossii]. 199:1–4. (In Russian)
- [2]. Dudley B (2018) BP Statistical Review, London, UK, accessed Aug 6:00116.
- [3]. Telyakov AN, Bazhin VY, Pyaterneva AA, Sergeev VV (2015) International research journal [Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal]. 7–2(38):62–64. (In Russian)
- [4]. Baranova MP, Kulagin VA (2011) Physicochemical foundations for the production of fuel water-coal suspensions: monograph [Piziko-ximiceskie osnovy polusenya toplivnyx vodougolnyx suspenzij: monograp] Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia. 160 p. ISBN 978-5-7638-2116-1. (In Russian)
- [5]. Alekseenko SV, Maltsev LI, Bogomolov AR, Chernetsky MYu, Kravchenko IV, Kravchenko AI, Lyrshchikov SYu (2017) Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Eng. of geores. [Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov]. 12(328):16–28. (In Russian)
- [6]. Dolinsky AA, Khalatov AA (2007) Indus.heat. technol [Promyshlennaya teplotekhnika]. 29(5):70–79. (In Russian)

- [7]. Law CK, Law HK, Lee CH (1979) *Energy* 2:329–339. DOI:10.1016/0360-5442(79)90132-4
- [8]. Zhang C, Zhang J, Zhang J, Song M, Huang X, Liu W, Wang D (2021) *ACS Sustainable Chem. Eng.* 9(28):9369–9375. DOI:10.1021/acssuschemeng.1c02357
- [9]. Kalsoom U, Rafique MS, Shahzadi S, Fatima K, Shaheen R (2017) *Materials Science-Poland* 35(4):687-693. DOI:10.1515/msp-2017-0099
- [10]. Mitaniec W, Pawla II A J. – CPOTE2018, 18-21 September 2018, Gliwice, Poland.
- [11]. Warnatz J, Maas U, Dibble RW (2018) *Combustion—physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation*, 4th Edition, Springer.
- [12]. Slavinskaya NA, Riedel U, Messerle VE, Ustimenko AB (2013) *Eurasian Chem.-Technol. J.* 15(1):1-18. DOI:10.18321/ectj134

Investigation of combustion of water-coal mixture

Zh. Korkembay^{1,2*}, B.G. Topanov¹, E. Zhumataev¹, B. Kaidar¹, Z.A. Mansurov¹

¹Institute of Combustion Problems, Bogenbai Batyr street, 172, Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, Al-Farabi Ave., 71, Almaty, Kazakhstan

Abstract

The article considers the current state of the problem of reducing CO₂ emissions from the combustion of coal used as fuel in the energy sector. The main stages of combustion coal are briefly considered. Experimental results of combustion of a water-coal mixture with a content of 50% water are presented. When using inexpensive coal powder as a precursor, a graphene-like carbon (GLC) nanomaterial was obtained using the KOH activation method. The data of electron

microscopy (SEM) and Raman spectroscopy on the production of graphene-like carbon by the method of carbon cone activation are presented. Data on the combustion of water coal fuel in an experimental burner, as well as characteristics of the combustion process that contribute to reducing the concentration of CO₂ are given.

Keywords: coal, water, mixture, coal-water fuel, burner, combustion.

Су көмір қоспасының жануын зерттеу

Ж. Көркембай^{1,2*}, Б.Г. Топанов¹, Е. Жұматаев¹, Б. Қайдар¹, З.А. Мансұров¹

¹Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр к., 172, Алматы қ., Қазақстан

²әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, әл-Фараби даңғ. 71, Алматы қ., Қазақстан

Аңдатпа

Мақалада энергетикада отын ретінде пайдаланылатын көмірді жағу кезінде CO₂ шығарындыларын төмендету бойынша проблеманың қазіргі жай-күйі қарастырылды. Көмірді жағудың негізгі кезеңдері қысқаша қарастырылады. Құрамында 50% су бар су-көмір қоспасының жануының эксперименттік нәтижелері ұсынылған. Қымбат емес көмір ұнтағын прекурсор ретінде пайдаланған кезде КОН активтендіру әдісі бойынша графен тәрізді көміртекті (ГТК) наноматериал алынды. Көмірді КОН активтендіру әдісімен графен тәрізді көміртекті алу бойынша Электронды микроскопия (СЭМ) және Раман-спектроскопия деректері ұсынылған. Су көмір отынын эксперименттік жанарға жағу деректері, және CO₂ концентрациясын төмендетуге ықпал ететін жану процесінің сипаттамалары келтірілген.

Кілт сөздер: көмір, су, қоспа, көмір-су отын, оттық, жану.