

УДК 620.92

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОКИСЛЕНИЯ И ЗАЖИГАНИЯ СМЕСЕЙ ПИРОЛИЗНОЙ ЖИДКОСТИ С НИЗКОРЕАКЦИОННЫМ УГЛЕМ

Слюсарский Константин Витальевич<sup>1</sup>,  
slyuskonst@gmail.com

Ларионов Кирилл Борисович<sup>2</sup>,  
laryk070@gmail.com

Асильбеков Аскар<sup>1</sup>,  
aka2@tpu.ru

Шуатаев Мерлан Калкаманович<sup>1</sup>,  
mks11@tpu.ru

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

<sup>2</sup> Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,  
Россия, 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28.

**Актуальность** работы определяется широким интересом к технологиям пиролиза отходов различного происхождения и необходимостью повышения их эффективности. Поскольку пиролизная жидкость является обязательным продуктом пиролиза с выходом до 70 % от массы исходного материала, её сжигание является одним из обязательных условий поддержания энергодостаточности практически любой технологии. Проблемы с прямым сжиганием подобной жидкости связаны, в первую очередь, с нестабильностью её свойств и низкой теплотой сгорания. Её сжигание в составе смеси с традиционным твердым топливом позволяет нивелировать данные недостатки, что обуславливает интерес к исследованию соответствующих процессов.

**Цель:** определение параметров зажигания смесей низкорреакционного угля с двумя различными образцами пиролизной жидкости, полученными на промышленных предприятиях пиролиза нефтешлама и древесных опилок, а также выявление взаимосвязи между параметрами зажигания и характеристиками смесей топлива.

**Методы.** Исследование свойств компонент топлив проводилось с использованием стандартных методик. Параметры окисления определялись с помощью термогравиметрического анализа, а полученные данные обрабатывались методом Коатс–Рэдферна. Характеристики зажигания смесей топлива определялись с помощью экспериментальной установки зажигания топлива в условиях, соответствующих промышленному оборудованию.

**Результаты.** Были определены свойства исследованного низкорреакционного угля и двух образцов пиролизной жидкости, в частности, были определены значения нижней теплоты сгорания, зольность, а также их элементный состав. В условиях термического анализа были исследованы характеристики окисления смесей низкорреакционного угля с пиролизными жидкостями с концентрацией последней 5, 10 и 25 мас. %. Установлено, что добавка пиролизного масла не приводит к значительному изменению температурных диапазонов отдельных стадий процесса окисления низкорреакционного угля, при этом был обнаружен промотирующий эффект добавки, заключающийся в непропорциональном снижении скорости реакции относительно состава смеси топлива. Данный вывод подтверждался снижением значений энергии активации окисления низкорреакционного угля в составе смеси с пиролизным маслом. Добавка пиролизной жидкости также приводила к снижению времени задержки зажигания до 65 %, при этом максимальный эффект достигался для 10 мас. % добавки при 500 и 600 °С и для 25 мас. % при 700 °С. Была обнаружена линейная зависимость времени задержки зажигания при 700 °С от нижней теплоты сгорания для смесей низкорреакционного угля с пиролизной жидкостью нефтешлама и резинотехнических отходов. Аналогичная взаимосвязь была обнаружена между энергией активации окисления смеси и временем задержки зажигания при 600 и 700 °С для всех рассмотренных пиролизных жидкостей.

### Ключевые слова:

Пиролиз, пиролизная жидкость, зажигание, горение, энергия активации, низшая теплота сгорания.

### Введение

Расширение ресурсной базы и более широкое вовлечение возобновляемых источников энергии является одним из наиболее устойчивых трендов развития современной энергетики [1]. Использование биомассы и отходов различного состава и происхождения является одним из наиболее динамично развивающихся направлений в области возобновляемой энергетики благодаря относительно низкой стоимости и высокой степени технической готовности данных решений [2]. Это привело к большому числу представ-

ленных на рынке и описанных в литературе технологий переработки подобных материалов [3]. Технологии на основании процесса пиролиза являются одними из наиболее динамично развивающихся и широко представленных благодаря возможности получения высокомаржинального продукта в твердой или жидкой фазах [3]. При этом в России традиционно более широкое распространение получили технологии медленного пиролиза различных отходов [4]. Так, технологии медленного пиролиза опилок и прочих древесных материалов активно используется для производ-

ства древесного угля [5], реже – для получения материалов дорожного строительства [6] и химических компонент различного назначения [7, 8]. Технологии парового пиролиза наиболее широко применяются для переработки резинотехнических изделий и нефтешламов с производством технического углерода [9] и сорбентов [10]. При этом даже при медленном пиролизе образуется значительное количество продуктов в жидкой фазе [11, 12] – порядка 40 %, которые, не являясь целевым продуктом, рассматриваются в качестве отходов, требующих утилизации. Самым простым решением с высоким уровнем технической готовности является сжигание данных жидких продуктов в топках котлоагрегатов [13] и камер сгорания различного вида [14]. В Европейском союзе действует стандарт [15], нормирующий характеристики получаемых таким путем жидких продуктов, предполагающих их использование в качестве энергетического топлива. Однако приведенные в нем свойства наиболее характерны для жидких продуктов быстрого пиролиза [16], что делает жидкие продукты медленного пиролиза непригодными для соответствующего оборудования из-за, например, более высокой вязкости и зольности, а также низкой теплопроводности [17]. Совместное сжигание жидких продуктов медленного пиролиза с традиционными твердыми топливами (например, с низкорекционным углем или древесным углем) является эффективным решением, позволяющим нивелировать указанные недостатки [18].

Применение пиролизной жидкости для улучшения характеристик загорания и горения твердых топлив известно достаточно давно. Традиционный подход заключается в применении данной жидкости для улучшения механической прочности топливных пеллет, используемых для замещения угля в энергетике и металлургии [19, 20]. При этом, хотя в подобных исследованиях отмечалось, что аналогичные добавки приводят к улучшению характеристик загорания и горения [20], детальное описание указанных эффектов не было представлено. Гораздо большее число исследований в данной области было проведено относительно характеристик загорания и горения смесей различных органических жидкостей (например, отработанного турбинного масла), имеющих схожие с пиролизной жидкостью состав и свойства, с углем в составе водоугольного топлива [21–25]. Причем во всех указанных работах отмечается, что наиболее значительный эффект достигается при использовании низкорекционных топлив. Так, согласно представленным в [22] данным, сжигание фильтр-кека в составе композитного органоводоугольного топлива с 5 % добавкой отработанного турбинного масла позволяет снизить выбросы оксидов азота и серы более чем в 1,4 и 1,9 раз соответственно. Аналогичные результаты представлены в [23] для топлива схожего состава уже с 10 % добавкой отработанного турбинного масла. В [24] исследовались характеристики загорания и горения органоводоугольных суспензий на основе угольного шлама и отработанного турбинного масла с концентрацией, варьирующейся в диапазоне от 0 до

15 %. Авторы делают вывод, что добавка органической жидкости позволила увеличить скорость горения состава, однако зависимость характеристик от величины добавки носит нелинейный характер, т. к. в ряде режимов 5 % добавка турбинного масла приводила к более существенному росту скорости горения, чем 10 и 15 % добавки. Это свидетельствует о сложном характере взаимодействия между компонентами подобного композитного топлива. В [21], напротив, было установлено, что последовательное замещение воды на жидкость, полученную в результате медленного пиролиза древесных опилок, в составе водоугольного топлива приводит к последовательному нелинейному снижению как времен задержки загорания, так и минимальной температуры загорания исследованных образцов. Аналогичные результаты представлены и в [25] для органоводоугольного топлива на основе отходов обогащения угля – с ростом концентрации отработанного турбинного масла в топливе в диапазоне от 0 до 15 мас. % наблюдалось линейное снижение времен задержки загорания. При этом во всех приведенных работах отмечается, что добавки органических жидкостей приводят к улучшению характеристик загорания и горения исследованных водоугольных топлив. Между тем, несмотря на активные исследования последних лет, водоугольное топливо является достаточно нишевым решением, что несколько ограничивает область применения данных результатов. Более широкое применение можно ожидать в отношении классических технологий для пылеугольных котлов.

Исследования закономерностей горения двухкомпонентных смесей уголь – пиролизная жидкость в литературе представлены в меньшем объеме, чем для водоугольных топлив. В частности, в [26] представлены характеристики загорания и горения углей и отходов двух видов в составе смеси с рапсовым маслом с различной концентрацией в диапазоне 5,6–22,4 мас. % в зависимости от смачиваемости и сорбционной емкости. Установлено, что данные решения позволили снизить времена задержки загорания всех исследованных топлив на 15–30 %. При этом исследование проводилось только для одного значения концентрации масла. Также в [26] была предложена концепция технической реализации системы топливоприготовления для использования указанных составов в традиционных твердотопливных системах. Схожие результаты были представлены ранее авторами данной статьи [9] в отношении смеси низкорекционного угля с пиролизной жидкостью, полученной в результате парового пиролиза резинотехнических изделий различной концентрацией в диапазоне от 0 до 30 мас. %. Было установлено, что при 800 °С увеличение концентрации пиролизной жидкости приводило к монотонному снижению времени задержки загорания, в то время как при 500 °С минимальное время достигалось при 5 % добавке, а дальнейшее увеличение концентрации приводило, наоборот, к увеличению данного значения. При этом минимальная температура загорания составов практически линейно снижалась с ростом концентрации добавки. Следует отметить,

что закономерности изменения характеристик данных топлив в зависимости от состава в настоящее время исследованы слабо. В настоящее время в литературе не представлено достаточно подробное объяснения поведения подобных комплексных составов, а приведенные в [9, 27] выводы основываются на предположении об аддитивном поведении основных компонент данных смесей, что не всегда соответствует экспериментальным данным.

Учитывая высокую волатильность свойств пиролизных жидкостей при использовании различных отходов, изменение доли добавки пиролизной жидкости позволит существенно улучшить свойства применяемых топливных композиций. Для эффективной реализации данного подхода необходима оценка характеристик загорания и горения подобных смесей с углем в различной концентрации. Данная работа посвящена определению закономерностей загорания и горения смесей низкорекреационного угля с двумя пиролизными жидкостями различного происхождения и концентрации.

#### Методика исследования

##### Объект исследования

В качестве низкорекреационного твердого топлива был выбран энергетический низкорекреационный уголь Красногорского месторождения (Кемеровская область). Это связано с простой одностадийной природой его окисления, а также существующим положительным опытом его применения [9] в составе смеси с пиролизной жидкостью, полученной в результате паровой переработки резины. Характеристики топлива определялись согласно стандартным методикам ГОСТ: влажность – ГОСТ 9516-92, зольность – ГОСТ 11022-95, выход летучих – ГОСТ Р 55660-2013, низшая теплота сгорания – ГОСТ 147-2013. Элементный состав определялся с использованием анализатора элементного состава Euro EA 3000 (EuroVector, Италия). Определенные теплотехнические характеристики и состав использованного образца низкорекреационного угля представлены в табл. 1. Для экспериментальных исследований исходный образец топлива измельчался и просеивался через сито с размером ячейки 80 мкм. Свойства низкорекреационного угля являются характерными для подобного топлива. Также следует отметить относительно невысокую теплотворную способность исследованного образца.

**Таблица 1.** Характеристики исследованного образца низкорекреационного угля

**Table 1.** Characteristics of studied low reactivity coal sample

Характеристика Name		Значение Value		
Влажность $W^a$ , мас. %/Moisture $W^a$ , wt. %		2,1		
Зольность $A^d$ , мас. %/Ash content $A^d$ , wt. %		17,7		
Выход летучих веществ $V^{daf}$ , мас. % Yield of volatile substances $V^{daf}$ , wt. %		7,2		
Низшая теплота сгорания $Q_l'$ , МДж/кг Lower calorific value $Q_l'$ , MJ/kg		24,8		
Элементный состав $^{daf}$ , мас. %/Elemental composition $^{daf}$ , wt. %				
$C^{daf}$	$H^{daf}$	$N^{daf}$	$S^{daf}$	$O^{daf}$
84,9	1,7	1,5	0,2	11,7

В данной работе использовались два образца жидких продуктов пиролиза. Первый образец был получен в результате парового пиролиза нефтешлама (далее в тексте данный образец будет обозначаться НШ) при температуре 650 °С на предприятии ООО «ЭТЭК» (Ангарск, Иркутская область). Вторым образцом был получен в результате традиционного пиролиза древесных опилок (образец ДО) в самоизолирующей среде при температуре 500 °С на объекте ООО «Сибирский Биоуголь» (Калуга, Калужская область) в филиале п. Беляй Томской области. Основные свойства исследованных жидкостей приведены в табл. 2. Более детально характеристики указанных жидкостей описаны в [28]. Отметим значительно более высокую теплоту сгорания пиролизной жидкости нефтешлама по сравнению с теплотой сгорания как низкорекреационного угля, так и пиролизной жидкости опилок. Учитывая меньшую плотность и вязкость образца НШ, можно сделать вывод о более высоком содержании низкомолекулярных органических компонент, относительно образца ДО. Это позволяет сделать предположение о более высокой реакционной способности образца НШ в условиях топочного пространства котлоагрегатов.

**Таблица 2.** Основные свойства исследованных пиролизных жидкостей

**Table 2.** Main characteristics of studied pyrolysis liquids

Образец пиролизной жидкости Sample of pyrolysis liquid	Нефтешлам Oil sludge	Древесные опилки Sawdust
Плотность, кг/м <sup>3</sup> /Density, kg/m <sup>3</sup>	867	1180
Динамическая вязкость при 40 °С, мПа·с Dynamic viscosity at 40 °C, mPa·s	4,87	152,4
Зольность <sup>d</sup> , мас. %/Ash content <sup>d</sup> , wt. %	–	1,4
Низшая теплота сгорания, МДж/кг Lower calorific value, MJ/kg	42,6	25,0
Элементный состав, мас. % Elemental composition, wt. %		
$C^{daf}$	80,5	60,3
$H^{daf}$	11,4	8,0
$N^{daf}$	–	2,2
$S^{daf}$	0,7	–
$O^{daf}$	7,4	29,5

Для экспериментальных исследований к порошку низкорекреационного угля добавлялась пиролизная жидкость в количестве, соответствующем массовой доле 5, 10 и 25 мас. %. Порошок смешивался с жидкостью с помощью ступки до достижения гомогенной структуры порошка. Следует отметить, что при 5 и 10 мас. % добавки порошок не терял своей формы, в то время как при 25 мас. % он становился пастообразным. Данная методика основана на представленном в [26] способе приготовления аналогичного топлива, отличающегося только отсутствием стадии отделения избыточной влаги и пиролизной жидкости, т. к. предельная сорбционная емкость порошка низкорекреационного угля не была достигнута ни при использовании пиролизной жидкости НШ, ни при использовании жидкости ДО.

#### Термогравиметрический анализ

Для определения кинетических характеристик процессов окисления данные образцы исследовались с помощью термогравиметрического анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия). Исследования проводились для ~5 мг навесок образца в температурном диапазоне 50–1000 °С в среде воздуха с расходом 150 мл/мин со скоростью нагрева 10 °С/мин. Кинетические параметры процесса окисления исследованных образцов определялись с помощью метода Коатс–Рэдферна [29]:

$$\ln \left[ -\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left( \frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT},$$

где  $\alpha$  – степень конверсии топлива;  $T$  – температура, К;  $A$  – предэкспоненциальный множитель, 1/с;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К);  $\beta$  – скорость нагрева, 1/с;  $E$  – энергия активации, Дж/моль.

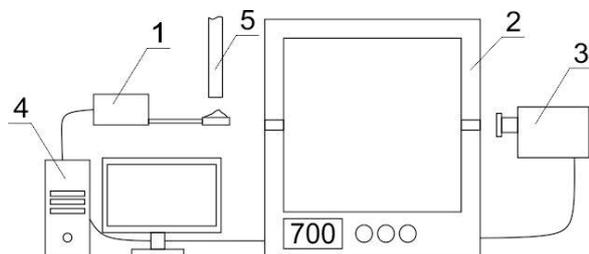
Степень конверсии определялась по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{m(t) - m_k}{m_0 - m_k},$$

где  $m(t)$  – масс образца в момент времени  $t$ , г;  $m_k$  – масса образца в конечный момент измерений (в данном случае указанная масса принималась при температуре 1000 °С), г;  $m_0$  – начальная масса образца, г.

#### Экспериментальный стенд загорания и горения

Характеристики загорания и горения исследовались с помощью экспериментального стенда, включающего муфельную печь TSMP Ltd R14-U с термостатом (погрешность менее 1 °С) объемом 0,012 м<sup>3</sup>, координатный механизм с погрешностью позиционирования образца в пространстве менее 1 мм, используемый для подачи навески топлива, а также высокоскоростной видеокамеры Photron FASTCAM SA4 5 с частотой 100 кадров в секунду. Схема использованной установки приведена на рис. 1. Более детальное описание данной установки представлено в [30].



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 – координатный механизм, 2 – муфельная печь, 3 – высокоскоростная видеокамера, 4 – ПК, 5 – патрубок охлаждающего воздуха

**Fig. 1.** Scheme of experimental setup: 1 – coordinate mechanism, 2 – muffle furnace, 3 – high speed video camera, 4 – PC, 5 – cooling air pipeline

Экспериментальная процедура заключалась в следующем. С помощью регулятора в печи устанавлива-

лась необходимая температура греющей среды (воздуха). Навеска исследуемого порошка массой 1 г помещалась на держатель координатного механизма, охлажденный до температуры, близкой к комнатной, за пределами печи. Пускался привод координатного механизма и держатель помещался в точку, соответствующую центру муфельной печи и имеющую температуру, равную заданной средней температуре в печи. Момент подачи топлива в печь регистрировался с помощью видеокамеры. Зажигание фиксировалось по моменту появления свечения на поверхности образца. Время между указанными моментами принималось в качестве времени задержки загорания. После окончания горения образца держатель координатного механизма выводился из камеры печи и охлаждался потоком холодного воздуха. Эксперименты проводились при температуре греющей среды, варьируемой в диапазоне 500–700 °С. Данный диапазон обусловлен тем, что при более высокой температуре времена задержки загорания становились слишком низкими и практически неразличимыми для разных образцов, а горение образцов при температуре менее 500 °С было нестабильно. Для каждого режима и состава образца проводилось не менее 5 параллельных измерений для получения удовлетворительной повторяемости экспериментальных данных.

#### Обсуждение результатов

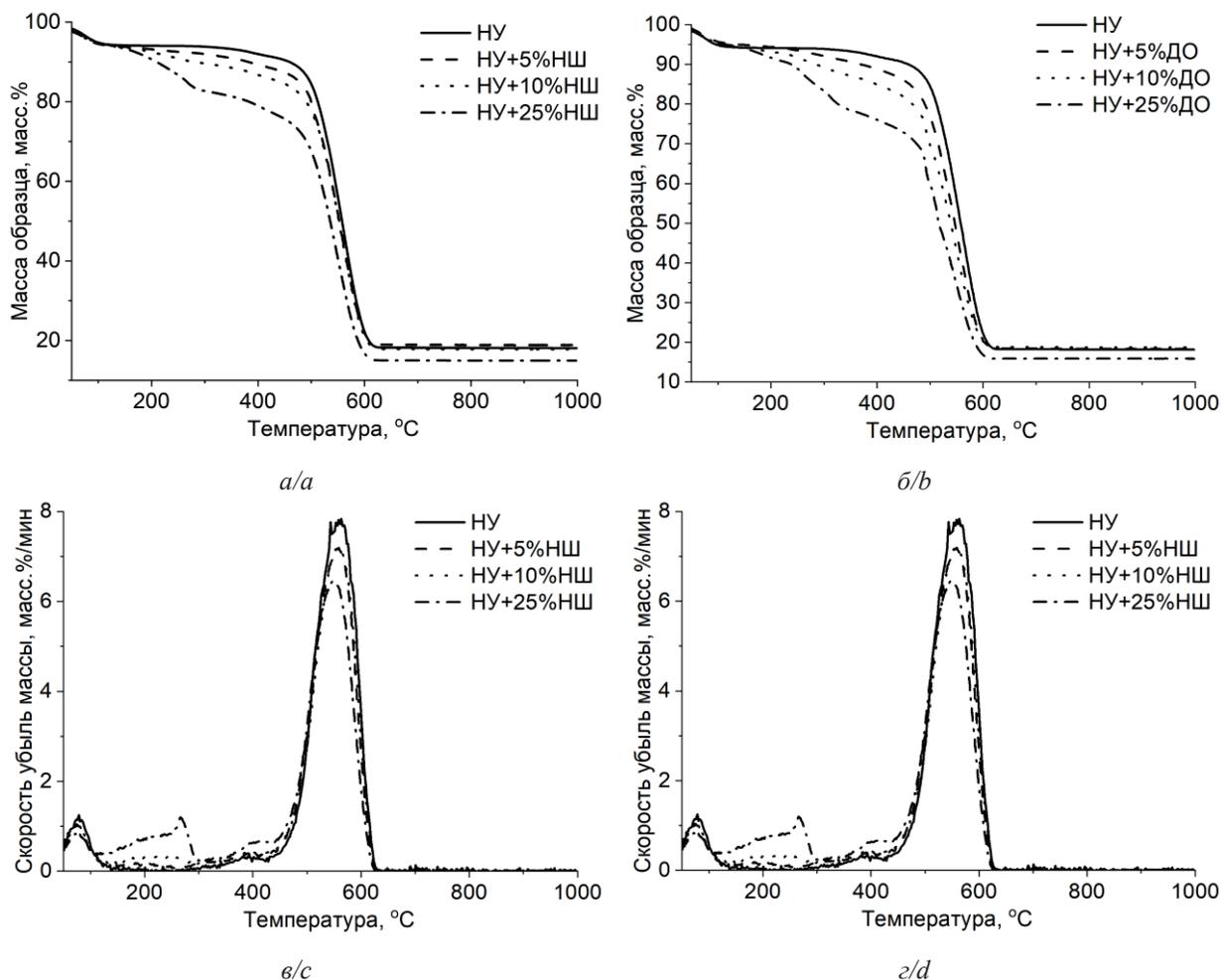
##### Характеристики окисления исследованных смесей

Полученные в результате термического анализа кривые убыли массы и скорости убыли массы представлены на рис. 2.

ТГ и ДТГ кривые окисления исходного образца низкорреакционного угля (образец А) свидетельствуют о двухстадийном характере процесса. Первая стадия, протекающая в диапазоне температур 50–150 °С, связана с десорбцией влаги, вторая – с окислением углерода в добавках пиролизной жидкости наблюдалось формирование дополнительной стадии в диапазонах температур 150–300 и 200–400 °С для пиролизной жидкости НШ и ДО, соответственно. Данная стадия связана с испарением и окислением органических компонент пиролизной жидкости. Наиболее ярко она выражена для образцов с максимальной концентрацией пиролизной жидкости, при этом в менее явном виде она наблюдается и для образцов с 5 и 10 мас. % добавками. Для образцов с 10 и 25 мас. % добавками ДО также наблюдались ярко выраженные узкие пики в температурном диапазоне 480–520 °С, соответствующие выделению и окислению высокомолекулярных компонент пиролизной жидкости древесных опилок. Следует отметить, что добавка пиролизной жидкости не изменила температурный диапазон процесса окисления низкорреакционного угля, что может свидетельствовать о независимости процессов окисления компонент исследованных смесей. С другой стороны, следует отметить, что снижение максимальной скорости убыли массы для процесса окисления углерода непропорционально массе добавки, что, напротив,

свидетельствует о наличии взаимодействий между компонентами смеси. Также следует отметить незначительное изменение конечной массы образца, уменьшение которой практически пропорционально

содержанию низкорреакционного угля в смеси. Это свидетельствует о незначительном влиянии добавок пиролизной жидкости на полноту окисления низкорреакционного угля.



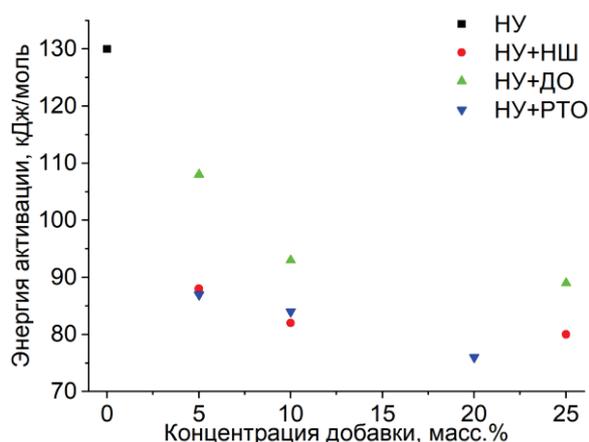
**Рис. 2.** Кривые убыли массы (а, б) и скорости убыли массы (в, г) окисления смесей низкорреакционного угля с пиролизной жидкостью переработки нефтешламов (а, в) и древесных опилок (б, г)

**Fig. 2.** Curves of mass loss (a, b) and mass loss rate (c, d) for oxidation of mixtures of low reactivity coal with pyrolysis liquid from oil sludge (a, c) and sawdust (b, d)

Поскольку физический смысл энергия активации имеет только при рассмотрении химических реакций, данные значения были рассчитаны только для последней стадии убыли массы, сопряженной с окислением углерода низкорреакционного угля. Полученные значения энергии активации представлены на рис. 3. Для более репрезентативной выборки данные значения также были определены и для смесей, полученных на основе аналогичного низкорреакционного угля и пиролизной жидкости переработки резинотехнических изделий, описанной в [9]. Следует отметить, что в [9] максимальная концентрация добавки в смеси, подвергаемой термическому анализу, составляла 20 мас. %.

Для всех исследованных образцов наблюдалось снижение значения энергии активации от 130 кДж/моль для исходного низкорреакционного угля до 80, 89 и 76 для смесей с 25 мас. % с добавкой пиролизной жидкости нефтешлама, древесных опилок и резинотехнических

отходов, соответственно. При этом увеличение концентрации добавки приводит к снижению энергии активации, однако снижение носит нелинейный характер: максимальное снижение достигалось при 5 мас. % добавки, с дальнейшим ростом её концентрации снижение было менее значительным. Также следует отметить, что для пиролизной жидкости резинотехнических отходов (РТО) и НШ, имеющих меньшую плотность и большую теплоту сгорания по сравнению с пиролизной жидкостью ДО, снижение энергии активации окисления было более существенным во всем диапазоне концентраций. Это связано с большим содержанием высокорреакционных жидких органических компонент. Изменение энергии активации окисления низкорреакционного угля в зависимости от концентрации пиролизной жидкости свидетельствует о наличии взаимодействий между данными компонентами.



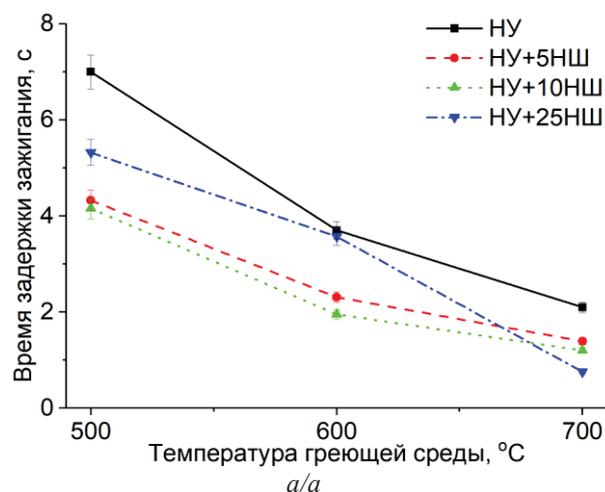
**Рис. 3.** Зависимость энергии активации окисления смесей низкорекционного угля с пиролизной жидкостью различной концентрации: ■ – низкорекционный уголь; ● – низкорекционный уголь с пиролизной жидкостью НШ; ▲ – низкорекционный уголь с пиролизной жидкостью ДО; ▼ – низкорекционный уголь с пиролизной жидкостью РТО (значения приведены для сравнения на основе данных [9])

**Fig. 3.** Dependences of oxidation activation energy of mixtures of low reactivity coal with pyrolysis liquid with different concentrations: ■ – low reactivity coal; ● – low reactivity coal with pyrolysis liquid of oil sludge; ▲ – low reactivity coal with pyrolysis liquid of saw dust; ▼ – low reactivity coal with pyrolysis liquid of rubber waste (values are presented using data presented in [9])

Характеристики зажигания исследованных смесей

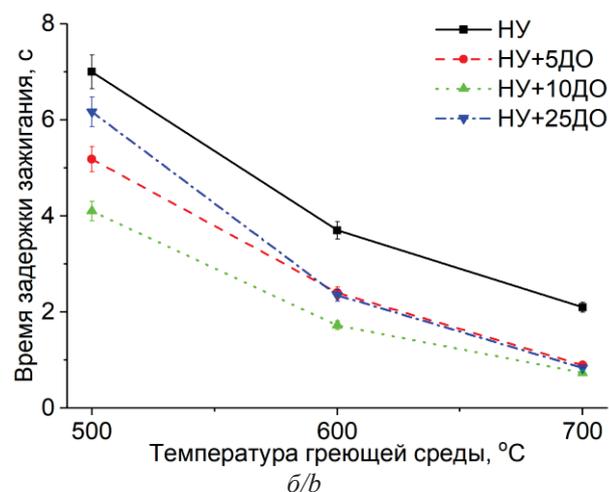
Зависимости времен задержки зажигания исследованных смесей от температуры греющей среды в диапазоне 500–700 °С представлены на рис. 4.

Времена задержки зажигания нелинейно снижались с увеличением температуры греющей среды от 500 до 700 °С для всех исследованных образцов: от



~7 секунд до ~3 секунд для низкорекционного угля и от ~4–6 секунд до ~0,8 секунд при 700 °С. Добавка пиролизной жидкости приводила к снижению времени задержки зажигания относительно исходного образца низкорекционного угля – до 40 % при температуре 500 °С и до 65 % при 700 °С. При этом если при 700 °С с ростом концентрации добавок пиролизной жидкости наблюдалось снижение времени задержки зажигания, то при 500 и 600 °С времена задержки зажигания для образцов с 25 мас. % добавки были выше, чем для составов с 5 и 10 мас. % добавкой. Полученные результаты схожи с данными, представленными в [9], и могут быть объяснены эндотермическим эффектом десорбции компонент пиролизных жидкостей, возникающих в объеме образца низкорекционного угля, и горением легколетучих компонент в удалении от него при 500 °С, что приводит к менее интенсивному нагреву твердой части топлива. В случае меньшей массы добавки или более высокой температуры десорбция пиролизной жидкости происходит быстрее и газообразные продукты горят вблизи низкорекционного угля, что способствует более быстрому зажиганию образца в целом. Неаддитивное поведение различных составов свидетельствует о различном вкладе эндотермического теплового эффекта десорбции пиролизной жидкости и экзотермического эффекта её горения при различных температурах греющей среды, составе и концентрации добавки.

Добавка пиролизной жидкости нефтешлама привела к более существенному снижению времени задержки зажигания, что подтверждает сделанное ранее заключение о её более высокой реакционной способности, а также находится в хорошем согласии с данными кинетического анализа. При температуре 500 °С минимальные времена задержки зажигания ~4 с наблюдались для составов с 10 мас. % добавки пиролизной жидкости нефтешлама и древесных опилок, при температуре 700 °С – для составов с 25 мас. % добавки и составляли ~0,8 с.



**Рис. 4.** Зависимость времени задержки зажигания смесей низкорекционного угля с пиролизной жидкостью переработки нефтешламов (а) и древесных опилок (б) от температуры греющей среды

**Fig. 4.** Dependences of ignition delay times for mixtures of low reactivity coal with pyrolysis liquid from oil sludge (a) and sawdust (b) on heating medium temperature

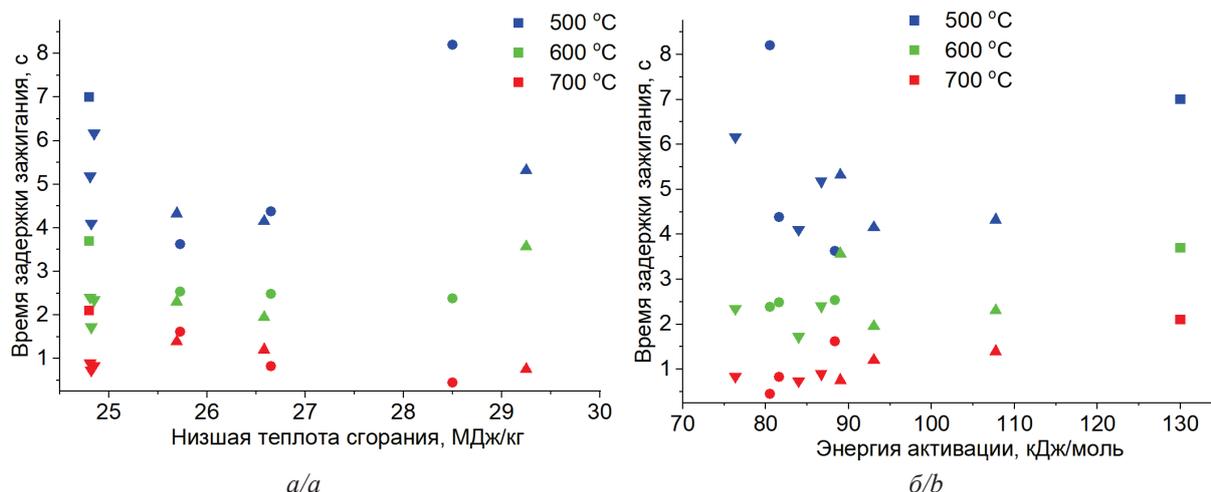
Закономерности загорания исследованных смесей

В [9, 27] была выдвинута гипотеза о независимости реагирования компонент смеси топлива. В таком случае ключевыми характеристиками смесевых топлив являются теплотворная способность и реакционная способность. Реакционная способность топлив в данном случае оценивалась по величине энергии активации реакции окисления. Низшая теплота сгорания смесевых топлив рассчитывалась исходя из предположения об аддитивности данного параметра по формуле:

$$Q_{см} = \frac{x}{100} \cdot Q_{пж} + \frac{(100-x)}{100} \cdot Q_{антр},$$

где  $x$  – концентрация пиролизной жидкости в смеси, мас. %;  $Q_{пж}/Q_{антр}$  – низшая теплота сгорания пиролизной жидкости/низкорреакционного угля, МДж/кг.

Полученные зависимости времени задержки загорания от низшей теплоты сгорания топливной смеси и энергии активации её окисления представлены на рис. 5.



**Рис. 5.** Зависимость времени задержки загорания смесей низкорреакционного угля с пиролизной жидкостью от низшей теплоты сгорания (а) и энергии активации (б): ■ – низкорреакционный уголь, ● – низкорреакционный уголь с пиролизной жидкостью РТО [9], ▲ – низкорреакционный уголь с пиролизной жидкостью НШ, ▼ – низкорреакционный уголь с пиролизной жидкостью НШ; синий – при 500 °С, зеленый – при 600 °С, красный – при 700 °С

**Fig. 5.** Dependences of ignition delay times for mixtures of low reactivity coal with pyrolysis liquid on lower calorific value (a) and activation energy (b): ■ – low reactivity coal, ● – low reactivity coal with pyrolysis liquid of rubber waste [9], ▲ – low reactivity coal with pyrolysis liquid of oil sludge, ▼ – low reactivity coal with pyrolysis liquid of sawdust; blue – at 500 °C, green – at 600 °C, red – at 700 °C

В явном виде очевидная зависимость между теплотой сгорания полученных топливных смесей и временем задержки их загорания не наблюдается. Для температур греющей среды 500 и 600 °С положение экспериментальных точек носит, очевидно, случайный характер, в то время как при 700 °С наблюдается тенденция к снижению времен задержки загорания с ростом низшей теплоты сгорания. При данной температуре очевидным исключением являются точки, соответствующие пиролизной жидкости древесных опилок, находящиеся в левой нижней части графика. Это вызвано низкой теплотой сгорания данной пиролизной жидкости, которая практически идентична теплоте сгорания низкорреакционного угля.

Зависимость времен задержки загорания исследованных смесей от энергии активации носит несколько более явный характер. Видно, что с увеличением энергии активации наблюдается пропорциональный рост времени задержки загорания для результатов, полученных при 600 и 700 °С, в то время как при 500 °С очевидного вида зависимость не наблюдается. При 700 °С данная зависимость носила более очевидный характер, чем при 600 °С. Это может быть связано с меньшим вкладом химических реакций окисле-

ния и большим вкладом процессов теплопереноса в процесс загорания смесей при низкой температуре.

Удовлетворительная точность аппроксимации (значения коэффициента детерминации  $R^2$  более 0,4) была получена только для зависимостей времени задержки загорания от низшей теплоты сгорания при 700 °С (при исключении данных для смеси низкорреакционного угля с пиролизной жидкостью древесных опилок), а также для зависимостей времени задержки загорания от энергии активации при 600 и 700 °С. Вид данных аппроксимационных зависимостей (вместе со значениями коэффициента детерминации  $R^2$ ) представлен ниже:

$$t_{33}^{700} = -0,311 \cdot Q_{см} + 9,511, R^2 = 0,77;$$

$$t_{33}^{600} = 0,0207 \cdot E_a + 0,507, R^2 = 0,48;$$

$$t_{33}^{700} = 0,0286 \cdot E_a - 1,531, R^2 = 0,75,$$

где  $t_{33}^{600}/t_{33}^{700}$  – время задержки загорания при температуре греющей среды 600/700 °С, с;  $Q_{см}$  – низшая теплота сгорания смесевое топлива, МДж/кг;  $E_a$  – энергия активации реакции окисления, кДж/моль.

Полученная зависимость времени задержки загорания от низшей теплоты сгорания при 700 °С имеет удовлетворительную точность ( $R^2 > 0,7$ ) и позволяет осуществлять относительно простую предиктивную оценку параметров загорания. К недостатку данной зависимости следует отнести её ограниченность – данная зависимость была получена применительно к пиролизным жидкостям нефтешлама и резинотехнических отходов, имеющих высокую теплоту сгорания (42,6 и 43,3 МДж/кг, соответственно). Это косвенно подтверждает независимый характер действия компонент рассмотренной топливной смеси при 700 °С.

Для оценки влияния пиролизной жидкости древесных опилок с низкой теплотой сгорания данная зависимость не может быть применена. Зависимости времен задержки загорания от энергии активации соответствующей реакции носили более универсальный характер, т. к. позволяли предсказать параметры смесей низкорекционного угля со всеми пиролизными маслами. Это позволяет сделать вывод о большем вкладе реакций окисления низкорекционного угля в процесс загорания. При этом, поскольку зависимость при 700 °С имела более высокое значение  $R^2$ , чем при 600 °С, можно сделать вывод о более значительном вкладе гетерогенных реакций окисления в процесс загорания.

#### Заключение

Определены характеристики загорания смесевых топлив на основе смесей низкорекционного угля с пиролизной жидкостью переработки нефтешламов и древесных опилок. Были определены теплотехнические характеристики данных веществ, исследованы процессы окисления в условиях термогравиметрического анализатора и характеристики загорания в условиях экспериментального стенда для топливных смесей с различной концентрацией пиролизной жидкости в диапазоне от 0 до 25 мас. %.

Установлено, что добавка пиролизной жидкости не привела к значительному изменению температурных диапазонов отдельных стадий процессов окисления, при этом изменения скоростей реакции были непропорциональны концентрации добавки, что свидетельствует о наличии взаимодействия между твердыми и жидкими компонентами смесей. Наибольшее снижение достигалось при 10 мас. % добавки пиролизной жидкости для всех исследованных составов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spencer D. Statistical review of world energy. 2022. URL: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html> (дата обращения 01.11.2022).
2. Технологические решения по утилизации жидких продуктов медленного пиролиза древесной биомассы / К.В. Слюсарский, К.Б. Ларионов, Е.Н. Ивашкина, А.С. Заворин, В.Е. Губин // Известия томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 12. – С. 173–188.
3. Biomass pyrolysis technologies for value-added products: a state-of-the-art review / A.N. Amenaghawon, C.L. Anyalewechi, C.O. Okieimen, H.S. Kusuma // Environment, Development and Sustainability. – 2023. – V. 23. – P. 14324–14378.
4. World's largest biofuel and pellet plants - geographic distribution, capacity share, and feedstock supply / K. Kuparinen, J. Heinimö,

Наиболее значительные результаты достигались при использовании добавки пиролизной жидкости переработки нефтешламов

Аналогичные результаты были получены в отношении характеристик загорания исследованных составов: добавки пиролизной жидкости переработки нефтешлама и древесных опилок в количестве 5, 10 и 25 мас. % позволили снизить времена задержки загорания до 35 и 65 % при температурах греющей среды 500 и 700 °С, соответственно. Установлено, что наибольшее снижение при температурах 500 и 600 °С достигается при 10 мас. % добавки, в то время как при 700 °С максимальное снижение было зафиксировано при максимальной концентрации пиролизной жидкости в образце. Более значительное снижение времени задержки загорания в среднем также достигалось при использовании пиролизной жидкости нефтешлама.

Были проанализированы зависимости времен задержки загорания смесей низкорекционного угля с пиролизной жидкостью различного происхождения и концентрации от низшей теплоты сгорания и энергии активации окисления. Аппроксимационные прямые с удовлетворительным значением коэффициента детерминации  $R^2 > 0,4$  были получены только для зависимостей времен задержки загорания от теплоты сгорания образца при 700 °С (исключая данные для пиролизной жидкости древесных опилок с низкой теплотой сгорания), а также от энергии активации окисления при 600 и 700 °С. Это свидетельствует об аддитивном характере взаимодействия низкорекционного угля с пиролизной жидкостью при высоких температурах, в то время как при более низких температурах определяющими являются параметры её десорбции и теплообмена.

Полученные данные могут быть использованы для более эффективного сжигания пиролизной жидкости в составе смеси с низкорекционным углем на объектах пиролизной переработки различных материалов, а также для разработки соответствующих горелочных устройств, котлоагрегатов и соответствующих алгоритмов управления для поддержания стабильности горения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ (проект № МК-2563.2022.1.2).*

- E. Vakkilainen // Biofuels, Bioproducts and Biorefining. – 2014. – V. 8. – P. 747–754.
5. Теплофизическое обоснование пиролизической переработки возобновляемой биомассы за счет теплоты разложения / А.В. Астафьев, Р.Б. Табакаев, Н.А. Языков, А.С. Заворин // Известия томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 6. – С. 7–18.
6. Modification of bitumen binder by the liquid products of wood fast pyrolysis / S. Zabelkin, G. Bikbulatova, A. Grachev, V. Bashkirov, S. Burenkov, A. Makarov // Road Materials and Pavement Design. – 2019. – V. 20. – P. 1182–1200.
7. Ma Y., Gong X., Wang C. Research progress in wood adhesives // Chemistry and Industry of Forest Products. – 2020. – V. 40. – P. 1–15.
8. Preliminary study on fungicide and sorption effects of fast pyrolysis liquids used as wood preservative / D. Meier,

- B. Andersons, I. Irbe, J. Chirkova, O. Faix // Progress in Thermochemical Biomass Conversion. – 2008. – P. 1550–1563.
9. Activation of low reactivity coal combustion using pyrolysis oil from thermal conversion of waste car tires / K.B. Larionov, K.V. Slyusarskiy, S.A. Tsubulskiy, A.Z. Kaltaev, N.I. Berezikov, A.S. Gorshkov, S. V. Lavrinenko, V.E. Gubin // ACS Omega. – 2021. – V. 6. – P. 19731–19739.
  10. Makarevich Y., Papin A., Domru E. Use of solid carbon residue of tire pyrolysis as an adsorbent for organic substances removal from water // E3S Web of Conferences. – 2019. – V. 105. – P. 02027.1-6.
  11. Heating rate and temperature effects on pyrolysis products from live wildland fuels / M.S. Safdari, E. Amini, D.R. Weise, T.H. Fletcher // Fuel. – 2019. – V. 242. – P. 295–304.
  12. Thermochemical conversion of municipal solid waste into energy and hydrogen: a review / R. Nandhini, D. Berslin, B. Sivaprakash, N. Rajamohan, D.-V.N. Vo // Environmental Chemistry Letters. – 2022. – V. 20. – P. 1645–1669.
  13. Потенциальные пути применения продуктов термического разложения отходов элеватора / Г.П. Бикбулатова, А.Р. Валеева, А.М. Сабирзянова, С.А. Забелкин // Молодежь и наука: шаг к успеху. – Курск: Юго-западный государственный университет, 2021. – С. 69–72.
  14. Seljak T., Širok B., Katrašnik T. Advanced fuels for gas turbines: Fuel system corrosion, hot path deposit formation and emissions // Energy Conversion and Management. – 2016. – V. 125. – P. 40–50.
  15. ASTM- D7544-12. Standard Specification for Pyrolysis Liquid Biofuel. – ASTM, 2017. – 5 p.
  16. Norms, standards, and legislation for fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass / A. Oasmaa, B. Van De Beld, P. Saari, D.C. Elliott, Y. Solantausta // Energy and Fuels. – 2015. – V. 29. – P. 2471–2484.
  17. Biomass pyrolysis technologies for value-added products: a state-of-the-art review / A.N. Amenaghawon, C.L. Anyalewechi, C.O. Okieimen, H.S. Kusuma // Environment, Development and Sustainability. – 2021. – V. 23. – P. 14324–14378.
  18. The mixtures of bio-oil derived from different biomass and coal/char as biofuels: Combustion characteristics / P. Feng, X. Li, J. Wang, J. Li, H. Wang, L. He // Energy. – 2021. – V. 224. – P. 120–132.
  19. Process for producing coke product: Patent 1350494 USA. Fil. 26.01.1971; Publ. 18.04.1974.
  20. On the self-heating behavior of upgraded biochar pellets blended with pyrolysis oil: Effects of process parameters / L. Riva, A. Cardarelli, G.J. Andersen, T.V. Буо, M. Barbanera, P. Bartocci, F. Fantozzi, H.K. Nielsen // Fuel. – 2020. – V. 278. – P. 118395.1-11.
  21. Energy recycling of pyrolysis water as a part of coal-water fuel / K.B. Larionov, D.V. Gvozdyakov, A.V. Zenkov, A.Z. Kaltaev, A.A. Ulko, V.E. Gubin // International Journal of Energy Research. – 2021. – V. 45. – P. 14895–14909.
  22. Composition of a gas and ash mixture formed during the pyrolysis and combustion of coal-water slurries containing petrochemicals / V.V. Dorokhov, G.V. Kuznetsov, G.S. Nyashina, P.A. Strizhak // Environmental Pollution. – 2021. – V. 285. – P. 117390.1-14.
  23. Nyashina G.S., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Effects of plant additives on the concentration of sulfur and nitrogen oxides in the combustion products of coal-water slurries containing petrochemicals // Environmental Pollution. – 2020. – V. 258. – P. 113682.1-10.
  24. Combustion dynamics of droplets of aqueous slurries based on coal slime and waste oil / K.Y. Vershinina, V. V. Dorokhov, D.S. Romanov, P.A. Strizhak // Journal of the Energy Institute. – 2022. – V. 104. – P. 98–111.
  25. Особенности загорания витающих капель органоводоугольных топлив, приготовленных из типичных отходоугле- и нефтепереработки / Т.Р. Валиуллин, К.Ю. Вершинина, Д.О. Глушков, С.А. Шевырѐв // Кокс и химия. – 2017. – Т. 60. – № 5. – С. 40–48.
  26. Impregnation of different coals and biomass with rapeseed oil for intensifying their ignition in a heated air stream during oil-free boiler start-up / D.V. Feoktistov, D.O. Glushkov, A.E. Nurpeis, E.G. Orlova, A.S. Samoilo, A.M. Zhizhaev, A.V. Zhuikov // Fuel Processing Technology. – 2022. – V. 236. – P. 107422.1-19.
  27. Mathematical model simulating the ignition of a droplet of coal water slurry containing petrochemicals / D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak, S.V. Syrodoy // Energy. – 2018. – V. 150. – P. 262–275.
  28. Intensification of ignition and combustion processes of low-reaction solid fuels by liquid hydrocarbons / N.I. Berezikov, A.S. Gorshkov, A. V. Zenkov, K.B. Larionov // AIP Conference Proceedings. – 2021. – V. 2422. – P. 030001.1-5.
  29. Coats A.W., Redfern J.P. Kinetic parameters from thermogravimetric data // Nature. – 1964. – V. 201. – P. 68–69.
  30. Conditions and characteristics of mixed fuel granules ignition based on coal and finely dispersed wood / G.V. Kuznetsov, S.A. Yankovsky, A.A. Tolokolnikov, A.V. Zenkov, I.V. // Energy. – 2020. – V. 194. – P. 116896.1-9.

Поступила 02.11.2022 г.

Прошла рецензирование 22.11.2022 г.

#### Информация об авторах

**Слюсарский К.В.**, кандидат физико-математических наук, доцент научно-образовательный центр И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Ларионов К.Б.**, кандидат технических наук, заведующий лабораторией Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева.

**Асильбеков А.**, инженер организационного отдела Инженерной школы энергетики Томского политехнического университета.

**Шуатаев М.К.**, студент научно-образовательный центр И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 620.92

## STUDY ON OXIDATION AND IGNITION OF MIXTURES OF PYROLYSIS LIQUIDS WITH LOW-REACTIVITY COAL

Konstantin V. Slyusarsky<sup>1</sup>,  
slyuskonst@gmail.com

Kirill B. Larionov<sup>2</sup>,  
laryk070@gmail.com

Askar Asilbekov<sup>1</sup>,  
aka2@tpu.ru

Merlan K. Shuataev<sup>1</sup>,  
mks11@tpu.ru

<sup>1</sup> National Research Tomsk Polytechnic University,  
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

<sup>2</sup> T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University,  
28, Vesennaya street, Kemerovo, 650000, Russia.

**The relevance** of the work is determined by a wide interest in the technologies of pyrolysis of waste of various origin and the need to increase their effectiveness. Since pyrolysis liquid is an obligatory product of pyrolysis with yield up to 70 % of the mass of the raw material, its combustion is one of the essential conditions for maintaining the energy sufficiency of almost any technology. Problems with direct burning of such liquid are associated, majorly, with the instability of its properties and low calorific value. Its combustion in the mixture with traditional solid fuel allows leveling these shortcomings, which determines interest in the study on abovementioned processes.

**Purpose:** determining the parameters of ignition and combustion of low reactivity coal mixtures with two different samples of pyrolysis liquids obtained at industrial pyrolysis enterprises, which use oil sludge and wood sawdust, as well as the identification of the relationships between the ignition parameters and the characteristics of fuel mixtures.

**Methods.** Study on the properties of the component of used fuels was carried out using standard techniques. The oxidation parameters were determined by thermogravimetric analysis, and the data obtained were processed by the Coats–Redfern method. The characteristics of the ignition and combustion of fuel mixtures were determined using the experimental setup of fuel ignition in conditions similar to industrial equipment.

**Results.** The properties of the studied low reactivity coal and two samples of pyrolysis liquid were determined, in particular, the values of the lower calorific value, ash content, as well as their elemental composition were determined. In the conditions of thermal analysis, the characteristics of the oxidation of the mixtures of low reactivity coal with pyrolysis liquids with a concentration of the latter equal to 5, 10 and 25 wt. % were investigated. It was established that the additive of pyrolysis oil did not lead to a significant change in the temperature ranges of the individual stages of the low reactivity coal oxidation, while the promotional effect of the additive was found, which consisted in a disproportionate reduction in the reaction rate compared to the composition of the fuel mixture. This conclusion was confirmed by a decrease in the value of activation energy for low reactivity coal as part of a mixture with pyrolysis oil. The addition of pyrolysis liquid also led to a decrease in the ignition delay time up to 65 %, while the maximum effect was achieved at 10 wt. % of the additive at 500 and 600 °C, and at 25 wt. % at 700 °C. A linear dependence of the ignition delay time on the lower calorific value was observed at 700 °C for mixtures of low reactivity coal with pyrolysis liquid from oil sludge and rubber waste. A similar relationship was observed between the activation energy for the mixture and the ignition delay time at 600 and 700 °C for all considered pyrolysis liquids.

### Key words:

Pyrolysis, pyrolysis liquid, ignition, combustion, activation energy, lower calorific value.

*The study was realized with financial support of Grant of the President of the Russian Federation (project no. MK-2563.2022.1.2).*

### REFERENCES

1. *Statistical review of world energy*. 2022. Available at: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html> (accessed 1 November 2022).
2. Slyusarsky K.V., Larionov K.B., Ivashkina E.N., Zavorin A.S., Gubin V.E. Technological solutions for utilization of liquid products of slow wood biomass pyrolysis. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 12, pp. 173–188. In Rus.
3. Amenaghawon A.N., Anyalewechi C.L., Okieimen C.O., Kusuma H.S. Biomass pyrolysis technologies for value-added products: a state-of-the-art review. *Environment, Development and Sustainability*, 2021, vol. 23, pp. 14324–14378.
4. Kuparinen K., Heinimö J., Vakkilainen E. World's largest biofuel and pellet plants – geographic distribution, capacity share, and feedstock supply. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2014, vol. 8, pp. 747–754.
5. Astafev A.V., Tabakaev R.B., Yazykov N.A., Zavorin A.S. Thermophysical substantiation of renewable biomass pyrolytic processing due to heat decomposition. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, pp. 7–18. In Rus.
6. Zabelkin S., Bikbulatova G., Grachev A., Bashkirov V., Burenkov S., Makarov A. Modification of bitumen binder by the liquid products of wood fast pyrolysis. *Road Materials and Pavement Design*, 2019, vol. 20, pp. 1182–1200.
7. Ma Y., Gong X., Wang C. Research Progress in Wood Adhesives. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2020, vol. 40, pp. 1–15.
8. Mazedo B. Fungicidal value of wood tar from pyrolysis of treated wood. *Waste management*, 2007, vol. 27, pp. 461–465.

9. Larionov K.B., Slyusarskiy K. V., Tsibulskiy S.A., Kaltaev A.Z., Berezikov N.I., Gorshkov A.S., Lavrinenko S. V., Gubin V.E. Activation of Low reactivity coal Combustion Using Pyrolysis Oil from Thermal Conversion of Waste Car Tires. *ACS Omega*, 2021, vol. 6, pp. 19731–19739. In Rus.
10. Makarevich Y., Papin A., Domru E. Use of solid carbon residue of tire pyrolysis as an adsorbent for organic substances removal from water. *E3S Web Conference*, 2019, vol. 105, pp. 02027.1-6.
11. Safdari M.S., Amini E., Weise D.R., Fletcher T.H. Heating rate and temperature effects on pyrolysis products from live wildland fuels. *Fuel*, 2019, vol. 242, pp. 295–304.
12. Nandhini R., Berslin D., Sivaprakash B., Rajamohan N., Vo D.-V.N. Thermochemical conversion of municipal solid waste into energy and hydrogen: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, vol. 20, pp. 1645–1669.
13. Bikbulatova G.R., Valeeva A.R., Sabirzyanova A.M., Zabelkin S.S. Potentsialnye pyti primeneniya produktov termicheskogo razlozheniya otkhodov elevatora [Potential ways of application of products of thermal decomposition of elevator waste]. *Molodezh i nauka: shag k uspekhu* [Youth and science: step to success]. Kirsk, South-West university Publ., 2021. 69–72.
14. Seljak T., Širok B., Katrašnik T. Advanced fuels for gas turbines: Fuel system corrosion, hot path deposit formation and emissions. *Energy Conversion Management*, 2016, vol. 125, pp. 40–50.
15. ASTM-D7544-12 *Standard Specification for Pyrolysis Liquid Bio-fuel*; 2017. 5 p.
16. Oasmaa A., Van De Beld B., Saari P., Elliott D.C., Solantausta Y. Norms, standards, and legislation for fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. *Energy and Fuels*, 2015, vol. 29, pp. 2471–2484.
17. Amenaghawon A.N., Anyalewechi C.L., Okieimen C.O., Kusuma H.S. Biomass pyrolysis technologies for value-added products: a state-of-the-art review. *Environment, Development and Sustainability*, 2021, vol. 23, pp. 14324–14378.
18. Feng P., Li X., Wang J., Li J., Wang H., He L. The mixtures of bio-oil derived from different biomass and coal/char as biofuels: Combustion characteristics. *Energy*, 2021, vol. 224, pp. 120–132.
19. Pullman Inc. *Process for producing coke product*. Cox. Patent 1350494 USA, 1974.
20. Riva L., Cardarelli A., Andersen G.J., Buø T.V., Barbanera M., Bartocci P., Fantozzi F., Nielsen H.K. On the self-heating behavior of upgraded biochar pellets blended with pyrolysis oil: Effects of process parameters. *Fuel*, 2020, vol. 278, pp. 118395.1-11.
21. Larionov K.B., Gvozdyakov D.V., Zenkov A.V., Kaltaev A.Z., Ulko A.A., Gubin V.E. Energy recycling of pyrolysis water as a part of coal-water fuel. *International Journal of Energy Research*, 2021, vol. 45, pp. 14895–14909.
22. Dorokhov V.V., Kuznetsov G.V., Nyashina G.S., Strizhak P.A. Composition of a gas and ash mixture formed during the pyrolysis and combustion of coal-water slurries containing petrochemicals. *Environmental Pollution*, 2021, vol. 285, pp. 117390.1-14.
23. Nyashina G.S., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Effects of plant additives on the concentration of sulfur and nitrogen oxides in the combustion products of coal-water slurries containing petrochemicals. *Environmental Pollution*, 2020, vol. 258, pp. 113682.1-10.
24. Vershinina K.Y., Dorokhov V. V., Romanov D.S., Strizhak P.A. Combustion dynamics of droplets of aqueous slurries based on coal slime and waste oil. *Journal of the Energy Institute*, 2022, vol. 104, pp. 98–111.
25. Valiullin T.R., Vershinina K.Yu., Glushkov D.O., Shevyrev S.A. Droplet ignition of coal-water slurries prepared from typical coal- and oil-processing wastes. *Coke and Chemistry*, 2017, vol. 60, pp. 40–48. In Rus.
26. Feoktistov D.V., Glushkov D.O., Nurpeiis A.E., Orlova E.G., Samoilo A.S., Zhizhaev A.M., Zhuikov A.V. Impregnation of different coals and biomass with rapeseed oil for intensifying their ignition in a heated air stream during oil-free boiler start-up. *Fuel Processing Technology*, 2022, vol. 236, pp. 107422.1-19.
27. Glushkov D.O., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A., Syrodoy S.V. Mathematical model simulating the ignition of a droplet of coal water slurry containing petrochemicals. *Energy*, 2018, vol. 150, pp. 262–275.
28. Berezikov N.I., Gorshkov A.S., Zenkov A.V., Larionov K.B. Intensification of ignition and combustion processes of low-reaction solid fuels by liquid hydrocarbons. *AIP Conference Proceedings*, 2021, vol. 2422, pp. 030001.1-5.
29. Coats A.W., Redfern J.P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 1964, vol. 201, pp. 68–69.
30. Kuznetsov G.V., Yankovsky S.A., Tolokolnikov A.A., Zenkov A.V., Cherednik I.V. Conditions and characteristics of mixed fuel granules ignition based on coal and finely dispersed wood. *Energy*, 2020, vol. 194, pp. 116896.1-9.

Received: 2 November 2022.

Reviewed: 22 November 2022.

#### Information about the authors

*Konstantin V. Slyusarsky*, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

*Kirill B. Larionov*, Cand. Sc., head of the laboratory, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University.

*Askar Asilbekov*, engineer, National Research Tomsk Polytechnic University.

*Merlan K. Shuataev*, student, National Research Tomsk Polytechnic University.