

УДК 620.92
DOI: 10.18799/24131830/2024/2/4458
Шифр специальности ВАК: 01.03.17

Влияние способа приготовления смесей пиролизной жидкости с углем на характеристики ее зажигания и горения

К.В. Слюсарский✉, А. Асильбеков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉slyuskonst@gmail.com

Аннотация. *Актуальность* исследования заключается в необходимости разработки технологических решений для повышения конкурентоспособности пиролизной переработки различных отходов. Сжигание пиролизной жидкости в составе смеси с углем является одним из подобных решений, позволяющим стабилизировать свойства полученного топлива и использовать его в стандартном энергетическом оборудовании. *Цель:* определение влияния способа приготовления смеси пиролизной жидкости и низкосортного угля на характеристики его зажигания и горения, а также на состав выделяющихся газофазных продуктов в зависимости от температуры греющей среды и концентрации добавки. *Методы.* Характеристики пиролиза и окисления исследовались с помощью термогравиметрического анализа, а расчет констант формальной кинетики – с помощью метода Коатс–Рэдферна. Образцы смесевых топлив готовились методами равномерного смешения и поверхностного смачивания пиролизной жидкости переработки резины и низкосортного угля. Характеристики зажигания и горения определены с использованием экспериментального стенда, а состав газофазных продуктов горения – с помощью проточного газоанализатора. *Результаты.* Были определены закономерности пиролиза и окисления пиролизной жидкости, а также значения констант формальной кинетики, свидетельствующие о физическом характере факторов, определяющих скорость данных процессов. Установлено, что при 600 °С зажигание исследованных смесей слабо зависело от концентрации пиролизной жидкости, в то время как при 700 и 800 °С зависимость носила линейный характер, причем различия между образцами, приготовленными по разным методикам, были незначительными. Для образцов, полученных методом поверхностного смачивания, горение добавки происходило в газовой фазе вблизи поверхности образца, в то время как для образцов, полученных методом равномерного смешения, оно осуществлялось преимущественно в объеме засыпки. Это приводило к более интенсивному и полному выгоранию угля в составе данных композиций за счет более равномерного тепловыделения и инициации частиц угля. Концентрационные кривые выделения NO, CO и CO₂ продемонстрировали аддитивный характер поведения компонент топливной смеси в отношении выделяющихся газофазных продуктов горения, а также отсутствие существенных нелинейных эффектов во всем исследованном диапазоне температур и концентраций добавки.

Ключевые слова: пиролизная жидкость, зажигание, газофазные продукты, равномерное смешение, поверхностное смачивание

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

Для цитирования: Слюсарский К.В., Асильбеков А. Влияние способа приготовления смесей пиролизной жидкости с углем на характеристики ее зажигания и горения // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 2. – С. 25–36. DOI: 10.18799/24131830/2024/2/4458

UDC 620.92
DOI: 10.18799/24131830/2024/2/4458

Effect of preparation method of pyrolysis liquid mixed with coal on its ignition and combustion characteristics

K.V. Slyusarsky✉, A. Asilbekov

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉slyuskonst@gmail.com

Abstract. Relevance. The need to develop technological solutions to increase the competitiveness of pyrolysis processing of various wastes. Combustion of pyrolysis liquid in a mixture with coal is one of these solutions, which makes it possible to stabilize the properties of the obtained fuel and use in standard energy equipment. **Aim.** To determine the influence of the method of preparing a mixture of pyrolysis liquid and low-grade coal on its ignition and combustion characteristics, as well as on composition of the released gas-phase products, depending on the temperature of heating medium and concentration of the additive. **Methods.** Pyrolysis and oxidation characteristics were studied using thermogravimetric analysis, and formal kinetic constants were calculated using the Coates–Radfern method. Samples of mixed fuels were prepared by the methods of homogeneous mixing and surface wetting of pyrolysis liquid of rubber processing and low-grade coal. Ignition and combustion characteristics were determined using an experimental stand, and composition of gas-phase combustion products was determined using once-through gas analyzer. **Results.** The authors have determined the features of pyrolysis and oxidation of the pyrolysis liquid as well as the values of formal kinetics constants, indicating the physical nature of the factors that defining the rate of these processes. It was found that at 600°C the ignition of the studied mixtures weakly depended on concentration of the additive, while at 700 and 800°C the dependence was linear, and the differences between the samples prepared using different methods were insignificant. For samples obtained by the method of surface wetting, combustion of the additive occurred in the gas phase near the surface of the sample. For the samples obtained by the method of uniform mixing, it occurred predominantly in the bulk of the backfill. This led to more intense and complete coal combustion in these compositions due to more uniform releasing of heat and initiation of coal particles. The concentration curves of the NO, CO and CO₂ release demonstrated, that behavior of the fuel mixture components was additive in terms of released gas-phase combustion products, as well as the absence of significant nonlinear effects over the entire studied range of temperatures and additive concentrations.

Keywords: pyrolysis liquid, ignition, gas-phase products, surface wetting, homogeneous mixing

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

For citation: Slyusarsky K.V., Asilbekov A. Effect of preparation method of pyrolysis liquid mixed with coal on its ignition and combustion characteristics. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 2, pp. 25–36. DOI: 10.18799/24131830/2024/2/4458

Введение

Более широкое внедрение углерод-нейтральных топлив различного вида в современную энергетику является устойчивым трендом последних лет, связанным с необходимостью снижения выбросов парниковых газов в окружающую среду. В настоящее время биотопливо (в т. ч. отходы) обеспечивает порядка 10 % общемирового потребления первичной энергии, что составляет 56 ЭДж [1]. По прогнозам, к 2060 г. данное значение вырастет более чем в три раза. При этом следует отметить исключительные среди возобновляемых источников энергии стабильность и доступность данных топлив [2], что делает его особенно подходящим для целей теплоснабжения, преимущественно путем сжигания [3]. При этом основными ограничениями для их повсеместного и экономически целесообразного использования являются высокое содержание балласта и низкая энергоёмкость, что повышает стоимость транспортировки и ограничивает эффективный радиус энергоснабжения [3]. В связи с этим в последнее время все больший интерес привлекают технологии пиролизной переработки отходов и биомассы благодаря возможности получения продуктов с высокой добавленной стоимостью и энергоёмкостью [4]. Глубокая переработка указанных веществ позволит обеспечить их более широкое вовлечение в различные области энергетики, транспорта и промышленности для замещения ископаемых топлив [5].

В результате пиролиза формируются продукты в твердой, жидкой и газовой фазах, пригодные для использования в качестве энергетического топлива [6]. При этом их сжигание сопряжено с определенными проблемами, вызванными отличными от традиционных ископаемых топлив свойствами [7], в первую очередь – низкой теплотой сгорания и нестабильностью теплофизических свойств. Стабилизация указанных характеристик путем использования пиролизной жидкости в составе смесей с традиционным жидким топливом является распространенным техническим решением [8, 9], при этом в последнее время все больший интерес привлекают технологические решения по сжиганию данных веществ вместе с различными твердыми топливами. В литературе также отмечается, что применение смесевых топлив позволяет достигать синергетических эффектов в части неаддитивного снижения температур зажигания и повышения реакционной способности [10, 11]. При этом комплексность возникающих эффектов существенно усложняет определение характеристик полученных смесей.

В [12] указано, что температуры зажигания смесей кокса пиролизной переработки биомассы повышались при добавлении различных пиролизных жидкостей, при этом отмечалось неаддитивное поведение относительно свойств использованной добавки. При этом наблюдаемый эффект менялся в зависимости от метода исследования – для опреде-

ленных посредством термогравиметрии значений наблюдалась большая волатильность, чем для значений, полученных посредством измерений в муфельной печи. В [13] отмечается, что данные результаты могут быть вызваны преимущественно газофазным механизмом зажигания в печи в отличие от камеры термоанализатора. При этом смеси пиролизного масла с древесным углем зажигались при меньшей температуре, чем исходная жидкость, вне зависимости от использованного метода. Аналогичные результаты представлены в [14] для пеллетированных смесей древесного угля с пиролизной жидкостью при низких температурах, соответствующих условиям самовозгорания топлива при его хранении. Отмечалось, что содержание летучих было ключевым фактором, определяющим данную величину, причем влияние концентрации жидкого компонента на температуры зажигания и интенсивного горения было наиболее сильным, а соответствующая зависимость носила линейный характер. В [15] в ходе исследования влияния добавок пиролизной жидкости на реакционную способность кокса, полученного в результате термической конверсии отходов переработки древесины и пшеницы, было установлено, что характеристики древесного кокса практически не изменились, в то время как для кокса сельхозотходов наблюдалось существенное снижение скорости реакции. В [16] также отмечается сложный характер поведения смесей высокорекреационного угля с нефтью в диапазоне концентраций последней от 0 до 20 мас. %. Отмечалось, что минимальная температура зажигания достигалась для образцов с 10 мас. % добавки, максимальная интенсивность горения – для исходного угля без добавок, а наиболее полное выгорание – для образца с 25 мас. % нефти (при этом наибольшая зольность была зафиксирована для образца с 2 мас. % добавки). В [17] отмечается отсутствие явно выраженной зависимости между минимальной температурой зажигания, временем задержки зажигания смесей угля с различными фракциями пиролизной жидкости и теплотворной способностью полученной смеси.

Существует несколько возможных технологических решений для приготовления смесей на основе пиролизной жидкости и различного твердого топлива. Наиболее очевидным является параллельная подача разных топлив с использованием соответствующих горелок. Например, в [18] предлагается совместное сжигание обогащенной кальцием пиролизной жидкости в камерах сгорания, использующих твердое топливо, для снижения выбросов оксидов серы. При этом положительный эффект достигается за счет макроскопического взаимодействия между компонентами в топке, и синергетические эффекты не возникают. Достаточно проработ-

танным решением является применение смесей органических жидкостей совместно с углем и водой в составе органоводоугольных топлив [19]. Применительно к процессам их сжигания отмечается ряд неаддитивных относительно состава смеси эффектов в отношении времен задержки зажигания. В результате оценки влияния метода приготовления органоводоугольного топлива (в частности – продолжительности кавитационного воздействия [20]) было установлено, что оно существенно влияет на характеристики полученных топлив. Комплексность возникающих при этом процессов предопределила преимущественно эмпирический характер подобных исследований. В [12], в свою очередь, предлагается использовать смесь мелкодисперсного кокса и труднокипящей фракции, полученной в результате дистилляции пиролизной жидкости с содержанием последней до 60 мас. %. При этом отмечается сложный характер взаимодействия между компонентами подобных смесей, приводящих к возникновению синергетических эффектов в части изменения температур зажигания и полноты сгорания топлив. Аналогичные результаты приведены в [21] в отношении смесей четырех видов угля с органическим маслом в различной концентрации, полученных путем вымачивания угля до достижения предельной емкости. Отмечалось нелинейное снижение времен задержки зажигания и повышение полноты выгорания всех топлив. Наибольший эффект (как в абсолютном, так и относительном выражении) наблюдался для каменного угля, величина добавки масла для которого была наименьшей. Другим возможным способом введения пиролизной жидкости в состав угольного топлива, предложенным в [22] применительно к слоевым котлам с подвижным шнеком, является её распыление по поверхности топлива перед его подачей в топку. Исследования по влиянию способа внесения жидкой фракции в состав смесевоего топлива на основе угля в литературе в настоящее время не представлены.

В связи со сказанным выше была сформулирована цель данной работы – проведение исследования влияния способа приготовления смесевоего топлива на основе угля и пиролизной жидкости на характеристики его зажигания и горения, а также на закономерности выделения газофазных продуктов горения.

Методика исследования

Объект исследования

В качестве низкорекреационного твердого топлива был выбран низкосортный уголь Красногорского месторождения (Кемеровская область). Данное топливо достаточно хорошо исследовано в контексте его поведения при зажигании и горении в со-

ставе смеси с жидкими продуктами пиролиза. Детально свойства данного топлива представлены в [23]. Основные характеристики приведены в табл. 1. Для экспериментальных исследований исходный образец топлива измельчался и просеивался через сито с размером ячейки 80 мкм. Образец пиролизной жидкости был получен в результате конденсации парогазовой смеси, выделяющейся в ходе медленного пиролиза измельченных покрышек в самоизолирующей среде остаточного воздуха. Свойства полученной жидкости определялись с помощью стандартных методик, используемых для жидких углеводородных топлив, приведенных в [24]. Значения основных характеристик свидетельствуют о том, что свойства полученной жидкости являются достаточно типичными для жидких продуктов переработки резинотехнических изделий. Следует отметить более высокую теплотворную способность пиролизной жидкости по сравнению с исследованным углем, что позволит получить большую температуру в ядре горения при совместном сжигании. Значительное содержание легколетучих веществ (с температурой кипения до 300 °С) также позволяет сделать вывод о его более высокой реакционной способности. Следует отметить относительно высокую зольность образца пиролизной жидкости, что связано с присутствием абляционных твердых частиц в составе выделяющихся парогазовых продуктов.

Таблица 1. Характеристики исследованных низкосортного угля и пиролизной жидкости

Table 1. Characteristics of the studied low-grade coal and pyrolysis liquid

Низкосортный уголь/Low-grade coal					
Влажность Moisture W^a	Зольность Ash content A^d	Выход летучих веществ Yield of volatile substances V^{daf}	Низшая теплота сгорания Q_f^f , МДж/кг Lower calorific value Q_f^f , MJ/kg		
мас. %/wt %					
2,1	17,7	7,2	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	
Пиролизная жидкость/Pyrolysis liquid					
Содержание воды Water content W^a	Зольность Ash content A^d	Температура вспышки Flash point	Фракционный состав, об. % Fractional composition, vol. %		
мас. %/wt %		°С	<300 °С	300–400 °С	>400 °С
0,9	5,8	82	10	20	70
Элементный состав ^{daf} , мас. %/Elemental composition ^{daf} , wt %					
C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf}	
86,5	11,0	0,5	0,5	1,5	

Термогравиметрический анализ

Для определения кинетических характеристик процессов пиролиза и окисления полученной пиролизной жидкости проводилось исследование с помощью термогравиметрического анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия). Измерения проводились для навесок массой ~5 мг в температурном диапазоне 50–1000 °С при скорости нагрева 10 °С/мин в среде азота (для пиролиза) и воздуха (для окисления) с расходом 150 мл/мин. Кинетические параметры соответствующих процессов определялись с помощью метода Коатс–Рэдферна [25]:

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

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

Степень конверсии определялась по следующей формуле:

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

где m_0 – начальная масса образца, г; $m(t)$ – масса образца в момент времени t , г; m_k – масса образца в конечный момент измерений (в данном случае данная масса равнялась массе образца в момент достижения 1000 °С), г.

Экспериментальный стенд зажигания и горения

Характеристики зажигания и горения исследовались с помощью экспериментального стенда, включающего муфельную печь TSMP Ltd R14-U, высокоскоростную видеокамеру Photron FASTCAM CA4, а также проточный газоанализатор БОНЭР. Более детальное описание данной установки представлено в [24].

Экспериментальная процедура заключалась в следующем. Навеска топлива заданной массы (в данном исследовании равной ~2 мг) помещалась на предварительно охлажденный держатель координатного механизма. После этого включался привод и топливо помещалось в печь, предварительно прогретую до заданной температуры. Время задержки зажигания определялось как разница между моментами времени поступления образца в печь и его зажигания, фиксируемого по появлению свечения на его поверхности или в непосредственной близости от неё.

Смесь пиролизной жидкости с низкосортным углем приготавливалась двумя методами: путем

предварительного смешения до получения однородной смеси (метод равномерного смешения) и путем пропитки поверхности образца за счет помещения отдельных капель на её поверхность (метод поверхностного смачивания). Для первого метода смесь нужного состава предварительно готовилась и гомогенизировалась с помощью ступки и пестика. Масса приготавливаемой за раз партии топливной смеси выбиралась таким образом, чтобы количество жидкости, оставшейся на поверхности пестика, составляло не более 1 % от массы добавляемой пиролизной жидкости. Данный остаток определялся путем взвешивания ступки до и после приготовления топлива. Для второго метода внесение пиролизной жидкости заданной массы осуществлялось непосредственно на навеску топлива перед её поступлением в печь с помощью мерного шприца, специально откалиброванного для используемой жидкости. Были исследованы образцы с 5, 10 и 15 мас. % добавки пиролизной жидкости к низкосортному углю.

Обсуждение результатов

Характеристики пиролиза и окисления пиролизной жидкости

Полученные в результате термического анализа кривые убыли массы и скорости убыли массы для процессов окисления и пиролиза исследованной жидкости представлены на рис. 1. Полученные ТГ и ДТГ кривые процессов пиролиза (рис. 1, а) свидетельствуют об одностадийном характере убыли массы в ходе нагрева пиролизной жидкости в инертной среде. Убыль массы протекает в диапазоне температур 200–500 °С, при этом наиболее интенсивная убыль массы наблюдается в температурном диапазоне 300–450 °С. Процесс окисления (рис. 1, б) пиролизной жидкости протекает в две

стадии: первая протекает в диапазоне температур 50–250 °С, а вторая – в диапазоне 250–450 °С, практически идентичном температурному диапазону процесса пиролиза. При этом следует отметить, что максимальная скорость убыли массы при окислении – 4,5 мас. %/мин – более чем в два раза больше, чем при пиролизе – 9,8 мас. %/мин. Это связано с более поздней инициацией процесса, т. е. с его смещением в область более высоких температур. На основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что процесс убыли массы в диапазоне температур 250–450 °С имеет одну и ту же природу и в окислительной, и в инертной среде, например, связанную с испарением пиролизной жидкости.

Значения энергии активации для процессов пиролиза и окисления, рассчитанные с использованием наиболее распространенных кинетических функций $g(\alpha)$, взятых согласно [26], представлены в табл. 2. Поскольку процесс пиролиза протекал в одну ярко выраженную стадию, а процесс окисления – в две, для экспериментов в инертной среде было определено одно значение энергии активации, а для экспериментов в воздухе – два. Для процесса пиролиза наибольшие значения коэффициента детерминации были получены для диффузионных моделей, предполагающих, что скорость процесса ограничивается внешней диффузией. Близкие значения были получены для кинетических моделей, предполагающих, что скорость процесса определяется выгоранием/снижением площади реакционной поверхности. Полученные для первой группы значения энергии активации варьируются в диапазоне 81–89 кДж/моль, для второй группы – 39–43 кДж/моль. Данные величины существенно ниже значений, характерных для химических реакций, – от 100 кДж/моль и выше, что позволяет сделать вывод о физическом характере данного процесса.

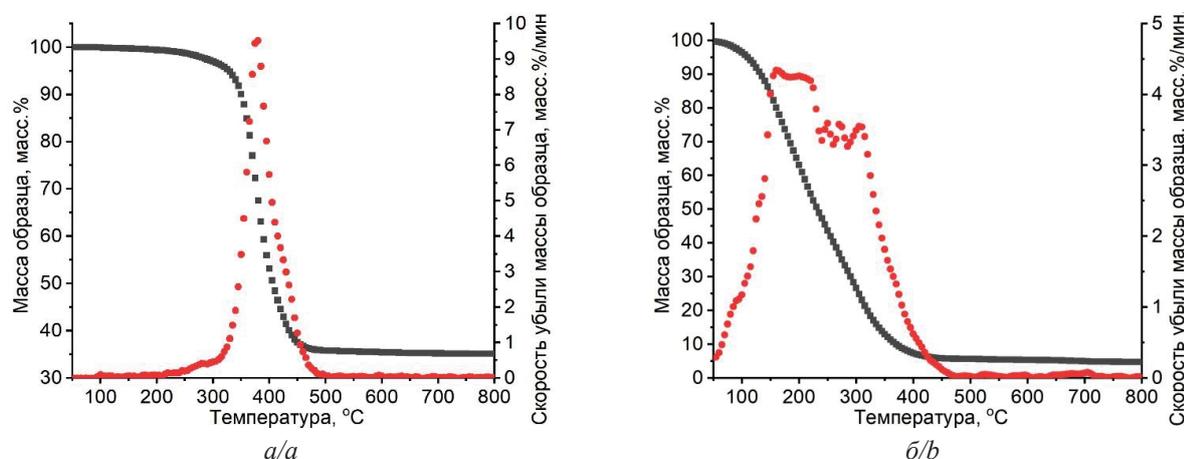


Рис. 1. ТГ и ДТГ кривые пиролиза (а) и окисления (б) пиролизной жидкости переработки резинотехнических изделий (■ – масса образца, ● – скорость убыли массы образца)

Fig. 1. TG and DTG curves for pyrolysis (a) and oxidation (b) of pyrolysis liquid of rubber materials (■ – sample mass, ● – mass loss rate)

Таблица 2. Значения энергии активации E и коэффициента детерминации R^2 пиролиза и окисления использованной пиролизной жидкости для различных кинетических моделей

Table 2. Values of activation energy E and determination coefficient R^2 of pyrolysis and oxidation of pyrolysis liquid studied at different kinetic models

Группа моделей Group of models	$g(\alpha)$	Пиролиз Pyrolysis		стадия окисления/oxidation stage			
		E , кДж/моль kJ/mole	R^2	1		2	
				E , кДж/моль kJ/mole	R^2	E , кДж/моль kJ/mole	R^2
Каталитические Catalytic	$\alpha^{1/4}$	2,46	0,558	0,9	0,339	-7,5	0,954
	$\alpha^{1/3}$	6,05	0,794	3,5	0,829	-6,4	0,902
	$\alpha^{1/2}$	13,7	0,882	8,6	0,941	-4,2	0,658
	$\alpha^{3/2}$	58,6	0,928	39,4	0,980	9,1	0,538
Диффузионные Diffusional	α^2	81,0	0,931	54,8	0,982	15,8	0,666
	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	84,4	0,922	58,2	0,991	27,0	0,819
	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	89,2	0,909	62,5	0,997	49,0	0,941
Аврами-Ерофеев Avraami-Erofeev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	4,16	0,588	2,5	0,971	0,18	0,014
	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	8,44	0,750	5,5	0,993	3,85	0,804
	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	17,1	0,831	11,7	0,997	11,2	0,945
Кинетические Kinetic	$1-(1-\alpha)$	42,9	0,876	30,2	0,998	33,3	0,977
	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	39,0	0,903	26,8	0,992	13,6	0,816
	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	40,2	0,895	27,9	0,996	19,1	0,901

Внешний вид кривой убыли массы при пиролизе достаточно хорошо коррелирует с фракционным составом пиролизной жидкости, что выражается в согласованности между характерными температурами и значениями массы образца, полученным по результатам фракционного и термического анализа. Схожие значения энергии активации приведены в отношении пиролизной жидкости переработки резины [27] и органического масла [28], где они объясняются преобладающим вкладом крекинга и дистилляции органических компонент жидкости. В [28] также отмечается, что наибольшая точность была получена при использовании модели Авраами-Ерофеева, что подтверждает сделанный вывод о существенном вкладе процессов испарения в скорость убыли массы.

Аналогичные результаты были получены как для первой, так и для второй стадий процесса окисления. Наиболее высокие значения коэффициента детерминации были получены при использовании кинетической модели первого порядка с соответствующими значениями энергии активации, равными 30,2 и 33,3 кДж/кг для первой и второй стадий, соответственно. Также высокие значения R^2 были получены при использовании диффузионных моделей и модели Авраами-Ерофеева, что вкупе с крайне низкими значениями энергии активации позволяет сделать аналогичный вывод о физическом характере факторов, лимитирующих скорость окисления. Близость значений энергии активации, полученных для первой и второй стадий окисления, свидетельствует о схожести их характеров. Аналогичные значения приведены в литературе в отношении аналогичной пиролизной жидкости [27] и продуктов нефтепереработки [29], что также объясняется лимитирующим характером процессов

крекинга и дистилляции пиролизной жидкости при горении.

Характеристики зажигания исследованных смесей с различным методом нанесения

Зависимости времен задержки зажигания образцов смесей пиролизной жидкости с низкорекреакционным углем, приготовленных методами равномерного смешения и поверхностного смачивания, от концентрации добавки при различной температуре греющей среды, варьруемой в диапазоне 600–800 °С, представлены на рис. 2.

Во всем исследованном диапазоне температур греющей среды наблюдалось относительно линейное снижение времен задержки зажигания при увеличении концентрации добавки и температуры греющей среды. Исключением является образец с 5 мас. % добавки пиролизной жидкости, приготовленный методом равномерного смешения при 600 °С, что связано с недостаточным тепловыделением при горении добавки, не позволяющим инициировать зажигание образца. Практически постоянные времена задержки зажигания при 600 °С для образцов, приготовленных методом поверхностного смачивания, свидетельствуют о том, что полученные значения в большей степени характеризуют поведение пиролизной жидкости, а не смеси. Аналогичное поведение наблюдается и для образцов, приготовленных методом равномерного смешения, в диапазоне концентраций добавки 7,5–12,5 мас. %. Полученные результаты хорошо коррелируют с литературными данными [23, 24], свидетельствующими о более сложном характере поведения аналогичных смесей при низких температурах, определяемых процессами испарения и диффузии жидкофазной компоненты.

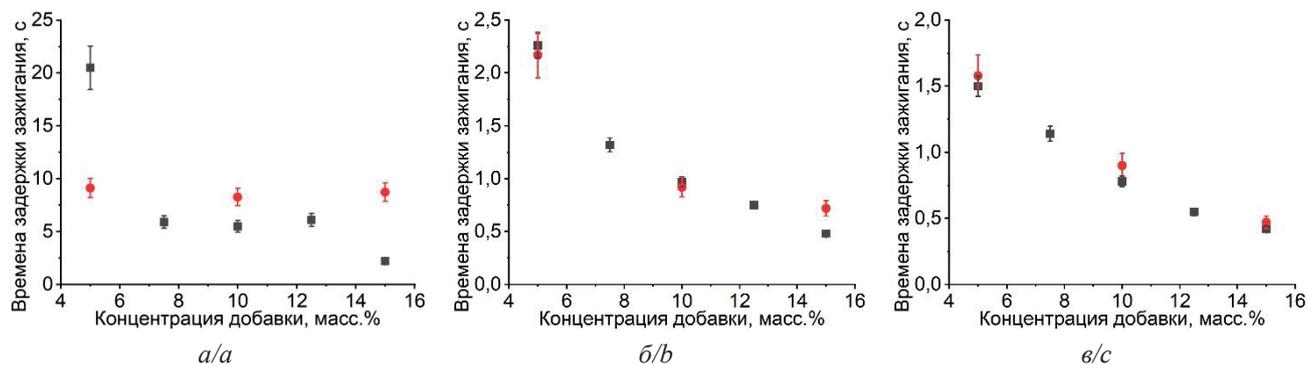


Рис. 2. Зависимость времени задержки зажигания смесей низкорекреационного угля с пиролизной жидкостью, приготовленных двумя методами, от концентрации добавки при различной температуре греющей среды: а) 600; б) 700; в) 800 °С (■ – образцы, приготовленные методом равномерного смешения, ● – образцы, приготовленные методом поверхностного смачивания)

Fig. 2. Dependence of ignition delay time of low-reactivity coal mixed with pyrolysis oil via two methods on additive concentration at various temperatures of heating medium: a) 600; b) 700; c) 800°C (■ – samples prepared by homogeneous mixing method, ● – sample prepared by surface wetting method)

Следует отметить, что при 700 и 800 °С различия между значениями времен задержки зажигания для образцов, приготовленных различными способами, практически отсутствовали, а зависели лишь от концентрации добавки в смеси. При этом следует отметить лучшую повторяемость результатов для образцов, приготовленных методом равномерного смешения, выраженную в меньшей величине доверительного интервала. Также при использовании данного метода наблюдалась более стабильная инициация горения угля. В частности, почти все образцы, приготовленные данным методом, горели более интенсивно, чем исходный уголь. В то же время для образцов, приготовленных методом поверхностного смачивания, времена выгорания практически не отличались от таковых для исходного угля. Это связано с неравномерным тепловыделением при зажигании и горении добавки, внесенной методом поверхностного смачивания, которое инициирует зажигание угля только в локальной

области вблизи места её внесения (рис. 3, б), в то время как при равномерном смачивании образцов тепловыделение осуществлялось более равномерно (рис. 3, а). Также видно, что горение пиролизной жидкости для смоченных образцов происходит в газовой фазе вдали от угля (рис. 3, з), что приводит к существенному рассеиванию теплоты в окружающую среду. В то же время для пропитанных образцов горение протекает преимущественно в объеме засыпки (рис. 3, в). Наблюдаемые эффекты коррелируют с данными термического анализа в отношении пиролиза и окисления пиролизной жидкости, которые свидетельствуют о физическом характере факторов, определяющих скорость соответствующих процессов. Анализ кадров горения позволяет сделать вывод о том, что в обоих случаях пиролизная жидкость испаряется и горит в газовой фазе, а определяющим фактором являются условия теплообмена между пламенем и частицами угля.

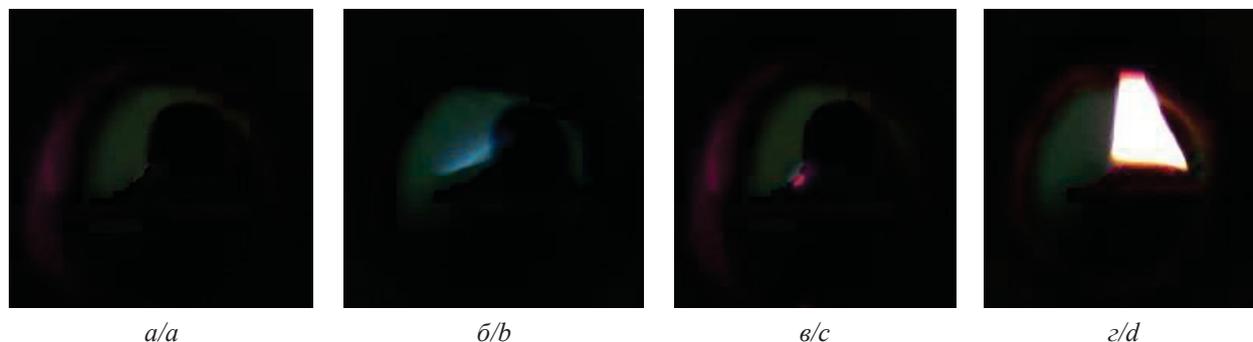


Рис. 3. Характерные кадры зажигания (а, б) и горения (в, з) образцов, приготовленных методами равномерного смешения (а, в) и поверхностного смачивания (б, з) при 600 °С

Fig. 3. Typical images of ignition (a, b) and combustion (c, d) of samples, which were prepared by homogeneous mixing (a, c) and surface wetting (b, d) methods at 600°C

Закономерности выделения газофазных продуктов горения исследованных смесей с различным методом нанесения

Закономерности выделения газофазных продуктов при горении смесей низкосортного угля с пи-

ролизной жидкостью различного состава на примере концентрационных кривых выделения CO и NO приведены на рис. 4.

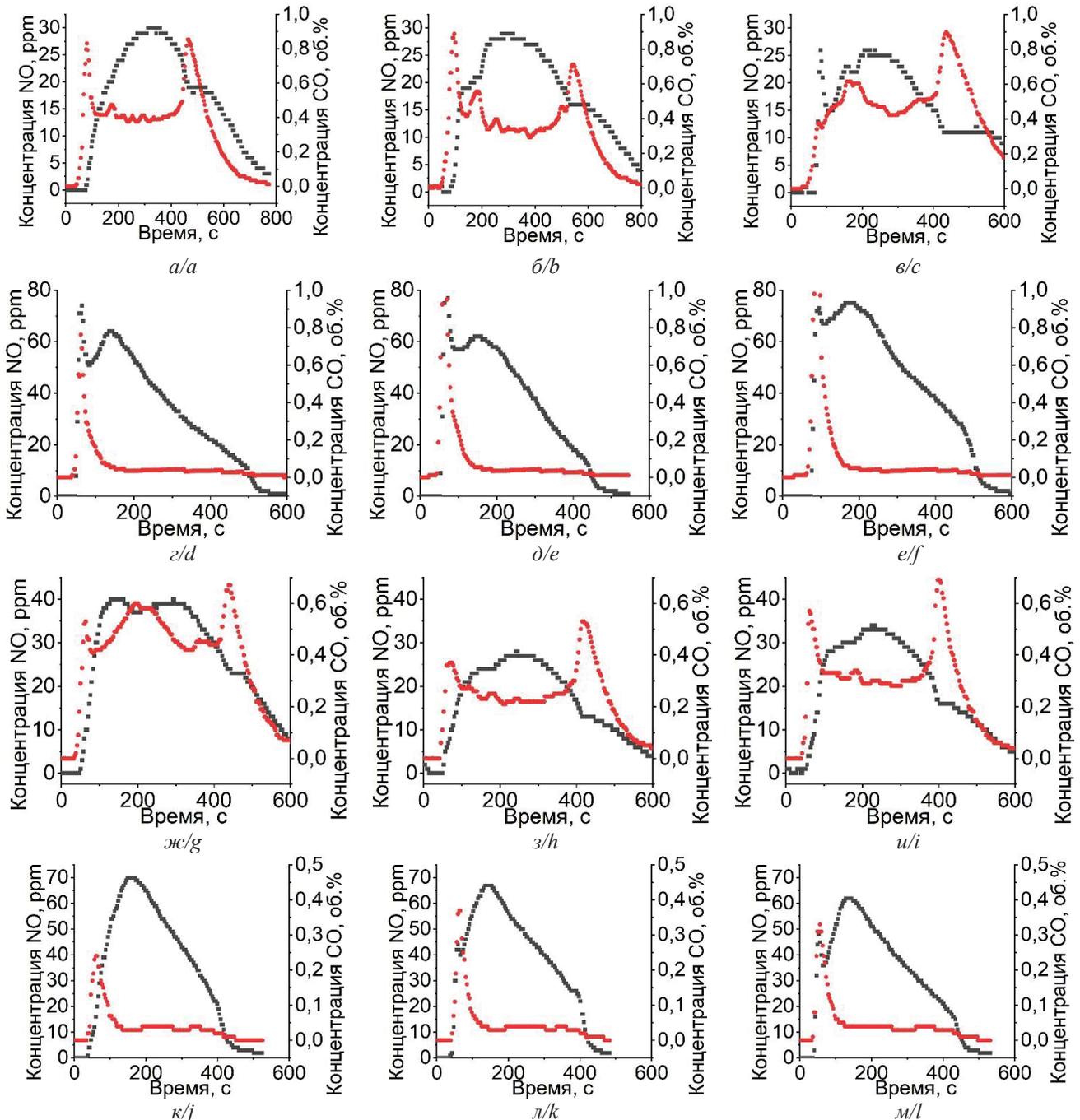


Рис. 4. Концентрационные кривые выделения CO и NO при горении смесей низкосортного угля с пиролизной жидкостью при 600 °С (а, б, в, ж, з, и) и 800 °С (г, д, е, к, л, м), приготовленных методами равномерного смешения (а-е) и поверхностно пропитки (ж-м), при различной концентрации компонент: 5 мас. % – а, г, ж, к; 10 мас. % – б, д, з, л; 15 мас. % – в, е, и, м (■ – концентрация NO, ● – концентрация CO)

Fig. 4. Concentration curves of CO and NO release during combustion of low-grade coal mixed with pyrolysis liquid at 600°C (a, b, c, g, h, i) and 800°C (d, e, f, j, k, l) prepared by homogeneous mixing (a-f) and surface wetting (g-l) methods with different concentration of components: 5 wt % – a, d, g, j; 10 wt % – b, e, h, k; 15 wt % – c, f, i, l (■ – concentration of NO, ● – concentration of CO)

Полученные результаты так же, как и данные измерения времен задержки зажигания, свидетельствуют об относительно аддитивном поведении компонент исследованных смесей при 600 °С. Наиболее ярко это иллюстрируется формой кривых выделения CO, причем наблюдалось для всех исследованных значений концентраций добавок и методов приготовления смесей. Явно выделяются отдельные концентрационные пики, соответствующие зажиганию и горению сначала пиролизной жидкости (первый пик), а потом – низкосортного угля (второй пик). При этом значения пиковых концентраций слабо коррелировали с величиной добавки пиролизной жидкости. При 800 °С наблюдался только один пик выделения CO, в начальный момент, соответствующий зажиганию пиролизной жидкости в составе топлива. При этом второй пик, соответствующий горению низкосортного угля, отсутствовал. Это соответствует сделанному ранее выводу о наличии взаимодействия между пиролизной жидкостью и низкосортным углем при температурах греющей среды 700 и 800 °С, заключающегося в инициации зажигания последнего. В результате уголь горит при высокой температуре, что обуславливает минимальное образование оксидов углерода. При этом в случае приготовления смешанного топлива методом равномерного смешения наблюдалось незначительное остаточное выделение CO в конце процесса, после сгорания основного объема пиролизной жидкости, вероятно, связанное с его выделением из пор и внутренних полостей частиц угля. При этом для образцов, приготовленных методом равномерного смешения, наблюдалось кратно (в 1,5–2 раза) меньшее выделение CO при всех температурах греющей среды в исследованном диапазоне концентраций добавки по сравнению с образцами, полученными методом поверхностного смачивания. Это связано с более равномерным распределением тепловыделения по объему засыпки образца и, как результат, более полным окислением оксида углерода (рис. 3). Также следует отметить, что интенсивность выделения CO при 800 °С, выраженная в величине максимальной концентрации для первого пика, была достаточно близка к соответствующим значениям при 600 °С. Это может свидетельствовать о физическом характере процесса, определяющего скорость выделения оксидов углерода, что достаточно хорошо коррелирует со сделанным в результате термического анализа выводом о природе процесса пиролиза и окисления пиролизной жидкости.

Следует отметить, что закономерности выделения NO существенно отличались от описанных ранее закономерностей выделения оксидов углерода. Это связано с низким содержанием топливного азота как в низкосортном угле, так и в пиролизной

жидкости. В таком случае выделяющиеся оксиды были сформированы преимущественно по термическому механизму, т. е. их концентрация сильно зависит от температуры в ядре горения образца. Это подтверждается более высокими средними и максимальными концентрациями оксидов азота для экспериментов, проведенных в условиях более высокой температуры греющей среды, а также аналогичным видом соответствующих концентрационных кривых. При этом следует отметить, что для образцов, приготовленных методом поверхностного смачивания, концентрационные кривые выделения оксидов азота имели ярко выраженный пик в начальной стадии процесса, соответствующей зажиганию и горению пиролизной жидкости с образованием высокотемпературного пламени, сформированном на удалении от поверхности угля. Это хорошо коррелирует с кадрами высокоскоростной видеосъемки (рис. 3), свидетельствующей о выделении и горении пиролизной жидкости в качестве независимой компоненты. На концентрационных кривых выделения NO, полученных для сжигания образцов, приготовленных методом равномерного смешения, не наблюдалось присутствие отдельных пиков. Вместо этого данная кривая была представлена единственным широким профилем выделения NO, что связано с более равномерным прогревом образца. Следует отметить, что для данных образцов выделение оксидов азота было менее интенсивным (в среднем на 10–15 %), что в целом свидетельствует о меньших температурах горения образцов, связанных с меньшей скоростью горения гомогенной смеси по сравнению с быстрым газофазным горением пиролизной жидкости образца, приготовленного методом поверхностного нанесения.

Заключение

Были синтезированы образцы пиролизной жидкости, полученной за счет конденсации парогазовой смеси, выделяющейся при нагреве в инертной среде резины автомобильных покрышек. Определены характеристики процессов пиролиза и окисления полученной жидкости в условиях термогравиметрического анализа. Установлено, что процесс пиролиза протекает в одну стадию с энергией активации, варьирующейся в диапазоне 40–90 кДж/моль, в зависимости от вида используемой кинетической функции, в то время как окисление протекало в две стадии со значениями активации, варьируемыми в диапазоне 20–50 кДж/моль для обеих стадий. Полученные значения свидетельствуют о физическом характере процессов, определяющих скорость пиролиза и окисления исследованной жидкости, таких как испарение и диффузия. Данные выводы позволяют сделать заключение о том, что пиролизная жидкость испаряется, диффундирует и сгорает в газовой фазе.

Данный механизм характерен для многих традиционных жидких топлив.

Установлены закономерности зажигания и горения смесей низкосортного угля с пиролизной жидкостью в диапазоне концентраций последней от 0 до 15 мас. %, приготовленных двумя методами – равномерного смешения и поверхностного смачивания. Установлено, что при 600 °С компоненты смеси не взаимодействуют, а зажигание пиролизной жидкости, возникающее на ранней стадии процесса нагрева, практически не зависит от концентрации данной добавки в смеси. Особенно ярко данное поведение проявлялось для образцов, приготовленных методом поверхностного смачивания. При 700 и 800 °С имело место аддитивное, линейное снижение времен задержки зажигания в зависимости от концентрации пиролизной жидкости в смеси, причем различия между образцами, приготовленными различными методами, были несущественными. Кадры видеосъемки процесса зажигания образцов, приготовленных методом поверхностного смачивания при 600 °С, свидетельствовали о формировании ярко выраженного пламени горения пиролизной жидкости в удалении от объема засыпки. Для образца, приготовленного методом равномерного смешения, ядро горения располагалось в объеме засыпки, а выгорание и пиролизной жидкости, и низкосортного угля протекало более равномерно.

Получены и проанализированы концентрационные кривые выделения оксидов азота и углерода при горении приготовленных смесей. При 600 °С наблюдалось формирование двух отдельных стадий выделения CO, характеризующее независимое поведение пиролизной жидкости и низкосортного угля при нагреве, в то время как при более высоких температурах наблюдалось совместное действие, выраженное в снижении концентрации выделяющегося оксида углерода на стадии догорания твердого топлива. Выделение оксидов азота протекало в одну стадию для образцов, приготовленных методом равномерного смешения, и в несколько стадий для образцов, приготовленных методом поверхностного смачивания. Это связано с формированием дополнительной высокотемпературной области в пламени горения пиролизной жидкости, что приводило к стадийному характеру выделения NO. В то же время образцы, приготовленные методом равномерного смешения, горели более равномерно, что приводило к формированию одного ярко выраженного пика выделения NO. Величины выбросов и оксидов углерода, и оксидов азота были значительно ниже для образцов, приготовленных методом равномерного смешения, за счет более равномерного тепловыделения при их горении во всем исследованном диапазоне температур и концентраций добавок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scarlat N., Dallemand J.-F. Future role of bioenergy // *The Role of Bioenergy in the Bioeconomy*. – London: Elsevier, 2019. – P. 435–547.
2. Ruiz-Mercado G.J., Segovia-Hernández J.G., Castro-Montoya A.J. Transformation towards sustainable bioenergy systems // *Clean Technologies and Environmental Policy*. – 2018. – Vol. 20. – № 7. – P. 1385–1385.
3. A profitability index for rural biomass district heating systems evaluation / V.M. Soltero, G. Quirosa, D. Rodríguez, M.E. Peralta, C. Ortiz, R. Chacartegui // *Energy*. – 2023. – Vol. 282. – P. 128395.
4. Recent advances, current issues and future prospects of bioenergy production: a review / T. Liu, P. Miao, Y. Shi, K.H.D. Tang, P.S. Yap // *Science of the Total Environment*. – 2022. – Vol. 810. – P. 1–15.
5. Biomass for energy in the EU – the support framework / M. Banja, R. Sikkema, M. Jégard, V. Motola, J.F. Dallemand // *Energy Policy*. – 2019. – Vol. 131. – P. 215–228.
6. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems / M. Balat, M. Balat, E. Kırtay, H. Balat // *Energy Conversion and Management*. – 2009. – Vol. 50. – № 12. – P. 3147–3157.
7. Beran M., Axelsson L.-U. Development and experimental investigation of a tubular combustor for pyrolysis oil burning // *Proceedings of ASME Turbo Expo 2014*. – Dusseldorf: International Gas Turbine Institute, 2014. – Vol. 137. – P. 1–9. DOI: 10.1115/1.4028450/
8. Performance of binary and ternary blends of gasoline, pyrogasoline and ethanol in spark ignition engines / L. Duraã, J. Costa, M. Gonçalves, F.P. Brito, J. Martins // *Progress in Industrial Ecology, An International Journal*. – 2022. – Vol. 15. – № 2/3/4. – P. 95–111.
9. Kareddula V.K., Puli R.K. Influence of plastic oil with ethanol gasoline blending on multi cylinder spark ignition engine // *Alexandria Engineering Journal*. – 2018. – Vol. 57. – № 4. – P. 2585–2589.
10. Preparation of biochar via dry torrefaction of wood meal in a batch reactor under pressure and its co-combustion behavior with anthracite coal / W. Yang, F. Yang, X. Zhang, P. Zhu, H. Peng, Z. Chen, L. Che, S. Zhu, S. Wu // *BioResources*. – 2020. – Vol. 16. – № 1. – P. 997–1008.
11. Li H., Xia S., Ma P. Thermogravimetric investigation of the co-combustion between the pyrolysis oil distillation residue and lignite // *Bioresource Technology*. – 2016. – Vol. 218. – P. 615–622.
12. A review on bioslurry fuels derived from bio-oil and biochar: Preparation, fuel properties and application / H. Chen, H. Xu, H. Zhu, S. Yan, S. Zhang, H. Zhang, X. Guo, X. Hu, W. Gao // *Fuel*. – 2024. – Vol. 355. – P. 129283.
13. Gao W., Zhang M., Wu H. Ignition temperatures of various bio-oil based fuel blends and slurry fuels // *Fuel*. – 2017. – Vol. 207. – P. 240–243.
14. 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. Buø, M. Barbanera, P. Bartocci, F. Fantozzi, H.K. Nielsen // *Fuel*. – 2020. – Vol. 278. – P. 118395.

15. Contribution to the understanding of secondary pyrolysis of biomass-based slurry under entrained-flow gasification conditions / P. Stoesser, J. Ruf, R. Gupta, N. Djordjevic, T. Kolb // *Energy & Fuels*. – 2016. – Vol. 30. – № 8. – P. 6448–6457.
16. Oxidation characteristics and active group evolution of oil-immersed coal / Q. Ruxiang, Z. Liang, G. Yu, H. Youwei // *Environmental Earth Sciences*. – 2021. – Vol. 80. – № 12. – P. 433.
17. Utilization of different fractions of pyrolysis water in coal water fuel for additional heat recovery / A.Z. Kaltaev, K.V. Slyusarskiy, M.V. Kirgina, I.A. Bogdanov, K.B. Larionov // *Waste and Biomass Valorization*. – 2022. – Vol. 14. – P. 989–1003.
18. Co-firing of bio-oil with simultaneous SO_x and NO_x reduction / R.H. Venderbosch, B.M. Wagenaar, E. Gansekoele, S. Sotirchos, H.D.T. Moss // *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. – 2001. – Vol. 131. – P. 1586–1602.
19. Глушков Д.О., Стрижак П.А., Чернецкий М.Ю. Органоводугольное топливо: проблемы и достижения (обзор) // *Теплоэнергетика*. – 2016. – № 10. – С. 31–41. DOI: 10.1134/S0040363616100039/
20. Архипов В.А., Сидор А.М., Сурков В.Г. Исследование физико-химических и энергетических характеристик органоводугольных топлив // *Техническая теплофизика и промышленная теплоэнергетика*. – 2013. – № 5. – P. 39–47.
21. 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. – Vol. 236. – P. 107422.
22. Activation of anthracite combustion by copper acetate: mechanism, effect of particle size and introduction method / K.B. Larionov, I. V. Mishakov, N.I. Berezikov, A.S. Gorshkov, A.Z. Kaltaev, K.V. Slyusarskiy, A.S. Ruban, A.A. Vedyagin // *International Journal of Coal Science & Technology*. – 2023. – Vol. 10. – № 1. – P. 13–31.
23. Activation of anthracite combustion using pyrolysis oil from thermal conversion of waste car tires / K.B. Larionov, K.V. Slyusarskiy, S.A. Tsibulskiy, A.Z. Kaltaev, N.I. Berezikov, A.S. Gorshkov, S.V. Lavrinenko, V.E. Gubin // *ACS Omega*. American Chemical Society. – 2021. – Vol. 6. – № 30. – P. 19731–19739.
24. Исследование закономерностей окисления и зажигания смесей пиролизной жидкости с низкорекционным углем / К.В. Слюсарский, К.Б. Ларионов, А. Асильбеков, М.К. Шуатаев // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Т. 333. – № 12. – P. 140–150. DOI: 10.18799/24131830/2022/12/3913
25. Coats A.W., Redfern J.P. Kinetic parameters from thermogravimetric data // *Nature*. – 1964. – Vol. 201. – № 4914. – P. 68–69.
26. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data / S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli // *Thermochimica Acta*. – 2011. – Vol. 520. – № 1–2. – P. 1–19.
27. Thermal decomposition characteristics of the tire pyrolysis oil derived from a twin-auger reactor: Study of kinetics and evolved gases / F. Campuzano, J. Ordonez, J.D. Martínez, A.F. Agudelo, S.M. Sarathy, W.L. Roberts // *Fuel*. – 2023. – Vol. 338. – P. 127448.1-11.
28. Catalytic pyrolysis of waste cooking oil for hydrogen-rich syngas production over bimetallic Fe-Ru/ZSM-5 catalyst / L. Xu, Y. Li, M. Liao, Q. Song, C. Wang, J. Weng, M. Zhao, N. Gao // *Fuel Processing Technology*. – 2023. – Vol. 247. – P. 107812.1-10.
29. Sharikov F.Yu., Rudko V.A., Smyshlyaeva K.I. Oxidation thermolysis kinetics of asphaltenes with various chemical prehistory // *Thermochimica Acta*. – 2023. – Vol. 726. – P. 179550.1-8.

Информация об авторах

Константин Витальевич Слюсарский, кандидат физико-математических наук, доцент НОЦ И.Н. Бутанова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. slyuskonst@gmail.com; <http://orcid.org/0000-0002-9732-9093>

Аскар Асильбеков, инженер организационного отдела Инженерной школы энергетики Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. aka2@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0002-3100-4261>

Поступила в редакцию: 31.10.2023

Поступила после рецензирования: 13.11.2023

Принята к публикации: 20.12.2023

REFERENCES

1. Scarlat N., Dallemand J.-F. Future role of bioenergy. *The Role of Bioenergy in the Bioeconomy*. Eds. C. Lago, N. Caldes, Y. Lechon. London, Elsevier, 2019. pp. 435–547.
2. Ruiz-Mercado G.J., Segovia-Hernández J.G., Castro-Montoya A.J. Transformation towards Sustainable Bioenergy Systems. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2018, vol. 20, pp. 435–547.
3. Soltero V.M., Quirosa G., Rodríguez D., Peralta M.E., Ortiz C., Chacartegui R. A profitability index for rural biomass district heating systems evaluation. *Energy*, 2023, vol. 282, pp. 128395. DOI: 10.1016/j.energy.2023.128395.
4. Liu T., Miao P., Shi Y., Tang K.H.D., Yap P.S. Recent advances, current issues and future prospects of bioenergy production: a review. *Science of the Total Environment*, 2022, vol. 810. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2021.152181.
5. Banja M., Sikkema R., Jégard M., Motola V., Dallemand J.F. Biomass for energy in the EU – the support framework. *Energy Policy*, 2019, vol. 131, pp. 215–228. DOI: 10.1016/J.ENPOL.2019.04.038.
6. Balat M., Balat M., Kirtay E., Balat H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*, 2009, vol. 50, pp. 3147–3157. DOI: 10.1016/j.enconman.2009.08.014.
7. Beran M., Axelsson L.-U. Development and experimental investigation of a tubular combustor for pyrolysis oil burning. *Proceedings of ASME Turbo Expo 2014*. Dusseldorf, International Gas Turbine Institute, 2014. pp. 1–9.

8. Duraã L., Costa J., Gonçalves M., Brito F.P., Martins J. Performance of binary and ternary blends of gasoline, pyrogasoline and ethanol in spark ignition engines. *Progress in Industrial Ecology, An International Journal*, 2022, vol. 15, pp. 95–105. DOI: 10.1504/PIE.2022.125578.
9. Kareddula V.K., Puli R.K. Influence of plastic oil with ethanol gasoline blending on multi cylinder spark ignition engine. *Alexandria Engineering Journal*, 2018, vol. 57, pp. 2585–2589. DOI: 10.1016/j.aej.2017.07.015.
10. Yang W., Yang F., Zhang X., Zhu P., Peng H., Chen Z., Che L., Zhu S., Wu S. Preparation of biochar via dry torrefaction of wood meal in a batch reactor under pressure and its co-combustion behavior with anthracite coal. *BioResources*, 2020, vol. 16, pp. 997–1008. DOI: 10.15376/biores.16.1.997-1008.
11. Li H., Xia S., Ma P. Thermogravimetric investigation of the co-combustion between the pyrolysis oil distillation residue and lignite. *Bioresource Technology*, 2016, vol. 218, pp. 615–622. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.06.104.
12. Chen H., Xu H., Zhu H., Yan S., Zhang S., Zhang H., Guo X., Hu X., Gao W. A review on bioslurry fuels derived from bio-oil and biochar: preparation. Fuel properties and application. *Fuel*, 2024, vol. 355, pp. 129283.1-12. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.129283.
13. Gao W., Zhang M., Wu H. Ignition temperatures of various bio-oil based fuel blends and slurry fuels. *Fuel*, 2017, vol. 207, pp. 240–243. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.06.090.
14. 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. 118395.1-10. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118395.
15. Stoesser P., Ruf J., Gupta R., Djordjevic N., Kolb T. Contribution to the understanding of secondary pyrolysis of biomass-based slurry under entrained-flow gasification conditions. *Energy & Fuels*, 2016, vol. 30, pp. 6448–6457. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b00935.
16. Ruxiang Q., Liang Z., Yu G., Youwei H. Oxidation characteristics and active group evolution of oil-immersed coal. *Environmental Earth Sciences*, 2021, vol. 80, pp. 433–445. DOI: 10.1007/s12665-021-09671-x.
17. Kaltaev A.Z., Slyusarskiy K. V., Kirgina M. V., Bogdanov I.A., Larionov K.B. Utilization of different fractions of pyrolysis water in coal water fuel for additional heat recovery. *Waste and Biomass Valorization*, 2022. DOI: 10.1007/s12649-022-01913-8.
18. Venderbosch R.H., Wagenaar B.M., Ganskoole E., Sotirchos S., Moss H.D.T. Co-firing of bio-oil with simultaneous SO_x and NO_x reduction. *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. Eds. A.V. Bridgwater. Aston, Wiley, 2001. pp. 1586–1602.
19. Glushkov D.O., Strizhak P.A., Chernetskii M.Y. Organic coal-water fuel: problems and advances (review). *Thermal Engineering*, 2016, vol. 63, pp. 707–717. (In Russ.) DOI: 10.1134/S0040601516100037.
20. Arkhipov V.A., Sidor A.M., Surkov V.G. Study on the physical-chemical and energy characteristics of organic water coal fuels. *Tekhnicheskaya teplofizika i promishlennaya teploenergetika*, 2013, no. 5, pp. 39–47. (In Russ.)
21. 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. DOI: 10.1016/j.fuproc.2022.107422.
22. Larionov K.B., Mishakov I. V., Berezikov N.I., Gorshkov A.S., Kaltaev A.Z., Slyusarskiy K. V., Ruban A.S., Vedyagin A.A. Activation of anthracite combustion by copper acetate: mechanism, effect of particle size and introduction method. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2023, vol. 10, pp. 13. DOI: 10.1007/s40789-023-00573-w.
23. 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 anthracite combustion using pyrolysis oil from thermal conversion of waste car tires. *ACS Omega*, 2021, vol. 6, pp. 19731–19739. DOI: 10.1021/acsomega.1c02404.
24. Slyusarskiy K.V., Larionov K.B., Asilbekov A.K., Shuataev M.K. Study on oxidation and ignition of mixtures of pyrolysis liquids with low-reactivity coal. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 12, pp. 140–150. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2022/12/3913.
25. Coats A.W., Redfern J.P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 1964, vol. 201, pp. 68–69. DOI: 10.1038/201068A0.
26. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Pérez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 2011, vol. 520, pp. 1–19. DOI: 10.1016/j.tca.2011.03.034.
27. Campuzano F., Ordóñez J., Martínez J.D., Agudelo A.F., Sarathy S.M., Roberts W.L. Thermal decomposition characteristics of the tire pyrolysis oil derived from a twin-auger reactor: Study of kinetics and evolved gases. *Fuel*, 2023, vol. 338, pp. 127448.1-11. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.127248.
28. Xu L., Li Y., Liao M., Song Q., Wang C., Weng J., Zhao M., Gao N. Catalytic pyrolysis of waste cooking oil for hydrogen-rich syngas production over bimetallic Fe-Ru/ZSM-5 catalyst. *Fuel Processing Technology*, 2023, vol. 247, pp. 107812.1-10. DOI: 10.1016/j.fuproc.2023.107812.
29. Sharikov F.Yu., Rudko V.A., Smyshlyaeva K.I. Oxidation thermolysis kinetics of asphaltenes with various chemical prehistory. *Thermochimica Acta*, 2023, vol. 726, pp. 179550.1-8. DOI: 10.1016/j.tca.2023.179550.

Information about the authors

Konstantin V. Slyusarsky, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. slyuskonst@gmail.com; <http://orcid.org/0000-0002-9732-9093>
Askar Asilbekov, Engineer, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. aka2@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0002-3100-4261>

Received: 31.10.2023

Revised: 13.11.2023

Accepted: 20.12.2023