

**ПАРОВЫЕ КОТЛЫ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ТОПЛИВО,
ГОРЕЛОЧНЫЕ УСТРОЙСТВА
И ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ КОТЛОВ**

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СНИЖЕНИЯ
КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДОВ СЕРЫ В ПРОДУКТАХ ПИРОЛИЗА СМЕСЕЙ
ЧАСТИЦ УГЛЯ И БИОМАССЫ¹**

© 2022 г. С. А. Янковский^{a, *}, Г. В. Кузнецов^{a, **}, А. А. Галактионова^{a, ***}

^aТомский политехнический университет, просп. Ленина, д. 30, Томск, 634050 Россия

*e-mail: jankovsky@tpu.ru

**e-mail: kuznetsov@tpu.ru

***e-mail: aag120@tpu.ru

Поступила в редакцию 24.09.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

Результаты исследований многих авторов показывают, что при сжигании смесей диспергированного угля с биомассой даже при относительно малой доле последней в условиях, соответствующих процессу горения в топках паровых и водогрейных котлов, концентрация оксидов серы в продуктах сгорания таких смесей (в дымовых газах) уменьшается. Этот эффект существенно снижает масштабы негативного воздействия угольных электростанций на окружающую среду, но пока не установлен однозначно механизм секвестирования оксидов серы при таком сжигании. Сформулировано несколько гипотез, по одной из которых происходит образование паров серной кислоты при взаимодействии оксидов серы с парами воды с последующим взаимодействием паров кислоты с оксидами металлов минеральной части углей. По результатам экспериментов с навесками древесно-угольных смесей (в условиях плотной “упаковки” частиц) установлено, что в золе таких смесей после завершения термического разложения обоих компонентов доля сульфатов кальция и алюминия на единицу массы угля существенно выше (в 1.5–2.0 раза) по сравнению с их долей в золе однородного угля. Но в топочном пространстве расстояния между отдельными частицами угля и биомассы значительно больше расстояний между ними в плотной навеске (насыпке) таких смесей. Поэтому для того, чтобы обосновать определенный в экспериментах с насыпками древесно-угольных смесей механизм секвестирования оксидов серы, необходимо подтверждение того, что в золе древесно-угольных смесей сульфаты кальция и алюминия образуются в условиях, когда частицы угля и биомассы находятся одна от другой на расстоянии, сопоставимом с размером этих частиц. Такие эксперименты проведены со смесями частиц длиннопламенного угля и древесины сосны при температурах внешней среды от 400 до 800°C. Установлено, что при увеличении расстояния между частицами топлив от минимального (плотный контакт в насыпке смеси) до соответствующего характерному размеру частиц концентрации сульфатов кальция и алюминия в золе смесей после завершения пиролиза в замкнутом пространстве почти не изменяются. Отклонения не превышают $\pm 15\%$, что незначительно превышает погрешность экспериментов, по сравнению с золой, образующейся после завершения пиролиза плотных насыпок таких же смесей. Анализ результатов выполненных экспериментов дает основания сделать следующий вывод: механизм секвестирования оксидов серы при совместном пиролизе частиц угля и древесной биомассы в насыпках смесей соответствует условиям секвестирования этих оксидов при пиролизе частиц, расстояния между которыми достаточно типичны для топок паровых и водогрейных котлов.

Ключевые слова: уголь, древесина, частицы, пиролиз, элементный состав, твердые продукты сгорания, сульфаты кальция и алюминия, секвестирование, насыпка, паровые и водогрейные котлы

DOI: 10.56304/S0040363622070098

В краткосрочной и среднесрочной (10–15 лет) перспективе уголь останется одним из основных источников энергии (рис. 1) [1]. По всей вероят-

ности, мировое сообщество не сможет полностью отказаться от угольной энергетики еще 30–40 лет. Далее приведены данные энергопотребления, %, по источникам энергии, прогнозируемые к 2040 г. [3]:

Уголь	31
Природный газ	28
Нефть	2
Возобновляемые источники, отходы	10

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание FSWW-2020-0022) и в рамках дополнительного соглашения № 075-03-2021-138/3 о предоставлении субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания и оказания государственных услуг № 075-ГЗ/Х4141/687/3.

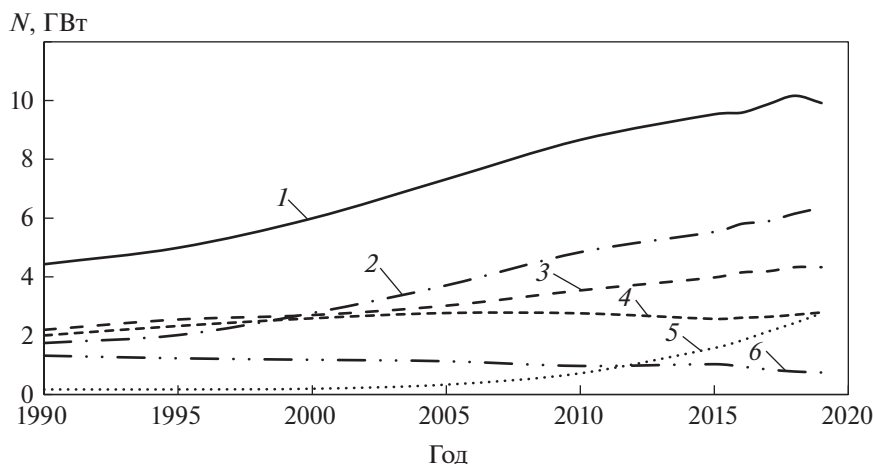


Рис. 1. Потребление энергии N , которая вырабатывалась различными источниками в 1990–2020 гг. [2].
 1 – уголь; 2 – нефть; 3 – природный газ; 4 – атомные электростанции; 5 – гидроэлектростанции; 6 – возобновляемые источники и отходы производства

Ветер	6
Гидроэнергия	7
Атомная энергия	16

В этой связи актуальной задачей энергетики является снижение негативного воздействия на окружающую среду выбросов вредных веществ на угольных электростанциях (в первую очередь оксидов и летучей золы).

Результаты исследований многих авторов показывают, что при сжигании смесей диспергированного угля с биомассой, даже при относительно малой ее доле, в условиях, соответствующих процессам в топках паровых и водогрейных котлов, снижаются концентрации оксидов серы в продуктах сгорания [4–9]. При этом существенно уменьшается негативное воздействие угольных электростанций на окружающую среду. К настоящему времени не установлен однозначно механизм секвестрирования оксидов серы в газообразных продуктах пиролиза древесно-угольных смесей в результате их взаимодействия. Сформулировано несколько гипотез [10, 11], в одной из которых рассматривается химическое взаимодействие оксидов серы с оксидами металлов – продуктами термического разложения углей в присутствии водяных паров [12]. В результате экспериментов с древесно-угольными смесями установлено, что в их золе после завершения термического разложения обоих компонентов доля сульфатов кальция и алюминия существенно (в 1.5–2.0 раза) выше по сравнению с их долей в золе однородного угля [12]. Но в топке котла расстояния между отдельными частицами угля и биомассы существенно больше, чем при довольно плотной насыпке таких смесей. Поэтому для обоснования установленного в экспериментах с насыпками древесно-угольных смесей ме-

ханизма секвестрирования оксидов серы необходимо подтверждение образования сульфатов кальция и алюминия в золе в условиях, когда частицы угля и биомассы находятся одна от другой на расстоянии, сопоставимом с их размерами.

Цель экспериментальных исследований состояла в определении влияния расстояния между частицами топлив на концентрации сульфатов кальция и алюминия в золе древесно-угольных смесей после завершения их пиролиза в замкнутом пространстве и сравнении с содержанием сульфатов в золе однородного угля.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для каждого вида твердого топлива, используемого в энергетике, разрабатывают технологию сжигания применительно к конкретному топочному пространству котла [13]. Анализ использования углей на типичных ТЭС России [14] показал, что одним из наиболее распространенных является длиннопламенный уголь [15]. По своему составу он относится к категории менее сернистых энергетических углей, месторождения которых расположены в нескольких регионах России. Для выполнения экспериментальных исследований был выбран уголь длиннопламенный (Д) Егозово-Красноярского месторождения (Россия, Кузбасс).

При выборе биомассы для подготовки смеси с углем предпочтение было отдано древесине. В публикациях по непосредственному сжиганию биомассы [4, 16, 17] и ее смесей с углями [18–20] приведены примеры биомассы, которая может использоваться в теплоэнергетике (солома [21], жмых [22], мандариновая цедра [23] и др.). Услов-

но всю биомассу, которая пригодна для сжигания в топках паровых и водогрейных котлов, можно разделить на две группы. Первая группа — это отходы сельскохозяйственного производства, пищевой и лесоперерабатывающей промышленности. Вторая — специально выращиваемая древесина (быстрорастущая) для использования в качестве энергоносителя. Последний вариант наиболее перспективен для государств с влажным теплым климатом (например, Южной Америки). Из всего многообразия биомассы наиболее перспективной представляется древесная вследствие больших объемов отходов деревообработки. Последние являются энергоносителями с приемлемой во многих случаях теплотой сгорания, но загрязняют окружающую среду из-за медленного термического разложения на отвалах и полигонах. По этим причинам в качестве биомассы для приготовления смеси с углем были выбраны сосновые опилки. При формировании группы из нескольких частиц основным критерием их отбора были концентрации биомассы и угля в смеси в каждом отдельном эксперименте. Размеры и массу частиц выбирали так, чтобы обеспечить планируемые концентрации компонентов смеси.

В реальном топочном пространстве частицы угля и древесины малых размеров движутся со скоростью, почти не отличающейся от скорости движения несущей их среды (смеси подогретого воздуха и продуктов сгорания). Чем меньше размер частиц топлива, тем меньше различаются скорости движения их и несущей среды. Можно считать вполне обоснованным, что во многих случаях частицы угля и древесины почти неподвижны относительно внешней газовой среды.

При распылении топливной смеси через горелки расстояния между частицами незначительно отличаются от их характерных размеров и поэтому создаются благоприятные условия для взаимодействия между газообразными и твердыми продуктами пиролиза угля и древесины. При высокой плотности струи топлива, выходящей из горелки, газообразные продукты термического разложения угля и древесины медленно диффундируют во внешнюю среду. При этом сохраняются благоприятные условия для химического реагирования газов пиролиза с минеральной частью углей, которая остается после выхода летучих с водяными парами, выделяющимися на начальных стадиях пиролиза угля и древесины.

При планировании экспериментов одна из основных задач заключалась в максимально возможной изоляции частиц топлива от окислительной среды воздуха. Важным было обеспечить условия взаимодействия газообразных и твердых продуктов термического разложения угля и древесины. Поток воздуха могли изменить ход химических реакций и их скорость, а также умень-

шить концентрации водяных паров и летучих в окрестности компонентов минеральной части углей (в первую очередь, оксидов металлов), остающихся после удаления летучих и углерода — твердого продукта пиролиза органической части угля. Поэтому нагрев группы частиц угля и одной частицы древесины проводили в замкнутом объеме малых размеров.

Формирование группы из нескольких частиц топливных компонентов осуществляли следующим образом. Пять частиц угля и одну частицу древесины подбирали так, чтобы массовые соотношения компонентов уголь (C_y)/древесина (C_d), % (по массе), составляли 90/10, 75/25, 50/50.

Принципиальная схема установки, использованной для проведения экспериментов, показана на рис. 2. Методика экспериментов в целом аналогична представленной в [12], основное отличие заключается во взаимном расположении частиц топлив. Типичная картина заключительной стадии термического разложения (начала горения) пяти частиц угля и одной частицы древесины показана на рис. 3 (увеличение $\times 10^5$).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Первым этапом обоснования сформулированной ранее гипотезы о механизме секвестирования оксидов серы в продуктах совместного пиролиза частиц угля, древесной биомассы и смесей на их основе был элементный анализ состава продуктов термического разложения после завершения их пиролиза. Предварительно перед проведением экспериментов были определены технические характеристики исходных компонентов и топливных смесей на их основе (теплота сгорания Q , зольность A^d , влажность W^a и выход летучих V^{daf}) в соответствии с методиками, описанными в [24–27]. Анализ на содержание углерода, водорода, азота и серы в исследуемых топливах и смесях на их основе выполняли с использованием анализатора Flash 2000 CHNS (Thermo Fisher Scientific, США). Результаты технического и элементного анализов приведены в таблице [8].

Оценка доли серы в золе смесей и однородного длиннопламенного угля показывает, что с увеличением концентрации древесной биомассы доля серы в ней снижается. Известно, что древесина не содержит серы [29]. Поэтому если доля угля в смеси уменьшается, например, в 2 раза, то можно было бы ожидать и уменьшения доли серы в золе, по крайней мере, в 2 раза, но это снижение составило 1.2 раза по сравнению с содержанием серы в однородном угле. Можно сделать обоснованный вывод, что присутствие древесины в смеси приводит к связыванию серы элементами неорганической части угля и выпадению их в золу смеси.

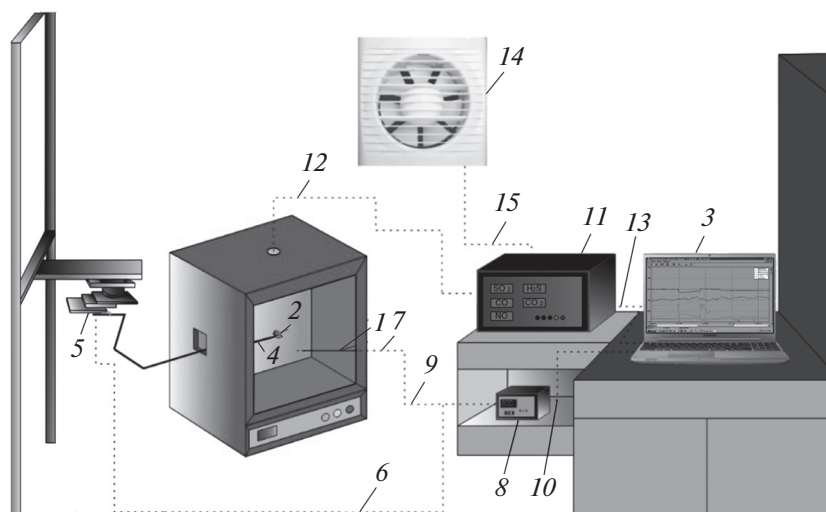


Рис. 2. Принципиальная схема экспериментальной установки.

1 – камера с регулируемой температурой; 2 – частицы угля и древесины; 3 – персональный компьютер; 4 – платформа координатного механизма; 5 – координатный механизм; 6, 9, 10, 13 – каналы связи координатного механизма с персональным компьютером, термопары с преобразователем, преобразователя сигнала термопар с персональным компьютером, газоанализатора с персональным компьютером; 7 – термопара; 8 – преобразователь сигнала термопар; 11 – газоанализатор; 12 – магистраль подачи дымовых газов в газоанализатор; 14 – система вентиляции; 15 – магистраль отводимых в атмосферу газов

Анализ полученных результатов дает также основания полагать, что внешний вид золы, остающейся после пиролиза смесей частиц угля с древесной биомассой, может иллюстрировать процессы образования твердых продуктов пиролиза таких смесей. Поэтому после каждого эксперимента проводили растровую микроскопию золы, оставшейся после завершения термического разложения группы частиц угля и древесины. На рис. 4 приведены фотографии поверхности группы частиц после экспериментов при разных температурах среды. При выполнении анализа был использован растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6000PLUS с приставкой SEM, позволяющей определять элементный состав золы.

Проанализировав рис. 4, можно сделать вывод, что присутствие древесины существенно изменяет состав золы смеси после завершения пиролиза – появляются крупные частицы золы, которых нет в золе однородных угля и древесины. Особенно отчетливо эта тенденция проявляется при относительно низких температурах пиролиза (400–600°C). При этом хорошо видно, что температура среды, в которой происходит пиролиз топлив и их смесей, не оказывает существенного влияния на внешний вид золы однородной древесины. Повышение температуры приводит только к некоторому уменьшению характерных размеров частиц золы древесины. Зола становится более однородной по фракционному составу.

С увеличением температуры среды при пиролизе однородного угля появляются крупные частицы

(возможно, своеобразные агломераты). Скорее всего, это следствие процессов взаимодействия между продуктами пиролиза угля. Еще более сложен состав золы смесей угля с древесиной. Хорошо видны крупные частицы золы, представляющие собой, скорее всего, соли металлов, входящих в состав минеральной части углей.

Данные анализов золы смесей угля и древесины на содержание сульфата кальция C_{CaSO_4} при пиролизе, приведенные на рис. 5, а, показывают, что концентрация $CaSO_4$ в золе древесно-угольных смесей существенно выше, чем в золе однородного угля марки Д, т.е. эффект взаимодей-

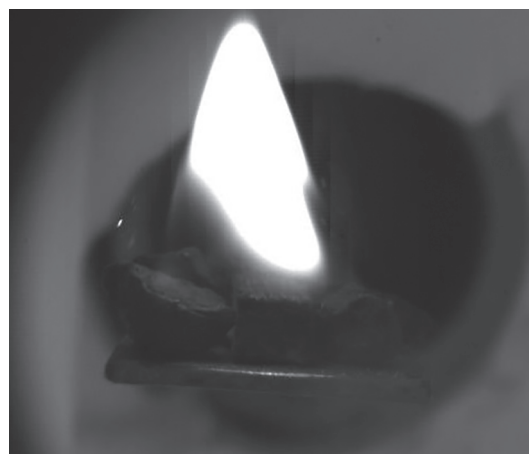


Рис. 3. Начало горения группы частиц угля и древесной биомассы при $C_y/C_d = 50/50\%$ (по массе)

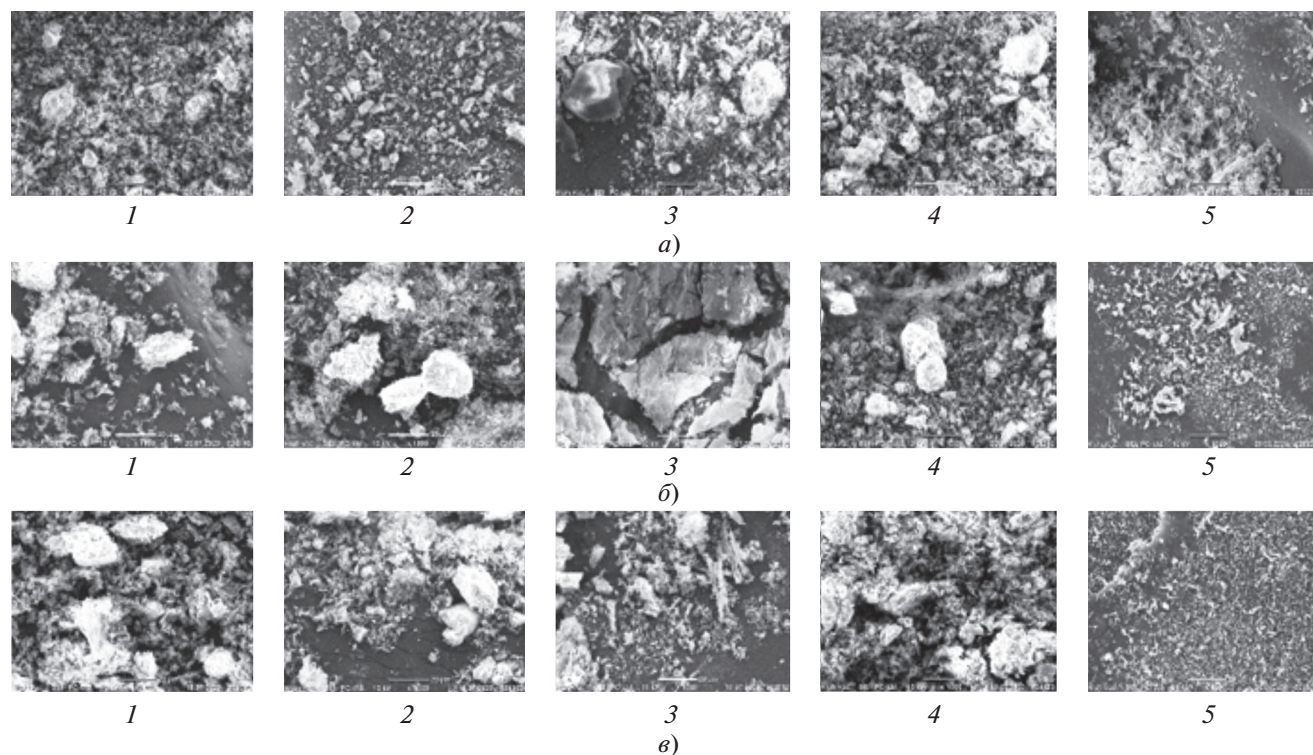


Рис. 4. Образцы золы после пиролиза угля марки Д, древесины и смесей на их основе при температурах 400 (а), 600 (б) и 800°С (в).
 C_y/C_d , % (по массе): 1 – 100/0; 2 – 90/10; 3 – 75/25; 4 – 50/50; 5 – 0/100

ствия оксидов серы с водяным паром и последующие реакции паров серной кислоты с оксидами кальция проявляются и в условиях некоторого расстояния между частицами угля и древесины. На рис. 5, б представлены результаты экспериментов по определению содержания сульфатов кальция в золе древесно-угольных смесей после термического разложения в условиях достаточно плотной насыпки такой смеси при большом числе (более 100) частиц угля и древесины.

Сравнивая рис. 5, а и б, можно сделать вывод, что при плотной засыпке образование сульфата кальция происходит с меньшей интенсивностью, чем в том случае, когда частицы находятся на некотором расстоянии одна от другой. Этот резуль-

тат обусловлен, скорее всего, тем, что в условиях плотной засыпки взаимодействие газообразных оксидов серы с оксидами металлов минеральной части углей, которые отрываются после термического разложения органической части, происходит на существенно меньших открытых участках поверхности частиц оксидов по сравнению с условиями, когда частицы угля находятся на некотором расстоянии одна от другой.

Аналогичный сравнительный анализ выполнен по содержанию сульфата алюминия $C_{Al_2(SO_4)_3}$ в золе смеси угля марки Д и древесины при совокупности (5 + 1) (рис. 5, в) и плотной навески частиц массой до 15 г (рис. 5, г). Хорошо видно, что

Результаты технического и элементного (на горючую массу) анализов, %, смесей угольного и древесного топлив

C_y/C_d , % (по массе)	Q , МДж/кг	W^a	A^d	V^{daf}	C	H	N	$S_{орг}$	O
0/100	26.22	5.82	15.75	12.36	74.11	3.62	1.61	0.1168	20.54
10/90	24.93	5.41	14.01	14.55	63.19	4.53	1.79	0.1065	30.38
25/75	24.30	5.25	11.90	38.89	60.55	4.71	1.49	0.1030	33.15
50/50	23.83	5.33	10.43	40.96	56.19	5.25	1.01	0.1000	37.45
100/0	21.73	5.35	0.29	80.25	58.90	6.89	—	—	34.21

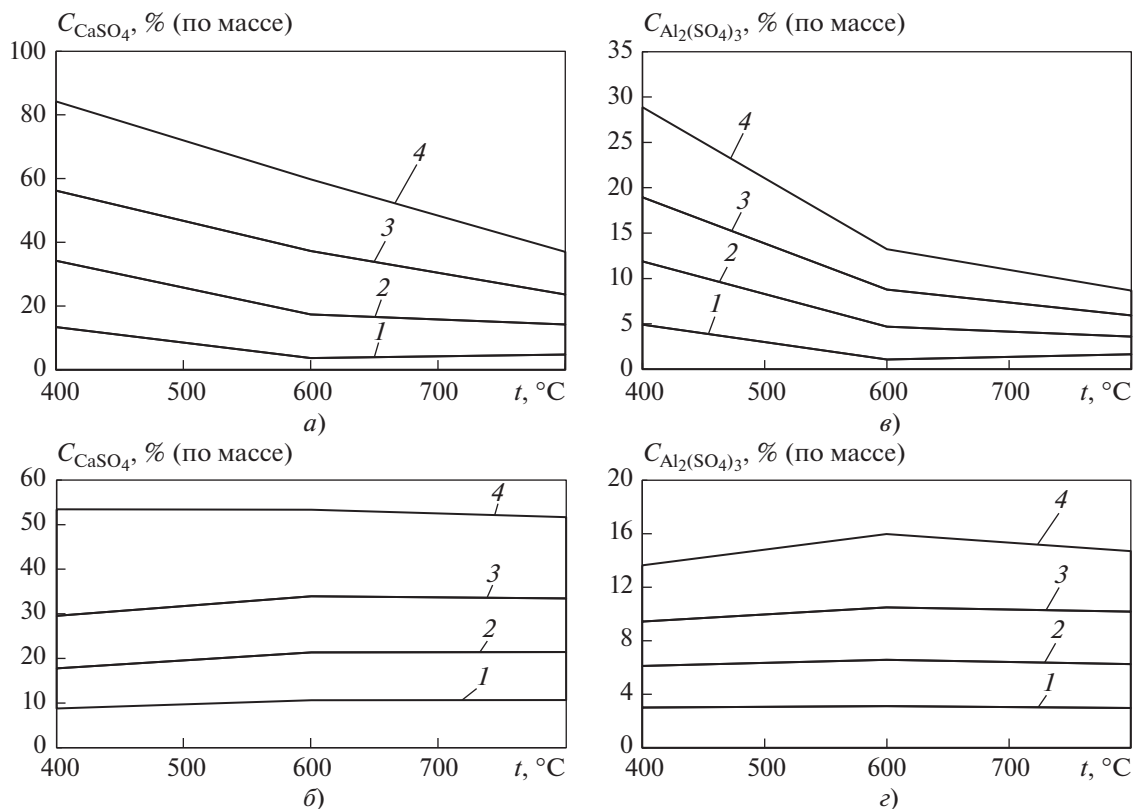


Рис. 5. Зависимость содержания $CaSO_4$ (а, б) и $Al_2(SO_4)_3$ (в, г) в золе смесей частиц угля марки Д и древесины при со-вокупности (5 + 1) (а, в) и навесок массой 15 г в инертной среде (б, г) от температуры пиролиза *t*. Обозначения см. рис. 4

концентрации сульфатов алюминия в золе смеси с длиннопламенным углем также выше, чем содержание этих сульфатов в золе однородного угля. Хотя для сульфатов алюминия эффект не такой значительный, как для сульфатов кальция.

Результаты выполненных экспериментов дают основания сделать следующий вывод: при расстояниях между частицами топлив (угля и древесины), соответствующих характерным размерам частиц, термохимическое взаимодействие между оксидами серы, водяным паром и оксидами двух типичных металлов минеральной части длиннопламенного угля происходит достаточно интенсивно. Состав золы смеси по сульфатам кальция и алюминия незначительно отличается от состава золы и содержанию этих солей при плотном контакте частиц угля и древесной биомассы.

ВЫВОДЫ

1. Увеличение доли древесной биомассы в смесях с углем до 50% приводит к снижению их теплоты сгорания по сравнению с углем почти на 10%, при этом в 3.0–3.5 раза уменьшается выход оксидов серы с дымовыми газами.
2. При температуре 400–600°C присутствие древесины в смеси с углем существенно изменяет

состав ее золы после завершения пиролиза, формируются крупные частицы золы, которых нет в золе однородных угля и древесины.

3. Увеличение доли древесной биомассы независимо от плотности насыпки или незначительного расстояния между частицами приводит к существенному росту (на 63.1% при температуре 400°C, на 45.1% при температуре 600°C, на 41.3% при температуре 800°C) концентрации $CaSO_4$ в золе древесно-угольных смесей по отношению к концентрации сульфатов в золе однородного угля марки Д.

4. Незначительное расстояние между частицами не оказывает существенного влияния на концентрацию сульфатов алюминия в золе смеси угля марки Д и древесины. Например, при температуре 400°C она снижается на 28.4%, при температуре 600°C – на 43.2%, при температуре 800°C – на 34.2%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Energy** Agency I. Key World Energy Statistics 2019. <https://www.connaissancedesenergies.org>
2. **Data** overview – IEA. [Electronic resource.] <https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&>

- fuel=Energy supply&indicator=Total energy supply (TES) by source (Accessed 11.05.2021.)
3. **ExxonMobil**. [Electronic resource.] <https://corporate.exxonmobil.com/Operations/Oil> (accessed: 11.05.2021).
 4. **Ahn H., Kim D., Lee Y.** Combustion characteristics of sewage sludge solid fuels produced by drying and hydrothermal carbonization in a fluidized bed // *Renewable Energy*. 2019. V. 147. Is. 13. P. 957–968. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.057>
 5. **Link S., Yrjas P., Hupa L.** Ash melting behaviour of wheat straw blends with wood and reed // *Renewable Energy*. 2017. V. 124. P. 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.09.050>
 6. **A review** on biomass as a fuel for boilers / R. Saidur, A. Demirbas, A. Atabani, M. Hossain, S. Mekhilef // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2011. V. 15. Is. 5. P. 2262–2289. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2011.02.015>
 7. **Wang Y., Zhou Y.** Effect of the coal blending ratio on NO_x formation under multiple deep air-staged combustion // *Energy Fuels*. 2019. V. 34. Is. 1. P. 853–862. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02965>
 8. **30 MWth CIUDEN oxy-CFB boiler – first experiences** / M. Lupión, I. Alvarez, P. Otero, R. Kuivalainen, J. Lantto, A. Hotta, H. Hack // *Energy Procedia*. 2013. V. 37. P. 6179–6188. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.547>
 9. **Biomass co-firing in a pressurized fluidized bed combustion (PFBC) combined cycle power plant: A techno-environmental assessment based on computational simulations** / Y. Huang, D. McIlveen-Wright, S. Rezvani, Y. Wang // *Fuel Process. Technol.* 2006. V. 87. Is. 10. P. 927–934. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.07.003>
 10. **Ignition** of particles of finely dispersed fuel mixtures based on coal and fine wood / G. Kuznetsov, A. Zenkov, A. Tolokolnikov, I. Cherednik // *Energy*. 2021. V. 220. Is. 4. P. 119697. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119697>
 11. **Mechanism** of sulfur and nitrogen oxides suppression in combustion products of mixed fuels based on coal and wood / G. Kuznetsov, S. Yankovsky, A. Tolokolnikov, A. Zenkov // *Combust. Sci. Technol.* 2018. V. 191. Is. 11. P. 1–11. <https://doi.org/10.1080/00102202.2018.1543285>
 12. **Mechanism** of the suppression of sulfur oxides in the oxidative thermolysis products of coals upon their combustion in a mixture with dispersed wood / G. Kuznetsov, S. Yankovskii, A. Tolokolnikov, I. Cherednik // *Solid Fuel Chem.* 2020. V. 54. Is. 5. <https://doi.org/10.3103/S0361521920030076>
 13. **Experimental** investigation and demonstration of pilot-scale combustion of oil-water emulsions and coal-water slurry with pronounced water contents at elevated temperatures with the use of pure oxygen / C. Gaber, P. Wachter, M. Demuth, C. Hochenauer // *Fuel*. 2020. V. 282. Is. 2. P. 118692. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118692>
 14. **Состав** угля (обзор). Темы ScienceDirect. <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/coal-composition> (accessed: 18.01.2021).
 15. **Russia** 2020. <https://cnpp.iaea.org/countryprofiles/Russia/Russia.htm>. (Accessed 15.06.2021.)
 16. **Kim S., Dale B.E.** Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues // *Biomass Bioenergy*. 2004. V. 26. Is. 4. P. 361–375. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.08.002>
 17. **Performance** evaluation of co-firing various kinds of biomass with low rank coals in a 500 MWE coal-fired power plant / T. Mun, T. Tumsa, U. Lee, W. Yang // *Energy*. 2016. V. 115. P. 954–962. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2016.09.060>
 18. **Ash** effects during combustion of lignite/biomass blends in fluidized bed / D. Vamvuka, M. Pitharoulis, G. Alevizos, E. Repouskou // *Renewable Energy*. 2009. V. 34. Is. 12. P. 2662–2671. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.05.005>
 19. **Akyurek Z., Gogebakan Y., Selçuk N.** Co-firing of olive residue with lignite in bubbling FBC // *Combust. Sci. Technol.* 2008. V. 180. Is. 5. P. 854–868. <https://doi.org/10.1080/00102200801894117>
 20. **Zhao K., Jensen A.D., Glarborg P.** NO formation during oxy-fuel combustion of coal and biomass chars // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. Is. 7. P. 4684–4693. <https://doi.org/10.1021/EF402460H>
 21. **Pei H., Jin B., Huang Y.** Quantitative analysis of mass and energy flow in rice straw gasification based on mass and carbon balance // *Renewable Energy*. 2020. V. 161. P. 846–857. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.014>
 22. **Combustion** tests of grape marc in a multi-fuel domestic boiler / C. Schönnenbeck, G. Trouve, M. Valente, G. Patxi // *Fuel*. 2016. V. 180. Is. 99. P. 324–331. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.034>
 23. **Reasons** for tangerine peel utilization in the composition of mixed fuels based on bituminous coal / S. Yankovsky, A. Tolokolnikov, I. Cherednik, G. Kuznetsov // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1359. Is. 1. P. 012136. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1359/1/012136>
 24. **ГОСТ 147-2013.** Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет нижней теплоты сгорания. М.: Стандартинформ, 2014.
 25. **ГОСТ 11022-95.** Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1997.
 26. **ГОСТ 27314-91.** Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги. М.: Стандартинформ, 2007.
 27. **ГОСТ 6382-2001.** Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ. Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2003.
 28. **Experimental** study of the processes of reducing the formation of sulfur oxides during the co-combustion of particles of metaluminous coal and wood processing waste / S. Yankovsky, G. Kuznetsov, A. Tolokolnikov, I. Cherednik // *Fuel*. 2021. V. 291. Is. 1. P. 120233. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120233>
 29. **Mississippian** anthracites in Guangxi Province, Southern China: Petrological, mineralogical, and rare earth element evidence for high-temperature solutions / S. Dai, D. Ji, C.R. Ward, D.H. French // *Int. J. Coal Geol.* 2018. V. 197. P. 84–114. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.08.006>

Experimental Substantiation of the Sulfur Oxide Concentration Reduction Mechanism in Coal and Biomass Particle Mixture Pyrolysis Products

S. A. Yankovskii^{a, *}, G. V. Kuznetsov^{a, **}, and A. A. Galaktionova^{a, ***}

^a Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: jankovsky@tpu.ru

**e-mail: kuznetsovgv@tpu.ru

***e-mail: aag120@tpu.ru

Abstract—The results of studies carried out by many researchers show that, in combusting mixtures of dispersed coal with biomass—even with a relatively small fraction of the latter—under conditions corresponding to the combustion process in the furnaces of steam- and hot-water boilers, the concentration of sulfur oxides in the combustion products of such mixtures (flue gases) decreases. This effect results in an essentially lower detrimental impact of coal-fired power plants on the environment. However, the mechanism through which sulfur oxides are sequestered with such combustion has not hitherto been unequivocally clarified. A few hypotheses have been formulated, according to one of which, sulfur acid vapors appear as a consequence of interaction between sulfur oxides and water vapor, followed by interaction of acid vapor with the metal oxides contained in the coal mineral part. It has been found from the results of experiments with weighted samples of wood–coal mixtures (under the conditions of densely “packed” particles) that the fraction of calcium and aluminum sulfates per unit coal mass in the ash of such mixtures after the thermal decomposition of both the components becomes completed is essentially (by a factor of 1.5–2.0) higher in comparison with that in the ash of homogeneous coal. However, the distances between individual coal and biomass particles are significantly larger in the furnace space than they are in a dense weighted sample (pour) of such mixtures. Therefore, for substantiating the sulfur oxide sequestration mechanism determined in the experiments with wood–coal mixture pours, it is necessary to confirm that the calcium and aluminum sulfates contained in the ash of wood–coal mixtures are produced under conditions in which coal and biomass particles are located at distances from each other commensurable with the size of these particles. Such experiments were carried out with mixtures of jet coal and pine wood particles at ambient medium temperatures from 400 to 800°C. It has been found that the concentrations of calcium and aluminum sulfates in the ash of mixtures after completion of pyrolysis in a closed space remain almost unchanged with increasing the distance between the fuel particles from its minimal value (with a dense contact in the mixture pour) to the value corresponding to the particle characteristic size. The deviations do not exceed $\pm 15\%$, which is insignificantly larger than the uncertainty of the experiments, in comparison with the ash produced after completion of the pyrolysis of dense pours of the same mixtures. An analysis of the results obtained from the accomplished experiments gives grounds to draw the following conclusion: the mechanism governing the sequestration of sulfur oxides produced during joint pyrolysis of coal and wood biomass particles in mixture pours corresponds to the sequestration conditions of these oxides during the pyrolysis of particles between which the distances are quite typical for the furnaces of steam- and hot-water boilers.

Keywords: coal, wood, particles, pyrolysis, elemental composition, solid combustion products, calcium and aluminum sulfates, sequestration, pour, steam- and hot-water boilers