

На правах рукописи



Козлов Александр Николаевич

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК И КИНЕТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ**

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена в ФГБУН Институт систем энергетики им. Л.А Мелентьева Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор технических наук

Кейко Александр Владимирович

Официальные оппоненты:

Коробейничев Олег Павлович, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории кинетики процессов горения;

Королев Владимир Николаевич, доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», профессор кафедры теплоэнергетики и теплотехники

Ведущая организация:

Открытое акционерное общество «Всероссийский дважды ордена Трудового Красного Знамени Теплотехнический научно-исследовательский институт», г. Москва.

Защита диссертации состоится 15 декабря 2016 года в 14:00 ч на заседании диссертационного совета Д212.285.07 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=262504>.

Автореферат разослан «___» октября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Аронсон Константин Эрленович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Проблема, на решение которой направлено диссертационное исследование, заключается в недостаточном развитии теории термохимической конверсии твердых топлив (ТТ), в том числе низкосортных топлив, таких как биомасса и низкосортные угли. При численном описании конверсии и проектировании ее аппаратов важно знать количественные закономерности целого ряда одновременно протекающих процессов. Развитие методов численного моделирования процессов конверсии НТТ существенно тормозится как дефицитом представлений об их механизмах (и вследствие этого – высокой вариабельностью кинетических коэффициентов), так и отсутствием общих методов получения и учета этих коэффициентов. Одной из трудностей описания реальных процессов конверсии выступает наличие в них смешанного газифицирующего агента, включающего несколько индивидуальных окислителей: кислорода, водяного пара, углекислого газа. Кроме того, в силу высокой значимости переходных процессов при моделировании конверсии НТТ, необходимо учитывать как технические характеристики исходного топлива, так и изменение этих характеристик по ходу конверсии. Выработка рекомендаций, направленных на создание единого подхода к описанию кинетики термохимической конверсии топлива и формирование унифицированного банка данных кинетических коэффициентов, является актуальной научной задачей. Само существование единого подхода и стандартизованных референтных данных повышает прогнозные свойства моделей, что делает их эффективным инструментом для проектирования энергетических процессов и аппаратов.

Результаты диссертационной работы соответствуют приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники РФ (энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика) и перечню критических технологий РФ (Технологии новых и возобновляемых источников энергии; Технологии энергоэффективного производства и преобразования энергии на органическом топливе).

Степень разработанности темы исследования. Термохимическая конверсия твердых топлив – это многостадийный гетерогенный процесс, объединяющий в себе большое количество элементарных реакций, экспериментальное разделение которых затруднено. Поэтому построение адекватного механизма этого процесса является нетривиальной задачей. В связи с этим, большинство исследователей используют укрупненные механизмы, а кинетику конверсии твердых топлив аппроксимируют реакцией первого порядка при одностадийном протекании процесса, без учета индивидуальной кинетики смолообразования, выхода летучих, конверсии кокса. Этот подход приводит к значительному отклонению расчетных профилей температуры, состава газа и т.д. при численном моделировании изучаемого процесса от экспериментально полученных данных.

В справочной литературе приводятся значения технических характеристик многих твердых топлив. Вместе с тем, естественная изменчивость свойств топлив в пределах отдельного месторождения и освоение новых месторождений делают список справочных значений весьма неполным для практических целей. В

справочной литературе отсутствуют данные о технических характеристиках низкосортных и композитных топлив, полученных из биомассы, смесей углей, торфов, сланцев, либо из промышленных отходов, твердых бытовых отходов. В настоящее время определение технических характеристик регламентируется большим числом стандартов, в которых описано использование методов теплофизического анализа. Согласно этим стандартам нельзя одновременно определить весь набор технических характеристик. В случае комплексного исследования свойств топлива использование большого числа параллельных проб при определении технических характеристик увеличивает погрешность их определения. Данный факт делает актуальным поиск более универсального и экспрессного метода. В диссертационной работе в качестве такого метода рассмотрен комплексный термический анализ. Термический анализ позволяет в ходе исследования одной навески определить практически весь набор технических характеристик топлива, за исключением выхода летучих. Вместе с тем, пока не существует стандартной методики определения этих характеристик, поэтому актуален вопрос разработки такой методики. Кроме того, сложность ее разработки заключается в том, что при наиболее распространенной масс-спектрометрической регистрации продуктов конверсии ряд компонентов газовой фазы имеет одинаковые массовые числа, например, молекулярный азот и моноксид углерода, поэтому необходимо разработать процедуру корректного учета вклада компонента газовой фазы в сигнал по соответствующему массовому числу.

При термохимической конверсии топлив с высоким содержанием окислителя, таких как биомасса, имеется стадия внутреннего горения, которая существенно влияет на процесс. Данная стадия сопровождается образованием радикалов, которые могут инициировать реакции между газообразными продуктами термоллиза и исказить результаты измерений. В этой связи важно знать пределы погрешности масс-спектрометрических измерений. В российской и зарубежной литературе отсутствуют сведения об оценке влияния свободных радикалов на результаты измерений при термохимической конверсии твердых топлив в условиях термического анализа.

Цели работы: комплексное исследование теплофизических свойств низкосортных твердых топлив. Кинетический анализ термохимической конверсии ТТ, определение их реакционной способности. Использование данных, полученных с помощью термического анализа, при составлении упрощенных кинетических уравнений для численного моделирования термохимической конверсии твердых топлив.

Задачи работы:

– Определение потенциала современных методов комплексного термического анализа в обеспечении исходными данными численных моделей процессов горения и переработки топлив.

– Определение технических характеристик твердых топлив и смол методом термического анализа.

– Установление механизма и кинетических закономерностей взаимодействия НТТ с разными газифицирующими агентами.

– Формирование банка кинетических коэффициентов для термохимической конверсии твердых топлив.

– Формирование упрощенных кинетических уравнений для численного моделирования.

– Кинетико-термодинамическое моделирование процессов термохимической конверсии НТТ.

Научная новизна:

1. Разработана методика определения технических характеристик твердых топлив и угольных смол в ходе одного измерения. Прежде такой общности достигнуть не удавалось. Данная методика протестирована на различных образцах твердых топлив – углей разной степени метаморфизма, биомассы разных видов, шлам-лигнинов, коксов и др. Исследовано изменение элементного состава топлива и теплоемкости по ходу конверсии твердых топлив.

2. Впервые установлено влияние процессов, протекающих в поверхностном слое частицы, на концентрацию радикалов в газовой фазе и дана количественная оценка этого влияния.

3. Исследована стадия выхода летучих веществ для конверсии углей из месторождений Красноярского края, Иркутской и Кемеровской области, Урала и Дальнего Востока, антрацита и сибирской сосны (*PinusSibiricus*). Установлена реакционная способность углей. Установлена динамика газовыделения и кинетические закономерности стадии выхода летучих изучаемых топлив. Ранее постадийное исследование конверсии большинства этих топлив методами термоанализа не выполнялось.

4. Определены значения кинетических коэффициентов термохимической конверсии древесной биомассы и азейского бурого угля. Показано влияние концентрации газифицирующего агента (пар, воздух, аргон, углекислота) в составе газа на процесс газификации азейского угля. Результаты этих измерений впервые позволили создать самосогласованный массив кинетических данных для моделирования параллельных взаимодействий в условиях практической конверсии.

5. Проведено кинетико-термодинамическое моделирование процессов конверсии древесной биомассы, с использованием данных термического анализа (зависимость элементного состава и теплоемкости от степени конверсии топлива, кинетические коэффициенты). Сделано сопоставление рассчитанных концентраций газов и профилей температур с экспериментальными данными, с термодинамически равновесными концентрациями. Кроме того, сравнивалось влияние на концентрации газов и профилей температур, различных способов расчета теплоемкости топлива.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что исследования, проведенные с использованием комплексного термического анализа, позволили выяснить особенности кинетики реакций ТТ в атмосферах различных окислителей и получить уравнения для расчета скорости срабатывания топлива, которые позволяют объяснить наблюдаемые эффекты в реальных установках. Рассчитанные кинетические константы применяются для формирования макрокинетических ограничений в термодинамических моделях

расчета процессов конверсии ТТ. Учет макрокинетических ограничений позволил получить реалистичное описание процессов газификации топлив вдали от состояния конечного равновесия. В ходе работы получено несколько результатов, представляющих самостоятельную ценность. В первую очередь, разработана методика технического анализа твердых и жидких образцов средствами термоаналитических измерений, а также оценка точности масс-спектрометрических измерений в условиях быстропротекающих термохимических превращений. Разработанные методики являются универсальными и могут быть применены как для качественного сортового топлива (каменные угли), так и для низкосортных твердых топлив (шлам-лигнины, ТБО, отходы углеобогащательных фабрик и промышленных производств).

Основные результаты диссертации получены в рамках НИР, выполняемой по гранту РФ «Решение проблемы применения бедных промышленных и синтез-газов для выработки электроэнергии в комбинированном цикле» (2014–2016 гг. соглашение от 26.06.2014 г. № 14-19-00524). В рамках программы стипендий Президента РФ 2013 – 2015 гг.

Методология и методы исследования. В работе использовано сочетание методов математического моделирования, физического эксперимента и инструментальных исследований.

Физический эксперимент проводился на лабораторном стенде термохимической конверсии твердого топлива.

Инструментальные исследования теплофизических свойств топлив и образцов различной степени термического превращения, а также установление кинетических зависимостей проводились с применением комплекса синхронного термического анализа производства компании Netzsch, Германия.

Разработанные математические модели основаны на уравнениях термодинамики и химической кинетики и методах математического программирования.

Положения, выносимые на защиту:

- Методика определения технических характеристик твердых топлив, образцов разной степени конверсии и пиролизических смол;
- оценка количества радикалов, образующихся при газификации биомассы;
- результаты экспериментальных исследований динамики газовой выделенности и кинетики конверсии углей на стадии выхода летучих;
- результаты экспериментальных исследований кинетики конверсии углей на стадии выгорания коксового остатка в разных газовых средах;
- формирование информации (элементный состав топлива и огарков, технические характеристики, теплофизические свойства), необходимой для численного кинетического и термодинамического моделирования.

Личный вклад автора:

- проведен анализ теплотехнических свойств твердого топлива;
- проведен кинетический анализ стадий выхода летучих и конверсии кокса;
- сформирован банк кинетических коэффициентов для термохимической конверсии твердых топлив;

– выполнено формирование данных для численного моделирования конверсии;

– произведено сопоставление результатов численного моделирования термохимической конверсии биомассы (осины) с использованием в качестве исходной информации результатов термического анализа и экспериментальных данных;

– выполнено обобщение полученных результатов.

Часть работы выполнена автором совместно с коллегами:

– численное моделирование выполнено совместно с к.т.н. И.Г. Донским;

– в получении огарков с различной степенью конверсии автору помог инж. Д.А. Свищев;

– в обсуждении результатов работы приняли участие д.т.н. Б.М. Каганович и к.ф.-м.н. М.С. Зароднюк.

Достоверность результатов обеспечивается применением современного высокоточного оборудования для исследования термохимической конверсии НТТ, воспроизводимостью результатов измерений и сопоставлением полученных результатов с известными литературными данными, а также сопоставлением численных оценок с результатами физического эксперимента.

Апробация результатов. Результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на конференциях научной молодежи ИСЭМ СО РАН (Иркутск, 2006-2016 гг.); на XXXII Сибирском теплофизическом семинаре (Новосибирск, 2015); на IX Всероссийской конференции с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложение» (Новосибирск, 2015); на 39-ой и 42-ой конференции Североамериканского термоаналитического общества (Des Moines, Iowa, 2011, Santa Fe, New Mexico, 2014); на 15-ом международном конгрессе «ICTAC» (International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, Higashi-Osaka, Japan, 2012); на 4-ом международном симпозиуме по газификации (Vienna, Austria, 2014); на 7, 11, 12 и 13-ой международной конференции «Sustainable Energy Technologies» (2006, 2012, 2013, 2015); на VIII всероссийской конференции с международным участием «Горение твердого топлива» (Новосибирск, 2012); на XIV Симпозиуме по горению и взрыву, г. Черногловка (2008), на X Всероссийском семинаре «Моделирование неравновесных систем», г. Красноярск (2007); на 3-ей Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы энергетики», г. Екатеринбург (2007).

По теме диссертации опубликовано 23 работы, в том числе 5 работ в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и 4 работы в журналах, индексируемых в Web of Science, одна глава монографии, 10 работ в трудах российских и зарубежных конференций и 3 работы в прочих изданиях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, содержащего 158 наименований, и двух приложений. Диссертация изложена на 151 странице и снабжена 50 рисунками и 21 таблицей.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведено обоснование актуальности решаемой проблемы, сформулированы цели и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Представлены основные положения диссертации.

В **первой главе** представлен литературный обзор применения комплексного термического анализа в исследованиях процессов термохимической конверсии твердых топлив. Показано, что термический анализ используется для определения технических характеристик и теплофизических свойств твердого топлива. Он позволяет определить реакционные свойства исследуемых топлив, влияние внешних факторов, таких как скорость нагрева, газовая среда и др. на свойства и механизм конверсии топлив. Также в обзоре приведены методы обработки кинетических кривых (безмодельные и модельные). Показано, что при описании кинетики термохимической конверсии твердых топлив применяют большое число методов кинетической обработки, приводящих к получению несовпадающих оценок кинетических коэффициентов, хотя эти методы и дают прогностические возможности. Однако основанные на этих аппроксимациях численные модели оказываются зачастую неудовлетворительными. В обзоре приведены также термодинамические модели термохимической конверсии топлив. Показано, что использование макрокинетических ограничений (кинетико-термодинамическое моделирование) позволяет наиболее реалистично описать процесс конверсии. Всесторонний анализ литературы позволил сформулировать основные задачи работы.

Во **второй главе** приводится разработанная диссертантом методика определения технических характеристик и элементного состава твердых топлив с использованием комплекса термического анализа, произведенного фирмой NETZSCH. В состав комплекса входят блоки термического анализа STA 449 C Jupiter и STA 449 F1, квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 C Aeolos и блок импульсного термического анализа PulseTA.

Поскольку массовые числа ряда компонентов газовой смеси и их фрагментов совпадают, разработана специальная процедура интерпретации масс-спектров. Данная процедура основана на том, что молекулы ионизируются электронным ударом постоянной величины, равной 70 эВ. Поэтому молекулы всегда разбиваются на фрагменты строго пропорционально энергиям разрываемых связей. Таким образом, можно учесть вклад каждого газа в величину сигнала по конкретному массовому числу, что позволяет определить содержание газов с совпадающими массовыми числами.

Разработанная методика основана на уравнениях идеального газа и интегрировании ионного тока по соответствующим массовым числам.

Также приняты два допущения:

- Считается, что весь топливный азот, образующийся в результате сгорания топлива, находится в форме NO.
- Доступ кислорода ко всем частицам образца одинаков, этому способствует особая форма тигля – в виде плоской площадки с небольшими бортиками.

Элементный состав топлива рассчитывается на основе данных о компонентном составе продуктов сгорания при сжигании образца топлива. Методика определения элементного состава пробы включает следующие стадии: калибровку сигнала масс-спектрометра с использованием калибровочных газов и блока импульсной подачи газа; термоаналитическое сжигание пробы с регистрацией масс-спектров продуктов реакции; стадию обработки данных, при которой учитывается скачок давления в печи термического анализа при интенсивном газовыделении, определяются количества газообразных компонентов и рассчитывается элементный состав сухого беззольного топлива. Определение технических характеристик (зольности, влажности и теплоты сгорания) осуществляется по данным изменения веса образца и элементного анализа по уравнению Менделеева.

Разработанная методика позволяет в ходе одного измерения определить технические характеристики и элементный состав твердых топлив. Показана ее применимость к широкому спектру твердых топлив, часть проанализированных твердых топлив представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Технические характеристики твердых топлив, определенных по разработанной методике*

Материал	W^r , %	A^d , %	C^{daf} , %	H^{daf} , %	O^{daf} , %	S^{daf} , %	N^{daf} , %	Q^{daf} , МДж/кг
Каменные угли								
Черемховский уголь	3,3±0,1	16,8±0,5	70,2±3,9	4,5±0,1	23,0±0,7	1,0±0,2	1,3±0,1	26,9±0,9
	15,0	29,8	77,0	5,6	14,7	1,6	1,1	32,4
Экибастузский уголь	1,0±0,1	41,5±1,1	66,5±3,7	6,6±0,1	25,9±0,8	0,4±0,2	0,5±0,1	28,1±1,0
	5,0	45,6	77,7	5,5	14,0	0,5	1,1	32,1
Высокозольные бурые угли								
Волчанский уголь	6,2±0,1	44,6±1,2	62,3±3,5	5,0±0,1	31,9±1,0	0,4±0,2	0,4±0,1	24,0±0,8
	22,0	35,1	64,1	4,9	29,4	0,5	1,2	26,0
Бурые угли								
Азейский уголь	12,2±0,2	7,6±0,2	77,6±4,3	4,5±0,1	17,0±0,5	0,1±0,2	0,7±0,1	30,2±1,0
	25,0	16,5	73,0	5,3	19,3	1,6	1,1	30,4
Мугунский уголь	5,9±0,1	13,7±0,4	76,3±4,3	3,5±0,1	19,5±0,6	0,0	0,8±0,1	28,1±1,0
	22,0	15,6	73,7	5,8	17,6	1,6	1,1	31,3
Биомасса								
Опилки буковые	3,1±0,1	1,4±0,1	46,6±2,6	6,2±0,1	46,9±1,5	0,0	0,3±0,1	18,4±0,6
	н.д.	1,2	47,2	6,0	45,2	0,0	0,4	17,0
Опилки сосновые	3,5±0,1	1,1±0,1	54,3±3,0	5,2±0,1	40,1±1,3	0,0	0,3±0,1	20,7±0,7
	н.д.	0,5	51,0	6,1	42,3	0,0	0,1	19,4
Солома	2,5±0,1	6,1±0,1	56,4±3,2	15,1±0,2	26,9±0,9	0,2±0,1	0,0	35,2±1,2

* Первая строка – технические характеристики, рассчитанные по разработанной методике, вторая строка – справочные значения (W – влажность, A – зольность, Q – теплота сгорания топлива, r – рабочая, d – сухая, daf – сухая беззольная масса топлива).

Наблюдаемое несогласование со справочными данными обусловлено рядом обстоятельств. Во-первых, изменчивостью свойств углей в пределах месторождения, что подтверждают многочисленные исследования, проведённые различными предприятиями. Во-вторых, тем, что справочные значения получены

для угля, добывавшегося более четверти века назад. В-третьих, пробы угля, которые были исследованы, отобраны не в месте его добычи, а в топливохранилищах котельных. Поэтому справочное значение следует считать менее точным, применительно к исследованным образцам.

Использование инертного наполнителя для равномерного испарения и разложения позволяет определить компонентный и элементный состав смол с помощью разработанной методики.

В случае исследования твердого топлива в атмосфере, отличной от воздушной, разработанная методика позволяет определить компонентный состав газовой фазы, образующейся в результате разложения исследуемого образца.

В этой же главе приводятся результаты экспериментальных исследований термохимической конверсии древесной биомассы (осина), в которых были определены теплоемкости исходной древесины и огарков различной степени конверсии. Также были определены зависимости насыпной плотности и состава исследуемых образцов от степени конверсии.

Образцы топлива различной степени конверсии были получены на лабораторном стенде конверсии твердого топлива (рисунок 1). Лабораторный стенд включает слойевой реактор обращенного типа, системы охлаждения, очистки и анализа газов, узлы подачи топлива и удаления золы, контрольно-измерительные приборы. В опытах варьируются реакционные параметры, оказывающие значительное влияние на интенсивность процесса газификации, а именно: состав и расход дутьевого агента (воздух, воздух/пар, продукты сгорания), термический режим, величина теплопотерь, высота реакционной зоны, влажность топлива. Реакционная зона реактора представляет собой слой топлива диаметром 8 см; высота слоя до фурм регулируется с помощью подвижной колосниковой решетки.

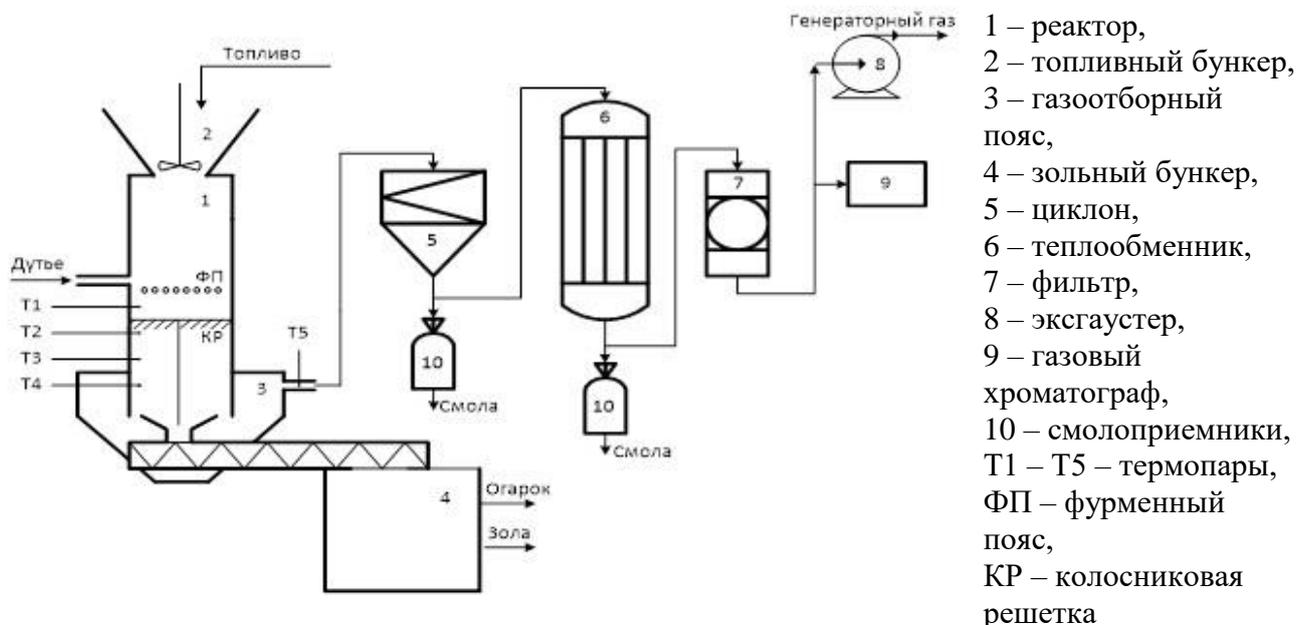


Рисунок 1 – Принципиальная схема лабораторного стенда термохимической конверсии твердого топлива

Насыпная плотность до степени конверсии 50% меняется незначительно (рисунок 2), это обусловлено тем, что огарки сохраняют начальную форму, а после степени конверсии 50% у огарков разрушается углеродный каркас.

Элементный состав (рисунок 3) рассчитывали по ранее разработанной методике для определения технических характеристик.

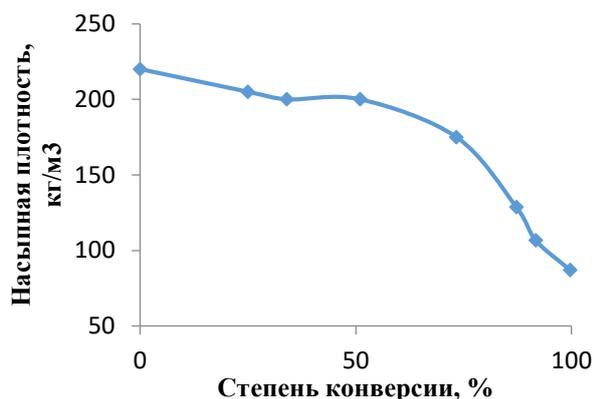


Рисунок 2 – Изменение насыпной плотности осины и ее огарков в зависимости от степени конверсии

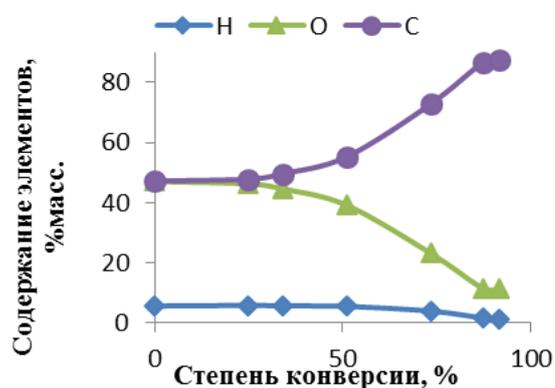


Рисунок 3 – Зависимость элементного состава осины и ее огарков от степени конверсии

Для исследуемых образцов определены зависимости теплоемкости от температуры. Методы определения теплоемкости основаны на нагревании исследуемого образца с заданной скоростью в заданном температурном диапазоне. Регистрировали разность тепловых потоков образца и эталона и рассчитывали теплоемкость согласно уравнению (1):

$$C_p = \frac{1}{m} \left(\frac{dT}{dt} \right) / \left(\frac{dQ}{dt} \right), \quad (1)$$

где c_p – теплоемкость, Дж/(г·К), m – масса образца, г, dT/dt – скорость нагрева, К/с, dQ/dt – тепловой поток, Дж/с.

Для определения теплоемкости, в диссертационной работе применены два метода: метод сравнения (ratio method) и метод, описанный в стандарте DIN 51007. Методика проведения эксперимента в обоих случаях подразумевает проведение трех измерений – снятие базовой линии, калибровку теплового потока по стандартному образцу, измерение исследуемого образца. Базовая линия снимается с пустыми тиглями для того, чтобы учесть влияние внешних факторов на результаты измерения (дрейф весов, выталкивающая сила). Калибровка проводится обычно с использованием сапфира в качестве стандарта. Один тигель остается пустым, в другой помещают стандарт или образец и измеряют разницу тепловых потоков между пустым тиглем и тиглем, заполненным веществом.

В таблице 2 приведены уравнения теплоемкости от температуры и величина аппроксимации (R^2) для исходной древесины (осины) и образцов разной степени конверсии. Вид зависимости определяется линейным уравнением (2):

$$C_p^\xi = a_\xi T + b_\xi, \quad (2)$$

где a и b – коэффициенты уравнения, T – температура, °С.

Температурный интервал, при котором рассчитывали теплоемкости, определялся окончанием сушки образца (105°С) и началом разложения исследуемых образцов (230 – 250°С).

Таблица 2 – Уравнения теплоемкости осины и ее огарков разной степени конверсии от температуры

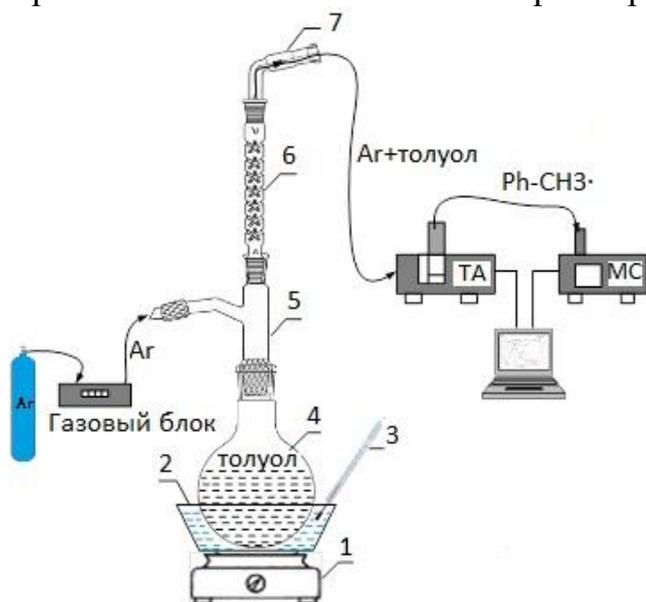
Степень конверсии, %	Уравнения	R ²
0	0,0027T+0,9215	0,989
25	0,0028T+0,9335	0,950
34	0,0028T+0,7567	0,968
51	0,0033T+1,2179	0,969
73	0,0043T+0,8429	0,985
87	0,0035T+0,8667	0,959
92	0,0023T+0,7959	0,869
100	0,0014T+0,6583	0,997

Полученные уравнения были применены в термодинамических моделях газификации древесной биомассы в слоевых газогенераторах. Полиномами были заданы изменения теплофизических свойств исходной древесины и огарков разной степени термического превращения по ходу термохимической конверсии.

В третьей главе исследовано влияние реакций в поверхностном слое частицы на количество образующихся радикалов при термохимической конверсии растительной биомассы. Вследствие протекания газофазных реакций может происходить изменение состава газа по мере его движения к детектору масс-спектрометра. Оценка количества радикалов позволила установить достоверность масс-спектрометрических измерений при термическом анализе быстрых процессов.

Для определения количества радикалов был использован метод радикальной ловушки, при котором выделяющиеся при гомолитическом разрыве связей радикалы улавливались парами толуола. Об образовании радикалов судили по убыли толуола в результате термохимической конверсии биомассы.

Для проведения данного исследования диссертантом была смонтирована экспериментальная установка для насыщения аргона парами толуола в системе термический анализ – масс-спектрометр (ТА-МС) (рисунок 4).



- 1 – эл. плитка,
- 2 – глицериновая баня,
- 3 – термометр,
- 4 – колба,
- 5 – насадка Вюрца,
- 6 – дефлегматор,
- 7 – переходник

Рисунок 4 – Схема и внешний вид экспериментальной установки насыщения аргона парами толуола в системе ТА-МС

В качестве материала для исследования использовалась солома. Солома выбрана потому, что в ее составе большое количество водорода и кислорода (см. таблицу 1), и, как следствие, при ее конверсии образуется большое количество радикалов, которые могут оказывать значительное влияние на реакции, проходящие в поверхностном слое.

Была проведена серия расчетов, в которых варьировались температура и степень конверсии топлива. В качестве исходного состава были приняты продукты, полученные при термохимической конверсии соломы. В качестве критерия, отражающего влияние газозависимых реакций на точность измерения, были вычислены относительные изменения количеств компонентов, определяемые по формуле (3):

$$p_i = \frac{x_i^{end} - x_i^{in}}{x_i^{in}} 100\%$$

$$x_i = \text{CH}_4, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \quad (3)$$

где x^{in} - начальное количество, x^{end} - конечное количество вещества в данном расчете.

Начальные концентрации радикалов в газовой фазе были определены как $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/моль для стадии выхода летучих и $2,1 \cdot 10^{-5}$ моль/моль для стадии разложения огарка. Результаты серии расчетов сведены в таблицу 3.

Таблица 3 – Параметры p_i , полученные в результате обработки экспериментальных результатов (в %)

Стадия	Вещество	Температура, К		
		600	700	800
Выход летучих	CO	0,06	0,06	0,06
	CO ₂	-0,21	-0,21	-0,21
	CH ₄	0,01	0,01	0,01
	H ₂ O	-0,21	-0,21	-0,21
	H ₂	-0,09	-0,09	-0,09
Разложение огарка	CO	0,09	0,10	0,12
	CO ₂	-0,34	-0,36	-0,41

Из таблицы 3 видно, что влияние образующегося количества радикалов на состав газа незначительно, и в случае пиролиза практически не меняется при повышении температуры. Как можно предположить из расчетных данных, в системе протекает превращение углекислого газа в метан и оксид углерода. При горении же рост температуры способствует развитию цепных реакций, при этом диоксид углерода превращается в оксид. Тем не менее, относительное изменение состава остается пренебрежимо малым, не достигая ни в одном из случаев 1 %.

В четвертой главе приводятся результаты исследования стадии выхода летучих веществ из углей месторождений Красноярского края, Иркутской и Кемеровской области, Урала и Дальнего Востока, антрацита и сибирской сосны (*PinusSibiricus*). На рисунке 5 представлен состав летучих, исследуемых топлив.

Выход летучих (ВЛ) большинства из представленных образцов лежит в диапазоне 32–43%. Разница обусловлена степенью окисленности углей. Сосновые опилки и антрацит являются образцами с предельно высоким и предельно низким выходом летучих. Волчанский уголь является типичным высокочольным углем. Температура начала ($T_{нач}$) выделения летучих показывает старт интенсивного разложения угля и зависит от степени метаморфизма углей. Чем она выше, тем выше температура воспламенения. Температура максимума (T_{max}) интенсивного разложения для большинства представленных углей колеблется около 450°C. Скорость потери веса (r) определяет реакционную способность (РС) исследуемых топлив, что подтверждают дальнейшие исследования. В таблице 4 приведены также данные о количестве связанного углерода (СУ) в угле, который остается после разложения органической массы. Последний столбец отражает реакционную способность углей, которая выражается отношением связанного углерода к выходу летучих из угля. Чем выше значение, тем меньше реакционная способность.

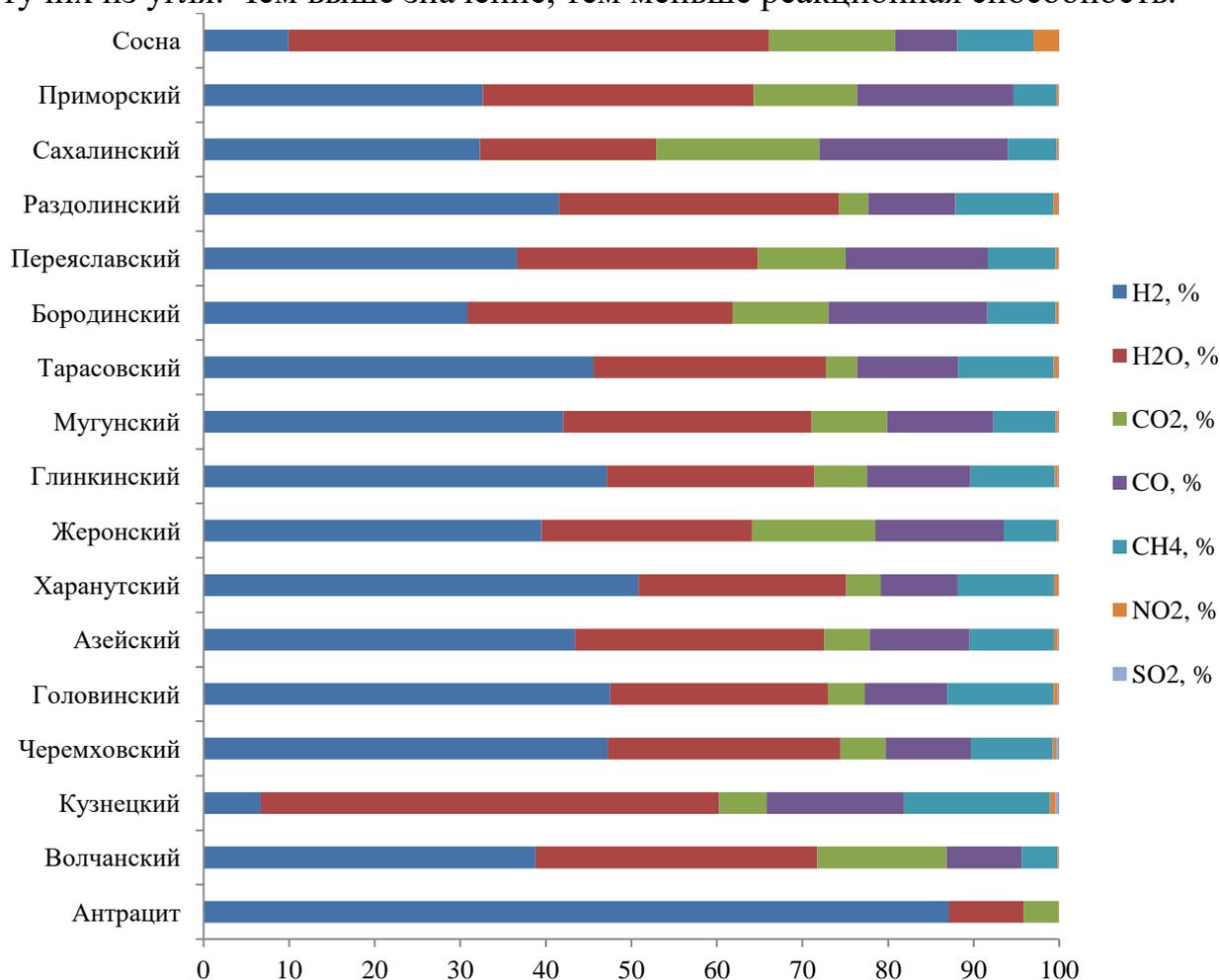


Рисунок 5 – Состав летучих веществ, определенный по ранее разработанной методике

В таблице 4 приведены результаты термоаналитических исследований теплофизических и реакционных свойств твердых топлив.

С использованием стандартных средств обработки термоаналитических кривых были определены кинетические коэффициенты гетерофазных реакций для стадии выхода летучих. В общем случае задача определения кинетических коэффициентов сводится к выбору гипотезы о механизме гетерогенного

превращения, в наилучшей степени объясняющей инструментально полученную кинетическую кривую (или положение ее отдельных точек).

Таблица 4 – Результаты термоаналитических исследований твердых топлив

Наименование	ВЛ, %	Tнач, °С	Tmax, °С	r, %/мин	СУ, %	РС
Антрацит						
Антрацит	4,1	435	780	0,5	83,2	20,3
Каменные угли						
Кузнецкий уголь (Д)	27,6	315	455	1,8	45,9	1,7
Экибастузский уголь	17,3	347	488	0,9	40,2	2,3
Черемховский уголь	32,1	318	448	1,9	50,5	1,6
Головинский уголь	33,6	275	455	2,3	57,2	1,7
Высокозольные бурые угли						
Волчанский уголь	27,1	290	502	0,9	22,1	0,8
Окисленные бурые угли						
Сахалинский уголь	43,5	200	432	1,7	36,5	0,8
Приморский уголь	43,7	229	413	1,8	33,6	0,8
Бурые угли						
Азейский уголь	35,4	285	451	2,5	47,0	1,3
Харанутский уголь	36,4	276	452	2,8	53,0	1,5
Жеронский уголь	37,3	265	450	1,6	41,1	1,1
Глинкинский уголь	37,3	280	453	1,6	41,1	1,1
Мугунский уголь	37,6	220	450	1,9	42,3	1,1
Тарасовский уголь	37,9	312	445	3	51,3	1,4
Бородинский уголь	39,1	260	449	1,7	49,1	1,3
Переясловский уголь	39,7	277	450	1,7	51,2	1,3
Раздолинский уголь	40,2	324	450	3,6	54,3	1,4
Биомасса						
Сосна	80,1	200	370	9,7	15,1	0,2

Используемое программное обеспечение Thermokinetics, предназначенное для решения кинетической задачи, поставлено компанией Netzsch и применяет несколько известных математических методов. Для нахождения кинетических коэффициентов в программном комплексе реализован метод наименьших квадратов с многовариантной регрессией, в котором реакционные характеристики определяются численным дифференцированием уравнения скорости (4). Использование этого подхода позволяет подобрать параметры модели для наилучшего согласования кривых. Критерием служит минимум суммы квадратов отклонения степени конверсии для рассчитанных значений от термогравиметрически измеренных.

Уравнение скорости, описывающее процесс выхода летучих:

$$\frac{dX}{d\tau} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)(1-X)^{n_1}, \quad (4)$$

где X – степень превращения (конверсии) исходного образца; E_a – энергия активации, кДж/моль; A – предэкспоненциальный множитель, c^{-1} ; n_1 – видимый порядок реакции по топливу; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; τ – время, с; T – температура, К.

В настоящей работе выход летучих описывается одностадийной реакцией n -го порядка.

В таблице 5 показаны кинетические коэффициенты стадии выхода летучих веществ. Погрешность определения E_a составляет $\pm 3-4$ кДж/моль

Таблица 5 – Значение кинетических коэффициентов для стадии выхода летучих веществ

Наименование	E_a , кДж/моль	$\lg A$, c^{-1}	n	ВЛ, %
Антрацит	22	-2,2	0,4	4,1
Волчанский	37	-0,3	1,6	27,1
Черемховский	108	5,2	3,5	32,1
Головинский	49	0,5	1,5	33,6
Азейский	68	2,2	2,1	35,4
Харанутский	255	16,5	6,1	36,4
Жеронский	50	0,8	2,1	37,3
Глинкинский	90	3,8	3	37,3
Мугунский	83	3,4	3,1	37,6
Тарасовский	266	17,6	7,1	37,9
Бородинский	54	1,1	2,2	39,1
Переясловский	58	1,4	2,3	39,7
Раздолинский	261	17,3	6,4	40,2
Сахалинский	38	0,04	1,5	43,5
Приморский	50	1,1	2,2	43,7
Сосна	54	1,7	0,1	80,1

По результатам исследования кинетики процесса выхода летучих веществ из твердых топлив (таблица 5) установлена зависимость кинетических коэффициентов, которую можно описать уравнением (5):

$$\lg A = 7,8 \cdot 10^{-2} E_a - 3,2 \quad (5)$$

Данное уравнение оказывается близким к уравнению (6), которое вывел Виленский Т.В. на основании обобщения результатов исследования стадии выхода летучих при конверсии твердых топлив, проведенных в ЦКТИ, Алаевым Г.П. и Склярком М.Г.

$$\lg A = 6,9 \cdot 10^{-2} E_a - 1,2 \quad (6)$$

На рисунке 6 представлены графическая интерпретация зависимости Виленского Т.В., экспериментальные данные, полученные Алаевым Г.П., обработка опытов ЦКТИ, а также кинетические коэффициенты, рассчитанные в диссертационной работе.

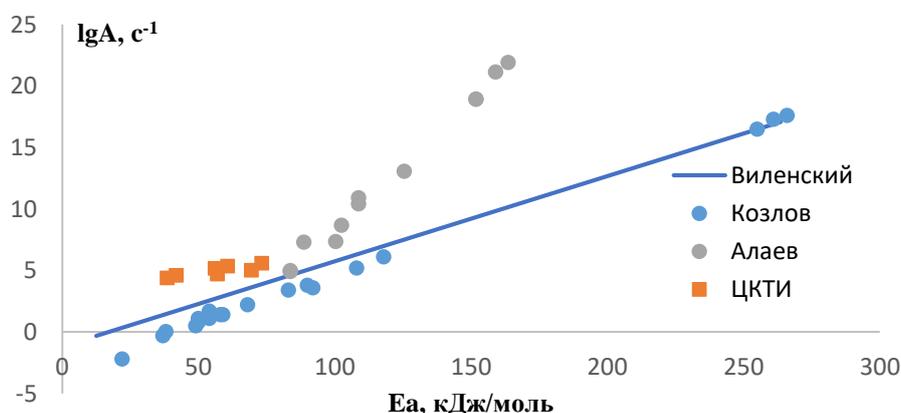


Рисунок 6 – Сопоставление кинетических коэффициентов стадии выхода летучих, рассчитанных в данной работе, с литературными данными

Рисунок 6 также отражает связь между предэкспоненциальным множителем и энергией активации, которая показывает, что чем больше значение предэкспоненциального множителя, тем выше энергия активации.

Кинетические коэффициенты, определенные из опытов ЦКТИ, расположены в узком интервале изменения предэкспоненциального множителя и энергии активации, что указывает на то, что, несмотря на различную степень метаморфизма исследуемых топлив, их реакционная способность отличается незначительно. Зависимость, построенная по данным Алаева Г.П., находится выше от результатов Виленского Т.В. и диссертанта, что может быть обусловлено использованием разных методов кинетического анализа для обработки исходных данных.

В этой же главе рассмотрено влияние вида и концентрации газа-реагента (пар, углекислота) в составе реагирующей среды на скорость разложения кокса. В качестве материала для исследования использовался кокс бурого Азейского угля.

Константу скорости конверсии при различных концентрациях газа-реагента определяли по следующему уравнению (7):

$$k(T) = \frac{dX}{d\tau} \frac{1}{f(X)^{n_1} p_j^{n_2}}, \quad (7)$$

где $k(T)$ – константа скорости конверсии, $(1/(\text{МПа}^{n_2} \cdot \text{с}))$; $f(X)$ – модель превращения частицы; p_j – парциальное давление j -го газа-реагента (j – CO_2 , H_2O); n_2 – порядок реакции по окислителю.

Используя модель объемного реагирования, когда $f(X) = (1-X)$, решая уравнение (7), построили зависимость константы скорости конверсии кокса от температуры при различной концентрации газа-реагента.

На рисунке 7 и 8 представлены зависимости константы скорости для случая паровой и углекислотной конверсии кокса.

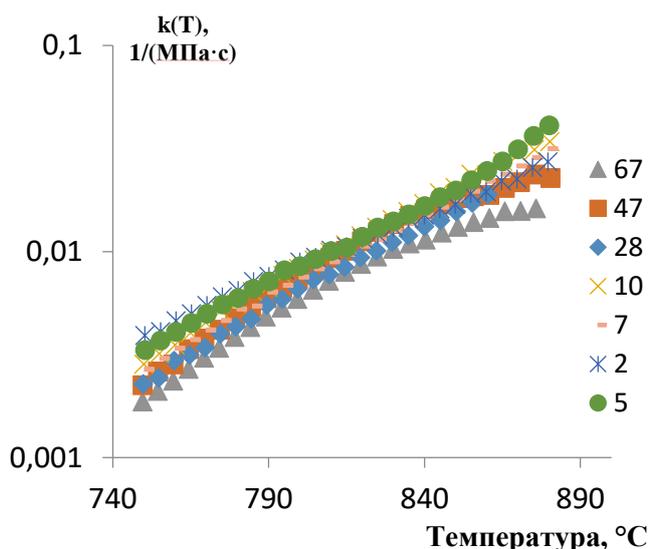


Рисунок 7 – Константы скорости конверсии ($n_1 = 0,8 - 1,3$, $n_2 = 0,3 - 0,39$) в зависимости от температуры при различном содержании пара (указано в процентах)

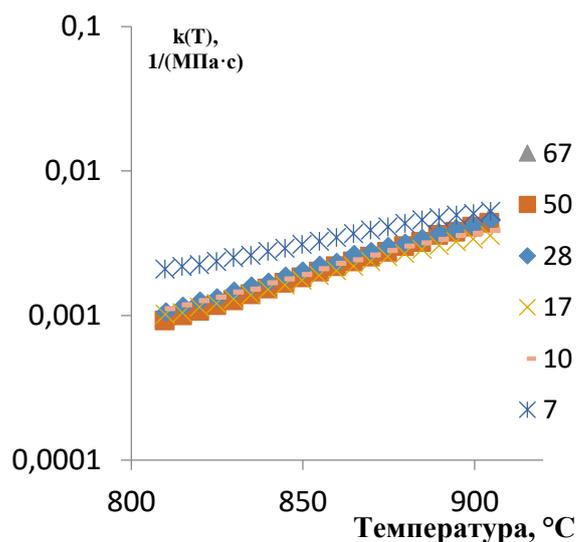


Рисунок 8 – Константы скорости конверсии ($n_1 = 0,8 - 0,9$, $n_2 = 0,6 - 0,8$) в зависимости от температуры при различном содержании углекислоты (указано в процентах)

При анализе рисунков 7 и 8 видно, что, если не учитывать данные, полученные при низких и высоких концентрациях пара и углекислоты, то оставшиеся данные хорошо описываются усредняющей кривой с кинетическими параметрами $E_a = 186 \pm 3$ кДж/моль, $A = (6 \pm 0,2) \cdot 10^9 (\text{МПа} \cdot \text{с})^{-1}$ при $n_1 = 0,8 - 1,3$, $n_2 = 0,3 - 0,39$ – для случая паровой конверсии, и $E_a = 143 \pm 8$ кДж/моль, $A = (7 \pm 0,6) \cdot 10^8 (\text{МПа} \cdot \text{с})^{-1}$ при $n_1 = 0,8 - 0,9$, $n_2 = 0,6 - 0,8$. Таким образом, процесс конверсии кокса в углекислотной атмосфере идет с меньшей скоростью и при больших температурах, чем в случае паровой атмосферы.

По данным масс-спектрометрического анализа были определены количества основных компонентов, выделяющихся в газовую фазу. Для определения состава газа была использована методика определения технических характеристик твердого топлива, описанная во второй главе.

Рисунок 9 показывает, что при содержании пара в составе реагирующей среды до 10 % доминирует реакция гетерофазного взаимодействия углерода топлива с водяным паром, затем, с ростом доли пара, механизм взаимодействия меняется, преобладающей становится гомофазная реакция водяного сдвига.

Из рисунка 10 видно, что процесс конверсии кокса в углекислотной среде соответствует стехиометрии реакции Будуара. Кроме того, количество образующегося СО практически не зависит от содержания углекислоты в составе реагирующей среды, т.к. количество СО определяется по площади пика, зарегистрированного масс-спектрометром. Отклонение для конверсии кокса при низкой концентрации обусловлено тем, что до окончания эксперимента процесс конверсии кокса не проходит полностью, что связано с достижением предельной рабочей температуры печи.

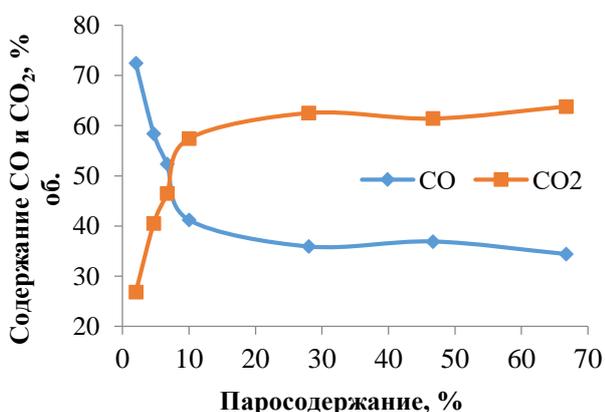


Рисунок 9 – Изменение содержания СО и СО₂ в газовой фазе в зависимости от доли пара в составе реагирующей среды

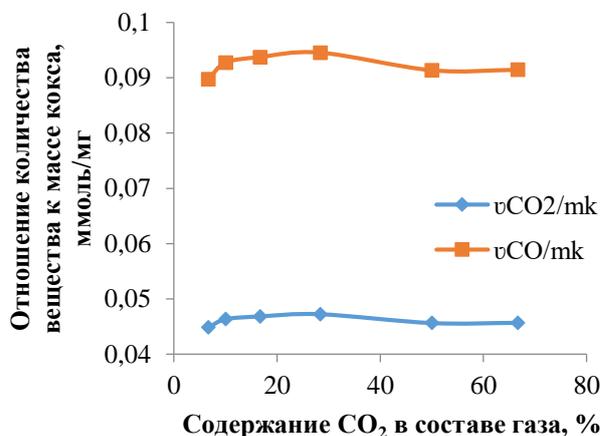


Рисунок 10 – Отношение количества СО₂, вступившего в реакцию, и количества СО, образующегося в результате реакции, к начальной массе кокса в зависимости от содержания СО₂ в составе газа

Используя кинетические коэффициенты, рассчитанные в главах 4 и 5, был сформирован банк данных о кинетике термохимической конверсии твердых топлив и конверсии кокса.

В пятой главе выполнено кинетико-термодинамическое моделирование термохимической конверсии древесной биомассы (осины).

В качестве исходной информации для моделирования использовали данные, полученные с помощью термического анализа, в частности, сведения о составе исходного топлива, выходе и составе летучих. При задании системы макрокинетических ограничений использовали сведения о кинетике основных лимитирующих стадий изучаемого процесса, а также ограничение на скорость срабатывания топлива в реакторе. В качестве такого ограничения выступает скорость срабатывания топлива по ходу конверсии, которая характеризуется зависимостью, представленной на рисунке 3. Учет значений теплоемкостей исходного топлива и огарков разной степени конверсии позволяет снять неопределенность в задании их термодинамических потенциалов. В модели были использованы несколько зависимостей теплоемкости от температуры и состава исходного топлива и огарков разной степени конверсии: (1) эмпирические корреляции, полученные с помощью термического анализа; (2) рассчитанные теплоемкости по уравнениям, рекомендованным Эйзерманом.

Модель формулируется в виде задачи математического программирования:

Найти:

$$\min G(x, T), \quad (8)$$

при условиях:

$$Ax = b, \quad (9)$$

$$x_j \geq 0 \forall j = \overline{1, n}, \quad (10)$$

$$G(x, T) = \sum_j G_j(x, T)x_j, \quad (11)$$

$$x_f \geq \varphi(y, \tau, k_r), \quad (12)$$

где x – вектор количеств компонентов системы размерности n ; $G(x)$ и $G_j(x)$ – энергии Гиббса системы и ее j -го компонента; A – матрица содержания химических элементов в компонентах системы; b – вектор количества элементов.

Уравнение (9) задает условие материального баланса и в сочетании с неравенствами (10) определяет область физических значений переменных x . Замыкающее соотношение (11) устанавливает связь между целевой функцией и вектором состава. Уравнение (12) представляет макрокинетическое ограничение, накладываемое на скорость срабатывания твердой фазы и кинетику основных лимитирующих стадий.

Модель (8–12) дополнили ограничением на скорость срабатывания топлива. Для этого к системе ограничений материального баланса добавляется условие:

$$m^f = m_0^f - \Delta m^f, \quad (13)$$

где m_0^f – начальная масса топлива, кг; Δm^f , Δm_{pyr}^f , Δm_{gasif}^f – масса органической части топлива и влаги, перешедшая в газовую фазу в результате сушки, пиролиза и газификации за время прохождения газа через слой, кг:

$$\Delta m^f = \Delta m_{pyr}^f + \Delta m_{gasif}^f, \quad (14)$$

Кинетика газификации древесины описывается системой нелинейных дифференциальных уравнений (15–16), из которых могут быть получены ограничения для моделирования процесса конверсии НТТ.

$$\frac{dx_{O_2}}{d\tau} = -k_{O_2} S \frac{x_{O_2}}{V}, \quad (15)$$

$$\frac{dx_{CO_2}}{d\tau} = \lambda k_{O_2} S \frac{x_{O_2}}{V} - k_{CO_2} S \frac{x_{CO_2}}{V}, \quad (16)$$

$$\frac{dx_{H_2O}}{d\tau} = -k_{H_2O} S \frac{x_{H_2O}}{V}, \quad (17)$$

где x – количество вещества, моль; k – эффективная константа скорости гетерогенного процесса, м/с; V – объем пор, м³; S – площадь поверхности топлива, м²; λ – коэффициент, учитывающий одновременное образование CO и CO₂ ($0 \leq \lambda \leq 1$).

При моделировании процесса конверсии осины используются следующие допущения:

- рассматривается установившийся процесс с равномерным проседанием слоя;
- процесс можно считать одномерным (по пространственным координатам);
- кинетика конверсии топлива и огарка подчиняется законам, полученным для малых навесок методом термического анализа;

В таблице 6 представлены результаты расчетов с разными зависимостями теплоемкости от температуры и состава исходного топлива и образцов разной степени конверсии (1. Эмпирические корреляции, полученные с помощью термического анализа (ТА); 2. Теплоемкости, рассчитанные по уравнениям, рекомендованным Эйзерманом). Также приведено сравнение с равновесным расчетом. Верификация выполнена по экспериментальным данным, полученным на лабораторном стенде конверсии.

Таблица 6 – Влияние исходных данных о теплоемкости твердого топлива на расчетные характеристики процесса и сравнение с экспериментом

Состав газа, % об.		Экспериментальные данные	Равновесный расчет	Методика Эйзермана (2)	Методика ТА (1)
Состав газа, % об.	N ₂ + Ar	38,1	37,1	39,9	39,7
	O ₂	0,0	0,0	0,0	0,0
	CO ₂	9,1	7,5	9,8	11,1
	H ₂ O	8,0	4,2	9,7	9,4
	CO	23,6	26,5	22,7	21,9
	H ₂	17,6	23,9	15,7	12,8
	CH ₄	3,1	0,8	2,1	4,2
	C ₂ -УВ	0,5	0,0	0,0	0,0
Теплотворная способность газа, МДж/нм ³		6,1	6,2	5,3	5,6
Степень конверсии, %		99,0	95,9	96,2	98,1
КПД _{хим} , %		88,2	94,2	78,3	81,2
T _{гор} , К		-	-	1374	1287
T _{вых} , К		991	971	1214	1198

В расчетных вариантах практически полностью отсутствуют C₂- углеводороды, что связано с их термодинамической неустойчивостью в данных условиях. Кроме того, в расчетах (кроме равновесного) систематически занижается теплотворная способность газа и степень конверсии топлива. Эти эффекты могут

быть связаны с отклонениями закономерностей реагирования топлива в слое от закономерностей, полученных методом ТА. Хотя конечные температуры газа в эксперименте и равновесном расчете близки, видимо, на самом деле имеет место охлаждение газа, связанное с теплопотерями, а не с эндотермическими гетерогенными реакциями (восстановление CO_2 и H_2O на поверхности коксозольного остатка). С недоучетом теплопотерь связаны, видимо, и завышенные температуры в остальных случаях.

На рисунке 11 приведены характерные расчетные профили температур и концентраций в слое топлива (для случая, когда теплоемкость топлива определена из данных термического анализа). Наблюдается типичное развитие процесса по обращенной схеме: сушка и пиролиз протекают в относительно тонком слое; гетерогенные реакции огарка с газообразными окислителями занимают остальное пространство слоя. Температура на поверхности топлива в ядре горения оказывается выше температуры газа на величину до 200 К, что связано с интенсивным тепловыделением в окислительной зоне.

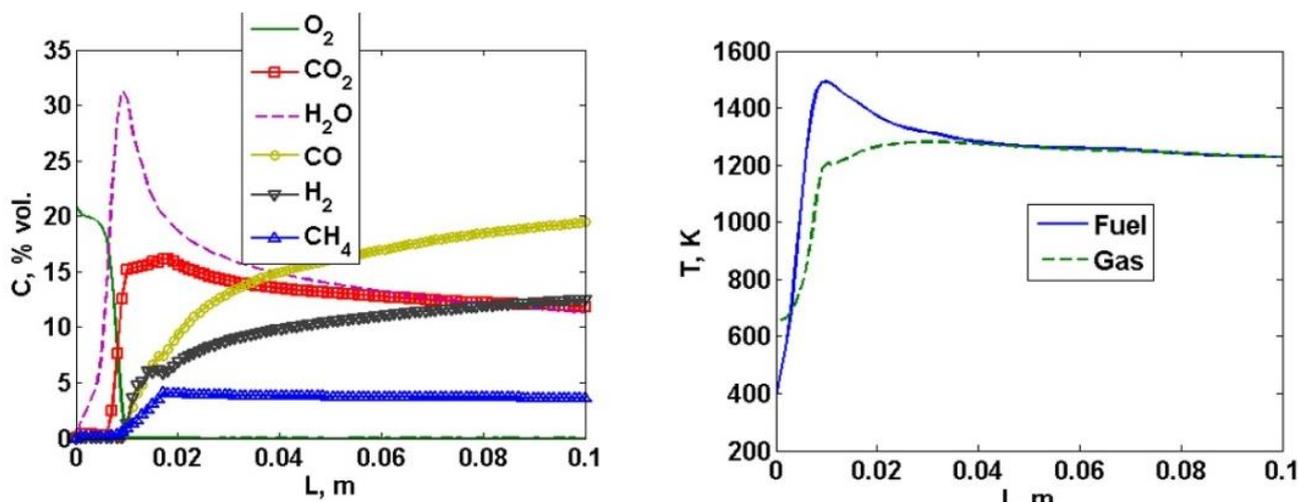


Рисунок 11 – Расчетные профили концентраций и температур в слое древесного топлива (С_р из данных термического анализа)

Если удельная теплоемкость топлива остается постоянной в течение всего процесса (методика Эйзермана), развитие процесса несколько меняется (рисунок 12). В этом случае выделяющиеся при пиролизе горючие газы при сгорании нагревают твердую фазу до более высоких температур, благодаря чему кислородная зона сильно сужается. Соответственно, при этом восстановительная зона занимает большую часть слоя, чем в предыдущем случае. Температурный уровень на выходе из слоя, однако, остается примерно одинаковым для обоих приведенных вариантов.

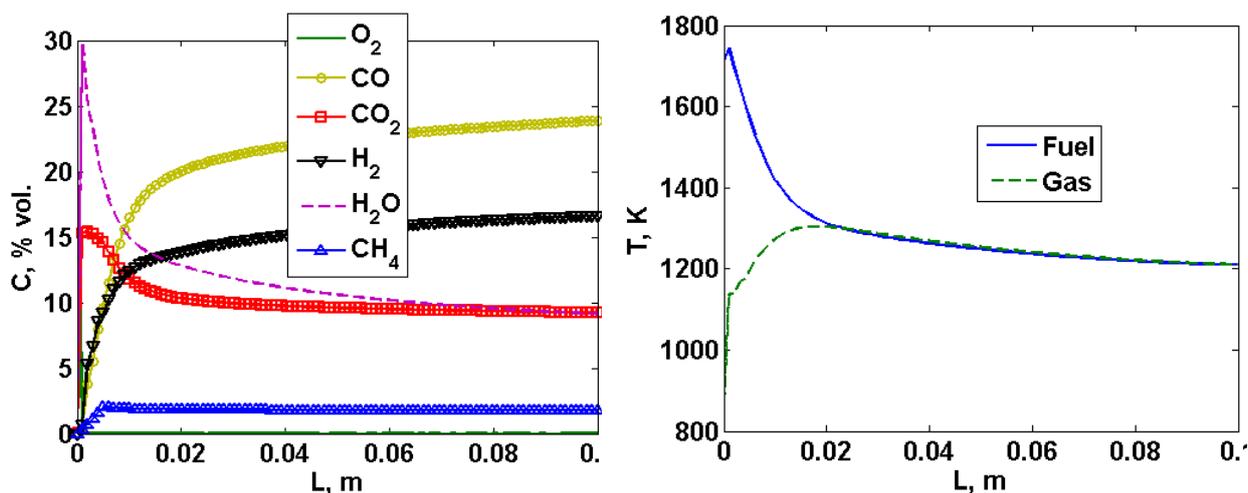


Рисунок 12 – Расчетные профили концентраций и температур в слое древесного топлива (C_p – рассчитанные по методике Эйзермана)

Использование экспериментально измеренных зависимостей теплоемкости твердого топлива позволяет более точно предсказывать такие параметры реакционной зоны, как активная высота слоя и время подготовки топлива.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам диссертационной работы можно сделать следующие выводы:

1. Определен круг задач, решаемых с использованием термического анализа и масс-спектрометрии при изучении и моделировании процессов конверсии НТТ.
2. Выполнено комплексное исследование термохимической конверсии низкосортных твердых топлив. Исследовано изменение элементного состава и удельной теплоемкости. Для этого были разработаны методики определения технических характеристик твердых топлив и угольных смол. Усовершенствована стандартная методика определения удельной теплоемкости для топлив с низкой насыпной плотностью. Установлено, что в условиях проведения термохимической конверсии твердых топлив (соломы), радикалы образуются в незначительном количестве и не способны повлиять на состав образующихся газовых компонентов.
3. Исследована стадия выхода летучих углей, антрацита и древесины в зависимости от степени метаморфизма. Выведено кинетическое уравнение, описывающее связь между предэкспоненциальным множителем и энергией активации, из которого следует, что чем выше значение предэкспоненциального множителя, тем больше энергия активации.
4. Исследована кинетика конверсии кокса бурого азейского угля в зависимости от содержания пара и углекислоты в составе реагирующей среды с использованием модели объемного реагирования. Показано, что в случае паровой конверсии кокса происходит смена механизма взаимодействия пара с углеродом кокса. При низкой концентрации пара (2 – 10%) проходит гетерогенный процесс взаимодействия пара с углеродом с образованием CO₂, затем с увеличением содержания пара доминирующим механизмом становится гомофазная реакция водяного сдвига. В случае углекислотной конверсии проходит реакция Будуара и

содержание образующегося СО не зависит от начального содержания СО₂ в составе газа. Сформирован банк данных о кинетике конверсии твердых топлив и кокса.

5. Установлено, что разные исходные данные о значениях удельной теплоемкости приводят к близким по суммарной погрешности результатам расчета, однако использование измеренных с помощью термического анализа данных предпочтительнее, поскольку они позволяют более реалистично описать тепловые и химические процессы в слое топлива. Сопоставление и верификация расчетов были выполнены с использованием рекомендованных Эйзерманом формул для определения теплоемкостей, а также экспериментальных данных, полученных на лабораторном стенде конверсии.

6. Показано, что применяемые в диссертационной работе методы исследования могут быть использованы для описания теплофизических свойств, элементного состава, технических характеристик, кинетических закономерностей, численного моделирования не только древесины и углей, но и для изучения термохимической конверсии качественных топлив.

Предложенная в диссертационной работе методика определения химического анализа газового потока может быть использована для исследования процессов образования и разложения смолы, а также процессов улетучивания отдельных компонентов зольного остатка при термохимической конверсии твердых топлив.

Проведенное в работе комплексное исследование теплофизических свойств твердых топлив может быть использовано для дифференцирования и классификации твердых топлив по их реакционной способности.

Полученные в работе кинетические данные могут быть использованы при моделировании различных термохимических процессов и их отдельных стадий.

Дальнейшие исследования будут проводиться в направлении изучения динамики прогрева отдельной частицы топлива при ее конверсии в интенсивном потоке газа-реагента. Планируется осуществить математическое моделирование и численное воспроизведение закономерностей, наблюдаемых при термохимической конверсии частицы топлива.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Козлов А.Н. Превращение минеральной части древесного топлива в процессах термохимической конверсии / **А.Н. Козлов**, Д.А. Свищев // Химия твердого топлива. 2016. № 4. С. 22 – 27 (0,58 п.л./0,29 п.л.).

2. Kozlov A.N. A semi-empirical approach to the thermodynamic analysis of downdraft gasification / D.A. Svishchev, **A.N. Kozlov**, I.G. Donskoy, A.F. Ryzhkov // Fuel. 2016. V.168. P. 91 – 106 (1,73 п.л./0,43 п.л.).

3. Kozlov A.N. Impact of gas-phase chemistry on the composition of biomass pyrolysis products / **A.N. Kozlov**, D.A. Svishchev, I.G. Donskoy, V.A. Shamansky // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2015. V. 122. № 3. P. 1089 – 1098 (1,0 п.л./0,26 п.л.).

4. Kozlov A.N. A technique proximate and ultimate analysis of solid fuels and coal tar / **A.N. Kozlov**, D.A. Svishchev, I.G. Donskoy, V.A. Shamansky, A.F Ryzhkov // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2015. V. 122. №3. P. 1213 – 1220 (0,92 п.л./0,18п.л.).

5. Козлов А.Н. Математическое моделирование процесса ступенчатой пылеугольной газификации / И.Г. Донской, Д.А. Свищев, В.А. Шаманский, **А.Н. Козлов** // Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. 2015. № 1(58). С. 231-245 (1,62 п.л./0,41 п.л.).

6. Козлов А.Н. Расчет режимов слоевой газификации угля с помощью термодинамической модели с макрокинетическими ограничениями / И.Г. Донской, А.В. Кейко, **А.Н. Козлов**, Д.А. Свищев, В.А. Шаманский // Теплоэнергетика. 2013. № 12. С. 56-61 (0,58 п.л./0,14 п.л.).

7. Kozlov A.N. Thermal analysis for numerical thermodynamic modeling of solid fuel conversion / **A.N. Kozlov**, D.A. Svishchev, I.G. Donskoy, A.V. Keiko // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2012. V. 109. № 1. P. 1311 – 1317 (0,69 п.л./0,17 п.л.).

8. Козлов А.Н. Исследование управляемости процессов слоевой термохимической конверсии твердого топлива / А.В. Кейко, Д.А. Свищев, **А.Н. Козлов**, И.Г. Донской // Теплоэнергетика. 2012. № 4. С. 40 – 49 (1,0 п.л./0,26 п.л.).

9. Козлов А.Н. Учет макрокинетики в термодинамическом моделировании процессов слоевой газификации / Д.А. Свищев, **А.Н. Козлов**, А.В. Кейко // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2008. Т. 1 (58). С. 18 – 24 (0,69 п.л./0,23 п.л.).

Прочие публикации:

10. Козлов А.Н. Исследование процессов слоевой термохимической конверсии твердых топлив / А.В. Кейко, Д.А. Свищев, **А.Н. Козлов**, И.Г. Донской // Газогенераторные технологии в энергетике / Зайцев А.В., Рыжков А.Ф., Кейко А.В. и др. – Екатеринбург: Сократ, 2010. – С. 483 – 495 (75 п.л./18,8 п.л.).

11. Козлов А.Н. Определение технических характеристик твердого топлива методом термического анализа / **А.Н. Козлов**, А.В. Кейко // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2007. Т. 1-2 (30). С. 71 – 74 (0,46 п.л./0,23п.л.).

Подписано в печать
____.10.2016

Формат 60x84 1/16

Бумага писчая

Офсетная печать

Тираж 110

Заказ №

Ризография ФГБУН Институт систем энергетики
им. Л.А. Мелентьева СО РАН
664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 130