

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Снегирёва Александра Юрьевича

на диссертацию Худяковой Галины Ивановны

«Экспериментальное исследование термохимической конверсии коксового остатка угля методом термогравиметрического анализа»

представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Актуальность работы. Эффективное использование энергетического оборудования предполагает полную конверсию топлива, как летучих компонентов, так и кокса. Выполнение этого условия должно быть обеспечено для топлив с существенно отличающимися характеристиками – содержанием летучих, кокса, золы и влаги, теплотой сгорания, для смесей разных топлив, а также для частиц топлива разной дисперсности. Существующие расчётные модели не в полной мере учитывают перечисленные различия, что снижает их надёжность при численном моделировании работы топок на этапе проектирования. В свою очередь, развитие и практическое применение указанных моделей невозможно, во-первых, без понимания закономерностей окисления коксов и, во-вторых, без получения количественных данных о кинетике окисления. Данные о кинетике окисления коксовых остатков, образующихся после удаления летучих, крайне ограничены, а для многих практически важных углей полностью отсутствуют. Наконец, применение термогравиметрического метода для исследования окисления кокса открывает новые возможности, но при этом ставит ряд методических задач, не имеющих к настоящему времени однозначного исчерпывающего решения. Нацеленность представленной работы на решение указанных задач и на восполнение отсутствующих данных по кинетике окисления коксов позволяет сделать вывод о её несомненной **актуальности**.

Содержание работы. Работа содержит введение, пять глав, заключение и приложения. Во введении очерчено место данной работы среди предшествующих исследований термохимической конверсии угольного топлива для энергетических приложений, сформулирована цель работы – анализ режимов термохимической конверсии коксов углей с разной реакционной способностью методом термогравиметрии (ТГА), приведены частные задачи, решаемые при достижении поставленной цели. Кроме того, перечислены новые результаты, полученные соискателем и выносимые им на защиту. Следует подчеркнуть, что объектом исследования является окисление коксового остатка, получаемого после удаления летучих по стандартной процедуре.

Глава 1 носит обзорно-постановочный характер. В разделе 1.1 отмечено, что при проектировании и расчёте топок основное внимание уделяется материальному и тепловому балансу, в то время как динамика выгорания топлив детально не рассматривается. Игнорирование динамики выгорания частиц топлива может привести к недопустимому уровню недожога, что ещё раз подчёркивает актуальность данного направления исследований. Автор анализирует современные представления о термохимической конверсии твёрдого топлива, включая стадийность конверсии,

протекание гетерогенного окисления в условиях диффузии кислорода к реагирующей поверхности. Приводятся классические результаты о существовании кинетического и диффузионного режимов. В разделах 1.2 – 1.4 даётся обзор экспериментальных методов исследования конверсии коксов углей, включая сжигание отдельных частиц, горение газовзвесей, горение в кипящем и псевдооживленном слое и, наконец, метода ТГА, который, в свою очередь может использоваться в неизотермическом (линейный нагрев) и изотермическом режимах. Показано, что, несмотря на длительную историю применения термогравиметрии в исследованиях конверсии углей, методика применения ТГА для окисления коксов содержит ряд невыясненных вопросов, касающихся оптимальных размеров частиц, высоты и плотности засыпки, скорости нагрева, расхода окислителя. Сравнительный анализ имеющихся измерений для антрацита и для бурых углей показывает возможность смены режимов окисления в зависимости от температуры (следует отметить и значительно больший разброс скоростей реакции для бурых углей, чем для антрацита). На основании приведённого обзора автор ставит следующие задачи: (1) отработать методику ТГА применительно к окислению частиц кокса, (2) изучить динамику окисления коксов как изотермическом, так и неизотермическом режимах ТГА и получить формально-кинетические параметры окисления коксов, (3) сравнить результаты собственных измерений методом ТГА с известными измерениями по другим методам, и (4) оценить применимость существующих приближённых моделей окисления коксов.

Глава 2 содержит описание экспериментальной установки и процедуры измерений. Здесь же приводится обоснование выбора топлив для исследования. Представляется весьма полезным рассмотрение двух типов углей с существенно разными свойствами (малозольный антрацит с малым выходом летучих и высокозольный бурый уголь с большим выходом летучих; реакционная способность коксов также различна). Автором выполнена большая работа по измерению фракционного состава пыли, порозности насыпного слоя, теплоёмкости. При обосновании методики измерений автором решены следующие задачи. Во-первых, установлена предельная толщина слоя, ниже которой перепад температуры в слое не превышает допустимых значений (раздел 2.3). Во-вторых, выявлены требования к расходу окислителя, при котором результаты измерений от него не зависят (раздел 2.4). В разделах 2.5 и 2.6 излагаются принципы интерпретации результатов измерений. Рассматриваются два предельных режима окисления частиц кокса: объёмное (равнодоступность кислорода внутри частиц) и поверхностное (кислород доступен только на поверхности и не проникает внутрь частиц), а также более общая модель хаотически расположенных пор. Указано на возможность смены режимов окисления в ходе процесса по мере изменения проницаемости частиц для кислорода, а также при изменении соотношения скорости расходования и диффузионного подвода кислорода с ростом температуры. Важно отметить, что в разделе 2.6 автор предлагает анализировать скорость убыли массы кокса, отнесённую к текущей (а не к начальной) массе образца. Получаемую таким образом величину можно назвать удельной скоростью реакции окисления.

Глава 3 посвящена экспериментальному исследованию окисления коксов в *неизотермическом* режиме ТГА. Методические аспекты исследования (разделы 3.1 – 3.4)

включают анализ влияния расхода воздуха для создания потока, омывающего тигель с исследуемым материалом, концентрации кислорода в потоке, скорости нагрева, высоты навески, размера частиц в навеске. Для всех перечисленных параметров определены оптимальные значения, при которых их влияние на результаты измерений минимально. Разделы 3.5 и 3.6 содержат результаты измерений скорости окисления коксов, представленные как зависимость скорости убыли массы, отнесённой к текущей массе навески, от времени, глубины превращения, обратной температуры. Измерения выполнены для коксов, полученных из двух видов углей, а также для смесей этих коксов. Для смесей выделены участки экспериментальных зависимостей, соответствующие режимам окисления контролируемого разными компонентами смеси.

В главе 4 приводятся результаты экспериментального исследования окисления двух видов коксов в *изотермическом* режиме ТГА. Результаты измерений для кокса малозольного антрацита (раздел 4.1) представлены в виде зависимостей массы образца от времени, скорости убыли массы образца от глубины превращения, а также удельной скорости реакции от глубины превращения. Автор выделяет три характерных диапазона глубины превращения: начальный (менее 0.1), основной (от 0.1 до 0.8) и конечный (от 0.8 до 1). Делается предположение о смене режимов окисления при переходе к фазе процесса, соответствующей конечному участку. Отмечается смена угла наклона (эффективная энергия активации) зависимостей удельной скорости реакции от обратной температуры при изменении температуры образца. При этом влияние глубины превращения на соответствующий угол наклона сказывается только при большой глубине превращения (рис. 4.5).

Результаты измерений для кокса бурого угля (раздел 4.2) качественно аналогичны. Однако в случае бурого угля зависимости удельной скорости реакции от обратной температуры не позволяют идентифицировать промежуточный температурный диапазон с низкой эффективной энергией активации.

Значительный интерес представляет выполненный автором анализ изменения структуры частиц коксов по мере их окисления (раздел 4.2, стр. 96, должен быть раздел 4.3). Показано, что по мере окисления кокса увеличивается пористость частиц и, следовательно, доступность внутреннего объёма частиц для кислорода.

Раздел 4.4 содержит наиболее важную часть анализа и нацелен на обоснование кинетических моделей окисления и их смену в зависимости от температуры образца, обусловленную соотношением скоростей потребления кислорода на реагирующей поверхности и его диффузии к указанной поверхности. Опираясь на результаты собственных измерений методом ТГА, автор показывает, что указанное соотношение определяется, прежде всего, температурой образца, но также и размером и пористостью частиц. Делается важный вывод о том, что при достаточно низкой температуре имеет место окисление в объёме частицы, а при более высокой температуре окисление локализуется на её поверхности. Это приводит к необходимости переключения между разными модельными зависимостями скорости реакции от глубины превращения. Автором предложены модельные зависимости, с хорошей точностью описывающие

результаты измерений (рис. 4.24). В разделе 4.5 показано соответствие результатов ТГА измерений в изотермическом и неизотермическом режимах.

Глава 5 содержит количественные данные для эффективных кинетических параметров (энергия активации, предэкспоненциальный множитель) глобальной реакции окисления, полученные по результатам неизотермических экспериментов. Полезно отметить, что эффективная энергия активации для кокса антрацита слабо зависит от глубины превращения, но очень сильно (практически в два раза) снижается с ростом температуры (рис. 5.4). Резкое снижение эффективной энергии активации при высокой температуре указывает на возрастающую роль диффузионного ограничения для скорости реакции. В разделе 5.2 этот эффект анализируется путём отдельного определения скоростей потребления кислорода в реакции и его диффузии к реагирующей поверхности. С учётом изменяющейся стехиометрии глобальной реакции (предполагается разное соотношение CO и CO₂ в продуктах на разных стадиях окисления), размеров частиц и плотности их упаковки указанные скорости выражены через глубину превращения. Это позволило наглядно продемонстрировать смену кинетического и диффузионного режимов окисления (рис. 5.11, 5.13). Явное выделение зависимости скорости окисления от температуры (кинетическая составляющая без диффузионных ограничений) позволило автору получить эффективные кинетические параметры для реакции окисления (табл. 5.5 и 5.6), которые автор называет «действительными». В разделе 5.3 показано разумное согласие результатов автора с ранее опубликованными данными.

В Заключение перечислены основные результаты работы.

По моему мнению, главные результаты работы и несомненные достижения соискателя сводятся к (1) отработке методических аспектов применения термогравиметрии для исследования кинетики окисления кокса, (2) анализу режимов окисления, обусловленных одновременным протеканием гетерогенного окисления и диффузии кислорода к реагирующей поверхности и (3) обоснованию кинетических моделей окисления коксов, получению явных выражений для зависимости скорости окисления от глубины превращения и численных значений эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя. Перечисленные результаты получены для существенно разных углей, и потому следует ожидать, что сделанные выводы применимы и для других углей, используемых в энергетике. Результаты данной работы имеют важное значение для численного моделирования сжигания диспергированных углей в современном энергетическом оборудовании.

Научная новизна. По моему мнению, наиболее важными являются следующие новые результаты, полученные в данной работе.

1. Обоснованы методические рекомендации для термогравиметрического исследования окисления угольных коксов (получены оптимальные значения высоты навески, размера частиц, расхода окислителя и скорости нагрева). Показано, что при указанных значениях параметров метод ТГА позволяет получать достоверную информацию о кинетике окисления кокса.

2. Получены новые данные по динамике окисления коксов двух видов углей с существенно отличающимися свойствами (антрацит и бурый уголь), а также смесей этих

коков, и выполнен анализ режимов их окисления с учётом одновременного протекания гетерогенной реакции и диффузии кислорода. Продемонстрирована смена режимов окисления с объёмного на поверхностный при увеличении температуры, обусловленная конкуренцией потребления и диффузии кислорода в частицах кокса.

3. Сформулированы новые формально-кинетические модели окисления рассмотренных коков. Предложена новая приближённая методика для отдельного определения скоростей потребления кислорода в реакции и его диффузии к реагирующей поверхности и получены значения эффективных кинетических параметров, необходимые для численного моделирования выгорания частиц кокса.

4. Предложена новая интерпретация результатов термогравиметрических измерений на основе удельной скорости реакции (отношение скорости убыли массы к текущей массе образца). Данный подход может оказаться полезным для анализа кинетики окисления коков при большой глубине превращения.

Достоверность результатов и выводов подтверждается сравнением результатов измерений, выполненных соискателем в изотермическом и неизотермическом режимах ТГА, а также измерений, выполненных соискателем, с ранее опубликованными данными, полученными другими экспериментальными методами.

Замечания

1. В тексте не показана повторяемость опытов, выполненных в идентичных условиях. В связи с этим остаётся неясным, какова погрешность измерений скорости убыли массы и как она сказывается на расчётных значениях кинетических параметров.

2. Представление результатов TGA в виде скорости убыли массы, отнесённой к текущей массе материала требует дополнительного обоснования и сравнения с традиционным представлением в виде отношения скорости убыли массы к начальной массе образца или его газифицирующейся части. При приближении глубины превращения к единице текущая масса материала становится малой, и это может быть причиной того, что отношение скорости убыли массы к текущей массе образца возрастает несмотря на то, что скорость реакции стремится к нулю. Кроме того, в этой области полезный сигнал становится мал по сравнению с шумом, и поэтому этот участок обычно исключают при обработке данных.

3. Представленные в работе зависимости удельной скорости реакции от обратной температуры не учитывают того, что присутствующая в формуле (2.18) кинетическая функция, хотя и неявно, но тоже зависит от температуры, поскольку в неизотермических экспериментах глубина превращения изменяется одновременно с температурой. Поэтому соответствующие значения скорости реакции и температуры в формуле (2.18) нужно брать при фиксированных значениях глубины превращения. Именно это делают изоконверсионные методы. Путём сравнения с каким-либо изоконверсионным методом (например, методом Фридмана) автору следует показать, что использованный им упрощённый подход не приводит к большой ошибке в определении кинетических параметров.

4. В приближённой модели нагрева слоя исследуемого материала (раздел 2.3) предполагается, что температура тигля равна температуре набегающего газа, и не

учитывается лучистый теплообмен тигля с нагревателем. Следует обосновать допустимость такого допущения.

5. В тексте и формулах имеется некоторое количество опечаток, нечётких формулировок, повторов, что маскирует логику изложения и затрудняет чтение работы. Хотелось бы пожелать автору строго придерживаться заранее данных определений для всех используемых величин. Термин «конверсия» применяется в тексте как к процессу окисления кокса, так и к полноте протекания реакции; в связи с этим в последнем случае рекомендуется использовать распространённый русскоязычный термин «глубина превращения».

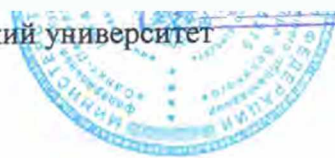
Приведённые замечания *не влияют на основные результаты, полученные в данной работе, и не снижают её научной и практической значимости*. Работа носит завершённый характер. Полученные в ней рекомендации, результаты измерений, выводы о механизмах окисления коксовых частиц, новые формально-кинетические модели и эффективные кинетические параметры представляют несомненный практический интерес для исследовательских и проектных организаций, занимающихся разработкой энергетического оборудования для сжигания диспергированных углей. Результаты работы достаточно полно опубликованы в профессиональных изданиях (в том числе из перечня ВАК) и представлены на профильных конференциях. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Заключение

С учётом изложенного считаю, что содержание диссертации Худяковой Г.И. **соответствует** специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника по техническим наукам, работа **соответствует** требованиям п. 9 Положения о присуждении учёных степеней (утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842) предъявляемым ВАК Министерства образования и науки РФ к кандидатским диссертациям, а её автор **заслуживает** присуждения степени кандидата технических наук.

Официальный оппонент
доктор технических наук, доцент,
профессор кафедры «Гидроаэродинамика»
ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого»

Худякова Г.И.
:РЯЮ
10Т
Снегирёв
2015 г.



Снегирёв Александр Юрьевич
24 ноября 2015 г.
195251, Россия, г. Санкт-Петербург,
улица Политехническая, 29
Рабочий телефон 8 (812) 294-42-76
e-mail: a.snegirev@phmf.spbstu.ru