

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора ФИЦ УУХ СО РАН

к.т.н. В.В. Зиновьев



2018 г.

ОТЗЫВ

Ведущей организации на диссертационную работу Слюсарского Константина Витальевича «Исследование процессов термического окисления и зажигания твердых топлив», специальность 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Актуальность работы. Повышение эффективности сжигания твердых топлив в энергетических установках необходимо для его более экономичного использования. Поэтому приобретает актуальность исследование процесса зажигания в условиях близких к реализующимся при внесении топлива в печь. Экспериментальное моделирование данного процесса требует скоростей нагрева порядка десятка тысяч градусов в секунду. В работе Константина Слюсарского предложен способ исследования зажигания твердых топлив в условиях нагрева лазерным излучением, который позволяет удовлетворить данному требованию в лабораторных условиях, что позволяет считать его работу актуальной.

Целью диссертационной работы являлось определение основных характеристик окисления и установление закономерностей зажигания углей Кузнецкого и Канско-Ачинского месторождений в условиях различных скоростей нагрева.

Научная новизна работы:

- Автором предложена методика определения параметров зажигания твердого топлива с использованием установки нагрева лазерным излучением, высокоскоростной тепловизионной камеры и видеосъемки.
- Впервые предложена методика оценки влияния дисперсного состава образцов твердого топлива на кинетическую функцию в условиях конвективного нагрева.
- Определены характеристики и рассчитаны константы формальной кинетики окисления и зажигания образцов углей Кузнецкого и Канско-Ачинского месторождений при различных скоростях нагрева.
- Выявлены закономерности изменения энергии активации процессов окисления твердого топлива при изменении степени превращения в окислительной атмосфере.
- Сформулирована математическая модель зажигания образца твердого топлива при нагреве лазерным излучением и выполнено сравнение с экспериментальными данными.

Защищаемые положения:

1. Экспериментальная методика исследования процесса зажигания образцов твердого топлива при лучистом нагреве.

2. Оригинальная методика учета влияния дисперсного состава образцов твердого топлива на вид кинетической функции сжимающегося ядра в процессе окисления при конвективном нагреве. Установлено, что модифицированная модель приводит к увеличению значения коэффициента детерминации по сравнению с оригинальной моделью сжимающегося ядра.

3. Закономерности зажигания исследуемых образцов твердых топлив в широком диапазоне скоростей нагрева. Показано, что с увеличением скорости нагрева образцов твердого топлива вклад гетерогенных реакций окисления углерода в кинетику процесса зажигания увеличивается. Повышение скорости нагрева от 0,1 до $\sim 10^4$ °C/с приводит к нелинейному увеличению характерных температур зажигания угольного топлива (в 2–3 раза), а также к уменьшению значений энергии активации.

4. Расчетные значения энергии активации при конвективном и лучистом нагреве исследуемых образцов твердых топлив, которые имеют удовлетворительную сходимость при использовании метода Коатс-Рэдферна и кинетической модели сжимающегося ядра при скорости нагрева 30 °C/мин. Впервые установлено, что значения энергии активации при высокой скорости нагрева соответствуют значениям энергии активации, полученным при использовании моделей распределенной активации в диапазоне степеней конверсии 0,2–0,5 для метода Фридмана и 0,5–0,8 для метода Киссинджер-Акахира-Санроуза.

Достоверность результатов подтверждается удовлетворительной сходимостью экспериментальных данных при проведении параллельных опытов и подтверждается оценками коэффициентов корреляции и детерминации с использованием общепринятых методов математической обработки результатов. Экспериментальные результаты получены с использованием высокоточного современного оборудования и отработанных методик. Данные термического анализа согласуются с полученными в аналогичных условиях результатами, представленными в литературе.

Диссертационная работа **состоит** из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и двух приложений; изложена на 166 страницах машинописного текста, содержит 41 рисунок и 13 таблиц. Библиографический список включает 159 наименований.

В **первой главе** представлен литературный обзор существующих подходов к экспериментальному исследованию процесса зажигания угля при различных способах подвода тепла. Проанализированы допустимые области параметров, особенности, достоинства и недостатки каждого из методов. Рассмотрены подходы к описанию процесса зажигания угля. Сделан вывод, что применение установок лазерного зажигания угля дает возможность физического моделирования его воспламенения в энергетических установках, что обосновывает целесообразность их использования.

Во **второй главе** представлены характеристики образцов исследования (антрацит шахты Капитальная-2, тощий уголь шахты Алардинская и бурый уголь марки 2Б Бородинского месторождения), включая результаты технического и элементного анализа, плотность и пористость. С использованием лазерного дифракционного метода получены распределения частиц углей по размерам, показано, что они удовлетворительно

описываются в рамках обобщенного гамма-распределения. Выявлены сходства и различия формо-размерных характеристик образцов исследуемых углей. Рассмотрены методики подготовки образцов и выполнения термогравиметрического анализа (ТГ), совмещенного с масс-спектрометрией (МС), а также первичной обработки данных с определением температур начала окисления, интенсивного окисления и окончания окисления. Описан экспериментальный стенд на основе CO₂-лазера, позволяющий оказывать на образец угля в виде прессованной таблетки непрерывное лучевое воздействия с мощностью до 200 Вт с одновременным измерением температуры образца с использованием тепловизионной камеры и покадровой съемкой с частотой 50 Гц (**защищаемое положение 1 и вывод 1**). *Значимость и ценность* результатов, представленных во второй главе диссертации, определяется тем, что разработанный стенд позволяет получать значения основных параметров зажигания твердых топлив при скоростях нагрева от 10³ до 2·10⁴ °C/с, которые соответствуют реальным условиям эксплуатации энергетических установок.

В **третьей главе** излагаются результаты экспериментального исследования процесса окисления углей в потоке воздуха и аргона методом ТГ-МС при различных скоростях нагрева. Показано, что увеличение скорости нагрева приводит к смещению пиков скорости потери массы в область более высоких температур вместе с увеличением характерных температур начала и окончания процесса окисления образцов (**вывод 2**). В случае антрацита основной пик связан с окислением углерода, а для бурого и каменного тощего углей наблюдаются процессы сушки, выделения и сгорания летучих веществ и окисления коксового остатка. Наличие данных процессов подтверждается результатами, полученными с помощью масс-спектрометрии. Роль выхода летучих веществ в зажигании растет в ряду антрацит – каменный уголь – бурый уголь. Исследован процесс зажигания данных углей лазерным излучением непрерывного действия. Показано, что задержка зажигания уменьшается при увеличении плотности мощности излучения, зависимость разбивается автором на два участка с границей в 150 Вт/см². Для антрацита происходит периодическое изменение максимальной температуры, для двух других типов углей – рост с небольшими колебаниями. При увеличении плотности потока излучения и скорости нагрева времена задержки зажигания образцов угля и соответствующие температуры зажигания изменяются в диапазонах 50–2000 мс и 440–1050 °C (**вывод 2**). Зажигание образцов антрацита при высоких значениях плотности мощности происходит на некотором удалении от поверхности образца, а при малых – на поверхности без образования пламени. В случае бурого угля воспламенение связано с выделением летучих веществ, образующих устойчивый факел. Показано, что с увеличением скорости нагрева образцов твердого топлива вклад гетерогенных реакций окисления углерода в кинетику процесса зажигания увеличивается. Повышение скорости нагрева от 0,1 до ~10⁴ °C/с приводит к нелинейному увеличению характерных температур зажигания угольного топлива (**защищаемое положение 3**). *Значимость* представленных в третьей главе результатов заключается в выделении различий зажигания угля в условиях медленного и быстрого нагрева.

В **четвертой главе** диссертации представлены результаты обработки экспериментальных данных и моделирования. Предложена методика учета влияния дисперсного состава образцов твердого топлива на вид кинетической функции сжимающегося ядра в процессе окисления при конвективном нагреве. Модифицированная модель приводит к увеличению значения коэффициента детерминации по сравнению с оригинальной моделью сжимающегося ядра (**защищаемое положение 2 и вывод 3**). Методом Коатс-Рэдферна получены значения эффективной энергии активации и сделан

вывод, что она уменьшается при росте скорости нагрева. Методами Фридмана, Киссинджера-Акахиры и Флинн-Уолл-Озавы получены зависимости энергии активации и предэкспонента от степени превращения угля при его окислении. Показано, что энергия активации и предэкспонент испытывают симбатные изменения, в основном, уменьшаясь вплоть до 20 кДж/моль в случае энергии активации (**вывод 4**). Рассмотрена модель лазерного зажигания угля, учитывающей процессы теплопроводности в цилиндрических координатах и одностадийную химическую реакцию окисления. Полученные при сравнении с экспериментом по задержке зажигания величины энергии активации экстраполируются к значениям, полученным по методу Коатс-Рэдферна и изоконверсионными методами (**защищаемое положение 4 и вывод 5**). *Значимость* результатов, приведенных в четвертой главе диссертации, заключается в расширении теории сжимающегося ядра и сравнении оцененных кинетических параметров окисления угля в условиях нагрева с различной скоростью.

Результаты диссертационной работы целесообразно использовать в Институте теплофизики СО РАН (г. Новосибирск), Институте химической кинетики и горения СО РАН (г. Новосибирск), Восточном углехимическом институте (г. Екатеринбург), Федеральном исследовательском центре «Красноярский научный центр СО РАН» (г. Красноярск), Национальном исследовательском Томском государственном университете, Институте химической физики РАН (г. Москва), Институте структурной макрокинетики РАН (г. Черноголовка), и в других организациях, занимающихся исследованием горения твердых топлив и угля.

Замечания:

1. Автором предложено уточнение модели сжимающийся сферы с включением распределения частиц вещества по размерам (**защищаемое положение 2**). Данное уточнение имеет смысл, если с веществом в процессе нагрева не испытывает раздробления, вспучивания или спекания. Последние эффекты характерны для углей. При рассмотрении модели сужающейся сферы доказательство кинетической модели выполнялось без использования спрямляющих координат, кроме того не учитывалось перекрывание растущих зон продуктов.

2. Автор утверждает, что при увеличении скорости нагрева наблюдается рост эффективной энергии активации (**защищаемое положение 3**). Данное утверждение противоречит смыслу энергии активации, даже как эффективной величины [Sergey Vyazovkin. Modern Isoconversional Kinetics: From Misconceptions to Advances. In Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. 2nd Ed. Vol. 6. 2018]. Оцененные значения эффективной энергии активации, в особенности величины порядка 10-20 кДж/моль в области высоких степеней превращения (например, на рис. 4.6 диссертации, выводы 4 и 5), которые невозможно связать с типичными энергиями активации химических процессов, интерпретируются автором недостаточно подробно. Приводимая точность определения энергии активации (± 0.1 кДж/моль, с. 123 диссертации) значительно выше точности калориметрических измерений и вряд ли может быть достигнута в условиях лазерного зажигания.

3. В выводах к третьей главе диссертации написано: «Выявлены характерные стадии и механизмы процесса нагрева и зажигания образцов твердого топлива лучистым потоком: инертный нагрев, выделение разогретых частиц топлива и газообразных продуктов реакции с поверхности образца, воспламенение газообразных продуктов реакции, – а также определены характерные температуры и временные интервалы каждой

стадии.» Данное описание не согласуется с энциклопедическим определением: «механизм - это совокупность стадий, в результате которых исходные вещества превращаются в продукты.»

4. В диссертации на с. 38 приведены дисперсные характеристики образца, которые не согласуются с данными по удельной площади поверхности (с. 36).

5. Имеются недостатки в оформлении работы:

- На страницах 4-5 диссертации есть ряд опечаток:

« α_c – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м² К)». Размерность должна быть Вт/(м² К)⁻¹.

« λ – теплоемкость, Вт/(м К);» Видимо, имелся в виду коэффициент теплопроводности.

« V – объем частиц твердого топлива, м³;», правильная размерность - м³.

- Ссылка [59] в списке литературы некорректная.

- Скорость нагрева обозначается β и w в тексте и на рисунках.

- на рисунках с зависимостями времени зажигания от плотности мощности лазерного излучения отсутствуют аппроксимирующие зависимости, хотя параметры кривых приведены в тексте.

Указанные недостатки не снижают ценность полученных результатов и общую положительную оценку работы. Диссертация Слюсарского Константина Витальевича содержит решение важной для химической физики задачи: получение экспериментальных данных по макрокинетике окисления углей в условиях нагрева характерных для промышленных энергетических установок. Результаты диссертации опубликованы в ведущих научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ или приравненных к ним. Работа должным образом апробирована на международных и всероссийских конференциях. Автореферат в целом соответствует содержанию диссертации.

Работа соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней. Считаем, что Слюсарский Константин Витальевич достоин присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности «01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Отзыв составлен кандидатом физико-математических наук, старшим научным сотрудником лаборатории энергетических соединений и нанокompозитов Звеквым Александром Андреевичем. Отзыв обсужден на научном семинаре Института угля и углехимии (ИУХМ) Федерального Исследовательского Центра Угля и Углехимии СО РАН (протокол № 15 от «15» ноября 2018 г.).

Председатель семинара,
д.х.н., член-корр. РАН, профессор,
директор ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН

З.Р. Исмагилов

Секретарь семинара, к.п.н., доцент

А.В. Петрушина.

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН (ФИЦ УУХ СО РАН), 650000, Россия, Кемерово, проспект Советский, дом 18, centr.coal@sbras.ru, тел./факс 8 (3842) 36-34-62.